

基于微结构参数建模的多孔硅绝热层热导率研究*

许路加[†] 胡 明 杨海波 杨孟琳 张 洁

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

(2009 年 8 月 12 日收到; 2010 年 4 月 21 日收到修改稿)

多孔硅由于具有较低的热导率,因而可以将其作为半导体器件中的绝热层. 与其他从边界散射等复杂微观热传导机制出发建模研究多孔硅的热导率不同,将多孔硅热导率影响机制更直观地归结到孔洞的存在和分布等结构因素上,把整个多孔硅视为由硅连续材料介质和孔洞连续介质通过串联和并联组合成的复合微结构,给予其低热导率一个更为易于理解和简化的解释. 进一步把孔隙率对等效热导率的影响分解为两个不同的部分,即纵向部分和横向部分,半定量地给出不同的孔洞结构和分布下孔隙率与等效热导率的关系. 与实验数据进行对比后验证了模型的有效性. 继而从结构的角说明了多孔硅热导率较低的原因.

关键词: 多孔硅, 热导率, 绝热层, 孔隙率

PACC: 6185, 4410, 7430E

1. 引 言

非制冷热成像探测器在世界范围被广泛研究和应用^[1, 2]. 主流的非制冷热成像探测器主要有热电堆红外探测器、热释电红外探测器以及微测辐射热计三种^[1, 3, 4]. 目前,微测辐射热计是其中研究和应用最广的一类. 这主要是因为微测辐射热计的响应速度比热电堆探测器高,制作工艺比热释电探测器简单,并且不使用斩波器^[1, 2, 5].

基于成本和工艺兼容的考虑,本实验室提出了以多孔硅作为绝热层的新型微测辐射热计结构. 硅的导热性能较好,根据掺杂不同其热导率在 125—194 W/(m·K)间变化^[6],而通过电化学腐蚀之后得到的多孔硅,热导率却可以低至^[7]0.62 W/(m·K). 其多孔性的结构是形成较低热导率的最主要原因.

此前,有研究者从微观热载流子平均自由程和硅纳米微粒特征尺寸的角度,基于边界散射理论建立模型研究多孔硅的热导率^[8, 9]. 也有研究者基于 Looyenga 有效介质模型^[10],综合考虑热容、孔隙率和密度等对热导率的影响^[11]. 而本文参考 Redondo 和 Beery^[12]研究光学涂层时所采用的微裂纹模型的建模思路,从另一个角度建模. 与其他的模型不同,

本文模型并没有从边界散射等复杂的微观热传导物理机制出发,而是将孔隙率对多孔硅热导率的影响更直观地归结到孔洞的存在和分布等结构因素上,将整个多孔硅视为由硅连续介质和孔洞连续介质通过串联和并联组合成的复合微结构. 通过将孔洞的垂直和横向分布等微结构参数与硅连续介质膜相结合建立热导方程,半定量地指出不同的孔洞结构和分布下孔隙率与等效热导率的关系. 与实验数据进行对比后验证了模型的有效性. 继而从微结构的角以以一种易于理解的方式说明了多孔硅热导率较低的原因.

2. 多孔硅绝热层及其热导率实验结果

2.1. 以多孔硅作为绝热层的新型微测辐射热计结构

有研究者提出了各种微桥结构^[1, 13]以提高微测辐射热计单元的绝热性能,但该方法对工艺条件有很高的要求,从而导致成品率的下降和成本的上升. 因此文献^[14]提出用聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰亚胺等材料作为绝热层的新型非制冷红外探测器,但这些方法却与硅工艺不兼容. 综上考虑,本实

* 国家自然科学基金(批准号:60371030,60771019)和先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室研究基金(批准号:ACMT-2008-05)资助的课题.

[†] E-mail: xulujia1203@sina.com

实验室提出了以多孔硅作为绝热层的新型微测辐射热计结构,如图 1 所示.

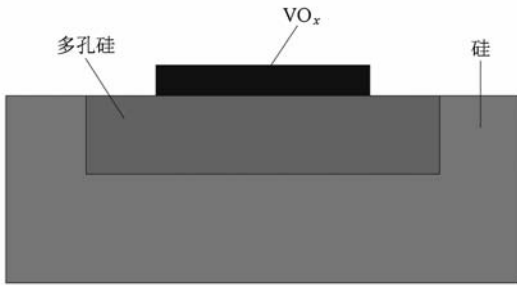


图 1 以多孔硅作为绝热层的新型微测辐射热计结构

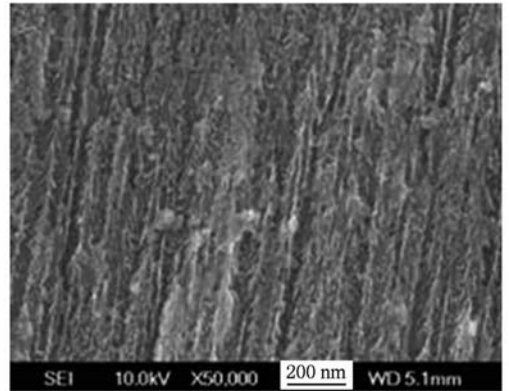


图 2 利用扫描电子显微镜得到的多孔硅剖面图^[19]

2.2. 多孔硅绝热层热导率实验结果

选择多孔硅作为绝热层,通过控制制备条件,可以获得孔隙率、厚度和热导率都符合要求的多孔硅薄膜^[15, 16],而且多孔硅的制备工艺与微机电系统工艺兼容,具有更好的机械稳定性.本实验室采用双槽电化学方法制备了孔隙率和厚度不同的样品,并用显微拉曼光谱仪^[17]测量其热导率^[18],测量数据^[7]如表 1 所列,其中 k 为制备多孔硅所用硅片的热导率,其值为 $150 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$.

表 1 利用双槽电化学方法制备所得多孔硅样品的实验数据^[7]

孔隙率/%	厚度/ μm	等效热导率 k_{eff} 测量值/ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$	k_{eff}/k
65	65	0.62	0.0041
55	16	7.28	0.0485
50	14	8.16	0.0544
40	7	25.32	0.1688

图 2 所示为利用扫描电子显微镜得到的多孔硅的剖面图^[19].从图 2 可以发现,利用电化学腐蚀方法制备的多孔硅除了垂直于衬底的纵向孔外,还存在大量由纵向孔分支而出的横向孔洞.

3. 多孔硅绝热层等效热导率建模与分析

对多孔硅绝热层等效热导率的建模先分别考虑仅存在横向孔或纵向孔的情况,然后再将两种情况综合进行建模.

3.1. 多孔硅等效热导率纵向孔模型

首先考虑仅存在纵向孔(即垂直于衬底的孔洞)的情况,建立如图 3 所示的多孔硅等效热导率

纵向孔模型,图中纵向孔的孔径和分布都是随机的,箭头所指为热流 Q 的传播方向.考虑到纵向孔的深度不同,可以沿垂直于厚度方向将整个薄膜分为若干层,其中第 i 层膜的厚度为 Δx_i ,且 $L = \sum_i \Delta x_i$. 设在该膜层中纵向孔均贯穿厚度 Δx_i ,在第 i 层膜中孔洞面积 $\sum A_i$ 与该层膜的面积 A 之比为 r_{vi} ($r_{vi} = \frac{\sum A_i}{A}$),则不同的纵向深度可以等效为具有不同 r_{vi} 的膜层的纵向叠加.

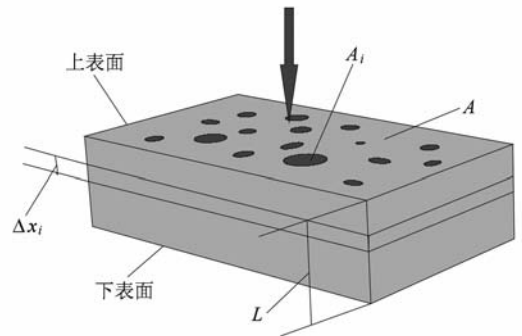


图 3 多孔硅等效热导率纵向孔模型示意图

设硅的热导率为 k ,孔洞的热导率为 k_{pore} ,两者关系为 $k_{\text{pore}} = \alpha k$ ($0 \leq \alpha < 1$).根据热传导的基本理论^[20],可以得到整个多孔硅的热阻为

$$R_v = \sum_i R_{\Delta x_i} = \sum_i \left(\frac{Ak(1 - r_{vi} + \alpha r_{vi})}{\Delta x_i} \right)^{-1}. \quad (1)$$

由于本文主要目的是给出多孔硅低热导率的一种解释,是一种半定量分析,并不要求获得精确的数值,所以此处假设所有纵向孔贯穿整个薄膜,且由于模型中孔洞所代表的连续介质实质上就是

空气,而 $k_{\text{pore}} = k_{\text{air}} \ll k$, 所以 $\alpha \approx 0$. 将有效热导率的

定义式 $R_v = \frac{L}{k_{\text{eff}}A}$ 代入(1)式化简后得到

$$\begin{aligned} \frac{k_{\text{eff}}}{k} &= 1 - r_v \\ &= 1 - p, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 p 为孔隙率,

$$\begin{aligned} p &= \frac{r_v AL}{AL} \\ &= r_v. \end{aligned}$$

化简后得到的(2)式与根据固态复相材料分散相理论计算的热导率相同^[19, 20], 由(2)式可知, 在只存在纵向孔的情况下 $\frac{k_{\text{eff}}}{k}$ 与 p 成负线性关系. 在假设全是通孔的情况下, 热导率与孔的分布和孔径无关. 即使考虑为非通孔且孔的纵向深度不同的情况, 仍然可以在厚度为 Δx_i 的膜层中满足这些结论.

所以, $\frac{k_{\text{eff}}}{k}$ 还是只与每个膜层中的 r_{vi} 相关, 而与其具体分布和孔径大小无关.

将表 1 中的实验数据及其拟合曲线和由(2)式计算所得结果一并示于图 4 中. 从图 4 可以看出, 在仅包含纵向孔的情况下, 虽然模型计算结果与实验数据所反映的热导率随孔隙率增加而降低的趋势相同, 但是数值上比实验值大很多, 说明还存在其他更为主要的影响热导率的因素.

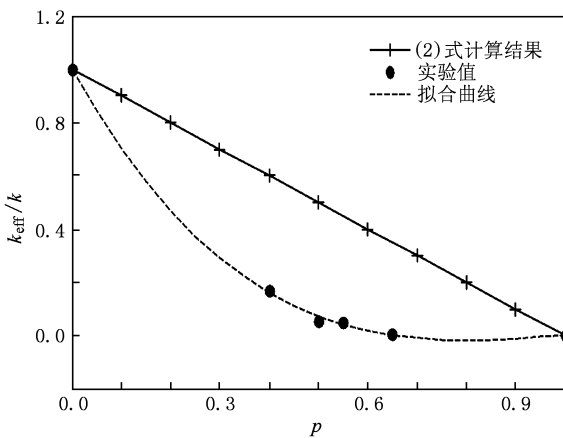


图 4 纵向孔模型计算所得结果、实验数据及其拟合曲线

3.2. 多孔硅等效热导率横向孔模型

考虑仅存在横向孔洞(平行于衬底的孔洞)的情况, 建立如图 5 所示的多孔硅等效热导率横向孔模型.

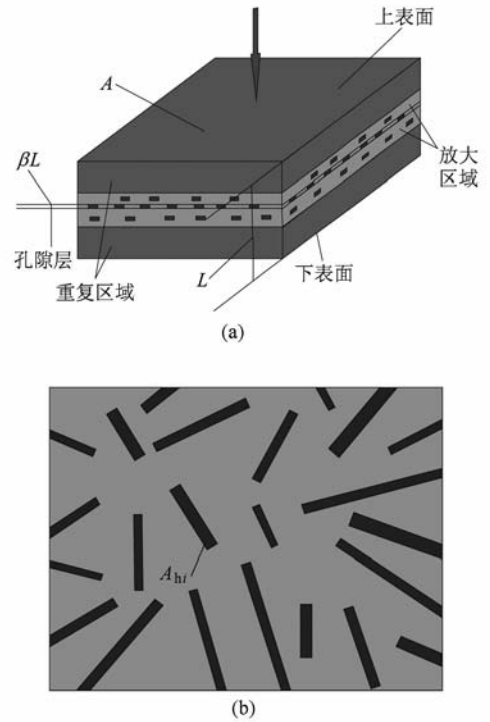


图 5 多孔硅绝热层等效热导率横向孔模型示意图 (a)整体模型, (b)孔隙层剖面

图 5(a)中浅色兼黑色斑块的部分为放大区域用以放大说明孔隙层, 图中深色部分为重复区域, 即放大区域中所示结构在该区域不断重复. 为了简化建模, 这里假设横向孔均为水平分布(即平行于衬底), 孔洞剖面为方形, 孔洞排列构成如图 5 所示的孔隙层, 孔隙层厚度都取同一平均值 $d = \beta L$ ($0 < \beta < 1$). 孔隙层层数为 N , 因此孔隙层把整个多孔硅薄膜分割出厚度为 X_i 、数量为 $N+1$ 的连续介质片段. 图 5(b)为孔隙层水平剖面示意图, 孔洞覆

盖率 $r_{hi} = \frac{\sum_i A_{hi}}{A}$. 采用文献[12]中建立微裂纹模型的思路可得

$$\frac{k_{\text{eff}}}{k} = \left(1 + \sum_{i=1}^N \frac{(1-\alpha)\beta r_{hi}}{1-(1-\alpha)r_{hi}} \right)^{-1}. \quad (3)$$

与研究纵向孔模型中所作简化相同, 令 $\alpha = 0$, $r_{hi} = r_h$, 则

$$\frac{k_{\text{eff}}}{k} = \left(1 + \frac{N\beta r_h}{1-r_h} \right)^{-1}. \quad (4)$$

根据孔隙率

$$\begin{aligned} p &= \frac{N r_h \beta L_{21}}{AL_{21}} \\ &= N\beta r_h, \end{aligned}$$

可以得到参数约束条件

$$1 > r_h = \frac{1}{N\beta}p = \frac{1}{m}p > p,$$

其中

$$N\beta = \frac{Nd}{L_{21}} = m.$$

这里 m 为孔隙层的总宽度与膜厚之比,且 $m < 1$. 整理(4)式分别得到

$$\frac{k_{\text{eff}}}{k} = \left(1 + \frac{p}{1 - r_h}\right)^{-1}, \quad (5)$$

$$\frac{k_{\text{eff}}}{k} = \left(1 + \frac{p}{1 - \frac{1}{m}p}\right)^{-1}. \quad (6)$$

将(5)和(6)式与(2)式对比后可以看出,在考虑横向分支孔洞之后,热导率除了与孔隙率相关,还与孔洞分布参数 r_h 或 m 有关.(5)式表明,在 p 不变的情况下, k_{eff} 随着 r_h 的增大而减小. 在孔隙率不变的情况下,有两种方式可以实现 r_h 的增加. 一种是保持孔隙层层数 N 不变,通过减小孔隙层的厚度 d 并同时增加孔隙层内横向孔的数量实现;另一种是保持孔隙层的厚度不变,减少孔隙层层数 N ,同时增加孔隙层内横向孔的数量实现.(6)式中参数 m 正是反映了此关系. 由(5), (6)两式可知,横向分支孔洞越集中地分布在少数垂直于热传导方向上的平面内,其对热导率的影响就越大.

将表 1 中实验数据及其拟合曲线和由(2), (5)式计算所得结果一并示于图 6 中. 从图 6 可以看出:热导率随 r_h 的增加而下降,同时从曲线族中曲线的间距变化可以看出这种下降在孔隙率 p 为 5%—30% 时最为明显;热导率随 p 的增加而下降,而且下降速度逐步减小,在 p 为 0%—10% 之间陡降,而从 $p \geq 40\%$ 之后基本保持不变. 从图 6 还可以看出,与(2)式相比,(5)式所描述的函数在数值上下降更为剧烈. 由此可知横向孔洞对降低热导率所起的重要作用,横向孔洞可在更大程度上改变热导率. 图 6 中曲线族包含了除 $k_{\text{eff}} = 0.62 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 之外的其他实验数据. 等效热导率 k_{eff} 仅能接近却不能达到 $0.62 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,对其原因作如下分析:本文假设硅连续介质的热导率为 $150 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 不变,而实际工艺中的退火等步骤可能会使残留的硅部分氧化,而且随着 r_h 的增大,残留硅被氧化的概率也随之增大. 考虑到氧化硅的热导率($14 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)远远低于硅的热导率,因而实际热导率应远远小于模型中所假设的值. 但即使考虑硅被氧化的情况,根据本

文模型从结构角度解释多孔硅等效热导率降低的结论不会改变.

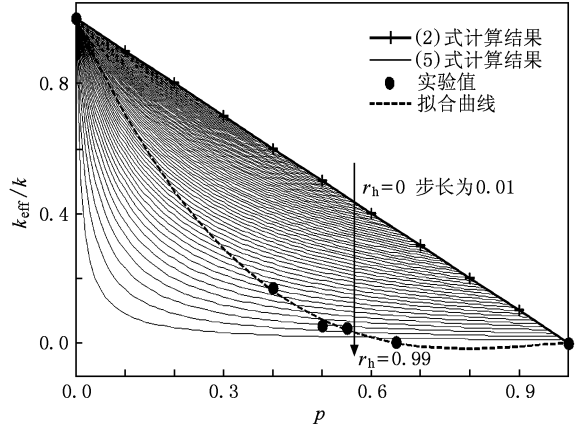


图 6 两类模型计算所得结果、实验数据及其拟合曲线

3.3. 多孔硅等效热导率综合模型

下面将综合以上两种情况进行建模,得到的综合模型如图 7 所示,图中 A_{vi} 表示纵向孔洞在孔隙层中的成分,其他参量与上述两个模型相同.

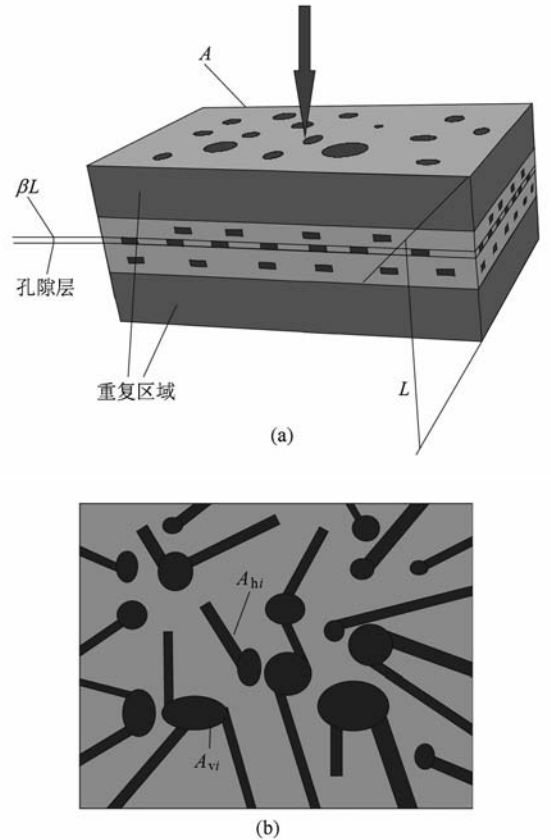


图 7 多孔硅等效热导率综合模型示意图 (a) 整体模型, (b) 孔隙层剖面

综合模型建立的思路和方法与上述两模型相同,只是将横向孔模型中连续介质片段用纵向孔模型代替,仍然假设纵向孔贯穿整个多孔硅.纵向孔的覆盖率均为 r_v ,孔隙层的孔洞覆盖率均为 r_h .得到整个多孔硅薄膜的热阻表达式为

$$R = \frac{L_{21}}{kA} \frac{N\beta(1-r_v) + (1-r_h)(1-N\beta)}{(1-r_v)(1-r_h)}. \quad (7)$$

此时的孔隙率为

$$p = \frac{Ar_v L_{21}(1-N\beta) + Ar_h N\beta L_{21}}{AL_{21}} = r_v + N\beta(r_h - r_v). \quad (8)$$

由此可得 $r_v < p$. 将(8)式代入(7)式,整理后得到有效热导率的表达式为

$$\frac{k_{\text{eff}}}{k} = \left(\frac{p + [1 - (r_v + r_h)]}{1 - (r_v + r_h) + r_v r_h} \right)^{-1}. \quad (9)$$

由(9)式可知,在综合模型中热导率不仅与空隙率有关,还与 r_h 和 r_v 两个参量有关.根据纵向孔模型分析,可以把 r_v 视为孔隙率中的纵向孔成分 p_v ,而根据图 7(b)和(8)式,令 $m = N\beta, r_h - r_v = r^* = br_v$,其中 r^* 为在孔隙层中排除纵向孔覆盖率之后横向孔洞决定的覆盖率.在孔隙率中的横向孔成分可以表示为

$$p_h = N\beta r^*,$$

整理可得

$$r_h = \frac{b+1}{mb} p_h. \quad (10)$$

观察(9)式,其中 r_h 和 r_v 这两个参量是对称的,即两个参量对于热导率的影响相同.但由于 $m < 1, \frac{b+1}{mb} > 1$,所以可以看出孔隙率中的横向成分 p_h 对于热导率的影响大于纵向成分 p_v 的影响,且影响因子 $\frac{b+1}{mb}$ 与孔洞的分布和结构相关.

将表 1 中实验数据及其拟合曲线和由(9)式计算所得结果一并示于图 8—图 11 中.

从图 8—图 11 可以看出:随着 r_v 的增加, r_h 和热导率的变化范围逐渐变小,且 r_v 增加到一定程度后,曲线族将脱离实验数据的数值范围;当 r_v 固定时,随 r_h 的增大,热导率减小,且根据曲线间距可以看出减小速度逐渐增大;当 r_h 和 r_v 均固定时,热导率随孔隙率的增加而减小,且初期迅速减小,之后趋于平缓.从图 8—图 11 还可以看出,曲线族包含了除等效热导率 $k_{\text{eff}} = 0.62 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 之外的其他实验数据.等效热导率 k_{eff} 之所以仅能很接近却不能

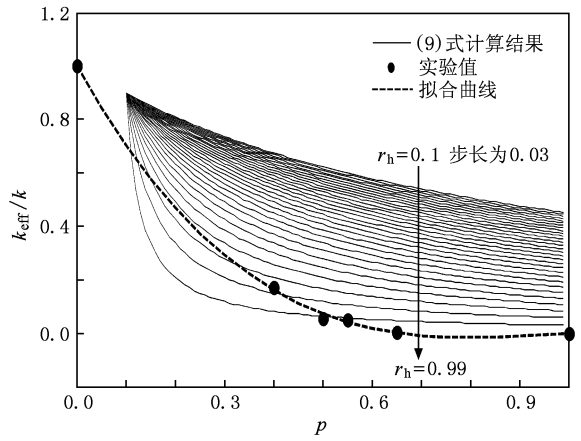


图 8 $r_v = 0.1$ 时综合模型计算所得结果、实验数据及其拟合曲线

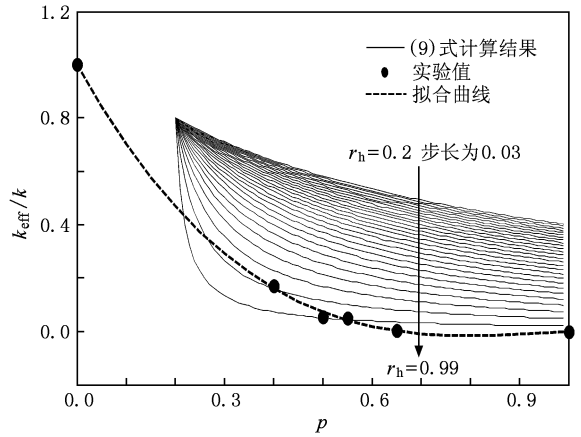


图 9 $r_v = 0.2$ 时综合模型计算所得结果、实验数据及其拟合曲线

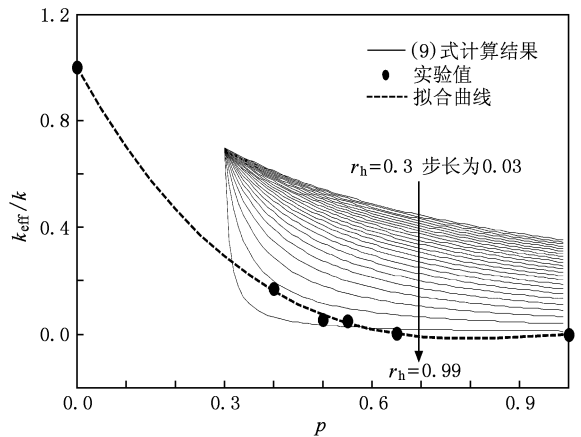


图 10 $r_v = 0.3$ 时综合模型计算所得结果、实验数据及其拟合曲线

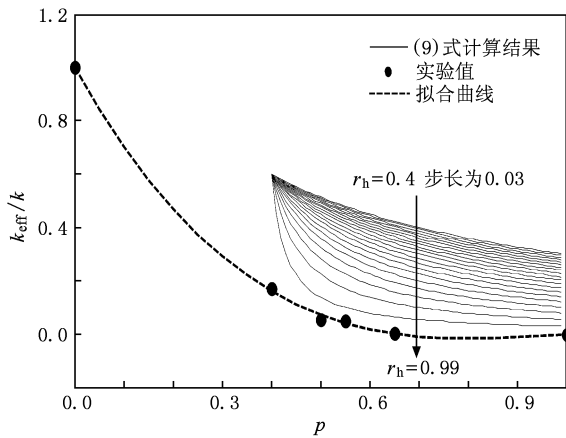


图 11 $r_v = 0.4$ 时综合模型计算所得结果、实验数据及其拟合曲线

达到 $0.62 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 其原因与以上横向孔模型中所做分析相同. 在特定的参数下, 计算结果基本上包含了实验数据, 但图 8—图 11 中没有一条曲线可以完全与实验数据的拟合曲线符合, 这说明该简化模型在定量精度上的不足. 然而本文重点是阐述孔洞的结构因素对多孔硅热导率影响的基本规律, 过于复杂的模型反而不易于集中地分析这些基本规律, 所以适当的简化是可以接受的.

4. 结 论

与其他从边界散射等复杂微观热传导机制出发建模研究多孔硅的热导率不同, 本文从另一个角度建模, 将多孔硅热导率影响机制更表现地归结到孔洞的存在和分布等结构因素上, 把整个多孔硅视

为由硅连续材料介质和孔洞连续介质通过串联和并联组合成的复合微结构, 给予其低热导率一个更为易于理解和简化的解释. 并且进一步把孔隙率对等效热导率的影响分解为两个不同的部分, 即纵向部分和横向部分, 半定量地给出不同的孔洞结构和分布下孔隙率与等效热导率的关系. 继而从结构的角度说明了多孔硅热导率较低的原因. 从所建模型计算结果与实验数据的对比分析可知, 等效热导率与孔隙率的纵向成分呈负线性关系, 随孔隙率的纵向成分的增大而减小, 但减小幅度远远低于实际的实验数据, 说明其不是影响多孔硅低热导率的主要原因. 等效热导率与孔隙率的横向成分呈负相关关系, 随孔隙率的横向成分的增大而减小, 而且在孔隙率增加初期下降速度很快, 之后逐渐放缓, 较小的孔隙率的横向成分就可以明显地影响热导率, 这是影响多孔硅低热导率的主要原因. 孔隙率的横向成分对热导率的影响不仅与孔隙率的数值有关, 还与孔洞的具体分布有关. 横向分支孔洞越集中地分布在少数垂直于热传导方向上的平面内, 其对热导率的影响越大. 本文所建模型计算结果基本上已将实验数据包括在内, 从一定程度上说明了所建模型的有效性.

综合分析孔隙率对热导率的影响发现, 只有当孔隙率的纵向成分小于一定数值的情况下, 才可能达到实验数据所显示的低热导率. 而且热导率不仅与孔隙率有关, 还与孔洞的具体分布方式有关. 通过分析可知, 实际的多孔硅的孔洞分布是复杂多变的, 本文所建简化模型计算结果在定量精度上的不足说明了这一点.

- [1] Rogalski A 2003 *Prog. Quantum Electron.* **27** 59
- [2] Tissot J L 2004 *Infrar. Phys. Techn.* **46** 147
- [3] Fièque B, Tissot J L, Trouilleau C, Crastes A, Legras O 2007 *Infrar. Phys. Techn.* **49** 187
- [4] Escriba C, Campo E, Estève D, Fourniols J Y 2005 *Sensor Actuat. A* **120** 267
- [5] Chang B K, Cai Y 2006 *Infrared Imaging Array and System* (Beijing: Science Press) pp19,20 (in Chinese) [常本康、蔡毅 2006 红外成像阵列与系统 (北京: 科学出版社) 第 19,20 页]
- [6] Burzo M G, Komarov P L, Raad P E 2004 *5th International Conference on Thermal and Mechanical Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems* (New York: IEEE) p269
- [7] Dou Y W, Hu M, Zong Y, Cui M 2005 *Nanotechn. Precis. Eng.* **3** 106 (in Chinese) [窦雁巍、胡明、宗杨、崔梦 2005 纳米技术与精密工程 **3** 106]
- [8] Lysenko V, Gliba V, Strikha V, Dittmar A, Delhomme G, Roussel P, Barbier D, Jaffrezic-Renault N, Martelet C 1998 *Appl. Surf. Sci.* **123—124** 458
- [9] Chen G 1996 *J. Heat Trans.* **118** 539
- [10] Looyenga H 1965 *Physica* **31** 401
- [11] Gesele G, Linsmeier J, Drach V, Fricke J, Arens-Fischer R 1997 *J. Phys. D* **30** 2911
- [12] Redondo A, Beery J G 1986 *J. Appl. Phys.* **60** 3882
- [13] Li G, Yuan N, Li J, Chen X 2006 *Sensor Actuat. A* **126** 430
- [14] Dong L, Yue R, Liu L, Xia S 2004 *Sensor Actuat. A* **116** 257

- [15] Wolf A, Brendel R 2006 *Thin Solid Films* **513** 385
物理学报 **57** 103]
- [16] Föll H, Christophersen M, Carstensen J, Hasse G 2002 *Mater. Sci. Eng.* **39** 93
- [17] Bai Y, Lan Y N, Mong Y J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4654 (in Chinese) [白 莹、兰燕娜、莫育俊 2005 物理学报 **54** 4654]
- [18] Fang Z Q, Hu M, Zhang W, Zhang X R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 103 (in Chinese) [房振乾、胡 明、张 伟、张绪瑞 2008
- [19] Fang Z Q 2007 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Tianjin University) (in Chinese) [房振乾 2007 博士学位论文(天津: 天津大学)]
- [20] Zhang Y 2004 *Heat Transfer Theory* (Nanjing: Southeast University Press) pp1—10 (in Chinese) [张 奕 2004 传热学(南京: 东南大学出版社) 第1—10 页]

Study on thermal conductivity of porous silicon thermal isolation layer based on micro-structure mathematical model*

Xu Lu-Jia[†] Hu Ming Yang Hai-Bo Yang Meng-Lin Zhang Jie

(School of Electronic Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Received 12 August 2009; revised manuscript received 21 April 2010)

Abstract

Porous silicon can be used as a thermal isolation layer because of its low thermal conductivity. Different from other models based on the mechanism that the thermal conductivity of porous silicon is attributed to complex microcosmic thermal conductivity through such as boundary scattering, the model used in this paper is based on the mechanism that the low conductivity of the porous silicon material is due to its structure factors, such as the existence and distribution of pores and porous silicon is viewed as a compound microstructure piece, which is constructed by both silicon continuous material and pore continuous material medium, connecting in parallel and series patterns. Therefore, the authors give a more understandable and simpler reason why the conductivity of such a material is at such a low level. It is pointed out that the influence of porosity on equivalent thermal conductivity can be divided into two parts: vertical and horizontal, thereby giving semi-quantitative relationships between the porosity and equivalent thermal conductivity for different pore structures and distributions. A comparison between the calculated results and experimental results shows the validity of this model, thus supporting the reason why the thermal conductivity of porous silicon material is relatively low.

Keywords: porous silicon, thermal conductivity, isolation layer, porosity

PACC: 6185, 4410, 7430E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60371030, 60771019) and the Research Foundation of Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, China (Grant No. ACMT-2008-05).

[†] E-mail: xulujia1203@sina.com