



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I712208 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：105115919

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 20 日

(51)Int. Cl. : **H01M8/10 (2016.01)**

(30)優先權：2015/05/22 新加坡 10201504046S

(71)申請人：南洋理工大學 (新加坡) NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY (SG)
新加坡

(72)發明人：蘇培珍 SU, PEI CHEN (TW)；尹勇軫 YOON, YONG JIN (KR)；白宗大 BAEK, JONG DAE (KR)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

US 2009/0087712A1

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：18 共 102 頁

(54)名稱

能量轉換裝置及形成其的方法

(57)摘要

多樣的具體態樣可以提供形成能量轉換裝置的方法。方法可以包括在半導體基板的第一表面上形成電解質層。方法也可以包括使用深反應性離子蝕刻而在半導體基板的第二表面上形成腔穴。方法可以進一步包括藉由進行一或更多次溼式蝕刻而放大該腔穴，如此則放大的腔穴至少部分由垂直的排列所界定，該排列包括：半導體基板的第一側向腔穴表面，其實質沿著第一方向而延伸；以及半導體基板的第二側向腔穴表面，其鄰接第一側向腔穴表面。方法可以包括在電解質層的第一表面上形成第一電極，以及在電解質層的第二表面上形成第二電極。

Various embodiments may provide a method of forming an energy conversion device. The method may include forming an electrolyte layer on the first surface of the semiconductor substrate. The method may also include forming a cavity on the second surface of the semiconductor substrate using a deep reactive ion etch. The method may further include enlarging said cavity by carrying out one or more wet etches so that the enlarged cavity is at least partially defined by a vertical arrangement comprising a first lateral cavity surface of the semiconductor substrate extending substantially along a first direction, and a second lateral cavity surface of the semiconductor substrate adjoining the first lateral cavity surface. The method may include forming a first electrode on a first surface of the electrolyte layer, and forming a second electrode on a second surface of the electrolyte layer.

指定代表圖：

符號簡單說明：

100 . . . 形成能量轉換裝置的方法

102~110 . . . 形成能量轉換裝置的方法步驟

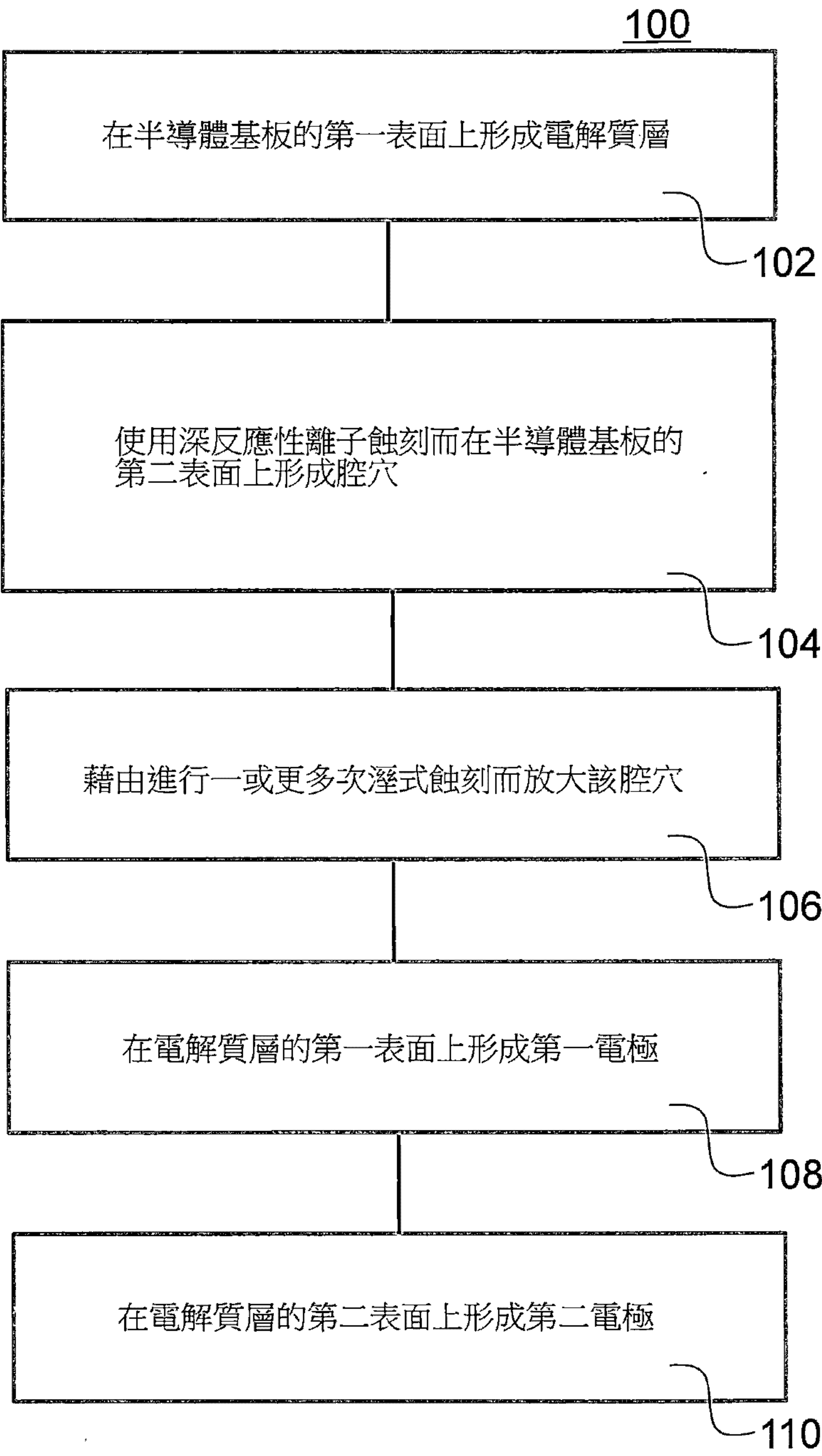


圖1

I712208

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

能量轉換裝置及形成其的方法

Energy Conversion Device and Method of Forming the Same

【中文】

多樣的具體態樣可以提供形成能量轉換裝置的方法。方法可以包括在半導體基板的第一表面上形成電解質層。方法也可以包括使用深反應性離子蝕刻而在半導體基板的第二表面上形成腔穴。方法可以進一步包括藉由進行一或更多次溼式蝕刻而放大該腔穴，如此則放大的腔穴至少部分由垂直的排列所界定，該排列包括：半導體基板的第一側向腔穴表面，其實質沿著第一方向而延伸；以及半導體基板的第二側向腔穴表面，其鄰接第一側向腔穴表面。方法可以包括在電解質層的第一表面上形成第一電極，以及在電解質層的第二表面上形成第二電極。

【英文】

Various embodiments may provide a method of forming an energy conversion device. The method may include forming an electrolyte layer on the first surface of the semiconductor substrate. The method may also include forming a cavity on the second surface of the semiconductor substrate using a deep reactive ion etch. The method may further include enlarging said cavity by carrying out one or more wet etches so that the enlarged cavity is at least partially defined by a vertical arrangement comprising a first lateral cavity surface of the semiconductor substrate

extending substantially along a first direction, and a second lateral cavity surface of the semiconductor substrate adjoining the first lateral cavity surface. The method may include forming a first electrode on a first surface of the electrolyte layer, and forming a second electrode on a second surface of the electrolyte layer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100：形成能量轉換裝置的方法

102~110：形成能量轉換裝置的方法步驟

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

能量轉換裝置及形成其的方法

Energy Conversion Device and Method of Forming the Same

【技術領域】

【0001】 本揭示的多樣方面關於能量轉換裝置及形成其的方法。

【先前技術】

【0002】 固態氧化物燃料電池(solid oxide fuel cell，SOFC)是有效率的能量轉換裝置而可彈性選擇碳氫化合物燃料。目前來說，縮減電解質厚度以減少歐姆電阻已經是進一步改善 SOFC 在低於 500°C 的低操作溫度下之效能的有效方式。為了將電解質厚度巨幅減少到奈米尺度，SOFC 已經成功利用了使用化學蝕刻之基於矽的微製程。

【0003】 在 50 到 150 奈米之間的奈米級厚度的薄膜電解質先前是藉由基於微機電系統(MEMS)的微製程而以原子層沉積(atomic layer deposition，ALD)、濺鍍或脈衝式雷射沉積(pulsed laser deposition，PLD)來製作。進一步而言，也報導了由氧化釔穩定化之氧化鋯(yttria-stabilized zirconia，YSZ)電解質的燃料電池效能，其在 500°C 具有每平方公分高於 1000 毫瓦的較優功率密度。

【0004】 無論如何，由於隔膜上有嚴重的殘留應力，故具有奈米尺度薄電解質之成功的低溫 SOFC 目前僅在迷你尺度下是可行的。50 奈米厚的自立式 YSZ 隔膜典型而言侷限在僅幾百微米的側向尺度，這限制了可得的電化學作用面積。雖然其他地方已經報導了在減少溫度下有較優的功率密

度，但是此種 SOFC 的微小度導致僅在微瓦級的不顯著功率輸出，因而限制了它們作為實際電源的應用。

【0005】 單純放大此種薄隔膜的尺寸以增加表面積幾乎是不實際的。因此，放大具有穩健隔膜機械強度之奈米薄膜 YSZ 隔膜 SOFC 的有效方法便是較高總功率輸出的首要條件。

【0006】 為了在侷限尺度裡使電化學作用面積達到最大，已經製作了自立式陣列的微固態氧化物燃料電池(μ -SOFC)。藉由從預先圖案化的矽基板生成自立式皺折的 YSZ 電解質膜，則矽晶圓上的表面利用度顯著增加了 30% 到 64%。600 微米乘以 600 微米的陣列在低於 500°C 的溫度下傳遞 3.1 毫瓦的較高總功率輸出。然而，由於個別電池的特色在於自立的和杯狀結構，故有許多幾何不連續，其可以是機械弱點。在方形模板上排成陣列的電池可以經歷非均勻的隔膜應力分布。尤其，在經歷的應力集中為最高之每個角落附近的電池可以受損，而導致隔膜在燃料電池操作期間失效。

【0007】 Kerman 等人(K. Kerman、T. Tallinen、S. Ramanathan 和 L. Mahadevan，*電源期刊*，2013 年，第 222 期，第 359~366 頁)藉由數值模擬而報導方形薄膜 SOFC 邊界附近的應力行為，並且確認應力高度集中在方形隔膜的角落。

【0008】 Su 等人(P.C. Su 和 F.B. Prinz，*電化學通訊*，2012 年，第 16 期，第 77~79 頁)提出具有矽支持層的電解質隔膜陣列 μ -SOFC 以改善陣列隔膜的機械穩定性。個別的電池是由包圍的單晶矽所支持，並且成功示範了 6 毫米乘以 6 毫米的方形 YSZ 隔膜電解質陣列。無論如何，這結構在方形模板的每個角落仍具有應力集中點。

【發明內容】

【0009】 本揭示的多樣方面提供形成能量轉換裝置的方法。方法可以包括在半導體基板的第一表面上形成電解質層。方法也可以包括使用深反應性離子蝕刻而在半導體基板的第二表面上形成腔穴。方法可以進一步包括藉由進行一或更多次溼式蝕刻而放大該腔穴，如此則放大的腔穴至少部分由垂直的排列所界定，該排列包括：半導體基板的第一側向腔穴表面，其實質沿著第一方向而延伸；以及半導體基板的第二側向腔穴表面，其鄰接第一側向腔穴表面。第二側向腔穴可以實質沿著不同於第一方向的第二方向而延伸。方法可以額外包括在電解質層的第一表面上形成第一電極。方法也可以包括在電解質層的第二表面上形成第二電極。

【0010】 於多樣的具體態樣，可以提供能量轉換裝置。能量轉換裝置可以包括半導體基板，其具有第一表面和相對於第一表面的第二表面。半導體基板可以包括在第二表面上之放大的腔穴。放大的腔穴可以至少部分由垂直的排列所界定，該排列包括：第一側向腔穴表面，其實質沿著第一方向而延伸；以及第二側向腔穴表面，其鄰接第一側向腔穴表面。第二側向腔穴表面可以實質沿著不同於第一方向的第二方向而延伸。能量轉換裝置也可以包括在半導體基板之第一表面上的電解質層。能量轉換裝置可以額外包括在電解質層之第一表面上的第一電極。能量轉換裝置也可以包括在電解質層之第二表面上的第二電極。

【圖式簡單說明】

【0011】 當配合非限制性範例和伴隨圖式來考慮而參考**【實施方式】**時，將更好理解本發明。

【0012】 圖 1 是圖解，其示範可以根據多樣的具體態樣所提供之形成能量轉換裝置的方法。

【0013】 圖 2 是示意圖，其顯示根據多樣之具體態樣的能量轉換裝置。

【0014】 圖 3A 是示意圖，其顯示在使用氫氧化鉀(KOH)蝕刻來蝕刻之前的結構仰視圖，其中基板是由例如氮化矽(Si_3N_4)的介電層所覆蓋。

【0015】 圖 3B 是示意圖，其顯示圖 3A 所示之結構的側視圖。

【0016】 圖 3C 是示意圖，其顯示在使用氫氧化鉀(KOH)蝕刻來蝕刻之後的結構側視圖。

【0017】 圖 3D 是結構的光學影像。

【0018】 圖 4A 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣而在使用氫氧化鉀(KOH)蝕刻來蝕刻之前的結構仰視圖，其中基板是由例如氮化矽(Si_3N_4)的介電層所覆蓋。

【0019】 圖 4B 是示意圖，其顯示圖 4A 所示之結構的側視圖。

【0020】 圖 4C 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣而在使用氫氧化鉀(KOH)蝕刻來蝕刻之後的結構側視圖。

【0021】 圖 4D 是根據多樣的具體態樣之結構的光學影像。

【0022】 圖 5A 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣而矽晶圓正被蝕刻的側視圖。

【0023】 圖 5B 是影像，其顯示根據多樣的具體態樣之晶圓表面的俯視圖。

【0024】 圖 5C 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣而介電層正形

成在晶圓上的晶圓側視圖。

【0025】 圖 5D 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣而電解質層正形成於矽晶圓頂面上方的晶圓側視圖。

【0026】 圖 5E 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣而當中腔穴被放大的晶圓側視圖。

【0027】 圖 5F 是影像，其顯示根據多樣的具體態樣而在溼式蝕刻之後從底部來看的圓形陣列狀電池。

【0028】 圖 5G 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣而當中放大之腔穴所暴露的介電層也被蝕刻的晶圓側視圖。

【0029】 圖 5H 是影像，其顯示根據多樣的具體態樣而在 1.5 毫米乘以 1.5 毫米之矽晶片上的圓形陣列。

【0030】 圖 5I 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣而形成有電極的晶圓側視圖。

【0031】 圖 6A 顯示根據多樣的具體態樣之微固態氧化物燃料電池(μ SOFC)的示意圖和影像。

【0032】 圖 6B 顯示攝自底部的影像，其顯示根據多樣的具體態樣的不同平面和電池陣列。

【0033】 圖 6C 是影像，其顯示根據多樣的具體態樣而在(100)平面和電池陣列之間的轉變。

【0034】 圖 7A 是根據多樣的具體態樣之圓形微固態氧化物燃料電池(μ SOFC)的電壓(伏特) / 功率密度(毫瓦 / 平方公分)對電流密度(毫安培 / 平方公分)的圖形。

【0035】 圖 7B 是根據多樣的具體態樣之微固態氧化物燃料電池 (μ SOFC) 的開路電壓(伏特)對持續時間(小時或 h)的圖形，其顯示開路電壓穩定性。

【0036】 圖 7C 是影像，其顯示根據多樣的具體態樣而在開路電壓 (open circuit voltage, OCV) 測試之後的電池陰極側。

【0037】 圖 7D 是影像，其顯示根據多樣的具體態樣而在開路電壓 (OCV) 測試之後的電池陽極側。

【0038】 圖 8A 是開路電壓(伏特) / 溫度($^{\circ}$ C)對熱循環次數的圖形，其顯示根據多樣的具體態樣而在熱循環測試期間具有適度熱循環(每分鐘 10° C) 之裝置的開路電壓改變。

【0039】 圖 8B 是開路電壓(伏特) / 溫度($^{\circ}$ C)對熱循環次數的圖形，其顯示根據多樣的具體態樣而在熱循環測試期間具有劇烈熱循環(每分鐘 25° C) 之裝置的開路電壓改變。

【0040】 圖 9A 是示意圖，其顯示結構上之溼式蝕刻的立體圖。

【0041】 圖 9B 是示意圖，其顯示圖 9A 所示結構的截面側視圖，其具有電解質層。

【0042】 圖 9C 是示意圖，其顯示結構上之乾式反應性離子蝕刻(dry reactive ion etching, DRIE)的立體圖。

【0043】 圖 9D 是示意圖，其顯示圖 9C 所示結構的截面側視圖，其形成有電解質層。

【0044】 圖 9E 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣而在結構上做乾式反應性離子蝕刻(DRIE)接著是溼式蝕刻的立體圖。

【0045】 圖 9F 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之圖 9E 所示結構的截面側視圖，其形成有隔膜。

【0046】 圖 10A 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣之半導體基板的截面側視圖，其沉積有介電層。

【0047】 圖 10B 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣而使用深反應性離子蝕刻(DRIE)來形成腔穴。

【0048】 圖 10C 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣而經由溼式蝕刻來放大腔穴以形成放大的腔穴。

【0049】 圖 10D 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣而在介電層上形成電解質層。

【0050】 圖 10E 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣而蝕刻部分的介電層。

【0051】 圖 10F 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣來形成電極。

【0052】 圖 11A 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之(100)矽基板的立體圖，其中的腔穴使用深反應性離子蝕刻而蝕刻。

【0053】 圖 11B 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之圖 11A 所示矽基板在溼式蝕刻期間的立體圖。

【0054】 圖 11C 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之圖 11B 所示矽基板在溼式蝕刻之後的立體圖。

【0055】 圖 11D 顯示影像，其顯示根據多樣的具體態樣之圖 11A 所示範腔穴的俯視圖。

【0056】 圖 11E 是根據多樣的具體態樣之圖 11D 所示腔穴的放大影

像。

【0057】 圖 11F 是根據多樣的具體態樣之圖 11B 所示範腔穴的影像。

【0058】 圖 11G 是根據多樣的具體態樣之圖 11F 所示部分的放大影像。

【0059】 圖 11H 是根據多樣的具體態樣之圖 11C 所示範腔穴的影像。

【0060】 圖 11I 是根據多樣的具體態樣之圖 11H 的放大影像。

【0061】 圖 12A 顯示根據多樣的具體態樣而直徑從 500 微米到 3 毫米之 100 奈米厚自立式電解質隔膜的影像。

【0062】 圖 12B 顯示根據多樣的具體態樣之隔膜的影像，其使用不同的方法所製作並且具有不同的形狀和材料。

【0063】 圖 12C 顯示根據多樣的具體態樣而具有漸縮邊緣支持的圓形模板之不同部分的截面示意圖以及光學影像。

【0064】 圖 13A 顯示示意圖，其為夾箔之方形隔膜的截面側視圖以及部分隔膜之主應力分布的平面影像。

【0065】 圖 13B 顯示示意圖，其為夾箔之圓形隔膜的截面側視圖以及部分隔膜之主應力分布的平面影像。

【0066】 圖 13C 顯示示意圖，其為根據多樣的具體態樣的夾箔之圓形隔膜的截面側視圖以及部分隔膜之主應力分布的平面影像。

【0067】 圖 13D 顯示寬度 2.9 毫米的夾箔之方形隔膜的平面影像，其在燃料電池測試期間斷裂。

【0068】 圖 13E 顯示寬度 2.8 毫米的夾箔之圓形隔膜的平面影像，其在燃料電池測試期間斷裂。

【0069】 圖 13F 顯示根據多樣的具體態樣而具有漸縮邊緣支持和 2.8 毫米寬度的夾箔之圓形隔膜的平面影像。

【0070】 圖 14 是根據多樣的具體態樣而隔膜殘存率(百分比或%)為直徑或寬度(毫米或 mm)之函數的圖形。

【0071】 圖 15A 是開路電壓(伏特或 V)為時間(小時)之函數的圖形，其顯示根據多樣的具體態樣之原子層沉積而以氧化釔所穩定的氧化鋯 (ALD – YSZ)隔膜和脈衝式雷射沉積而摻雜釔的 BaZrO_3 (PLD – BYZ)隔膜隨著時間的開路電壓變化。

【0072】 圖 15B 是電壓(伏特或 V) / 功率密度(每平方公分的毫瓦數或毫瓦 / 平方公分)為電流密度(每平方公分的毫安培數或毫安培 / 平方公分)之函數的圖形，其顯示根據多樣的具體態樣之鉑(Pt) / 以氧化釔所穩定的氧化鋯(YSZ) / 鉑(Pt)的微固態氧化物燃料電池(μ -SOFC)在多樣溫度下的極化曲線。

【0073】 圖 16A 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之裝置的截面側視圖。

【0074】 圖 16B 顯示根據多樣的具體態樣之隔膜。

【0075】 圖 16C 是根據多樣的具體態樣之隔膜的光學影像。

【0076】 圖 16D 顯示根據多樣的具體態樣之隔膜。

【0077】 圖 16E 是根據多樣的具體態樣之隔膜的光學影像。

【0078】 圖 17 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣之矽基板的截面側視圖以顯示用於深反應性離子蝕刻的蝕刻尺度。

【0079】 圖 18A 是截面示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之矽基

板的側視圖，該基板的第一表面上披覆了介電層，以及在該基板之相對於第一表面的第二表面上披覆了介電層。

【0080】 圖 18B 是截面示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之矽基板的側視圖，其接受了深反應性離子蝕刻(DRIE)。

【0081】 圖 18C 是截面示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之矽基板的側視圖，其接受了第一溼式蝕刻。

【0082】 圖 18D 是截面示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之矽基板的側視圖，其接受了第二溼式蝕刻。

【實施方式】

【0083】 以下詳細敘述參照伴隨的圖式，其藉由示例來顯示特定的細節和當中可以實施本發明的具體態樣。這些具體態樣是以足夠的細節來描述，而讓熟於此技藝者能夠實施本發明。可以利用其他的具體態樣，並且可以做出結構和邏輯上的改變，而不偏離本發明的範圍。多樣的具體態樣未必是互相排斥的，因為某些具體態樣可以與一或更多個其他具體態樣組合以形成新的具體態樣。

【0084】 於多樣的具體態樣，可以提供形成能量轉換裝置的方法。圖 1 是圖解 100，其示範可以根據多樣的具體態樣所提供之形成能量轉換裝置的方法。方法可以包括於 102 在半導體基板的第一表面上形成電解質層。方法也可以包括於 104 使用深反應性離子蝕刻而在半導體基板的第二表面上形成腔穴。方法可以進一步包括於 106 藉由進行一或更多次溼式蝕刻而放大該腔穴，如此則放大的腔穴至少部分由垂直的排列所界定，該排列包括：半導體基板的第一側向腔穴表面，其實質沿著第一方向而延伸；以及

半導體基板的第二側向腔穴表面，其鄰接第一側向腔穴表面。第二側向腔穴可以實質沿著不同於第一方向的第二方向而延伸。方法可以額外包括於 108 在電解質層的第一表面上形成第一電極。方法也可以包括於 110 在電解質層的第二表面上形成第二電極。

【0085】 換言之，方法可以包括在半導體基板的正面上形成電解質層，並且使用深反應性離子蝕刻而從後面來蝕刻基板。蝕刻的腔穴然後可以使用溼式蝕刻而放大。因而，放大的腔穴可以由在不同方向上延伸的二側向表面所侷限。然後在電解質層的二側上形成電極。

【0086】 多樣的具體態樣可以幫助解決或緩和如在此所述的問題。藉由使用深反應性離子蝕刻和溼式蝕刻的組合，則漸縮的結構形成在蝕刻腔穴的角落，因此減少誘發應力集中之角落的尖銳度。多樣的具體態樣可以提供能量轉換裝置，其所具有的電解質層可以在操作期間經歷減少的應力，而導致在燃料電池期間減少失效。

【0087】 於多樣的具體態樣，能量轉換裝置可以是固態氧化物燃料電池(SOFC)或微固態氧化物燃料電池(μ SOFC)或固態氧化物燃料電池(SOFC)陣列。於多樣的具體態樣，電解質層也可以稱為隔膜、隔膜層或固態電解質層或膜。

【0088】 於多樣的具體態樣，半導體基板可以是矽基板。於多樣的其他具體態樣，半導體基板可以是鍺基板或砷化鎵基板。如果使用鍺基板或砷化鎵基板，則蝕刻參數可能須要加以調整。

【0089】 深反應性離子蝕刻是高度異向性蝕刻過程，其用於在基板中生成深的穿透、陡峭側面的腔穴和溝槽，其典型而言具有高的深寬比。形

成的腔穴和溝槽可以具有幾乎垂直的側壁。於多樣的具體態樣，基板的側壁和正面之間的角度可以是約 88° 到約 92° 。

【0090】 深反應性離子蝕刻可以包括電漿蝕刻和沉積鈍化層。深反應性離子蝕刻是在電漿蝕刻和沉積鈍化層之間交替。換言之，可以首先進行電漿蝕刻以形成初始的孔洞，接著在孔洞的基底和側壁上形成鈍化層；然後再做電漿蝕刻，其移除在基底的鈍化層並且進一步增加孔洞的深度，接著是鈍化和電漿蝕刻的交替階段，直到形成深腔穴為止。電漿蝕刻期間所用的電漿包含某些離子，其從幾乎垂直的方向來攻擊晶圓。六氟化硫(SF_6)可以用於矽。鈍化層可以是化學惰性的。鈍化層可以藉由例如八氟環丁烷(C_4F_8)的氣體而形成。

【0091】 於電漿蝕刻，蝕刻物種在輝光放電中產生。蝕刻物種可以是帶電的(離子)或中性的(原子和基根)。基板的蝕刻可以藉由物理手段(譬如在電場影響下的離子可以加速並且打到基板上而引起材料的物理移除)和化學手段(被蝕刻的材料元素和電漿所產生的反應性物種之間的化學反應形成揮發性蝕刻產物，其然後可以移除)來做。

【0092】 溼式蝕刻是材料移除過程，其可以使用液態化學品或蝕刻劑以從基板移除材料。特定的圖案可以藉由晶圓上的遮罩而界定。未被遮罩所保護的材料可以被液態化學品蝕掉。溼式蝕刻可以使用例如氫氧化鉀(KOH)、氫氧化四甲銨(TMAH)、乙二胺鄰苯二酚水(EDP)或氫氧化銨(NH_4OH)的鹼性水溶液來進行。

【0093】 於多樣的具體態樣，第二側向腔穴表面可以從半導體基板的第一表面和 / 或第二表面延伸了選自範圍在約 3° 到約 30° 的角度，譬如約 3°

到約 4°。於多樣的具體態樣，第二側向腔穴表面可以延伸在小於約 30°的角度。較小的角度可以導致較大的穩定性。

【0094】 於多樣的具體態樣，第二側向腔穴表面可以是局部區域，其實質平行於半導體基板的第一表面而延伸。放大的腔穴可以由鄰接第二側向腔穴表面的第三側向腔穴表面而進一步界定，如此則第二側向腔穴表面是在第一側向腔穴表面和第三側向腔穴表面之間。

【0095】 於多樣的具體態樣，方法可以包括：在形成電解質層之前，在半導體基板的第一表面上形成多個溝槽。

【0096】 於多樣的具體態樣，方法可以進一步包括：在形成電解質層之前，在半導體基板的第一表面上形成第一介電層，並且在半導體基板的第二表面上形成第二介電層。方法也可以包括移除部分的第二介電層，如此則暴露半導體基板之部分的第二表面以形成腔穴。部分的第二介電層可以使用反應性離子蝕刻來移除。第一和第二介電層可以是保護層以在深反應性離子蝕刻和 / 或溼式蝕刻期間保護基板。藉由移除部分的第二介電層以形成開口，則可以後續蝕刻半導體基板的底下部分，而同時第一介電層和第二介電層的剩餘部分則作為用於半導體基板之底下部分的保護層。

【0097】 於多樣的具體態樣，一或更多次溼式蝕刻可以包括在第一溫度進行的第一溼式蝕刻和在低於第一溫度之第二溫度進行的第二溼式蝕刻。

【0098】 於多樣的具體態樣，可以進行一或更多次溼式蝕刻，直到暴露電解質層為止。

【0099】 於多樣的具體態樣，第一側向腔穴表面可以實質沿著半導體

基板的(111)平面。

【0100】 於多樣的具體態樣，第一側向腔穴表面可以與第二側向腔穴表面形成圓化的接面。

【0101】 於多樣的具體態樣，放大的腔穴可以至少部分由電解質層所界定，並且與電解質層形成圓形界面。

【0102】 於多樣的具體態樣，可以提供藉由如在此所述方法而形成的能量轉換裝置。

【0103】 多樣的具體態樣可以提供固態氧化物燃料電池(SOFC)或燃料電池陣列或大規模之基於矽的微固態氧化物燃料電池(μ -SOFC)的新製作方法。

【0104】 於多樣的具體態樣，可以提供能量轉換裝置。圖 2 是示意圖，其顯示根據多樣之具體態樣的能量轉換裝置 200。能量轉換裝置 200 可以包括半導體基板 202，其具有第一表面 202a 和相對於第一表面 202a 的第二表面 202b。半導體基板可以包括在第二表面 202b 上之放大的腔穴 204。放大的腔穴 204 可以至少部分由垂直的排列所界定，該排列包括：第一側向腔穴表面 204a，其實質沿著第一方向而延伸；以及第二側向腔穴表面 204b，其鄰接第一側向腔穴表面 204a。第二側向腔穴表面 204b 可以實質沿著不同於第一方向的第二方向而延伸。能量轉換裝置 200 也可以包括在半導體基板 202 之第一表面 202a 上的電解質層 206。能量轉換裝置 200 可以額外包括在電解質層 206 之第一表面 206a 上的第一電極 208。能量轉換裝置也可以包括在電解質層 206 之第二表面 206b 上的第二電極 210。

【0105】 換言之，能量轉換裝置 200 可以包括在基板 202 上之腔穴

204 上方的電解質層 206。腔穴 204 可以由第一側向表面 204a 和第二側向表面 204b 所界定。電極 208、210 形成在電解質層 206 的二側上。第一側向表面 204a 和第二側向表面 204b 彼此相鄰並且形成腔穴 204 的側壁。

【0106】 於多樣的具體態樣，電解質層 206 可以懸置於放大的腔穴 204 上方。於多樣的具體態樣，電解質層 206 可以呈皺折的。

【0107】 於多樣的具體態樣，部分的電解質層 206 可以懸置於放大的腔穴上方。換言之，電解質層 206 是在基板 202 上或上方，但部分的電解質層 206 可以鄰近或鄰接放大的腔穴。部分的電解質層 206 可以僅藉由電解質層 206 的(多個)剩餘部分而維持在放大的腔穴 204 上方。

【0108】 於多樣的具體態樣，放大的腔穴 204 所具有的直徑可以幾乎等於基板的直徑，而基板可以是晶圓。於多樣的具體態樣，懸置於放大之腔穴 204 上方的部分電解質層 206 所具有的直徑可以幾乎等於基板的直徑。基板 202 可以具有 2 英吋、3 英吋、4 英吋、6 英吋、8 英吋、12 英吋或 18 英吋的直徑。舉例來說，放大的腔穴 204 或部分的電解質層 206 可以比基板 202 的直徑短約 2 微米到約 3 微米以下。

【0109】 於多樣的具體態樣，第二電極 210 可以從第一側向腔穴表面 204a 和第二側向腔穴表面 204b 上方之電解質層 206 的第二表面 206b 上延伸到半導體基板 202 的第二表面 202b 上。

【0110】 於多樣的具體態樣，電解質層 206 可以是固態氧離子導體(例如以氧化釔所穩定的氧化鋯(YSZ))或是質子導體(例如摻雜釔的 BaZrO_3 (BYZ))。

【0111】 於多樣的具體態樣，放大的腔穴 204 可以從基板 202 的第一

表面 202a 延伸到基板 202 的第二表面 202b。於多樣的其他具體態樣，放大的腔穴 204 可以不完全從第二表面 202b 延伸到第一表面 202a。於多樣的具體態樣，裝置 200 可以包括在電解質層 206 底下的一層半導體材料。

【0112】 於多樣的具體態樣，放大的腔穴 204 可以由第一側向腔穴表面 204a、第二側向腔穴表面 204b、基底表面所界定。基底表面可以是或者可以包括電極 210 或部分的電極 210，以及 / 或者可以是或者可以包括部分的電解質層 206 (譬如電解質層 206 的表面 206b)。基底表面可以實質平行於基板 202 的表面 202a 和 / 或表面 202b。第一側向腔穴表面 204a 和第二側向腔穴表面 204b 可以對基底表面呈不同的角度。第一側向腔穴表面 204a 和第二側向腔穴表面 204b 可以在腔穴 204 和 / 或基底表面的側向。第一側向腔穴表面 204a 和第二側向腔穴表面 204b 可以沿著半導體基板 202 的不同結晶平面。

【0113】 於多樣的具體態樣，第二側向腔穴表面 204b 可以界定放大的腔穴 204 的平頂圓錐部分。第一側向腔穴表面 204a 可以界定放大的腔穴的平頂角錐部分。第一側向腔穴表面 204a 可以與電解質層 206 形成圓形界面。

【0114】 於多樣的具體態樣，第二側向腔穴表面 204b 可以是局部區域，其實質平行於半導體基板 202 的第一表面 202a 和 / 或半導體基板 202 的第二表面 202b 而延伸。放大的腔穴 204 可以進一步由鄰接第二側向腔穴表面 204b 的第三側向腔穴表面(未顯示於圖 2)所界定，如此則第二側向腔穴表面 204b 是在第一側向腔穴表面 204a 和第三側向腔穴表面之間。垂直的排列可以包括第一側向腔穴表面 204a、第三側向腔穴表面、在第一側向腔穴

表面 204a 和第三側向腔穴表面之間的第二側向腔穴表面 204b。第三側向腔穴表面可以在電解質層 206 和第二側向腔穴表面 204b 之間。第三側向腔穴表面可以界定放大之腔穴的平坦頂部圓錐部分。第三側向腔穴表面可以與電解質層 206 形成圓形界面。第一側向腔穴表面 204a、第二側向腔穴表面 204b、第三側向表面可以在腔穴 204 和 / 或基底表面的側向。第一側向腔穴表面 204a、第二側向腔穴表面 204b、第三側向表面可以沿著半導體基板 204 的不同結晶平面。第一側向腔穴表面 204a 和第二側向腔穴表面 204b (或第三側向腔穴表面) 可以形成垂直的排列。第一側向表面 204a 的一末端可以鄰接第二側向表面 204b 的一末端。

【0115】 於多樣的具體態樣，第三側向腔穴表面可以從半導體基板 202 的第一表面 202a 和 / 或第二表面 202b 延伸了選自範圍在約 3° 到約 30° 的角度，譬如約 3° 到約 4°。

【0116】 於多樣的具體態樣，第一電極 208 和 / 或第二電極可以包括適合的導電和有催化活性的材料，例如金、銀、鎳、銅、鉑、鈀、鈳或類似者。

【0117】 多樣的具體態樣可以提供燃料電池結構(例如 SOFC)或燃料電池陣列或大規模之基於矽的微固態氧化物燃料電池(μ -SOFC)。

【0118】 微固態氧化物燃料電池可以包括厚度約 80 奈米、直徑約 50 微米之圓形 YSZ 電解質隔膜的大規模陣列。陣列尺寸可以放大到 4 毫米，並且每個電解質隔膜可以由厚度約 3 到約 5 微米之包圍的單晶矽所支持。角落可以由電漿和溼式矽蝕刻之組合所生成的漸縮矽支持來強化，以有效避免誘發應力集中的尖銳角落。

【0119】 使用氫氧化鉀(KOH)蝕刻而有或沒有深反應性離子蝕刻(DRIE)溝槽(其在使用 KOH 蝕刻之前形成)的不同效果則顯示於圖 3A~3D 和圖 4A~4D。圖 3A~3D 顯示不使用 DRIE 之 KOH 蝕刻對結構的效果，而圖 4A~4D 顯示在 KOH 蝕刻之前進行 DRIE 之 KOH 蝕刻對結構的效果。

{實驗資料}

<實驗 1>

【0120】 圖 3A 是示意圖，其顯示結構 300 在使用氫氧化鉀(KOH)蝕刻來蝕刻之前的仰視圖，其中基板 302 是由例如氮化矽(Si_3N_4)的介電層 312 所覆蓋。圖 3B 是示意圖，其顯示圖 3A 所示之結構 300 的側視圖。基板 302 可以具有多個溝槽，並且可以具有在頂面上的電解質層 306。圖 3C 是示意圖，其顯示結構 300 在使用氫氧化鉀(KOH)蝕刻來蝕刻之後的側視圖。結構 300 具有腔穴 304。圖 3D 是結構 300 的光學影像 300'。318 對應於圖 3C 所示的方塊區域。

【0121】 圖 4A 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之結構 400 在使用氫氧化鉀(KOH)蝕刻來蝕刻之前的仰視圖，其中基板 402 是由例如氮化矽(Si_3N_4)的介電層 412 所覆蓋。如圖 4A 所示，基板具有深反應性離子蝕刻(DRIE)腔穴 404，其未被介電層 412 所覆蓋。圖 4B 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之圖 4A 所示結構 400 的側視圖。基板 402 可以具有多個溝槽，並且可以具有在頂面上的電解質層 406。圖 4C 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之結構 400 在使用氫氧化鉀(KOH)蝕刻來蝕刻之後的側視圖。腔穴 404 的尺寸有所增加以形成放大的腔穴 404'。圖 4A~C 顯示根據多樣的具體態樣之形成能量轉換裝置的方法。圖 4D 是根據多樣的具體態樣

之結構 400 的光學影像 400'。418 對應於圖 4C 所示的方塊區域。

【0122】 如圖 3C 所示，異向性 KOH 蝕刻而無 DRIE 溝槽則可以誘發過度蝕刻的角落，這是因為根據矽結晶性而有不平均的蝕刻速率。過度蝕刻可以在每個角落引入軟弱的錨固物 318，其極易遭受機械和熱衝擊。再者，陣列 306 的中央部分仍可以被矽殘留物所阻擋，並且進一步蝕刻以從基板 302 完全釋放電解質隔膜 306 可以使矽隔膜 306 的邊緣更不穩定並且後續從角落誘發隔膜失效。另一方面，在 KOH 蝕刻窗口裡引入 DRIE 圓形溝槽 404 可以在 KOH 蝕刻過程之後產生新的平面，並且可以形成漸縮的邊緣強化 416。DRIE 溝槽所生成的表面可以正交於矽<100>指向，並且在此表面的蝕刻速率可以比<100>平面快。在陣列角落上新生成的結構可以是漸縮且圓化的矽支持 416，其可以強化矽支持隔膜 406，而完全移除了陣列 406 底下的矽殘留物。

【0123】 圖 5A~H 示範根據多樣的具體態樣之形成微固態氧化物燃料電池(μ SOFC) 500 的方法。圖 5A 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣之矽晶圓 502 正被蝕刻的側視圖。圖 5B 是影像，其顯示根據多樣的具體態樣之晶圓 502 的表面 502a 的俯視圖。利用厚度約 400 微米的四英吋<100>雙面拋光矽晶圓 502 作為 μ -SOFC 陣列 500 的支持基板。使用光微影術和深反應性離子蝕刻(DRIE)而在晶圓 502 的頂面 502a 上產生圓形溝槽 520。圓形溝槽 520 的直徑可以是約 50 微米，如圖 5B 所示，並且深度可以是約 30 微米。

【0124】 圖 5C 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣之晶圓 502 的側視圖，其中介電層 512、514 正形成在晶圓 502 上。厚度 200 奈米的低應力氮化矽 512、514 可以藉由低壓化學氣相沉積(low pressure chemical vapor

deposition, LPCVD)而沉積,以在底面 502b 上形成介電層 512 以及在頂面 502a 上形成介電層 514。背面氮化物層 512 然後可以用方形開放窗口而加以圖案化並且藉由反應性離子蝕刻而蝕刻。之後,為了產生強化的邊緣支持,深度 30 微米的 DRIE 溝槽 504 可以在開放的窗口裡加以圖案化。

【0125】 圖 5D 是示意圖,其示範根據多樣的具體態樣之晶圓 502 的側視圖,其中電解質層 506 正形成在矽晶圓 502 的頂面 502a 上方。厚度 80 奈米的薄膜 YSZ 電解質可以藉由原子層沉積(ALD)而沉積到介電層 514 上,其條件類似於先前報導的工作(P. C. Su、C. C. Chao、J. H. Shim、R. Fasching 和 F. B. Prinz, *奈米通信*, 2008 年,第 8 期,第 2289~2292 頁;P. C. Su 和 F. B. Prinz, *電化學通訊*, 2012 年,第 16 期,第 77~79 頁;P. C. Su 和 F. B. Prinz, *微電子工程*, 2011 年,第 88 期,第 2405~2407 頁),以在氮化物層 512 上形成電解質層 506。沉積的 YSZ 薄膜 506 可以複製或遵循頂側上所預先圖案化之圓形溝槽 520 的表面輪廓並且可以形成三維薄膜。

【0126】 圖 5E 是示意圖,其示範晶圓 502 的側視圖,其中腔穴 504 根據多樣的具體態樣而放大。矽基板 502 然後可以藉由在 85°C、30 重量百分比(重量%) KOH 溶液中之貫穿晶圓的蝕刻(亦即溼式蝕刻)而蝕刻以移除矽,直到剩下 20 微米的矽為止,並且可以製作邊緣強化的矽隔膜 516 來支持 μ -SOFC 陣列。放大的腔穴 504' 可以由腔穴 504 所形成。圖 5F 是影像 500b,其顯示根據多樣的具體態樣而在溼式蝕刻之後從底部來看的圓形陣列狀電池 520'。

【0127】 圖 5G 是示意圖,其示範根據多樣的具體態樣之晶圓 502 的側視圖,其中放大之腔穴 504' 所暴露的介電層 514 也被蝕刻。如圖 5A、C、

D、E、G 所示範的過程可以導致呈皺折的電解質層 506。層 506 可以具有杯狀皺折 520' 的陣列 506'。圖 5H 是影像 500c，其顯示根據多樣的具體態樣而在 15 毫米乘以 15 毫米之矽晶片 520 上的圓形陣列 506'。也可以完全移除介電層 512。

【0128】 圖 5I 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣之晶圓 502 的側視圖，其形成有電極 508、510。 μ -SOFC 陣列的陰極 508 和陽極 510 都可以藉由射頻(radio frequency, RF)濺鍍或直流(direct current, DC)濺鍍而沉積了多孔性奈米鉑。也可以想像到頂部電極 508 是陽極並且底部電極 510 是陰極。沉積可以在適合的壓力和功率下來做，譬如 30 毫托耳的氬壓力和 100 瓦的 RF 功率而不加熱基板。鉑電極 508、510 於一具體態樣中的厚度可以是約 100 奈米；而在沉積鉑電極 508、510 之後，每個 YSZ 電池 520' 可以變成個別的燃料電池，並且陣列 506' 中所有個別的燃料電池 520' 可以並聯。電解質層 506 / 陣列 506' 可以由矽隔膜 502' 所支持，其藉由 KOH 蝕刻而從基板 502 所形成。於圖 5A~H，已經僅畫出三個電池 520' 來示範製程。於真實的陣列製作，總數差不多為 2,600 之個別的電池已經嵌在直徑 4 毫米的單一圓形窗口 506' 中。圖 5G 顯示形成在圓形模板上而具有多樣直徑的圓形陣列 506'。

【0129】 圖 5I 顯示放大的腔穴 504' 可以由第一側向腔穴表面 504a、第二側向腔穴表面 504b、第三側向腔穴表面 504c 以及基底表面(其包括電解質層 506 上的電極層 510 以及矽隔膜 502')所界定。第一側向腔穴表面 504a 可以鄰接基板 502 的表面 502b，第二側向腔穴表面 504b 可以鄰接第一側向腔穴表面 504a，第三側向腔穴表面 504c 可以鄰接第二側向腔穴表面 504b，

而基底表面可以鄰接第三側向腔穴表面 504c。第一側向腔穴表面 504a、第二側向腔穴表面 504b、第三側向腔穴表面 504c、基底表面可以沿著半導體基板 502 的不同平面。第一側向腔穴表面 504a、第二側向腔穴表面 504b、第三側向腔穴表面 504c 可以在腔穴 504 和基底表面的側向。第二側向腔穴表面 504b 可以實質平行於基板 502 的表面 502a 和 / 或表面 502b。第二側向腔穴表面 504b 可以沿著半導體基板 502 的(100)平面。第一側向腔穴表面 504a 可以實質沿著半導體基板 502 的(111)平面。

【0130】 為了測量燃料電池，已經在直徑 3.6 毫米之圓形模板上製備了 μ -SOFC 陣列，而總共有 2100 個別的薄膜 μ -SOFC 並聯。陣列是由恆電位器(Solartron 1470E，Solartron 分析公司)在 350 和 400°C 下定出特徵以獲得電流 - 電壓(I - V)行為。乾燥的 H_2 已經以每分鐘 5 標準立方公分(sccm)的流動速率而供應在陽極側上，並且陰極側對作為氧化劑的周遭空氣來開放。為了調查圓形陣列結構的熱穩定性，熱循環測試是在 150°C 和 400°C 之間的客製化爐子裡進行。冷卻和加熱速率設定為每分鐘 10°C。為了在隔膜上應用更嚴酷的熱條件，加熱和冷卻速率都增加到每分鐘 25°C。爐子由陶瓷壁所包圍以維持對外面有穩定的對流。為了定出電池的型態和尺度上的特徵，使用場發射式二次電子顯微鏡(field emission secondary electron microscope，FESEM)(JEOL JSM-7600F)和光學顯微鏡。

【0131】 添加 DRIE 圓形溝槽則在隔膜周圍產生新的蝕刻輪廓。矽支持結構之截面的 FESEM 影像示範於圖 6A~C。

【0132】 圖 6A 顯示根據多樣的具體態樣之微固態氧化物燃料電池(μ SOFC) 600 的示意圖 600a 和影像 600b。圖 6A 可以源自圖 5A~I 所示範的

過程。燃料電池 600 可以對應於圖 5I 所示的燃料電池 500。燃料電池 600 可以包括矽基板 602，而側向腔穴側面 604a、604b、604c 則界定放大的腔穴 604。燃料電池 600 可以包括在矽基板 602 上的介電層 614，並且皺折的電解質層 606 有一部分懸置於放大的腔穴 604a 上方而另一部分懸置於基板 602 上方。

【0133】 用於陣列的矽支持可以由三個不同的部分所構成：A. 異向性蝕刻做的(100)平面 604b；B. 在(100)和(111)平面之間的漸縮平面 604c；以及 C. 矽隔膜 602'，其支持 80 奈米厚的 YSZ 隔膜陣列 606' 以形成電池 620' 的陣列 606'。附帶而言，放大的腔穴 604' 可以由(111)平面 604a 所侷限。漸縮的平面 604c 可以對矽(100)平面呈 4°的角度，並且可以演化自所形成之 DRIE 溝槽的邊界。漸縮的邊緣 622 可以扮演將矽支持隔膜結構 602' 構築成錨固物的角色，其可以減少失效的機會。漸縮的邊緣 622 可以由表面 604c 所侷限。此過程可以導致放大的腔穴 604' 具有平行於基板 602 之表面的圓形截面。此過程也可以導致部分的隔膜 606 懸置於放大的圓形腔穴 604' 上方。換言之，放大的腔穴 604' 可以至少部分由電解質層 606 所界定，並且可以與電解質層 606 形成圓形界面。相較於方形 μ -SOFC 隔膜(其中隔膜懸置於腔穴上方，而有沿著平行於基板平面的平面之方形截面積)，懸置於圓形腔穴上方的隔膜可以將應力平均分布在隔膜上，並且已經可以顯著減少斷裂的機會。

【0134】 圖 6B 顯示攝自底部的影像 600c，其顯示根據多樣的具體態樣之電池 620' 的平面 604b、604c 和陣列 606'。圖 6C 是影像 600d，其顯示根據多樣的具體態樣而在電池 620' 的(100)平面 604c 和陣列 606' 之間的

轉變。

【0135】 支持結構 622 的尺度可以由 KOH 蝕刻窗口和 DRIE 的多樣參數所控制。DRIE 溝槽的深度在一實驗中是 30 微米。從影像 600b、600c 可以清楚觀察到三階段支持，並且影像 600d 顯示漸縮平面 604b 和陣列支持平面 606' 之間的轉變區域。整個陣列 606' 可以由無應力的單晶矽所承擔。陣列 606' 中個別鄰接電池中央之間的距離可以是約 1 微米和以上。可以減少在自立式方形薄膜中所觀察到的複雜應力條件。多樣的具體態樣可以提供較好的機械穩定性。

【0136】 圖 7A 是根據多樣的具體態樣之圓形微固態氧化物燃料電池 (μ SOFC) 的電壓(伏特) / 功率密度(毫瓦 / 平方公分)對電流密度(毫安培 / 平方公分)的圖形 700a。為了確認陣列 μ -SOFC 的功能穩定性，進行長期的開路電壓(OCV)測試。線 702 顯示在 350°C 下的電壓測量為電流密度的函數；線 704 顯示在 400°C 下的電壓測量為電流密度的函數；線 706 顯示在 350°C 下的功率密度為電流密度的函數；以及線 708 顯示在 400°C 下的功率密度為電流密度的函數。圖 7B 是根據多樣的具體態樣之微固態氧化物燃料電池 (μ SOFC) 的開路電壓(伏特)對持續時間(小時或 h)的圖形 700b，其顯示開路電壓穩定性。

【0137】 圖 7B 是圖形 700b，其顯示在 350°C、30 小時所測量的長期 OCV 結果。值得注意的事實是 OCV 在起初 5 小時內已經輕微增加到 1.1 伏特，並且穩定在 1.03 伏特而無 OCV 劣化和失效。這結果可以指出隔膜陣列是沒有缺陷、氣體透不過的結構。

【0138】 圖 7C 是影像 700c，其顯示根據多樣的具體態樣而在開路電

壓(OCV)測試之後的電池陰極側。圖 7D 是影像 700d，其顯示根據多樣的具體態樣而在開路電壓(OCV)測試之後的電池陽極側。隔膜已經觀察不到可見的失效和劣化。

【0139】 3.6 毫米之 μ -SOFC 陣列在 350 和 400°C 測量的極化曲線顯示於圖 7A。已經獲得 1.1 伏特的高開路電壓(OCV)，並且在 400°C 的尖峰功率密度是每平方公分 36.2 毫瓦，其低於先前所報導。這可能是因為製程期間的污染問題。然而，3.6 毫米陣列的總功率輸出差不多是 1.48 毫瓦，其顯著大於迄今報導之最高效能 μ -SOFC 所傳遞的(來自 43 微米乘以 43 微米之隔膜的 3.7 微瓦(在 450°C 下每平方公分 1.3 瓦)，J. An、Y-B. Kim、J. Park、T. M. Gur 和 F. B. Prinz，*奈米通信*，2013 年，第 13 期，第 4551~4555 頁)。

【0140】 μ -SOFC 陣列的熱穩定性可以藉由重複熱循環而確認。總共進行 7 次熱循環測試，並且 μ -SOFC 陣列冷卻到 150°C 以避免氣體凝結並且反覆加熱到 400°C。從 YSZ 電解質的機械性質做簡單計算，熱循環測試期間在隔膜施加了 700 百萬帕的高熱應力。

【0141】 圖 8A 是開路電壓(伏特或 V) / 溫度(°C)對熱循環次數的圖形 800a，其顯示根據多樣的具體態樣之裝置在熱循環測試期間做適度熱循環(每分鐘 10°C)的開路電壓改變。線 802 指出隔膜所接受的熱溫度，而線 804 指出開路電壓(OCV)測量。

【0142】 圖 8B 是開路電壓(伏特或 V) / 溫度(°C)對熱循環次數的圖形 800b，其顯示根據多樣的具體態樣之裝置在熱循環測試期間期間做劇烈熱循環(每分鐘 25°C)的開路電壓改變。線 806 指出隔膜所接受的熱溫度，而線 808 指出開路電壓(OCV)測量。

【0143】 然而，已經獲得可再現的 OCV 數值，而沒有隔膜受損所引起的任何短路，如圖 8A 所示。加熱速率和冷卻速率都是每分鐘 10°C ，並且在加熱或冷卻之後施加 5 分鐘的恆溫期以穩定 OCV。OCV 發現在 0.95 伏特和 1.08 伏特之間振盪，而恰遵循熱循環，這指出根據溫度改變而有良好的 OCV 回應。為了在電池上引入更嚴酷的熱條件，加熱和冷卻速率增加到每分鐘 25°C ，並且反覆進行沒有恆溫期的熱循環。於圖 8B，OCV 發現遵循熱循環，而 OCV 在冷卻期間有局部波動。然而， μ -SOFC 陣列在嚴酷的熱循環期間已經觀察不到可見的隔膜變形和電池劣化，這指出陣列架構有優異的熱機械整合性。

【0144】 根據多樣的具體態樣，具有邊緣強化結構之可縮放的薄膜 μ -SOFC 陣列乃利用基於矽的微加工技術而示範。具有邊緣強化平臺的圓形陣列 μ -SOFC 是藉由組合了(100)矽的乾式異向性蝕刻與溼式異向性蝕刻而產生，並且成功製作和測試了多樣的直徑(1 毫米到 6 毫米)以研究功能穩定性和熱穩定性。以達到奈米薄膜 SOFC 之良好機械穩定性所提出的設計和製作方法來說， μ -SOFC 陣列能夠以 3.6 毫米之側向尺度的陣列而達成 1.1 伏特的高 OCV 和在 400°C 提供 1.38 毫瓦的總功率輸出。

【0145】 功能穩定性是以長期 OCV 測試來確認，並且進行具有快速加熱和冷卻速率(每分鐘 25°C)的熱循環測試以確認熱穩定性。觀察到 OCV 在 350°C 穩定維持著 1.04 伏特在 30 小時以上而無任何隔膜失效，並且沒有由於嚴苛溫度改變造成的熱衝擊而使隔膜失效。強化的矽邊緣支持可以藉由在 μ -SOFC 陣列的邊緣有較厚支持層而提供較好的強度，並且允許有良好的縮放性以供較高功率輸出。以強化的矽支持來說，可以預期有超過 6 毫

米的較大陣列尺寸。透過進一步設計和過程最佳化則可以在低溫達成較高的總功率輸出。

<實驗 2>

【0146】 使用奈米尺度之薄膜電解質的微固態氧化物燃料電池(μ -SOFC)對於在 300~500°C 操作之低溫 SOFC 而言是新出現的領域。具有次微米級厚度之緻密而氣體不可穿透的電解質已經使用薄膜沉積技術而加以示範，該等技術包括原子層沉積(ALD)、脈衝式雷射沉積(PLD)、濺鍍。此種薄膜電解質典型而言生長在矽晶圓或多孔性基板上，例如陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide, AAO)以作為支持基板。然而，由於獲得最小為奈米級厚度之緻密且不透氣的電解質在技術上有挑戰性，故微加工的矽基板仍然是用於 μ -SOFC 之更實際的架構。

【0147】 此種自立式電解質隔膜的製作典型而言已經藉由在氫氧化鉀(KOH)溶液中做貫穿晶圓的蝕刻以從基板釋放隔膜而做成。圖 9A 是示意圖，其顯示在結構 900a 上之溼式蝕刻的立體圖。圖 9B 是示意圖，其顯示圖 9A 所示之結構 900a 的截面側視圖，其具有電解質層 906a。基板 902a 由介電層 912a、914a 所覆蓋。然後移除部分的介電層 912a，而暴露底下的矽。然後進行使用氫氧化鉀(KOH)溶液的溼式蝕刻以蝕掉底下的矽，藉此形成側壁是沿著(111)平面的腔穴 904a。電解質層 906a 然後形成在介電質 914a 上。

【0148】 由於(100)矽基板之結晶性的緣故，所得的隔膜幾何不是方形就是矩形。在研究低於 500°C 下操作之多樣材料的文獻中，此種用於薄膜 SOFC 的架構已經是常見的平臺。然而，由於電解質經常是在升高的溫度下沉積(約 250~約 800°C，視沉積方法而定)，故在隔膜裡常常觀察到壓縮殘留

應力。舉例而言，藉由在 700°C 的 PLD 所沉積之 300 奈米厚而以氧化釔所穩定的氧化鋯(YSZ)薄膜已經報導有 $1,100 \pm 150$ 百萬帕的高度壓縮殘留應力，並且也已經觀察到嚴重的隔膜鼓翹。對於在室溫沉積所濺鍍的 YSZ 而言，殘留應力已經報導是從 -14 億帕(壓縮性)變化到 100 百萬帕(伸張性)，此視沉積參數而定。此種在極薄電解質裡的高殘留應力使得其機械穩定性極差。基於 Weibull 對於脆性材料的分析，平坦膜的失效機率隨著方形隔膜的幾何因素 L^2h 而呈指數性增加，其中 L 和 h 分別代表隔膜的側向長度和厚度。就此意義而言，幾乎不可能為了較高的總功率輸出而進一步擴充隔膜的側向尺度卻不引起隔膜破裂。對於 100 奈米厚而要機械穩定之自立式方形隔膜的典型側向尺度限制在 100 微米或更小。

【0149】 當在隔膜裡之任何點的最大主應力超過材料的拉伸強度時則發生隔膜破裂(Rankine 準則)。對於壓縮應力高於關鍵鼓翹應力的隔膜來說，可以發生鼓翹以緩和壓縮應力，結果可以避免隔膜破裂。很不幸的，對於方形電解質隔膜而言，雖然鼓翹可以減少應力的大小，但是不對稱的鼓翹形式可以造成不規則的隔膜皺紋，這在夾箔的邊緣誘發高應力集中點。方形自立式 YSZ 和摻雜氧化釔之鋯酸鋇(BYZ)電解質的鼓翹現象都有被觀察到和在文獻中報導。Kerman 等人(K. Kerman、T. Tallinen、S. Ramanathan 和 L. Mahadevan，*電源期刊*，2013 年，第 222 期，第 359~366 頁)已經計算方形電解質隔膜的應力行為，並且結論是隔膜裡的壓縮應力的確藉由鼓翹而放鬆，但是鼓翹誘發的皺紋在夾箔的邊緣造成高應力集中點，這也導致隔膜破裂。

【0150】 相較於方形隔膜而言，圓形隔膜可以同時具有在靜態負荷下

更均勻的應力分布以及較高的鼓翹抵抗性。圓形隔膜沒有幾何不連續性(例如方形隔膜的尖銳角落)來引入由鼓翹和皺紋所造成的高應力點。雖然迄今僅一些研究團隊已經報導了圓形隔膜電解質 μ -SOFC 的製作，但不是製程太複雜，就是由於電子或氣體洩漏的緣故而使隔膜穩定性不良而有較差的燃料電池效能。圖 9C 是示意圖，其顯示在結構 900b 上之乾式反應性離子蝕刻(DRIE)的立體圖。圖 9D 是示意圖，其顯示圖 9C 所示之結構 900b 的截面側視圖，其形成有電解質層 906b。基板 902b 可以由介電層 912b、914b 所覆蓋。然後可以移除部分的介電層 912b，而暴露底下的矽。然後可以進行使用氫氧化鉀(KOH)溶液的溼式蝕刻以蝕掉底下的矽，藉此形成具有實質垂直側壁的腔穴 904b。如從圖 9C 所見，腔穴 904b 上方的隔膜可以是圓形。電解質層 906b 然後可以形成在介電層 914b 上。先前尚未報導有顯著放大的奈米薄膜圓形電解質隔膜而具有良好的機械穩定性。

【0151】 矽基板上的自立式隔膜可以藉由溼式化學以獲得方形隔膜(圖 9A、9B)或乾式深反應性離子蝕刻(DRIE)(圖 9C、9D)以獲得任意有興趣的形狀而進行貫穿晶圓的蝕刻來製作。後者需要複雜的 DRIE 設備而以約 4 到約 5 小時的蝕刻時間來處理每片晶圓，因此對於薄膜 SOFC 的批次生產來說不實用。

【0152】 多樣的具體態樣可以提供我們對於圓形隔膜之新架構的製程，其組合了異向性溼式蝕刻和 DRIE。圖 9E 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣而在結構 900c 上做乾式反應性離子蝕刻(DRIE)接著是溼式蝕刻的立體圖。圖 9F 是示意圖，其顯示圖 9E 所示之結構 900c 的截面側視圖，其根據多樣的具體態樣而形成有隔膜 906c。

【0153】 基板 902c 由介電層 912c、914c 所覆蓋。然後移除部分的介電層 912c，而暴露底下的矽。可以應用第一 DRIE 短蝕刻以預先界定圓形，並且蝕刻深度可以是總共 400 微米蝕刻深度中的幾十微米。然後可以做第二 KOH 溼式蝕刻以繼續並且完成貫穿晶圓的蝕刻來釋放隔膜 914c。電解質層 906c 然後形成在隔膜 914c 上。組合性蝕刻所生成之所得貫穿孔洞 904c 的形狀可以是圓形，而漸縮的薄矽環在隔膜 914c 的邊緣。

【0154】 圖 10A~F 示範根據多樣的具體態樣之形成能量轉換裝置 1000 的方法。圖 10A 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣之半導體基板 1004 的截面側視圖，其沉積有介電層 1012、1014。舉例來說，厚度約 200 奈米的低應力 Si_3N_4 可以藉由低壓化學氣相沉積(LPCVD)而沉積在 400 微米厚<100>矽晶圓 1004 的二側 1002a、1002b 上，以在第二表面 1002b 上形成層 1012 以及在第一表面 1002a 上形成層 1014。其次，方形窗口可加以微影圖案化(在層 1012 上)以界定表面 1002b 之用於 KOH 蝕刻的部分，並且介電層 1012 在表面 1002b 之該部分上方的部分可以藉由反應性離子蝕刻(RIE)而以 CF_4 和 O_2 來移除。

【0155】 如圖 10B 所指出的窗口尺寸(b)可以從約 1 毫米變化到約 4 毫米。圖 10B 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣而使用深反應性離子蝕刻(DRIE)來形成腔穴 1004。矽基板 1004 的底側可加以微影圖案化而藉由深反應性離子蝕刻(DRIE)過程(ICP-RIE，表面科技系統公司)來做額外的蝕刻。DRIE 的進行可以用 800 瓦的線圈功率來做 10 秒的 SF_6 蝕刻循環以及 800 瓦的線圈功率來做 6 秒的 C_4F_8 鈍化循環。形成的腔穴 1004 可以僅部分延伸穿過基板 1002。腔穴 1004 可以具有 30 微米的蝕刻深度。蝕刻腔穴 1004

的直徑(亦即 a)可以從約 0.5 毫米變化到約 3 毫米。使用 DRIE 的矽蝕刻可以有效移除矽，並且也可以預先界定圓形。甚至在 KOH 蝕刻以釋放自立式隔膜之後仍可以維持圓形，這是因為根據矽結晶性而有蝕刻速率差異的緣故。

【0156】 圖 10C 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣而經由溼式蝕刻來放大腔穴 1004 以形成放大的腔穴 1004'。溼式蝕刻可以使用例如水性氫氧化鉀(KOH)的化學溶液來進行。打開的矽窗口可以藉由在約 80°C 之 30 重量百分比(重量%)的 KOH 溶液而化學蝕刻。介電層 1014 可以作為用於溼式蝕刻的蝕刻停止。乾式反應性離子蝕刻與溼式蝕刻的組合可以導致形成具有漸縮邊緣 1022 之放大的腔穴 1004。放大的腔穴 1004' 可以具有延伸於第一方向的第一面 1004a 和延伸於第二方向的第二面 1004b。換言之，放大的腔穴 1004' 之側壁可以不與增加的深度傾斜在相同的角度。側壁鄰接表面 1002a 的部分(亦即側壁是漸縮邊緣 1022 之暴露表面的部分)可以與基板 1002 的表面 1002a 呈較小角度，而側壁遠離表面 1002a 的部分可以與基板 1002 的表面 1002a 形成較大角度。根據 KOH 蝕刻時間，漸縮的邊緣支持 1022 的尺度可以是可控制的(於本研究，寬度為 450 微米、厚度為 30 微米)。第一側向腔穴表面 1004a 和第二側向腔穴表面之間的角度可以大於 90 度但可以小於 180 度。

【0157】 圖 10D 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣而在介電層 1014 上形成電解質層 1006。在介電層 1014 上形成電解質層 1006 之前，晶圓 1002 可以切成 10 毫米乘以 10 毫米的矽晶片。電解質層 1006 可以經由脈衝式雷射沉積(PLD)或原子層沉積(ALD)而形成。電解質層 1006 可以包括 YSZ 或 BYZ。電解質層可以是約 100 奈米。

【0158】 於此實驗，電解質薄膜分別針對二種不同的電解質材料 (YSZ 和 BYZ)而以二種沉積方法(ALD 和 PLD)來製備，以獲得不同的殘留應力來做我們電池結構的穩定性測試。100 奈米厚的 YSZ 已經藉由在 250°C 之基板溫度的 ALD 而沉積。100 奈米厚的 BYZ 也已經藉由在 700°C 之基板溫度的 PLD (同調的 248 奈米 KrF 準分子雷射，每平方公分 2.5 焦耳，3 赫茲，1 帕的 O₂)而沉積。

【0159】 圖 10E 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣來蝕刻部分的介電層 1014。為了釋放電解質層 1006 而在電解質層 1006 底下之介電層 1014 的蝕刻可以經由反應性離子蝕刻(RIE)來做。也可以蝕掉介電層 1012 以暴露基板 1002 的表面 1002b。因此可以形成具有漸縮之邊緣支持 1022 的自立式圓形隔膜。

【0160】 圖 10F 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣來形成電極 1008、1010。電極 1008、1010 可以形成在電解質層 1006 的相對表面上。電極 1010 可以延伸到放大的腔穴 1004' 之表面 1004a 和 1004b 上。電極 1010 可以進一步延伸到基板 1002 的表面 1002b 上。

【0161】 舉例來說，100 奈米厚的多孔性 Pt 可以藉由在 30 毫托耳的氬壓力、100 瓦的射頻(RF)功率、無基板加熱的 RF 濺鍍而沉積在結構的二側上以形成電極 1008、1010。

【0162】 於多樣的具體態樣，可以形成能量轉換裝置 1000。於多樣的具體態樣，可以獲得直徑在 0.5 毫米和 3 毫米之間的自立式圓形薄膜 μ -SOFC。放大的腔穴 1004' 可以由側向腔穴表面 1004a、1004b 以及在電解質層 1006 上之電極 1010 的基底表面所界定。第一側向腔穴表面 1004a 可以

鄰接第二側向腔穴表面 1004b。第二側向腔穴表面 1004b 可以鄰接基底表面。

【0163】 圖 11A~C 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣而在溼式蝕刻期間的腔穴進展以形成放大的腔穴。溼式蝕刻可以使用 KOH 來進行。圖 11A 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之(100)矽基板 1102 的立體圖，其腔穴 1104 使用深反應性離子蝕刻所蝕刻。如圖 11A 所示，腔穴 1104 可以是具有圓形截面的圓柱形，並且可以僅部分貫穿基板 1102。例如 Si_3N_4 的介電層 1114 可以在基板 1102 的表面 1102a 上，而腔穴 1104 可以形成在基板 1102 的相對表面 1102b 上。

【0164】 圖 11B 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之圖 11A 所示矽基板 1102 在溼式蝕刻期間的立體圖。圖 11A 的腔穴 1104 可以放大以形成圖 11B 所示的腔穴 1104'。圖 11C 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之圖 11B 所示矽基板 1102 在溼式蝕刻之後的立體圖。圖 11B 的腔穴 1104' 可以進一步放大成圖 11C 所示的腔穴 1104''。漸縮的邊緣標示為 1122。第二側向腔穴表面 1104b 可以沿著(111)平面，而第一側向腔穴表面 1104a 可以在(100)和(111)平面之間。

【0165】 圖 11D 顯示影像，其為根據多樣的具體態樣之圖 11A 所示範腔穴 1104 的俯視圖。圖 11E 是根據多樣的具體態樣之圖 11D 所示腔穴 1104 的放大影像。

【0166】 圖 11F 是根據多樣的具體態樣之圖 11B 所示範腔穴 1104' 的影像。圖 11G 是根據多樣的具體態樣之圖 11F 所示部分 1126 的放大影像。

【0167】 圖 11H 是根據多樣的具體態樣之圖 11C 所示範腔穴 1104'' 的影像。圖 11I 是根據多樣的具體態樣之圖 11H 的放大影像。

【0168】 圖 11A 所示的額外異向性 DRIE 在 KOH 蝕刻之前於矽基板 1102 上預先界定圓形。蝕刻深度為 30 微米的這圓形溝槽 1104 可以在 KOH 蝕刻之後演化成圓形開口。隨著 KOH 蝕刻進行，暴露於 KOH 的(100)平面以高很多的速率來蝕刻，並且沿著圓形邊界出現漸縮的結構。隨著 DRIE 所蝕刻的前端(100)平面抵達 Si_3N_4 蝕刻停止層 1114 的底部，可以完全形成環形漸縮的邊緣支持 1122。支持 1122 可以演化自 DRIE 溝槽的角落，並且它對於(100)平面而具有約 3.4 度到約 3.9 度的漸縮角度。支持 1122 可以相關於(110)平面。

【0169】 隔膜裡的主應力分布是以有限元素法 (finite element method, FEM) 模擬來比較以確認方形和圓形 YSZ 隔膜裡的應力分布。使用商業套裝軟體 (COMSOL 公司) 以識別在夾箔邊界條件下之隔膜上的高度應力集中區域。為了簡化模型，YSZ 電解質可以模型化為線性、彈性、均向的材料。建構出圖 9A~F 所示的三種不同隔膜模型以調查隔膜形狀和漸縮邊緣支持對於機械穩定性的效果，亦即：(1) 夾箔在邊緣的 2 毫米乘以 2 毫米方形隔膜；(2) 夾箔在邊緣之直徑 2 毫米的圓形隔膜；以及(3)直徑 2 毫米的圓形隔膜，而具有寬度為 450 微米的漸縮邊緣支持。

【0170】 為了模擬燃料電池操作條件，計算中應用了每英吋 5 英磅 (psi) 之底側上的靜態壓力差和 400°C 的操作溫度。從文獻獲得 YSZ 和矽基板用於數值模擬的材料性質 (V. T. Srikar、K. T. Turner、T. Y. Andrew Ie 和 S. M. Spearing, *電源期刊*, 2004 年, 第 125 期, 第 62~69 頁), 其併於此以為參考。膜中的最大主應力是以非線性大偏折理論來評估，因為偏折預期相對於隔膜厚度而言不是微不足道的。應用平面中的壓縮應變來模擬初始組態中的

殘留應力而成 $\sigma_0(1 - \nu) / E$ ，其中 σ_0 、 ν 、 E 分別代表薄膜的殘留應力、蒲松比例、楊氏模數，並且預先載入 500 百萬帕的壓縮應力。於此計算，檢視不讓鼓翹發生下的應力分布。

【0171】 具有圓形電解質的 μ -SOFC 是藉由在圓形電解質的二側上沉積 100 奈米厚的奈米多孔性 Pt 電極而製備。 μ -SOFC 夾箱在客製化的電池腔室上，其放在管爐裡供測量。流動速率為每分鐘 10 標準立方公分的乾燥純氫饋於陽極側，而陰極側則對周遭空氣開放而用於氧來源。附接於微操控器中之披覆金的鈦探針則接觸陰極側以收集電流，並且陽極經由 Pt 電極而電連接到腔室。測試晶片以每分鐘 5°C 加熱到所要的操作溫度。使用多通道恆電位器(Solartron 分析公司，1260 / 1287)以獲得電流 - 電壓(I - V)特徵。膜厚度、型態和隔膜偏折是以場發射式二次電子顯微鏡(FESEM)(Jeol JSM-7600F，操作電壓為 15 千伏特)和光學顯微鏡(optical microscope，OM)來檢視。

【0172】 製作之圓形電解質隔膜架構的 OM 影像顯示於圖 12A~C。圖 12A 顯示根據多樣的具體態樣而直徑從 500 微米到 3 毫米之 100 奈米厚自立式電解質隔膜的影像。1202a 表示 500 微米直徑隔膜；1202b 表示 600 微米直徑隔膜；1202c 表示 2.6 毫米直徑隔膜；1202d 表示 2.8 毫米直徑隔膜；1202e 表示 2.9 毫米直徑隔膜；以及 1202f 表示 3 毫米直徑隔膜。雖然也製作了直徑高達 6 毫米的圓形隔膜，但是殘存率迄今相當低(僅 15%左右)，因此採用 3 毫米直徑的隔膜(其殘存率大於 50%)作為本架構之最大的機械穩定尺度。

【0173】 圖 12B 顯示根據多樣的具體態樣之隔膜的影像，其使用不同的方法所製作並且具有不同的形狀和材料。1204a 是原子層沉積而以氧化

鈮所穩定的氧化鋯(ALD - YSZ)方形隔膜，1204b 是脈衝式雷射沉積而摻雜鈮的 BaZrO_3 (PLD - BYZ)圓形隔膜，而 1204c 是原子層沉積而以氧化鈮所穩定的氧化鋯(ALD - YSZ)圓形隔膜。

【0174】 圖 12C 顯示根據多樣的具體態樣而具有漸縮邊緣支持的圓形模板之不同部分的截面示意圖以及光學影像。1206a 是圓形隔膜的示意圖；1206b 是影像，其顯示漸縮邊緣的側視圖；1206c 是隔膜邊緣的掃描式電子顯微鏡影像；以及 1206d 是圓形隔膜從底部看的影像。影像 1206b 和 1206c 的位置指示於 1206a。進一步而言，標示「A」和「B」表示二階段支持結構，而「C」表示隔膜。

【0175】 如圖 12B 所示，也已經在 ALD-YSZ 和 PLD-BYZ 二者的圓形隔膜觀察到壓縮應力所造成的鼓翹變形，但遠不如方形 ALD-YSZ 隔膜來得嚴重。以在(多個)夾箔邊緣而由鼓翹誘發的皺紋而言，許多皺紋出現於方形隔膜中，但圓形隔膜中已經觀察不到明顯的皺紋。從 Kerman 的計算(K. Kerman、T. Tallinen、S. Ramanathan 和 L. Mahadevan，*電源期刊*，2013 年，第 222 期，第 359~366 頁)，此種在夾箔邊緣而由鼓翹誘發的皺紋可以是應力集中點，而隔膜破裂經常在此發生。在此，藉由將隔膜從方形改變為圓形，則鼓翹誘發的皺紋可以減到最少或減少，並且可以預期隔膜破裂的機會有顯著的降低。

【0176】 圖 12C 顯示隔膜支持結構在主要支持(A 部分)和自立式奈米薄電解質隔膜(C 部分)之間具有額外的漸縮的支持(B 部分)。漸縮的邊緣支持可以是薄的環狀單晶矽，其寬度差不多 450 微米、高度 30 微米，其中精確的尺度可以有所變化，此視過程和設計參數而定。

【0177】 添加這薄的漸縮形支持可以是成功放大奈米薄膜電解質的關鍵，因為這薄的支持可以作為應力吸收者以有效減少在夾箔邊緣的高應力。

【0178】 圖 13A 顯示示意圖，其為夾箔之方形隔膜 1300a 的截面側視圖以及部分隔膜之主應力分布的平面影像 1302a。夾箔的方形隔膜是 YSZ 隔膜，其側向長度為 2 毫米。1304a 指出應力分布影像 1302a 所相關的隔膜部分。

【0179】 多樣的具體態樣提供用於 μ -SOFC 之圓形奈米薄膜電解質的製作，其將側向尺度從微米成功放大到毫米尺度。可以提供單純二步驟的穿過晶圓蝕刻過程，並且所得之電池架構的特色可以在於漸縮的邊緣支持，其可以在隔膜的夾箔邊緣作為有效的應力吸收者。已經使用有限元素法(FEM)模擬來進行主應力分析以比較方形和圓形隔膜的機械穩定性。圓形奈米薄膜 SOFC 的功能性和機械穩定性也已經藉由 OCV 測量和隔膜殘存率的統計結果而確認。

【0180】 圖 13B 顯示示意圖，其為夾箔之圓形隔膜 1300b 的截面側視圖以及部分隔膜之主應力分布的平面影像 1302b。夾箔的圓形隔膜是 YSZ 隔膜，其直徑為 2 毫米。1304b 指出應力分布影像 1302b 所相關的隔膜部分。

【0181】 圖 13C 顯示示意圖，其為根據多樣的具體態樣之夾箔圓形隔膜 1300c 的截面側視圖以及部分隔膜之主應力分布的平面影像 1302c。夾箔的圓形隔膜是 YSZ 隔膜，其直徑為 2 毫米、漸縮的邊緣支持為 450 微米。1304c 指出應力分布影像 1302c 所相關的隔膜部分。

【0182】 如圖 13A~C 所示之隔膜的厚度為 300 奈米。箭號指向隔膜

的最高應力分布。

【0183】 圖 13D 顯示寬度 2.9 毫米之夾箝方形隔膜的平面影像 1300d，其在燃料電池測試期間斷裂。圖 13E 顯示寬度 2.8 毫米之夾箝圓形隔膜的平面影像 1300e，其在燃料電池測試期間斷裂。圖 13F 顯示根據多樣的具體態樣而具有漸縮邊緣支持和 2.8 毫米寬度之夾箝圓形隔膜的平面影像 1300f。圖 13F 的夾箝圓形隔膜也在燃料電池測試期間斷裂。圖 13D~F 中的箭號指向開始失效的約略區域。

【0184】 奈米薄膜電解質裡的應力分布已經藉由有限元素模型化 (finite element modeling, FEM) 而計算以評估漸縮的邊緣支持在緩和隔膜應力上的功效。主應力分布的計算結果(圖 13A~C)則示範跨越具有漸縮邊緣支持之圓形隔膜的應力分布(圖 13C)遠比方形隔膜(圖 13A)或沒有漸縮邊緣支持的圓形隔膜(圖 13B)來得更均勻。最大主應力在夾箝的方形隔膜是 14 億帕、在夾箝的圓形隔膜是 12 億帕、在具有漸縮邊緣支持之夾箝的圓形隔膜是 8 億帕。相較於夾箝的方形和圓形隔膜來看，具有支持的圓形隔膜顯示最大主應力減少了約 30 到約 40%。圓形隔膜位在(多個)夾箝邊緣的最大主應力可以藉由將隔膜形狀從方形改變成圓形而減少顯著，並且可以藉由引入漸縮的邊緣支持而進一步減少。

【0185】 圖 13D~F 分別顯示具有圖 A~C 結構而在燃料電池測試之後的對應破裂薄膜 μ -SOFC，其提供破裂從隔膜中何處開始的良好指示。對於方形隔膜(圖 13D)和沒有漸縮支持的圓形隔膜(圖 13E)而言，破裂開始在夾箝邊緣，在此應力是最高的，如我們模擬結果所確認。另一方面，對於具有漸縮邊緣支持的圓形隔膜(圖 13F)而言，破裂開始在隔膜中央，因為破裂隔

膜的碎片仍沿著圓形邊界而被夾箝。這也與 FEM 計算結果一致，後者對於具有漸縮支持之隔膜而言的最高應力是在隔膜的中央。這顯示漸縮的邊緣支持可以有效抑制典型而言於方形隔膜中觀察到的邊緣破裂；據此，可以改善燃料電池操作期間的機械穩定性。

【0186】 漸縮邊緣支持之圓形隔膜的提升機械穩定性可以用隔膜殘存率(隔膜在製程之後所殘存的百分比)來進一步量化，如圖 14 所示。圖 14 是根據多樣的具體態樣之隔膜殘存率(百分比或%)為直徑或寬度(毫米或 mm)之函數的圖形 1400。1402 關於方形隔膜，而 1404 關於圓形隔膜。

【0187】 方形和圓形隔膜之間不同隔膜側向尺度的殘存率已經藉由計數總共 144 個電池、每個尺寸有 12 個電池而比較。對於二種隔膜而言，殘存率都隨著隔膜尺寸增加而減少。更重要而言，圓形隔膜在所有的隔膜尺寸都顯示高於方形隔膜的殘存率。對於側向尺度 3 毫米的 YSZ 隔膜來說，方形隔膜都沒有殘存，而 50%的圓形隔膜保持完好如初。這些結果提供新電池架構有優於廣泛報導的方形結構之提升機械穩定性的統計證據。

【0188】 新電池架構的機械穩定性可以由開路電壓(OCV)測量來進一步探究。圖 15A 是開路電壓(伏特或 V)為時間(小時)之函數的圖形 1500a，其顯示根據多樣的具體態樣之原子層沉積而以氧化釔所穩定的氧化鋯(ALD - YSZ)隔膜和脈衝式雷射沉積而摻雜釔的 BaZrO_3 (PLD - BYZ)隔膜隨著時間的開路電壓變化。1502 關於 ALD - YSZ 隔膜，而 1504 關於 PLD - BYZ 隔膜。如圖 15A 所示，YSZ 和 BYZ 燃料電池的 OCV 能夠達成 1.07 伏特和 1.12 伏特的高數值，其接近在 400°C 、純氫(H_2)燃料和作為氧化劑的空氣之理論的 1.17 伏特 OCV，並且 OCV 穩定長達 8 小時，而二種燃料電池的衰退

都小於 10 毫伏特。隨著時間而有高且穩定的 OCV 則提供直接證據證明根據多樣之具體態樣所發展的圓形模板讓使用奈米尺度薄膜電解質的 μ -SOFC 具有較好的機械穩定性和功能性。

【0189】 以直徑 1.4 毫米之圓形 μ -SOFC 所測量的燃料電池效能是在 350°C、400°C、450°C 下進行。圖 15B 是電壓(伏特或 V) / 功率密度(每平方公分的毫瓦數或毫瓦 / 平方公分)為電流密度(每平方公分的毫安培數或毫安培 / 平方公分)之函數的圖形 1500b，其顯示根據多樣的具體態樣之鉑(Pt) / 以氧化釔穩定的氧化鋯(YSZ) / 鉑(Pt)的微固態氧化物燃料電池(μ -SOFC)在多樣溫度下的極化曲線。曲線 1506a 代表在 350°C 下的 OCV 變化為電流密度的函數；曲線 1506b 代表在 400°C 下的 OCV 變化為電流密度的函數；以及曲線 1506c 代表在 450°C 下的 OCV 變化為電流密度的函數。曲線 1508a 代表在 350°C 下的功率密度變化為電流密度的函數；曲線 1508b 代表在 400°C 下的功率密度變化為電流密度的函數；以及曲線 1508c 代表在 450°C 下的功率密度變化為電流密度的函數。如圖 15B 所示，在 450°C 已經獲得 1.09 伏特的高開路電壓(OCV)和每平方公分 127 毫瓦的尖峰功率密度。圓形 μ -SOFC 的總功率輸出是約 1.95 毫瓦，其可以是就我們所知而迄今報導特色為自立式平坦隔膜組態之薄膜 μ -SOFC 在 450°C 的最高總功率輸出。

【0190】 多樣的具體態樣關於具有漸縮邊緣支持的圓形奈米薄膜 μ -SOFC 及其形成方法以有效提升燃料電池的機械穩定性。圓形薄膜的中央對稱幾何可以幫助把隔膜的應力均勻分布於半徑和圓周方向，並且漸縮的邊緣支持可以作為應力吸收者而可以顯著抑制在夾箔邊緣的高應力大小。添加了沿著圓形邊界所生成的漸縮邊緣支持則可以減少在隔膜夾箔邊緣之

30~40%的最大主應力，據此可以減少隔膜破裂的風險。隔膜殘存率可以提供統計證據來證明使用新燃料電池架構的隔膜提升了機械穩定性，並且隨後可以能夠把 μ -SOFC 放大到毫米尺寸以及顯著改善總功率輸出。在 400°C、超過 8 小時的穩定 OCV 也可以證明圓形薄膜電解質有較好的機械穩定性和功能性而在此電池支持結構中是緻密且無針孔的。因此，根據多樣的具體態樣之新電池架構可以用於大規模奈米薄膜 SOFC 之令人滿意的模板以達成具有機械和功能穩定性的較高總功率輸出。

【0191】 多樣的具體態樣可以提供界定開口的結構，其用於支持沉積在開口上方的薄膜隔膜。

【0192】 結構可以包括薄的邊緣支持，其從單晶矽晶圓做的支持母基板擠壓而來。圖 16A 是示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之裝置 1600 的截面側視圖。裝置 1000 可以包括半導體基板 1602 和延伸穿過基板 1602 的腔穴 1604。腔穴 1604 可以藉由如在此所述之深反應性離子蝕刻和溼式蝕刻的組合而形成。裝置 1000 可以進一步包括懸置於腔穴上方的隔膜 1606。

【0193】 圖 16B 顯示根據多樣的具體態樣之隔膜 1606a。隔膜 1606a 可以是圖 16A 所示的隔膜 1606。隔膜 1606a 可以包括電解質層和在電解質層之二側上的電極。在隔膜 1606a 和基板 1602 之間可以有介電層 1614。圖 16C 是根據多樣的具體態樣之隔膜 1606a 的光學影像。

【0194】 圖 16D 顯示根據多樣之具體態樣的隔膜 1606b。隔膜 1606b 可以是圖 16A 所示的隔膜 1606。隔膜 1606b 可以是隔膜陣列。隔膜 1606b 可以包括多個電池。在隔膜 1606b 和基板 1602 之間可以有介電層 1614。圖 16E 是根據多樣的具體態樣之隔膜 1606b 的光學影像。

【0195】 於多樣的具體態樣，薄膜隔膜可以包括核心燃料電池構件(包括電解質和電極層)，或者可以包括薄矽層而具有電解質 / 電極隔膜的嵌入陣列。多樣的具體態樣可以適合作為能量轉換裝置，例如利用固態薄膜電解質的燃料電池。

【0196】 多樣的具體態樣可以提供無應力、整合式、二階段的支持。不像此種支持是藉由添加異質材料(例如鎳、多晶矽、摻雜的矽……)而生成的既有科技，根據多樣的具體態樣之薄支持可以藉由直接蝕刻單晶矽晶圓做的母支持基板而形成。由於單晶矽幾乎沒有固有的殘留應力，故這可以有效避免從外來材料引入額外不要的應力到薄膜隔膜裡。換言之，漸縮的矽支持可以是部分的矽基板，相較於涉及使用不同材料作為支持的方法(其可以導致殘留應力)則因而減少應力。舉例來說，使用電鍍所生長的鎳格柵陽極作為支持可以導致殘留應力。

【0197】 薄邊緣支持可以作為衝撞 / 應力吸收者，其可以有效容納環境衝擊和薄膜隔膜所固有的殘留應力。支持的形狀、生成此種支持的方法和 / 或關鍵尺度可以是重要的。

【0198】 二階段支持的基板可以藉由組合貫穿晶圓的蝕刻方法(亦即溼式 KOH 蝕刻和深反應性離子蝕刻(DRIE))而形成，它們都是簡單、有成本效益的而需要最少的處理環境和處理設備。

【0199】 多樣的具體態樣可以是可縮放的而有增加側向尺度的餘裕。以添加了邊緣支持來說，多樣的具體態樣可以應用於燃料電池的不同組態以強化結構整合性以及放大電池尺度。多樣的具體態樣可以將自立式電解質隔膜的側向尺度從幾百微米等級增加到毫米等級。多樣的具體態樣

可以成功穩定矽隔膜的角落，而隔膜在(100) / (111)角落經常是較薄並且容易破裂。

【0200】 圖 17 是示意圖，其示範根據多樣的具體態樣之矽基板 1702 的截面側視圖以顯示用於深反應性離子蝕刻的蝕刻尺度。矽基板 1702 可以由低應力 Si_3N_4 介電層 1712、1714 所覆蓋。蝕刻直徑(D)可以是約 500 微米到約 3000 微米。D 再加約 1000 微米的蝕刻窗口尺寸(W)可以做在介電層 1714 上。邊緣深度可以是約 30 微米。

【0201】 圖 18A~D 示範根據多樣的具體態樣而在基板 1802 上形成放大的腔穴。圖 18A 是截面示意圖，其顯示矽基板 1802 的側視圖，其根據多樣的具體態樣而在基板 1802 的第一表面 1802a 上披覆了介電層 1814，以及在基板 1802 之相對於第一表面 1802a 的第二表面 1802b 上披覆了介電層 1812。部分的介電層 1812 可以藉由使用每分鐘約 30 標準立方公分(sccm)的 CF_4 、約 150 瓦的功率、每分鐘約 45 到約 50 奈米的蝕刻速率之反應性離子蝕刻(RIE)而移除，以暴露底下的表面 1802b。

【0202】 圖 18B 是截面示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之矽基板 1802 的側視圖，其接受深反應性離子蝕刻(DRIE)。參數可以是每分鐘約 130 標準立方公分的 SF_6 、每分鐘約 100 標準立方公分的 C_4F_8 、約 800 瓦的射頻(RF)線圈功率、每分鐘約 3 到約 3.2 微米的蝕刻速率。蝕刻尺度可以類似於圖 17 所示範。腔穴 1804 可以藉由 DRIE 而形成。

【0203】 圖 18C 是截面示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之矽基板 1802 的側視圖，其接受第一次溼式蝕刻。可以使用第一次溼式蝕刻以放大腔穴 1804 而形成腔穴 1804'。可以使用 KOH 來進行第一次溼式蝕刻，

並且可以進行直到從腔穴 1804' 到頂面 1802a 保持約 10 微米的一層為止。可以使用 30 重量百分比(重量%)的 KOH。蝕刻溫度可以是約 90°C，並且蝕刻速率可以是每分鐘約 2.0 到約 2.2 微米。

【0204】 圖 18D 是截面示意圖，其顯示根據多樣的具體態樣之矽基板 1802 的側視圖，其接受第二次溼式蝕刻。可以使用第二次溼式蝕刻以進一步放大腔穴 1804' 而形成放大的腔穴 1804''。第二次溼式蝕刻可以使用 30 重量%的 KOH 來進行。蝕刻溫度可以是約 70°C，並且蝕刻速率可以是每分鐘約 0.6 到約 0.8 微米。多樣的具體態樣可以包括使用在不同溫度的二次溼式蝕刻來放大腔穴。

【0205】 雖然本發明已經參考特定具體態樣來特別顯示和描述，不過熟於此技藝者應了解當中可以在形式和細節上做出多樣的改變，而不偏離本發明如所附請求項界定的精神和範圍。本發明的範圍因此是由所附請求項指出，並且因此打算涵蓋落於與請求項等同之意義和範圍裡的所有改變。

【符號說明】

【0206】

100：形成能量轉換裝置的方法

102~110：形成能量轉換裝置的方法步驟

200：能量轉換裝置

202：半導體基板

202a：第一表面

202b：第二表面

204：放大的腔穴

204a：第一側向腔穴表面

204b：第二側向腔穴表面

206：電解質層

206a：第一表面

206b：第二表面

208：第一電極

210：第二電極

300：結構

300'：結構的光學影像

302：基板

304：腔穴

306：電解質層

312：介電層

316：錨固物

318：放大顯示的部分

400：結構

400'：結構的光學影像

402：基板

404：腔穴

404'：放大的腔穴

406：電解質層

412：介電層

- 416：漸縮的邊緣強化
- 418：放大顯示的部分
- 500：微固態氧化物燃料電池(μ SOFC)
- 500a：晶圓表面的俯視影像
- 500b：圓形陣列狀電池的影像
- 500c：圓形陣列的影像
- 502：矽晶圓、半導體基板
- 502'：矽隔膜
- 502a：頂面
- 502b：底面
- 504：深反應性離子蝕刻(DRIE)溝槽、腔穴
- 504'：放大的腔穴
- 504a：第一側向腔穴表面
- 504b：第二側向腔穴表面
- 504c：第三側向腔穴表面
- 506：電解質層
- 506'：杯狀皺折的陣列
- 508：頂部電極
- 510：底部電極
- 512、514：介電層
- 516：邊緣強化的矽隔膜
- 520：圓形溝槽

520'：圓形陣列狀電池、杯狀皺折

600：微固態氧化物燃料電池

600a： μ SOFC 的示意圖

600b： μ SOFC 的影像

600c：底部的影像

600d：放大顯示的影像

602：矽基板

602'：矽隔膜

604'：放大的腔穴

604a、604b、604c：側向腔穴側面

606：電解質層

606'：隔膜陣列、電池陣列

614：介電層

620'：電池

622：漸縮的邊緣、支持結構

700a：電壓 / 功率密度對電流密度的圖形

700b：開路電壓對持續時間的圖形

700c：電池陰極側的影像

700d：電池陽極側的影像

702：350°C 下的電壓測量為電流密度的函數

704：400°C 下的電壓測量為電流密度的函數

706：350°C 下的功率密度為電流密度的函數

708：400°C 下的功率密度為電流密度的函數

800a、800b：開路電壓 / 溫度對熱循環次數的圖形

802：隔膜所接受的熱溫度

804：開路電壓(OCV)測量

806：隔膜所接受的熱溫度

808：開路電壓(OCV)測量

900a、900b、900c：結構

902a、902b、902c：基板

904a、904b、904c：腔穴

906a、906b、906c：電解質層

912a、912b、912c：介電層

914a、914b、914c：介電層

1000：能量轉換裝置

1002：基板、晶圓

1002a：第一表面

1002b：第二表面

1004：腔穴

1004'：放大的腔穴

1004a：第一面、第一側向腔穴表面

1004b：第二面、第二側向腔穴表面

1006：電解質層

1008、1010：電極

1300d：方形隔膜之平面影像

1300e、1300f：圓形隔膜之平面影像

1302a、1302b、1302c：主應力分布之平面影像

1304a、1304b、1304c：應力分布影像所相關的隔膜部分

1400：隔膜殘存率為直徑或寬度之函數的圖形

1402：方形隔膜之函數

1404：圓形隔膜之函數

1500a：開路電壓為時間之函數的圖形

1500b：電壓 / 功率密度為電流密度之函數的圖形

1502：ALD – YSZ 隔膜之函數

1504：PLD – BYZ 隔膜之函數

1506a：在 350°C 下的 OCV 變化為電流密度的函數

1506b：在 400°C 下的 OCV 變化為電流密度的函數

1506c：在 450°C 下的 OCV 變化為電流密度的函數

1508a：在 350°C 下的功率密度變化為電流密度的函數

1508b：在 400°C 下的功率密度變化為電流密度的函數

1508c：在 450°C 下的功率密度變化為電流密度的函數

1600：裝置

1602：半導體基板

1604：腔穴

1606、1606a、1606b：隔膜

1614：介電層

1012、1014：介電層

1022：漸縮的邊緣

1102：(100)矽基板

1102a、1102b：表面

1104：腔穴

1104'：放大的腔穴

1104''：進一步放大的腔穴

1104a：第一側向腔穴表面

1104b：第二側向腔穴表面

1114：介電層

1122：漸縮的邊緣

1126：放大顯示的部分

1202a~1202f：不同直徑之電解質隔膜的影像

1204a：ALD – YSZ 方形隔膜

1204b：PLD – BYZ 圓形隔膜

1204c：ALD – YSZ 圓形隔膜

1206a：圓形隔膜的示意圖

1206b：漸縮邊緣的側視圖

1206c：隔膜邊緣的掃描式電子顯微鏡影像

1206d：圓形隔膜從底部看的影像

1300a：方形隔膜

1300b、1300c：圓形隔膜

1702：矽基板

1712、1714：介電層

1802：矽基板

1802a：第一表面

1802b：第二表面

1804：腔穴

1804'：放大的腔穴

1804''：進一步放大的腔穴

1812、1814：介電層

a：腔穴直徑

A：(100)平面

b：窗口尺寸

B：漸縮平面

C：矽隔膜

D：蝕刻直徑

H：邊緣深度

W：蝕刻窗口尺寸

申請專利範圍

1. 一種形成能量轉換裝置的方法，該方法包括：

提供一半導體基板，其具有一第一表面和相對於該第一表面的一第二表面；

在該半導體基板的該第一表面上形成一電解質層；

使用一深反應性離子蝕刻，在該半導體基板的該第二表面上形成一腔穴；

藉由進行一或更多次溼式蝕刻而放大該腔穴，使得放大的該腔穴係至少部分由一垂直的排列所界定，該排列包括：該半導體基板的一第一側向腔穴表面，其實質沿著該半導體基板的(111)平面而延伸；以及該半導體基板的一第二側向腔穴表面，其鄰接該第一側向腔穴表面，該第二側向腔穴表面實質沿著平行於該半導體基板的該第一表面之該半導體基板的(100)平面而延伸；以及該半導體基板的一第三側向腔穴表面，其鄰接該第二側向腔穴表面，使得該第二側向腔穴表面位在該第一側向腔穴表面和該第三側向腔穴表面之間，其中該第三側向腔穴表面是位在該半導體基板的該(100)平面和該(111)平面之間的一平面；

在該電解質層的一第一表面上形成一第一電極；以及

在該電解質層的一第二表面上形成一第二電極。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其進一步包括：

在形成該電解質層之前，在該半導體基板的該第一表面上形成多個溝槽。

3. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其進一步包括：

在形成該電解質層之前，在該半導體基板的該第一表面上形成一第一介電層，以及在該半導體基板的該第二表面上形成一第二介電層。

4. 根據申請專利範圍第 3 項的方法，其進一步包括：

移除該第二介電層的一部分，使得該半導體基板的該第二表面的一部分係被暴露以形成該腔穴。

5. 根據申請專利範圍第 4 項的方法，

其中該第二介電層的該部分係使用反應性離子蝕刻而移除的。

6. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，

其中該一或更多次溼式蝕刻包括在一第一溫度進行的一第一溼式蝕刻和在低於該第一溫度之一第二溫度進行的一第二溼式蝕刻。

7. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，

其中該一或更多次溼式蝕刻係進行直到該電解質層被暴露為止。

8. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，

其中該第一側向腔穴表面與該第二側向腔穴表面形成一圓化的接面。

9. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，

其中放大的該腔穴係至少部分由該電解質層所界定，並且與該電解質層形成一圓形界面。

10. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，

其中該半導體基板係一矽基板。

11. 一種能量轉換裝置，其包括：

一半導體基板，其具有一第一表面和相對於該第一表面的一第二表面，該半導體基板包括在該第二表面上之一放大的腔穴，其中該放大的腔

穴係至少部分由一垂直的排列所界定，該排列包括：一第一側向腔穴表面，其實質沿著該半導體基板的(111)平面而延伸；以及一第二側向腔穴表面，其鄰接該第一側向腔穴表面，該第二側向腔穴表面實質沿著平行於該半導體基板的該第一表面之該半導體基板的(100)平面而延伸；以及該半導體基板的一第三側向腔穴表面，其鄰接該第二側向腔穴表面，使得該第二側向腔穴表面位在該第一側向腔穴表面和該第三側向腔穴表面之間，其中該第三側向腔穴表面是位在該半導體基板的該(100)平面和該(111)平面之間的一平面；

一電解質層，其在該半導體基板的該第一表面上；

一第一電極，其在該電解質層的一第一表面上；以及

一第二電極，其在該電解質層的一第二表面上。

12. 根據申請專利範圍第 11 項的能量轉換裝置，

其中該電解質層係懸置於該放大的腔穴上方。

13. 根據申請專利範圍第 11 或 12 項的能量轉換裝置，

其中該電解質層係皺折的。

14. 根據申請專利範圍第 11 項的能量轉換裝置，

其中該第二電極係從該第一側向腔穴表面、該第二側向腔穴表面和該第三側向腔穴表面上方之該電解質層的該第二表面上延伸到該半導體基板的該第二表面上。

15. 根據申請專利範圍第 11 項的能量轉換裝置，

其中該電解質層包括一固態氧離子導體或一質子導體。

16. 根據申請專利範圍第 11 項的能量轉換裝置，

其中該電解質層包括以氧化釔穩定的氧化鋯(YSZ)或摻雜釔的 BaZrO_3 (BYZ)。

17. 根據申請專利範圍第 11 項的能量轉換裝置，

其中該能量轉換裝置係一固態氧化物燃料電池或一固態氧化物燃料電池陣列。

圖式

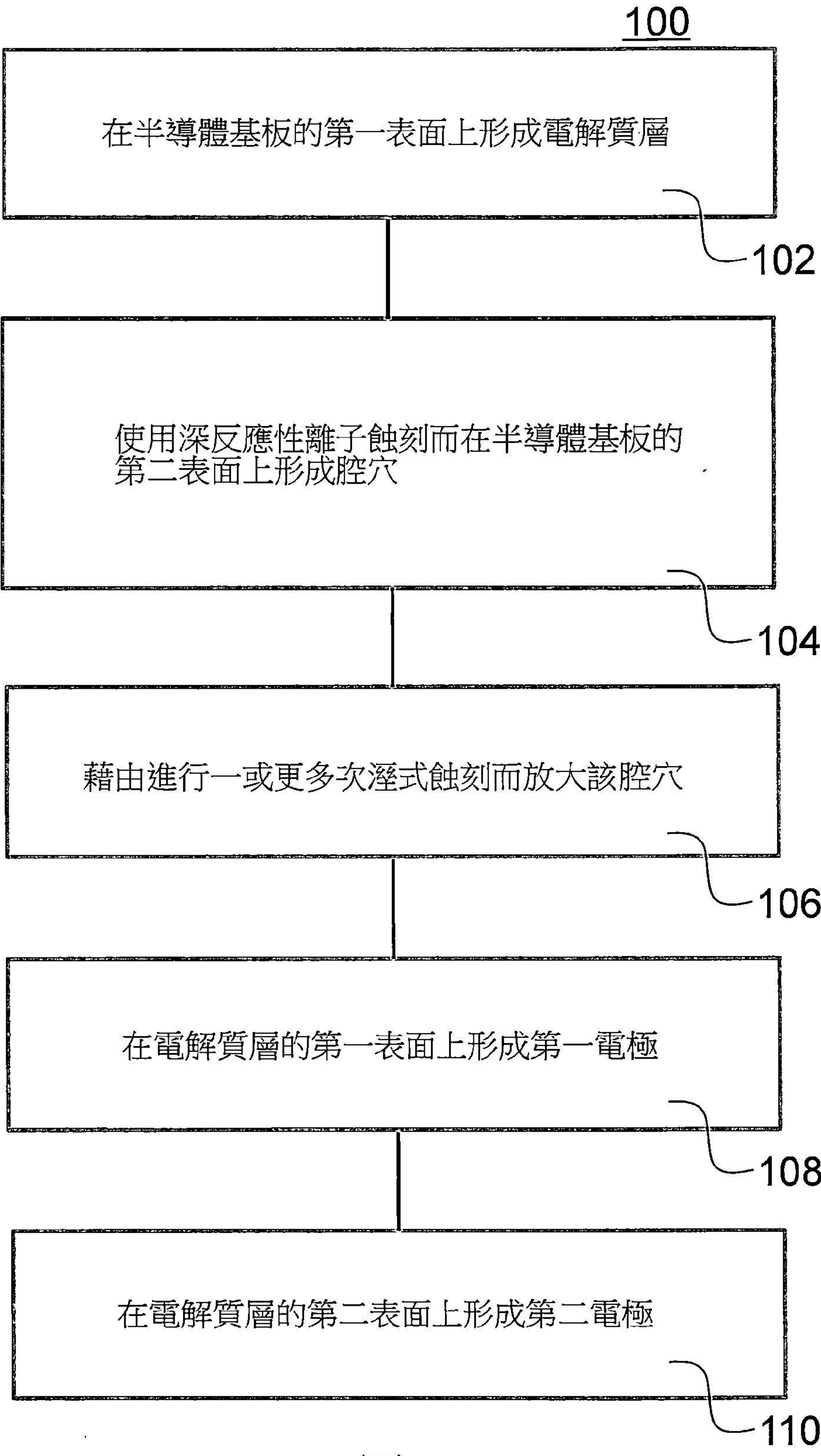


圖1

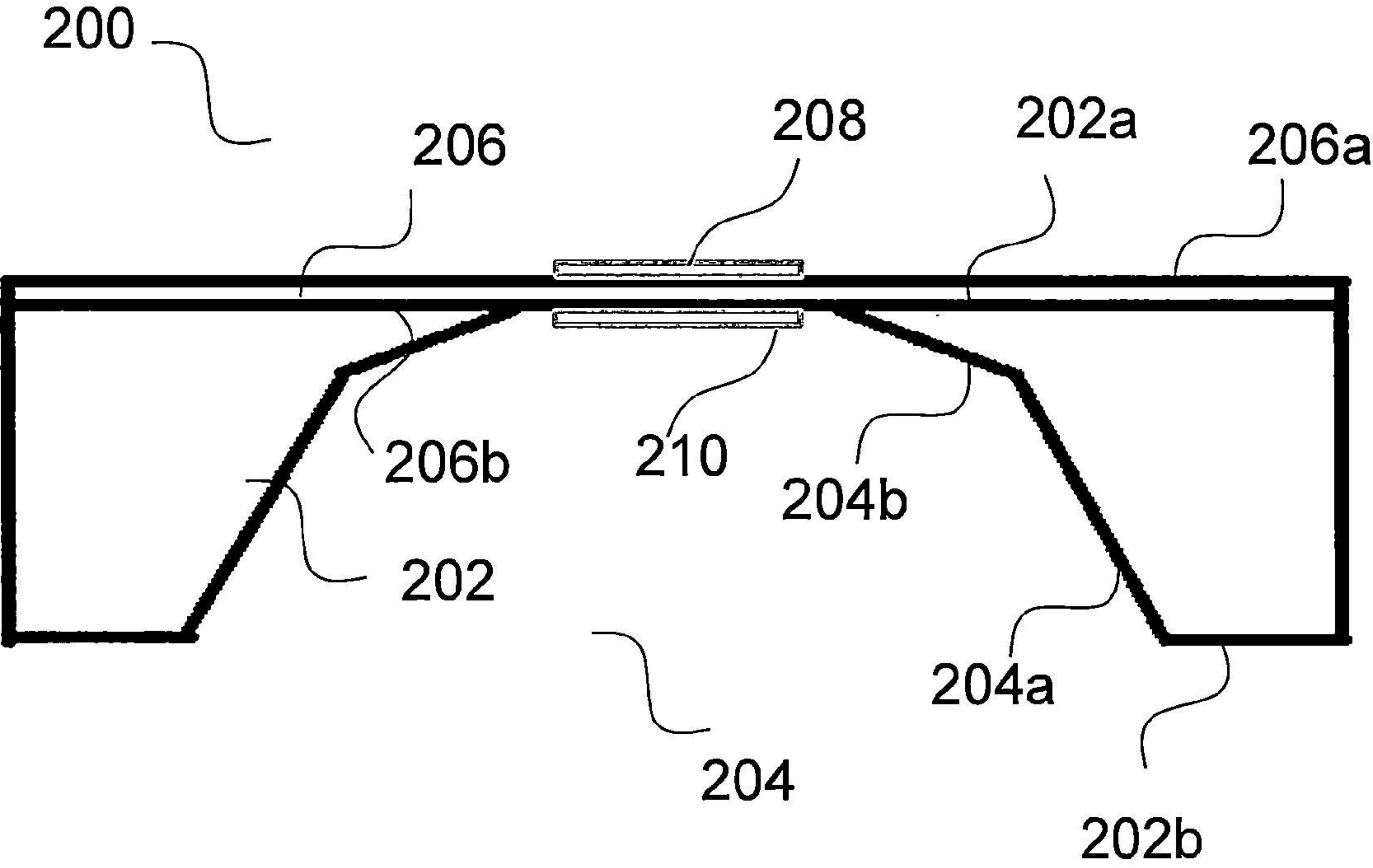


圖2

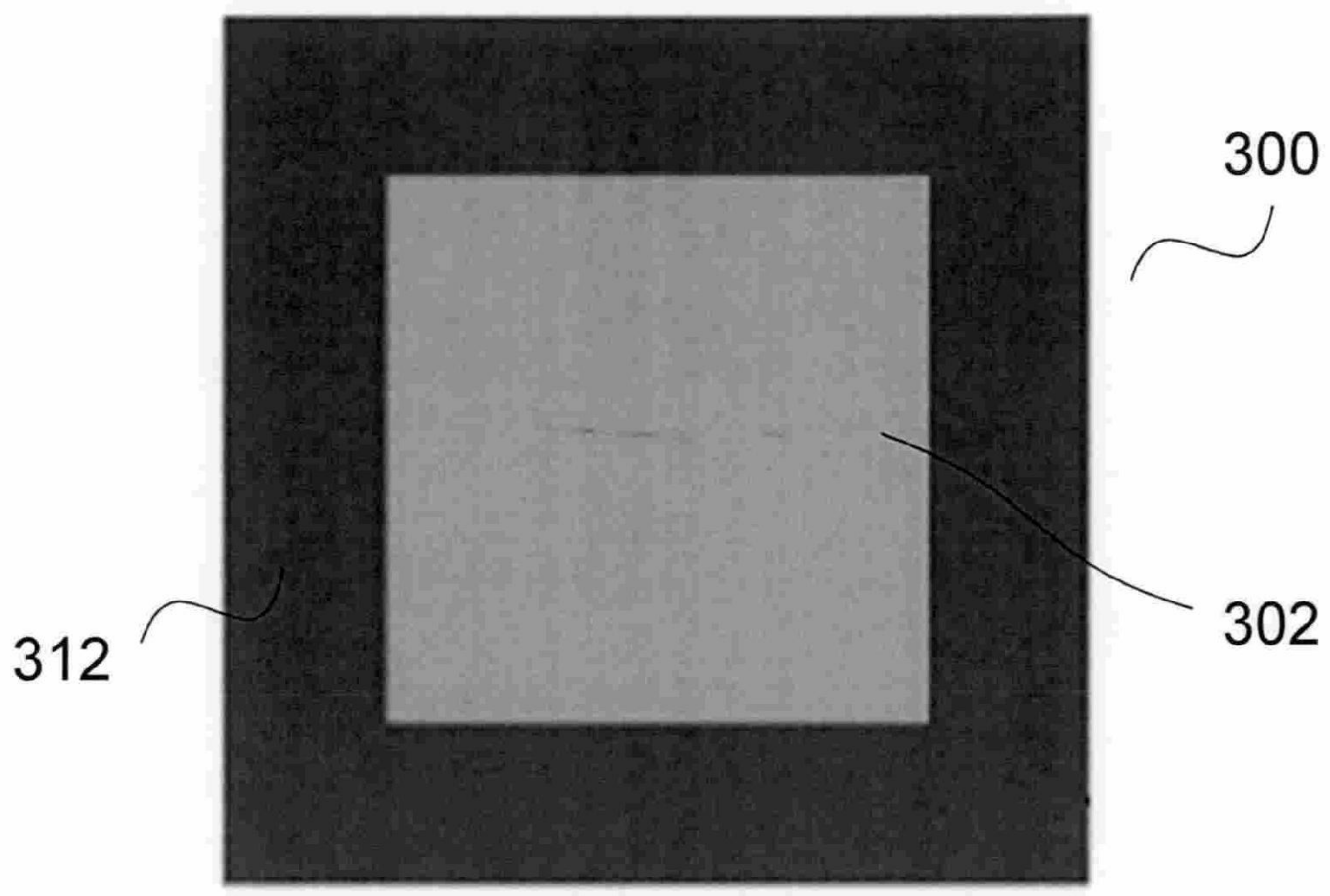


圖3A

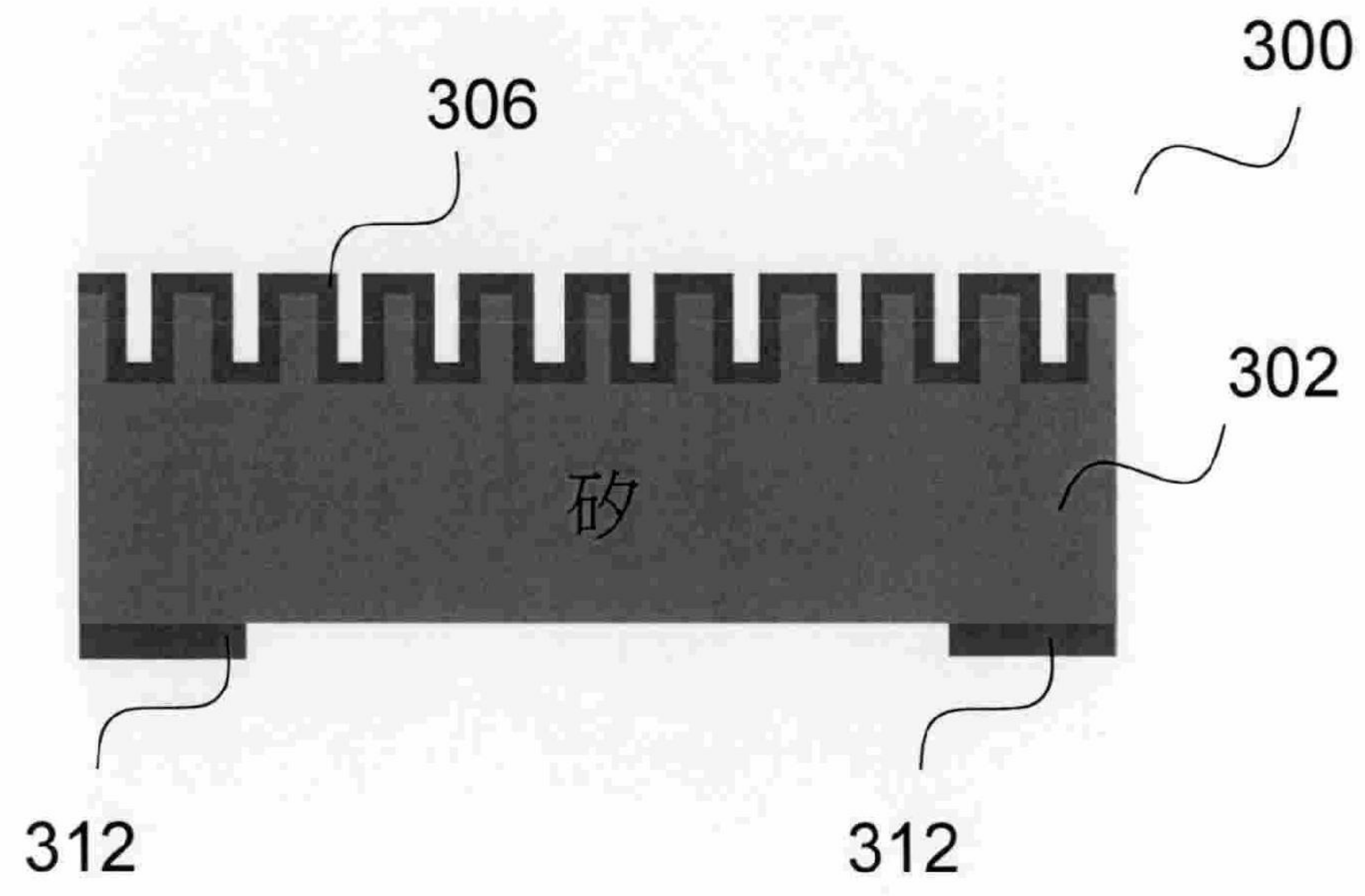


圖3B

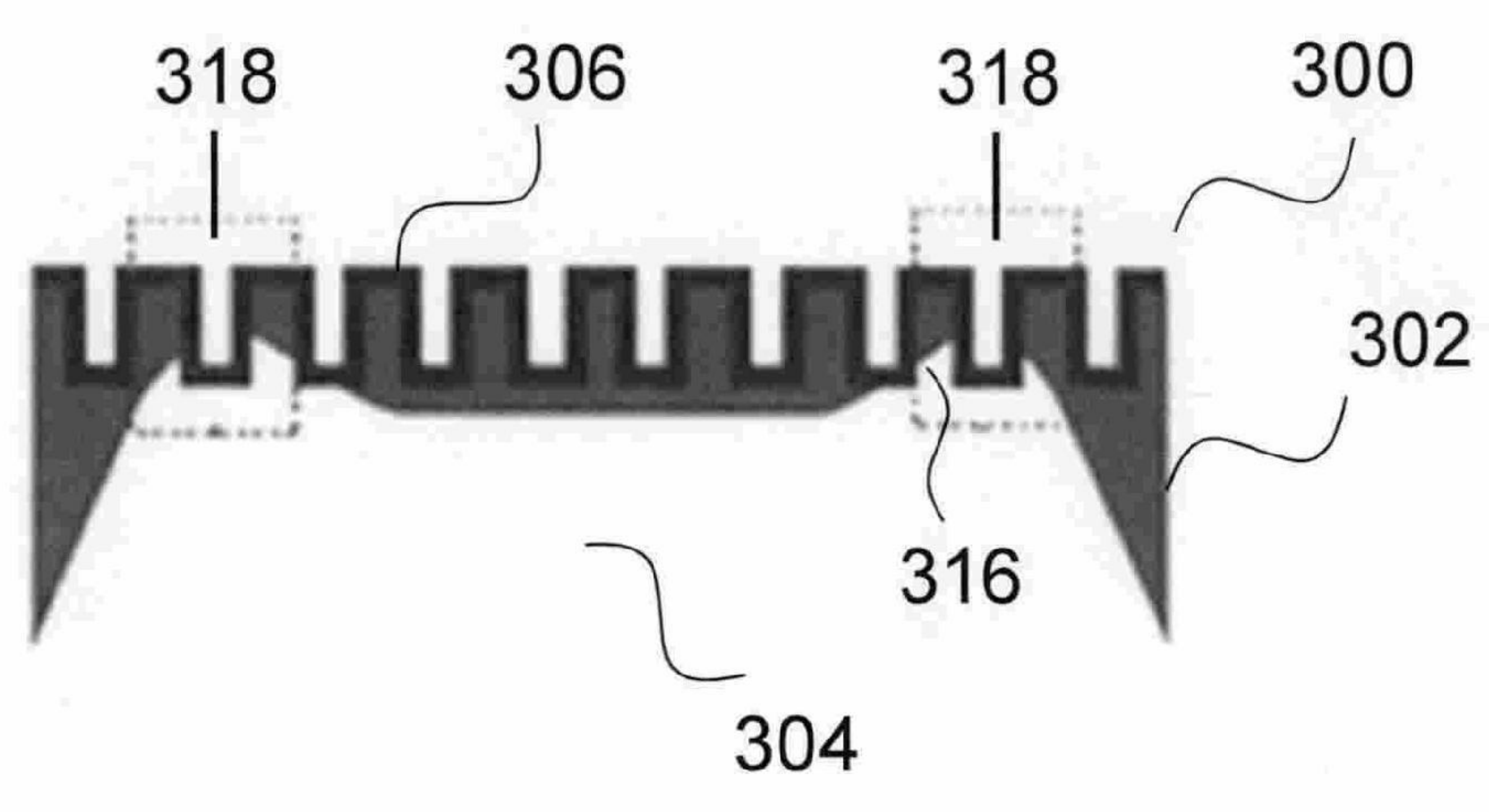


圖3C

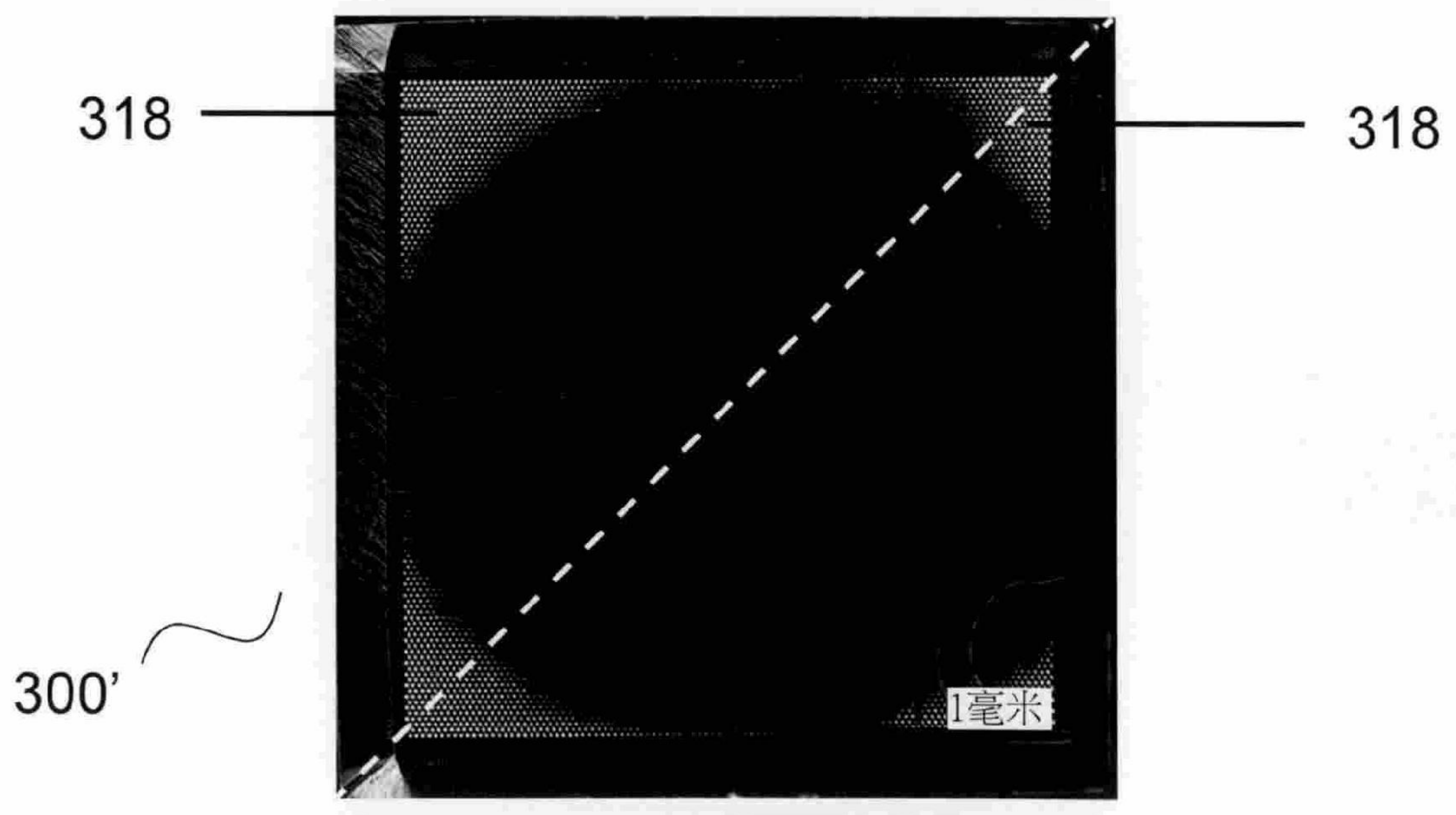


圖3D

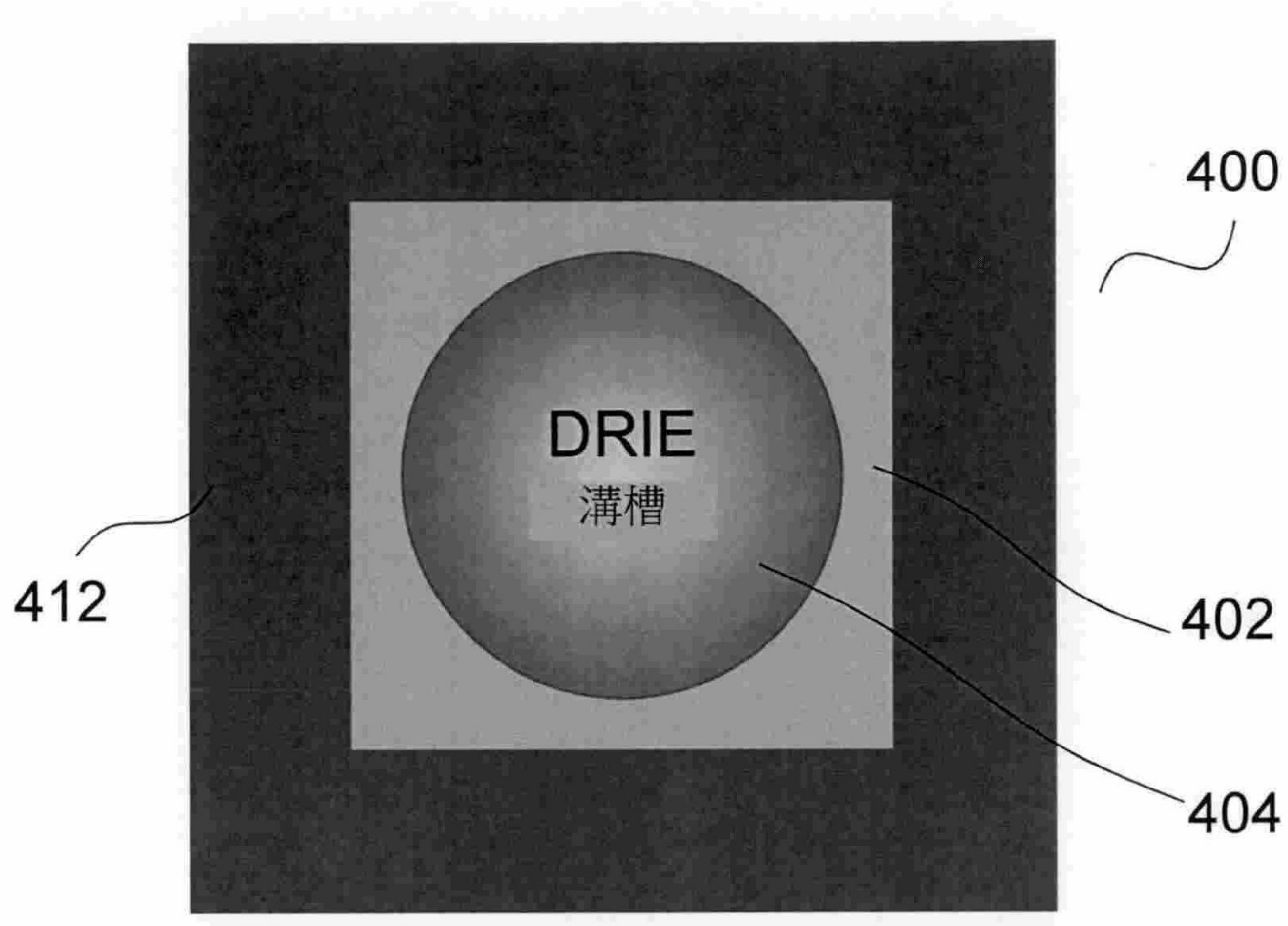


圖4A

400b

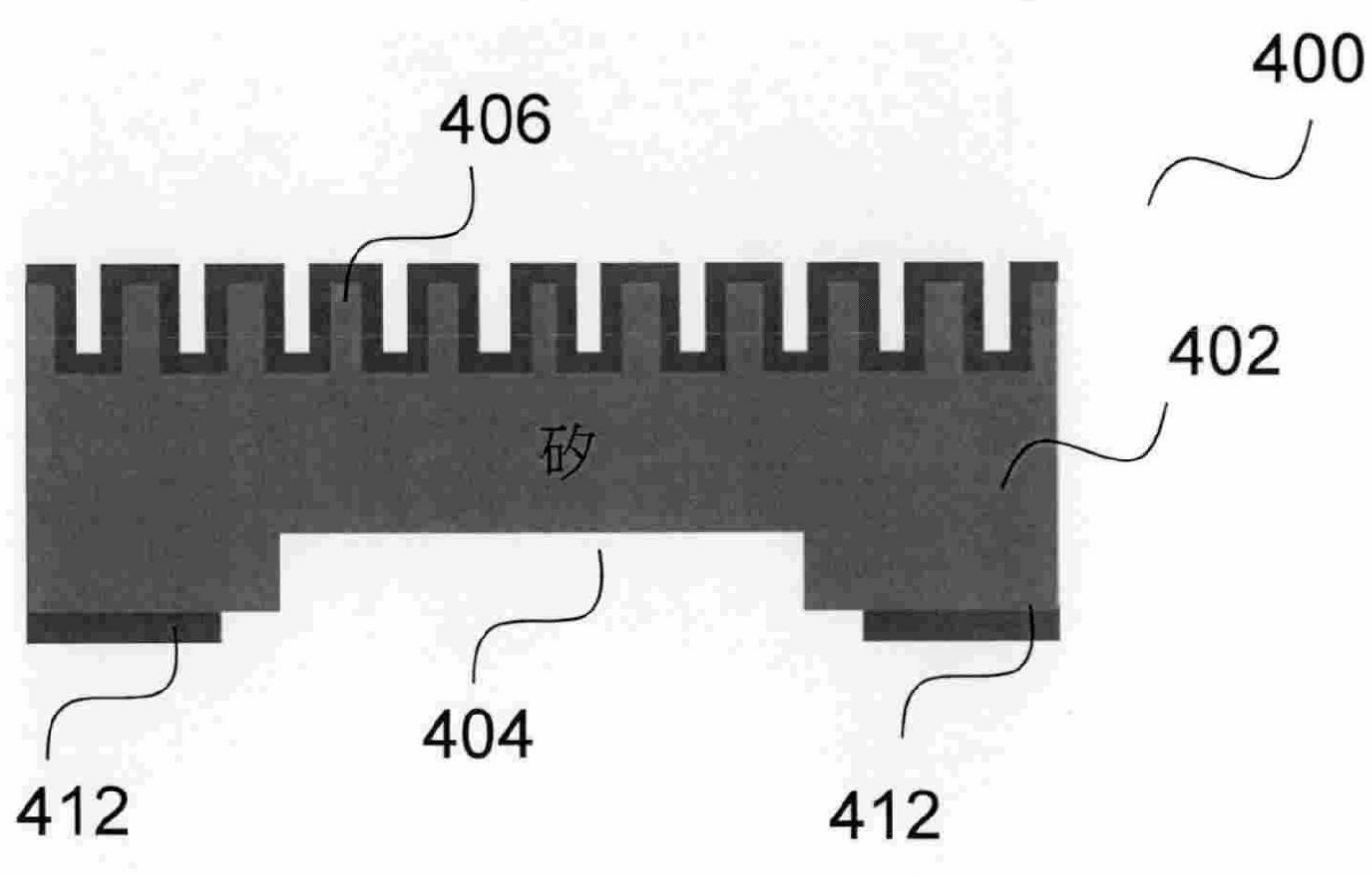


圖4B

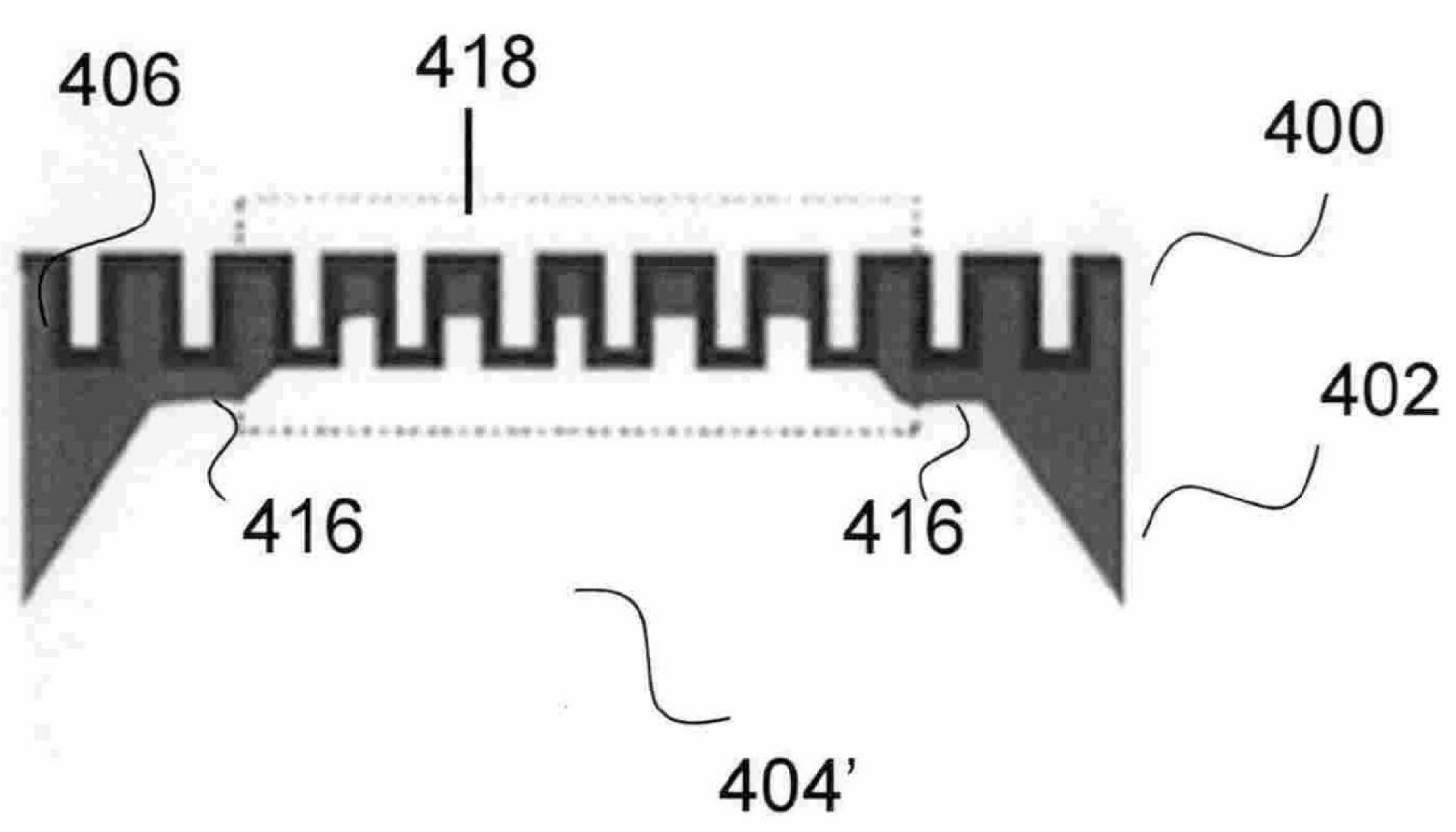


圖4C

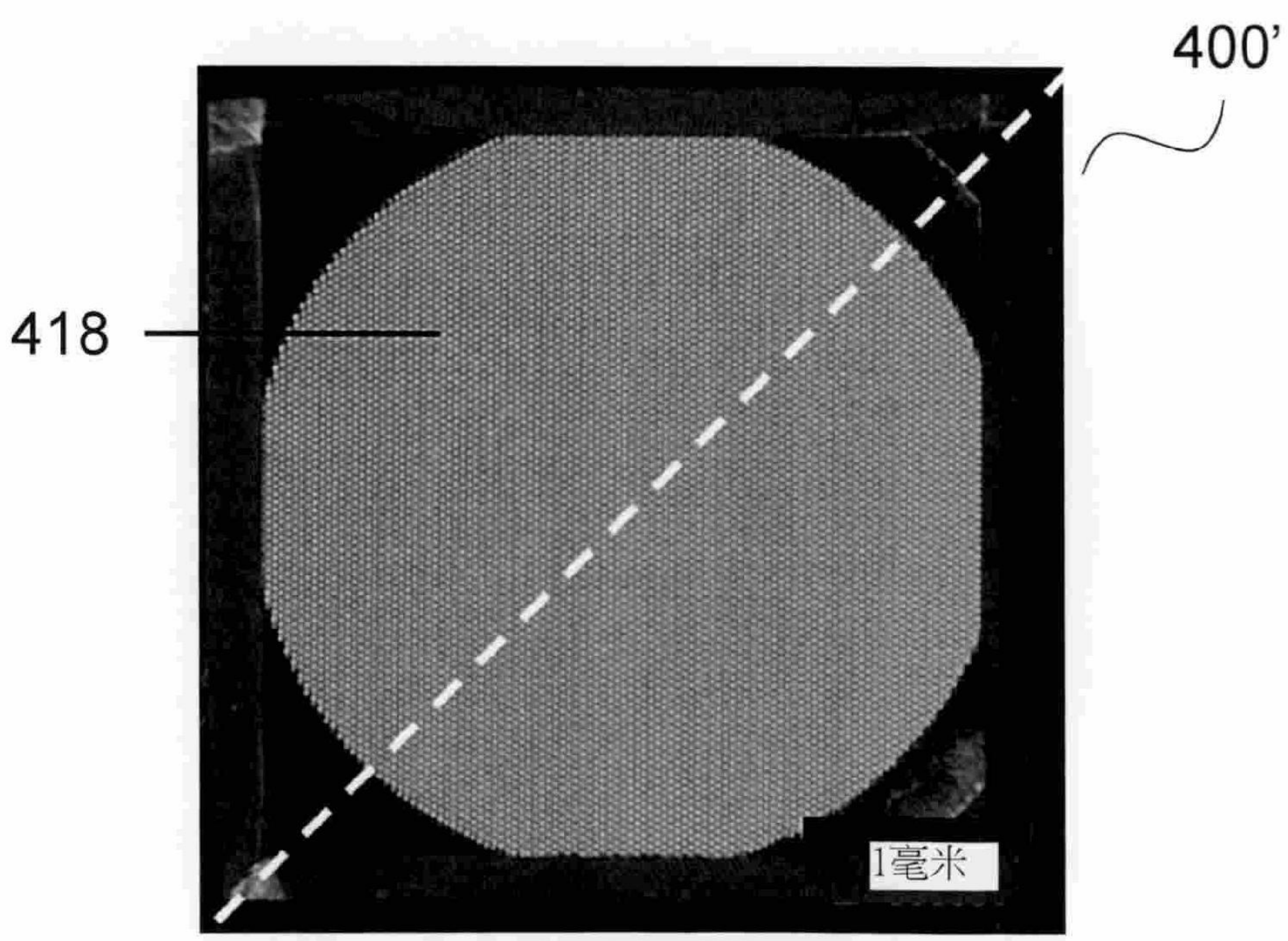


圖4D

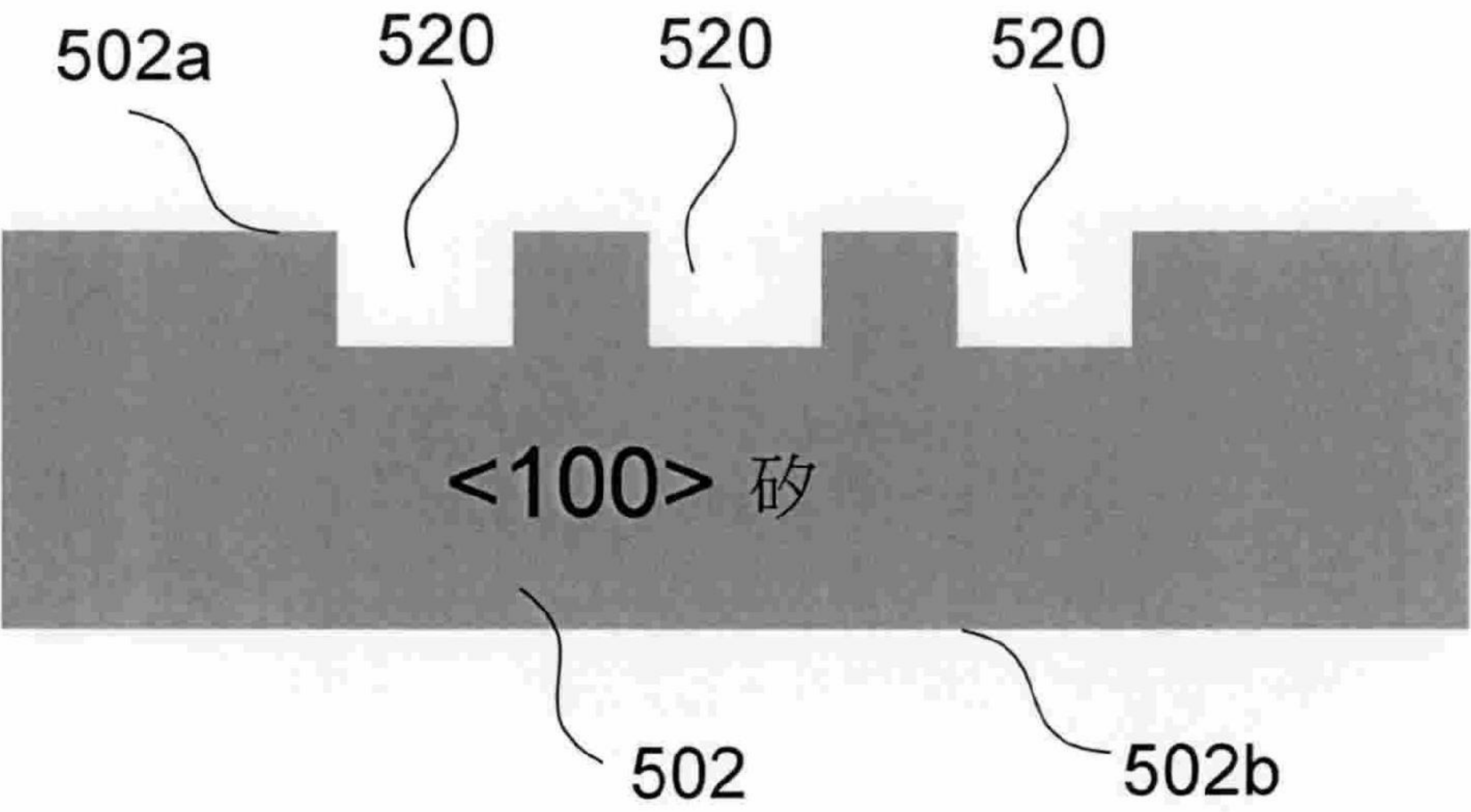


圖5A

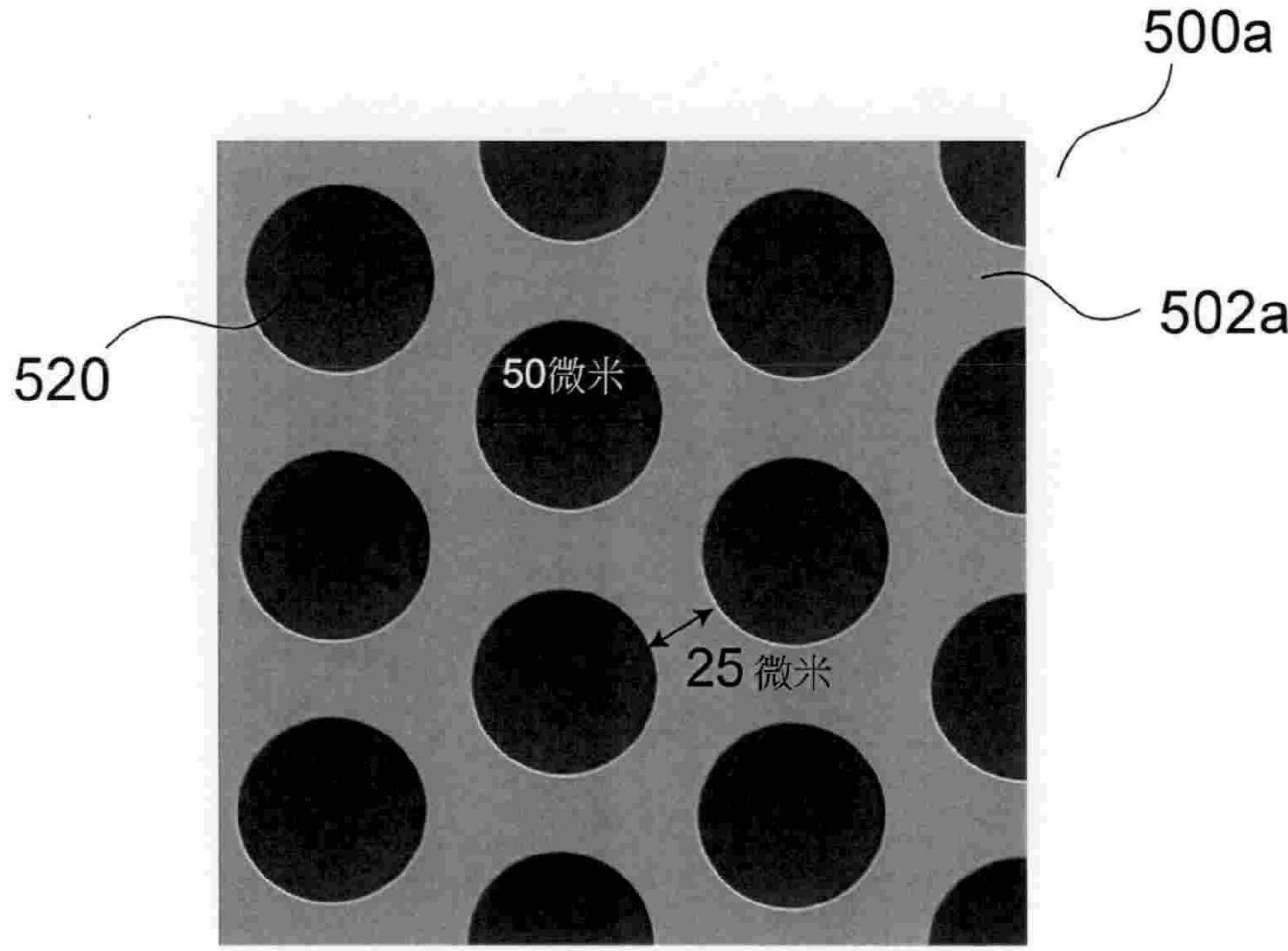


圖5B

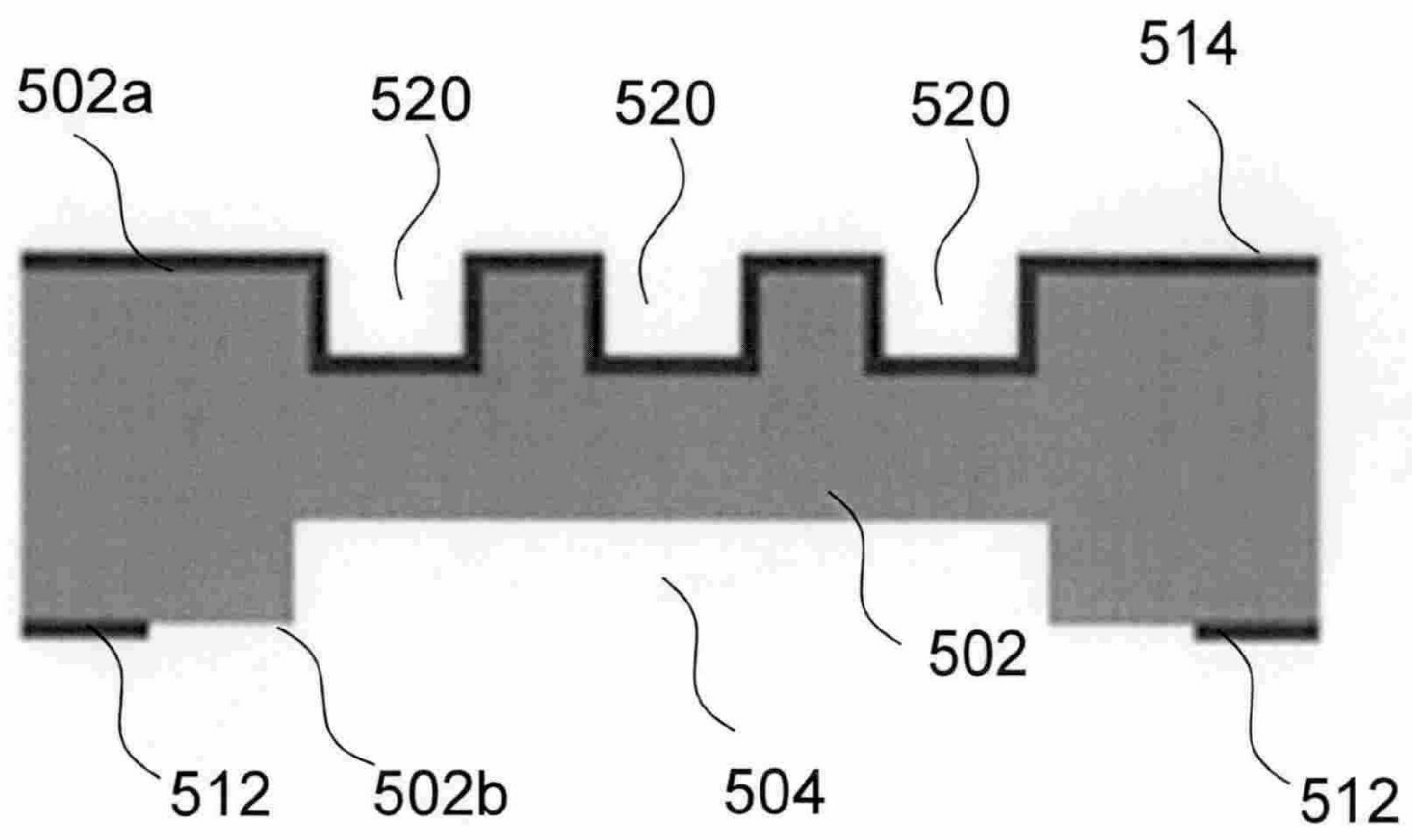


圖5C

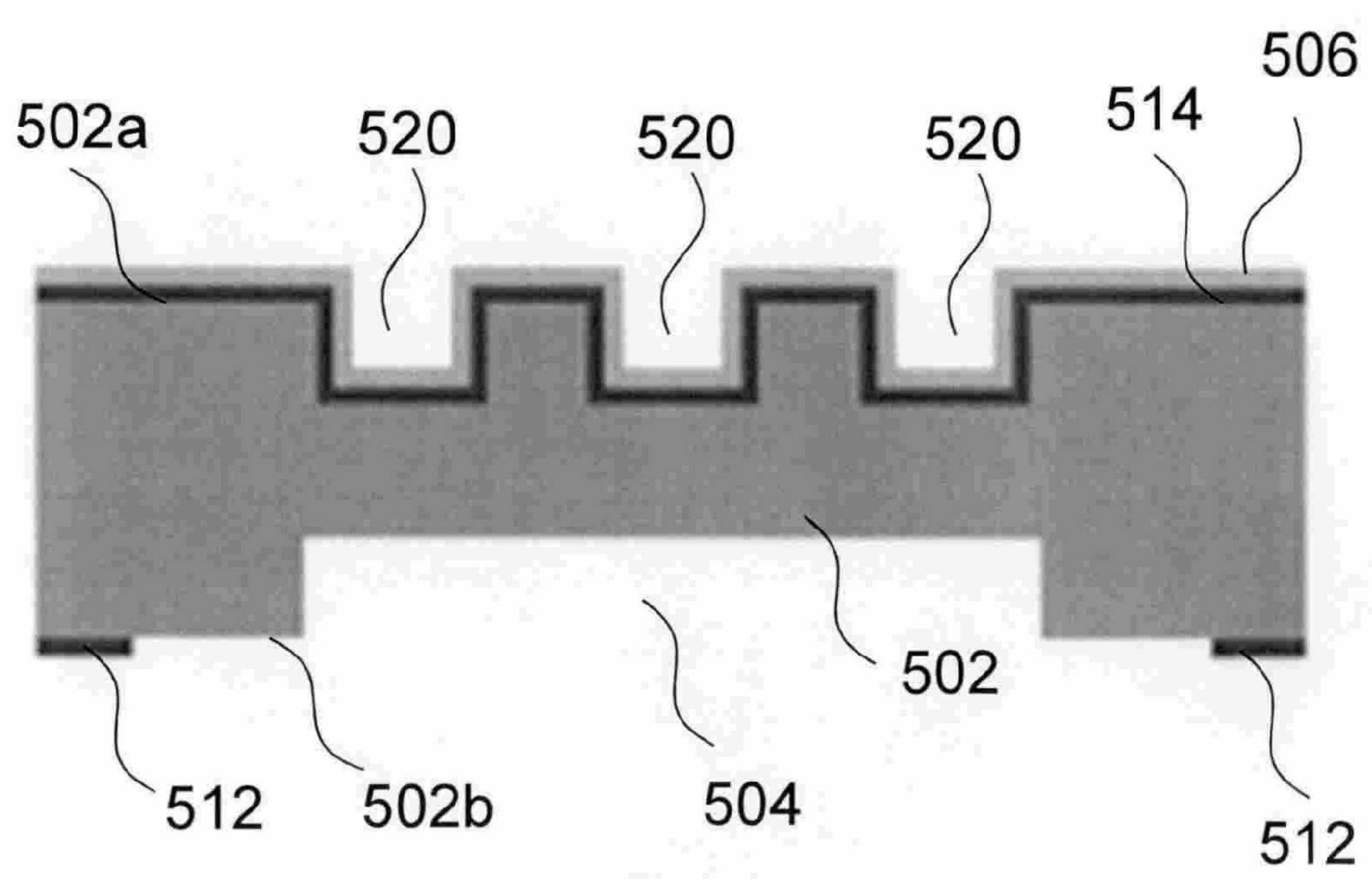


圖5D

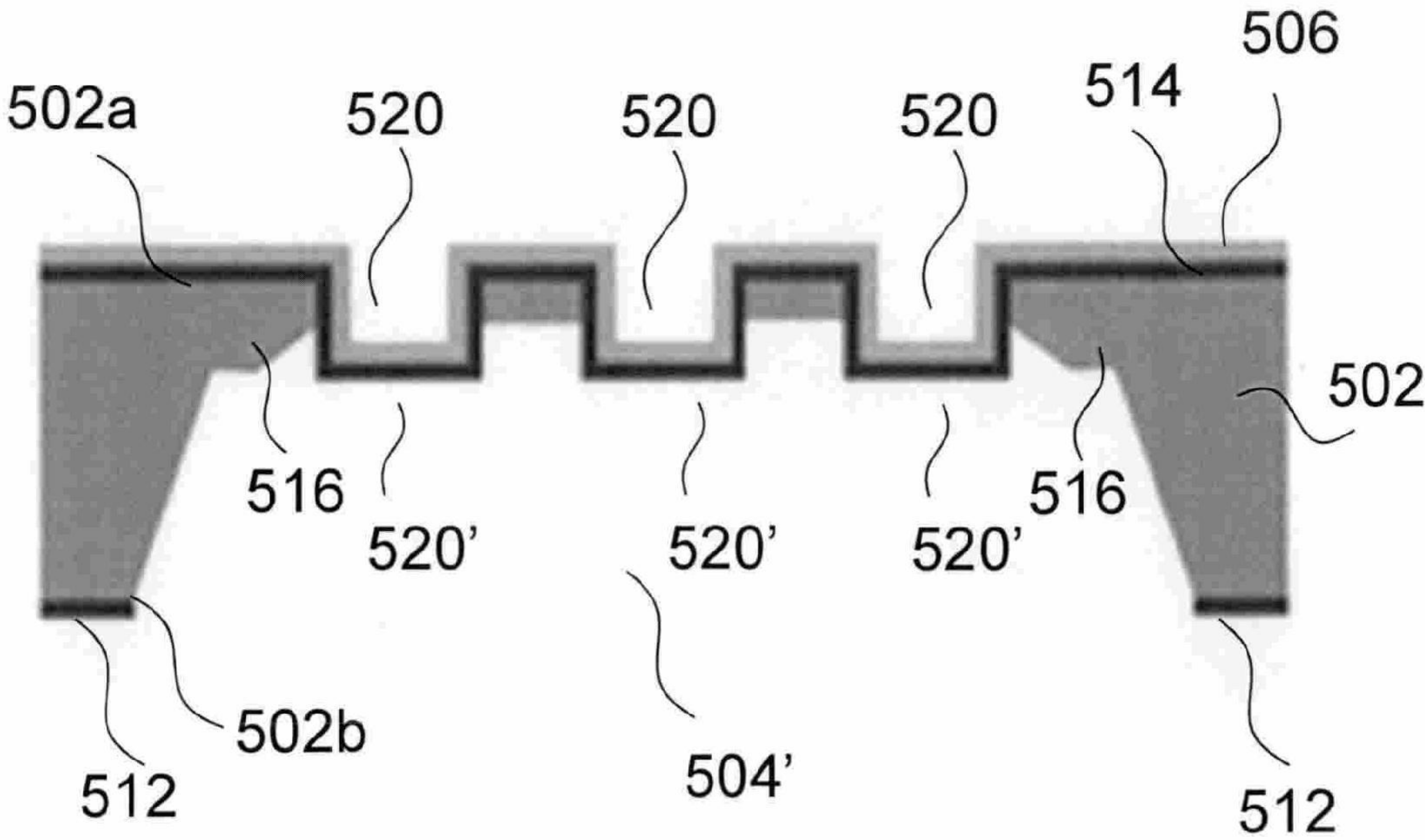


圖5E

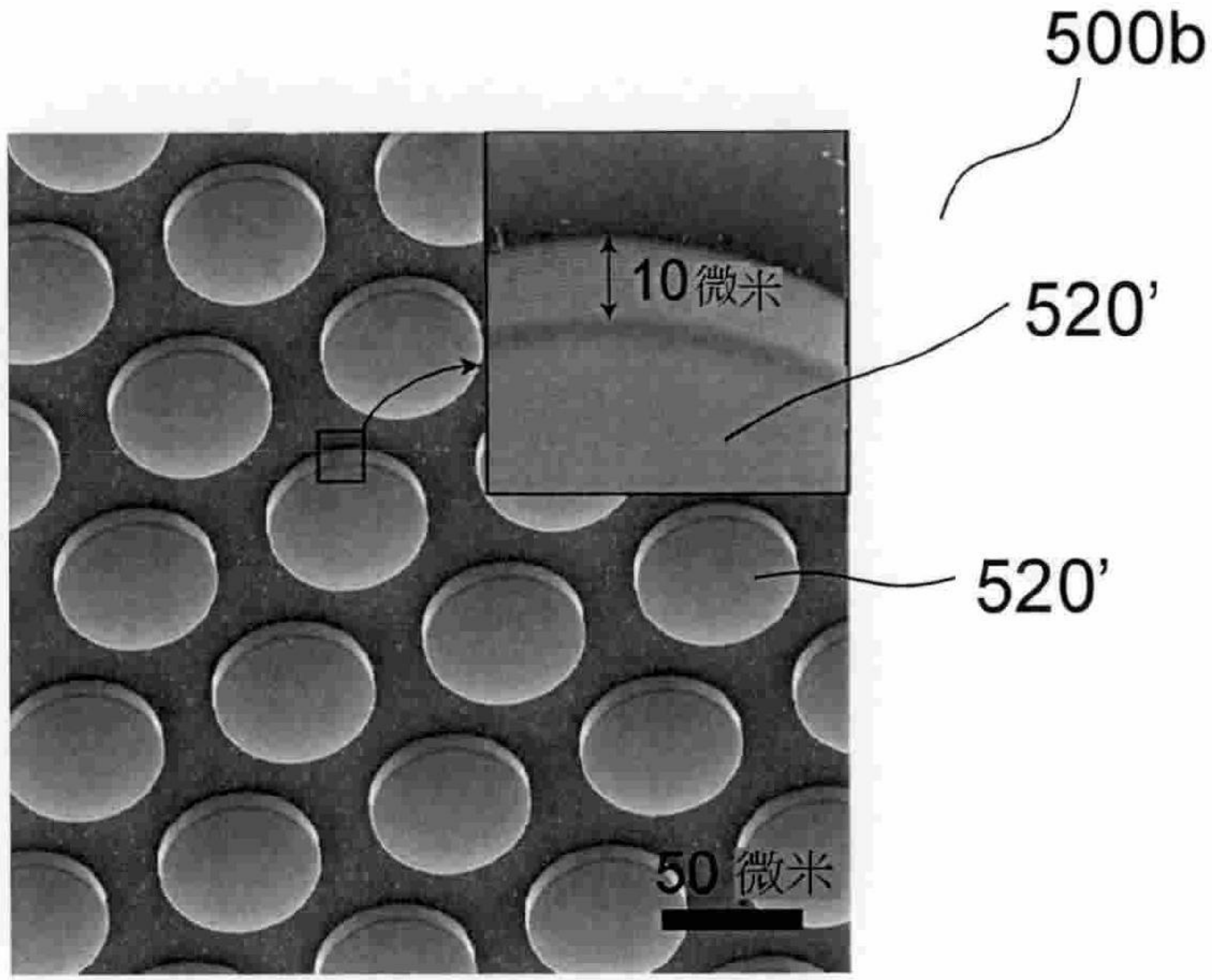


圖5F

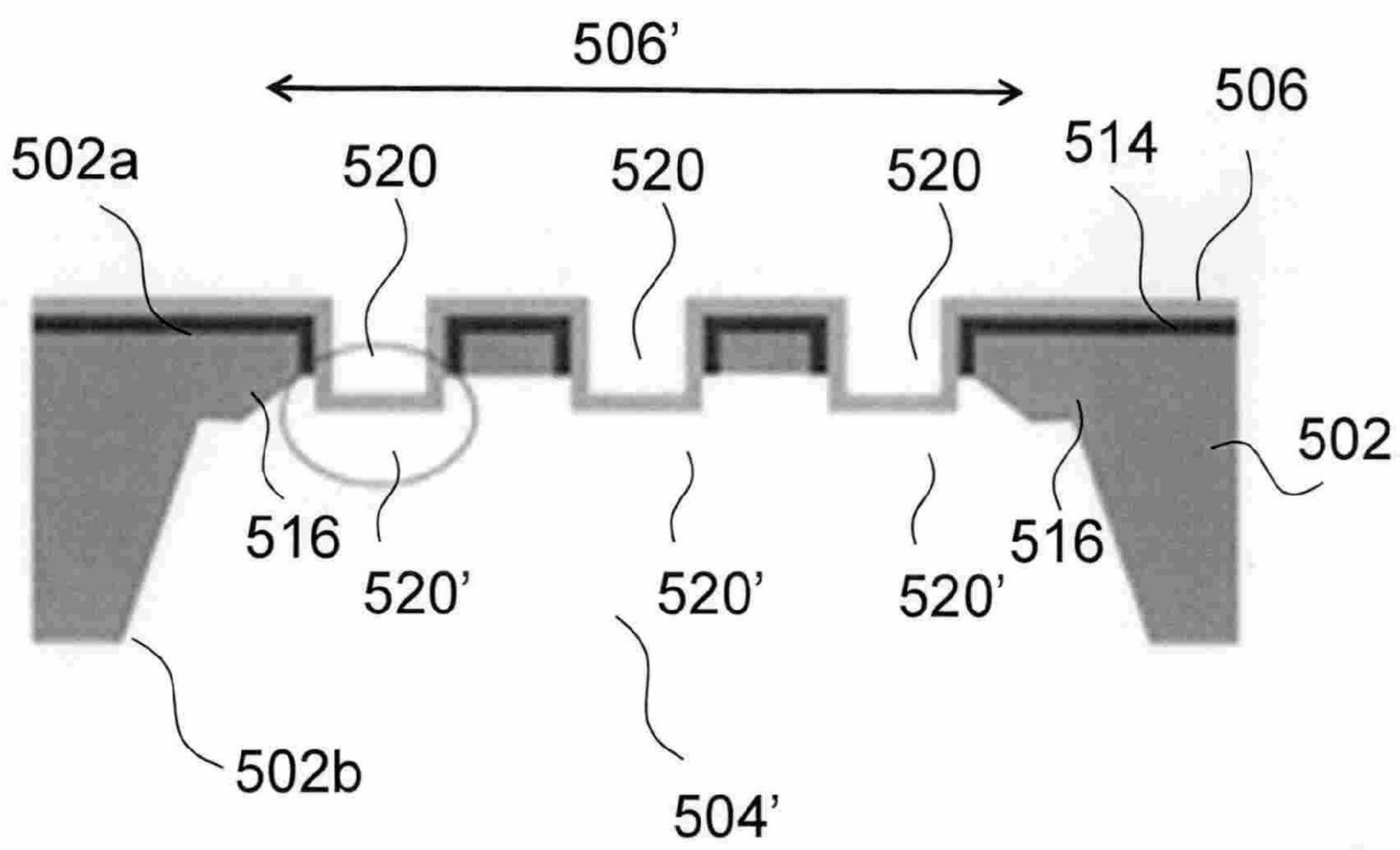


圖5G

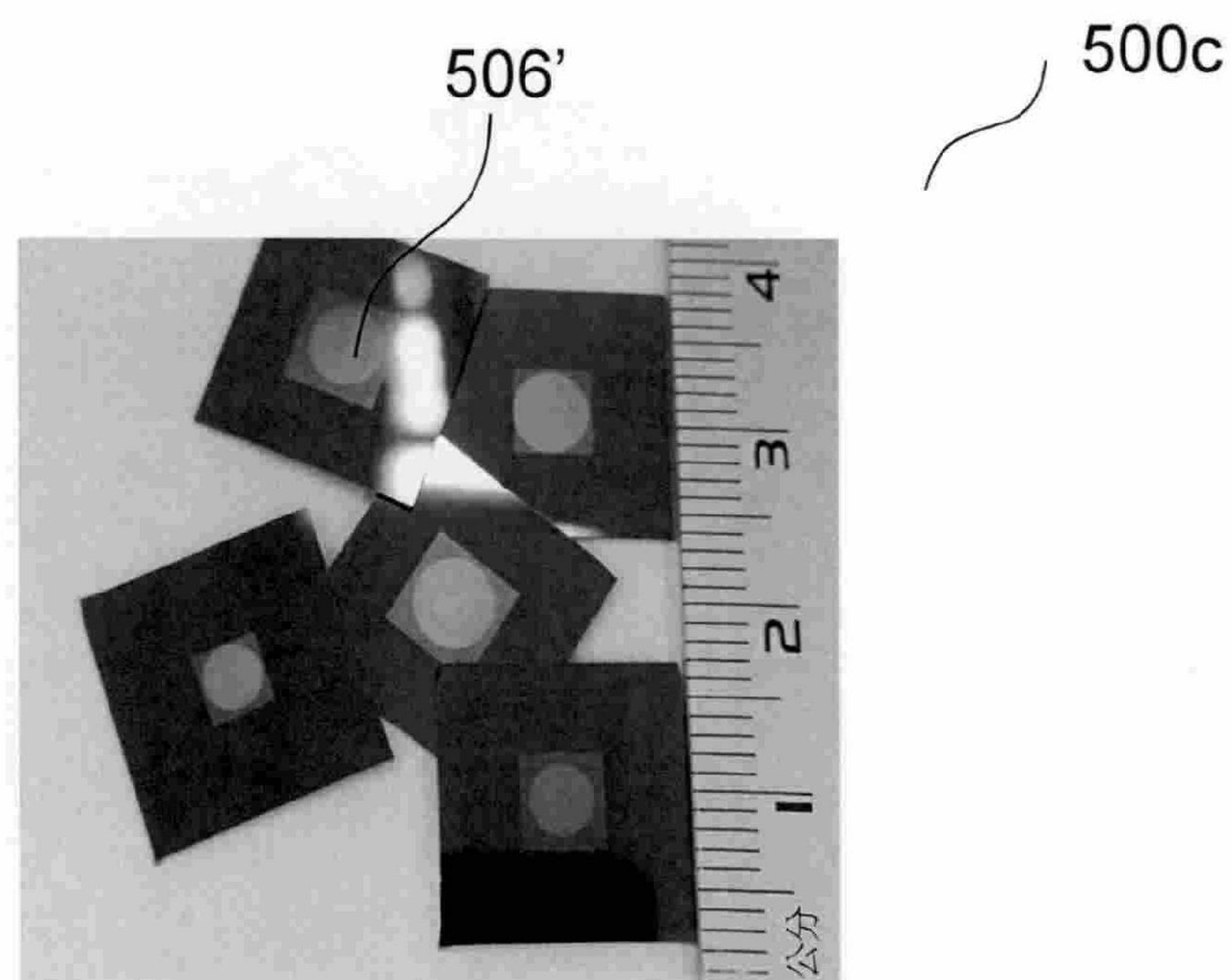


圖5H

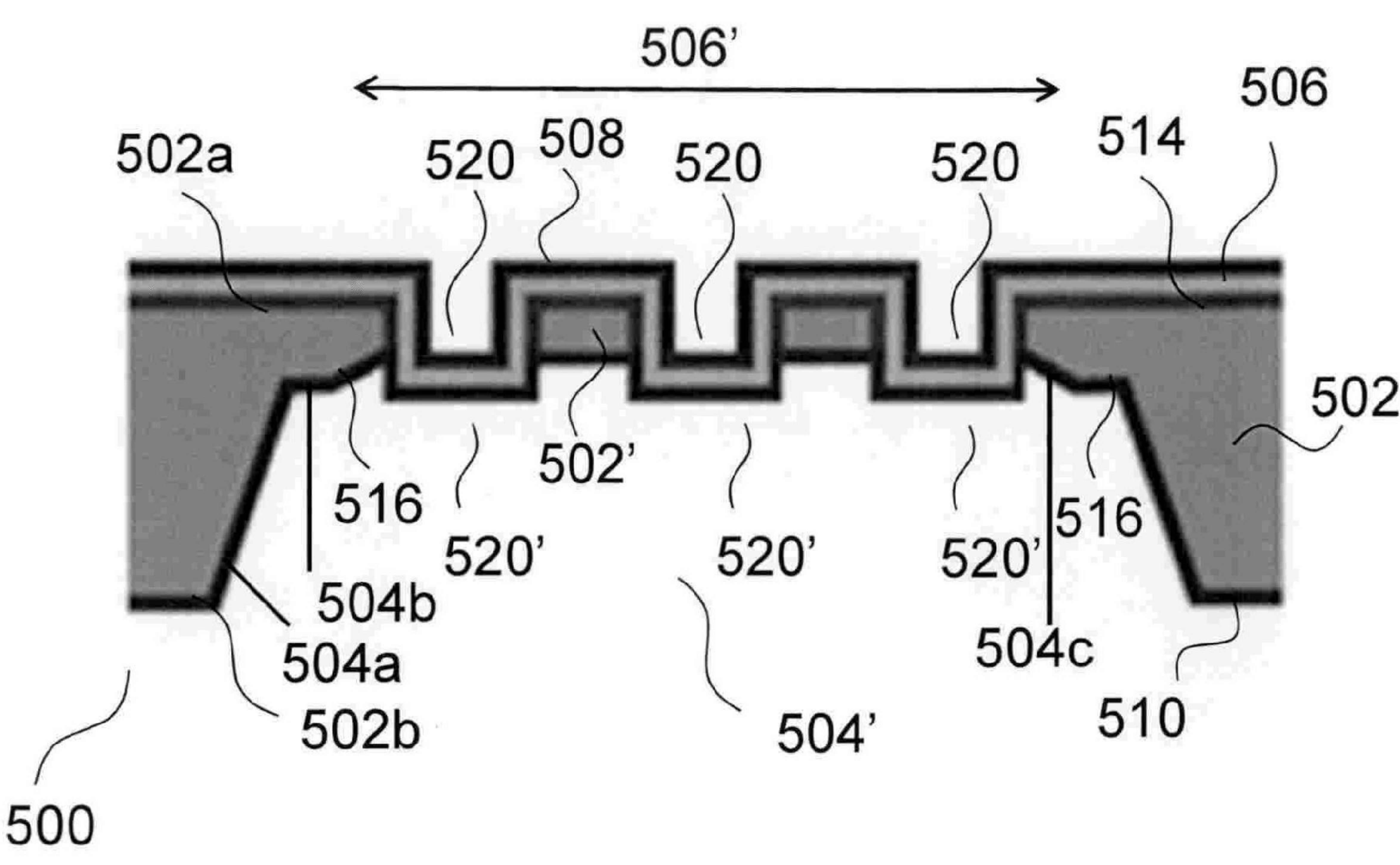


圖5I

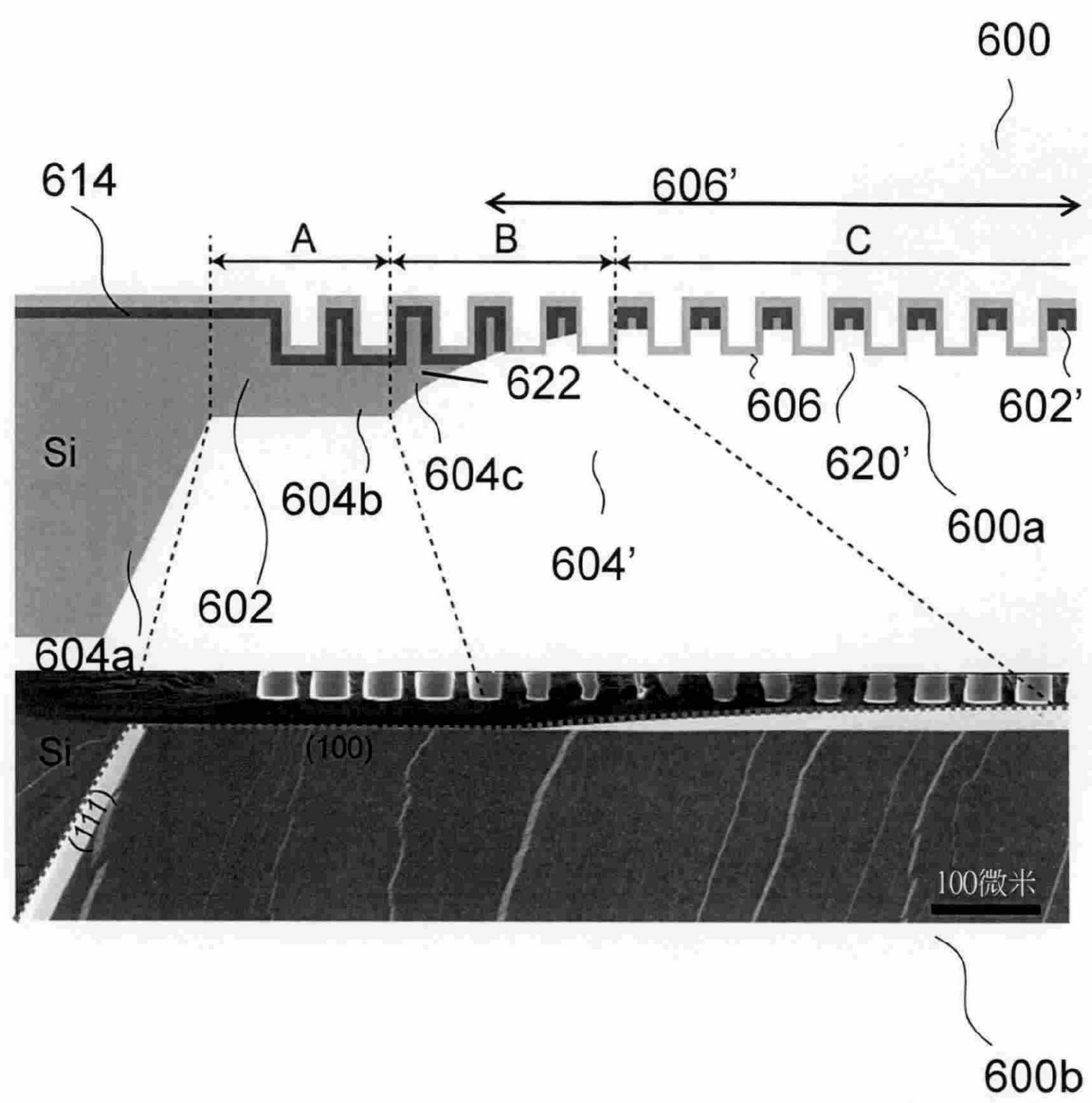


圖6A

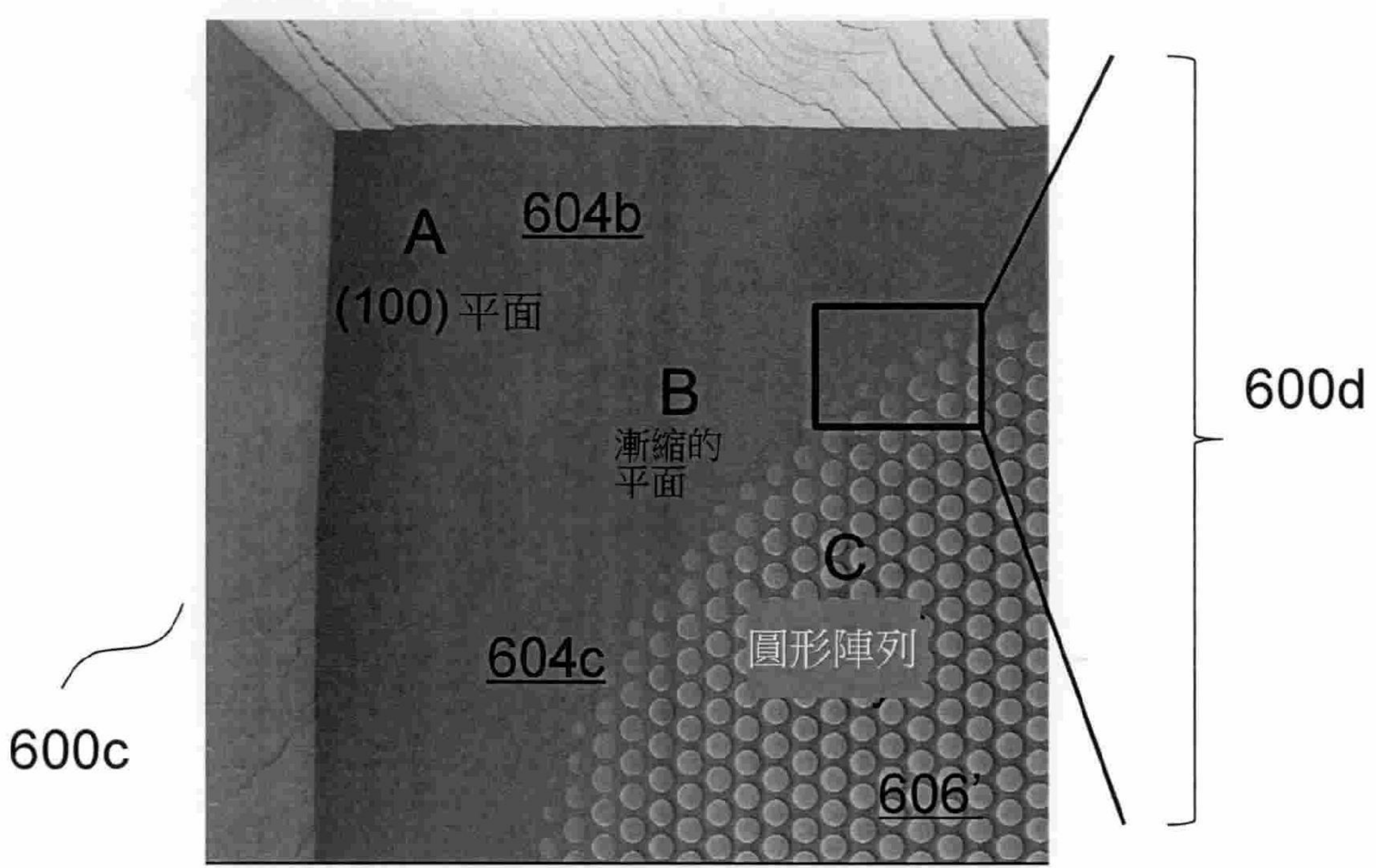


圖6B

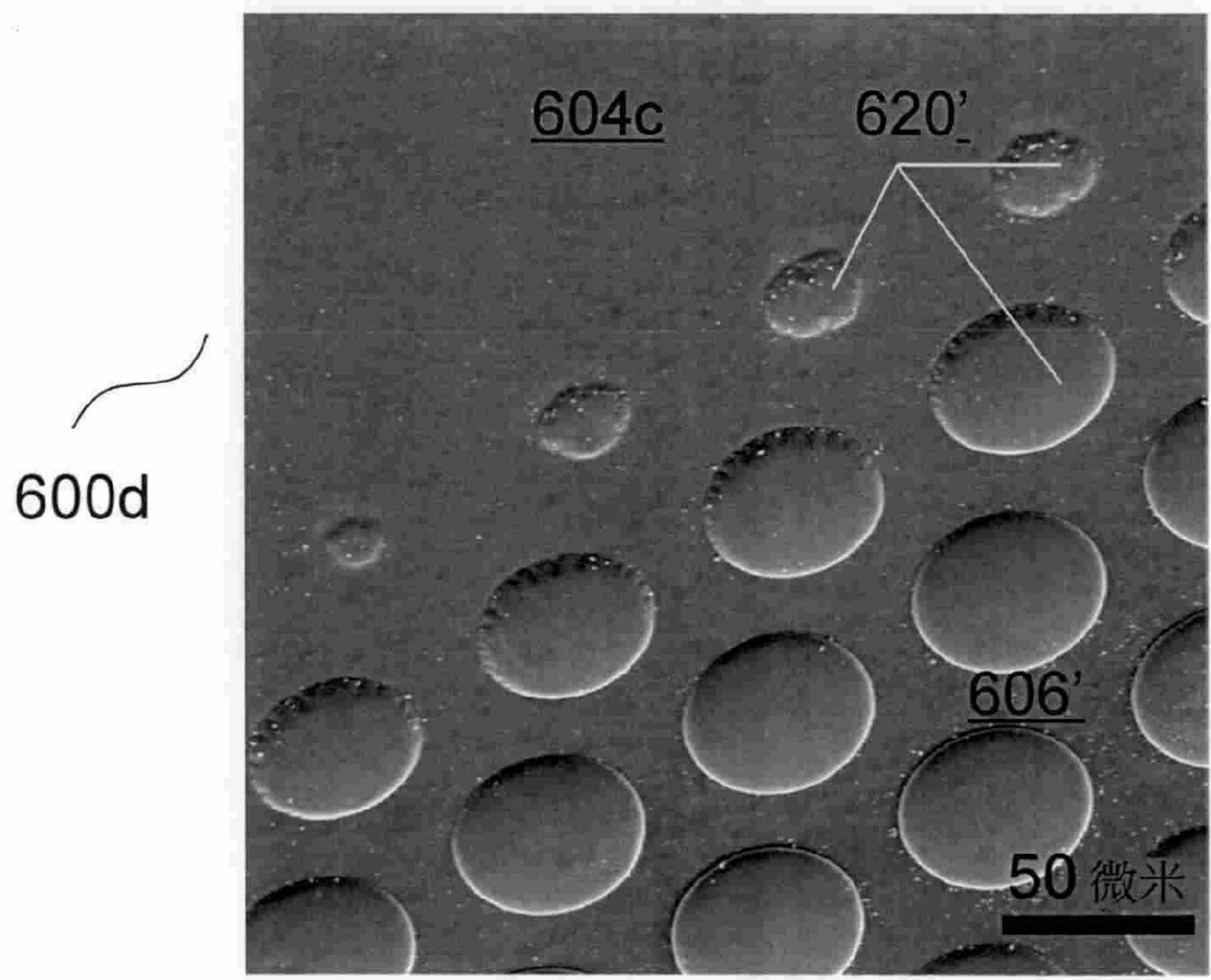


圖6C

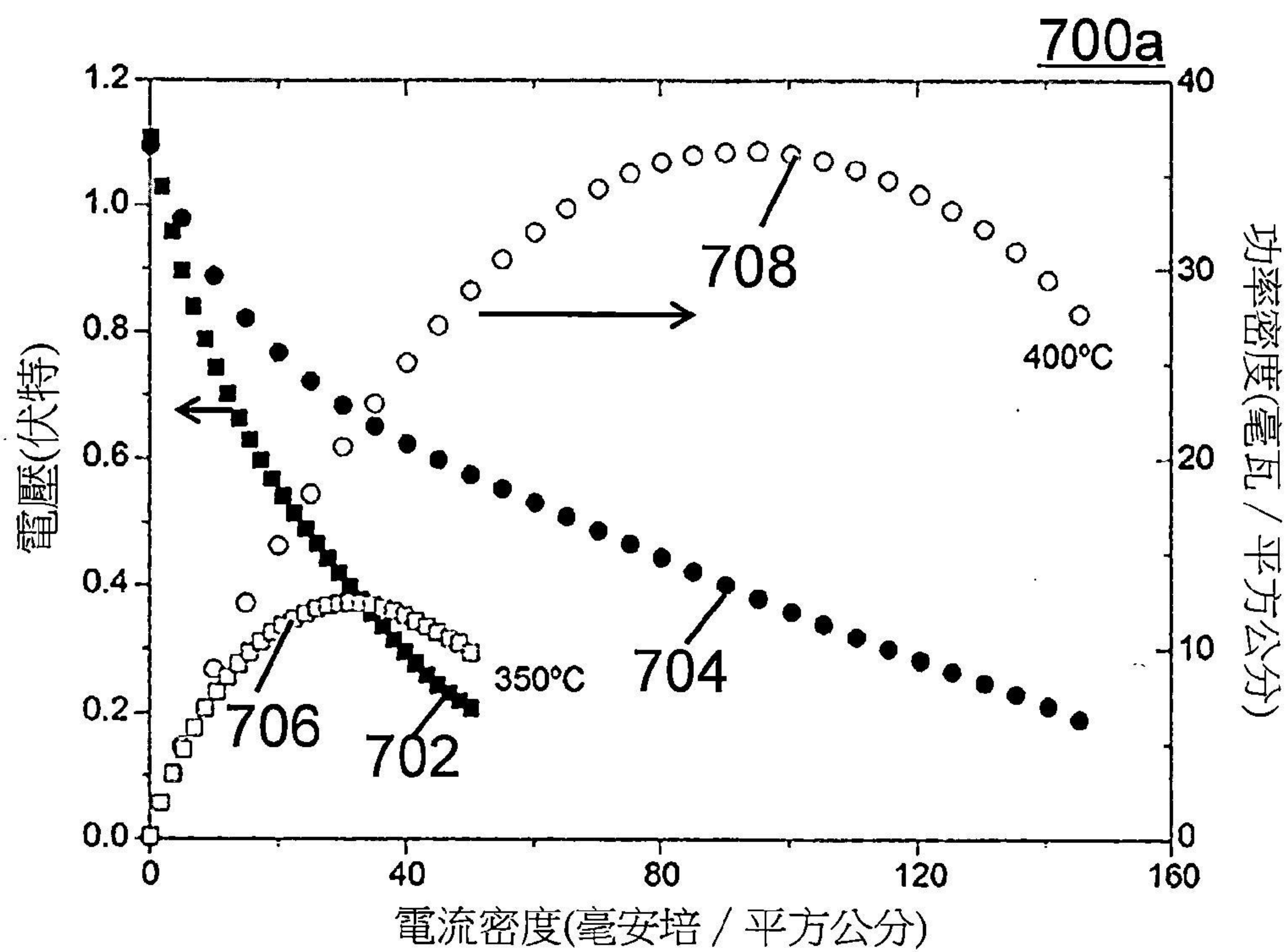


圖7A

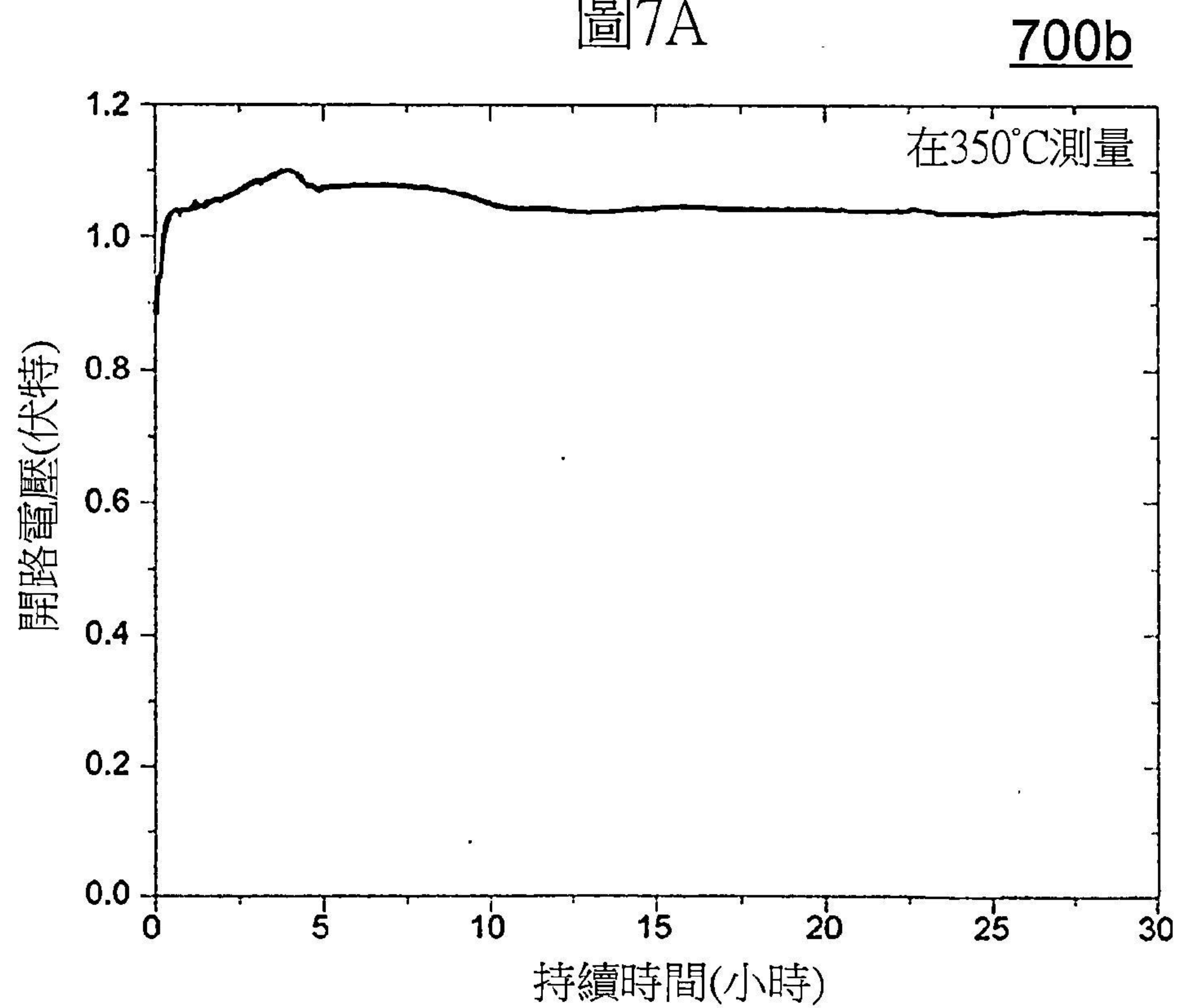


圖7B

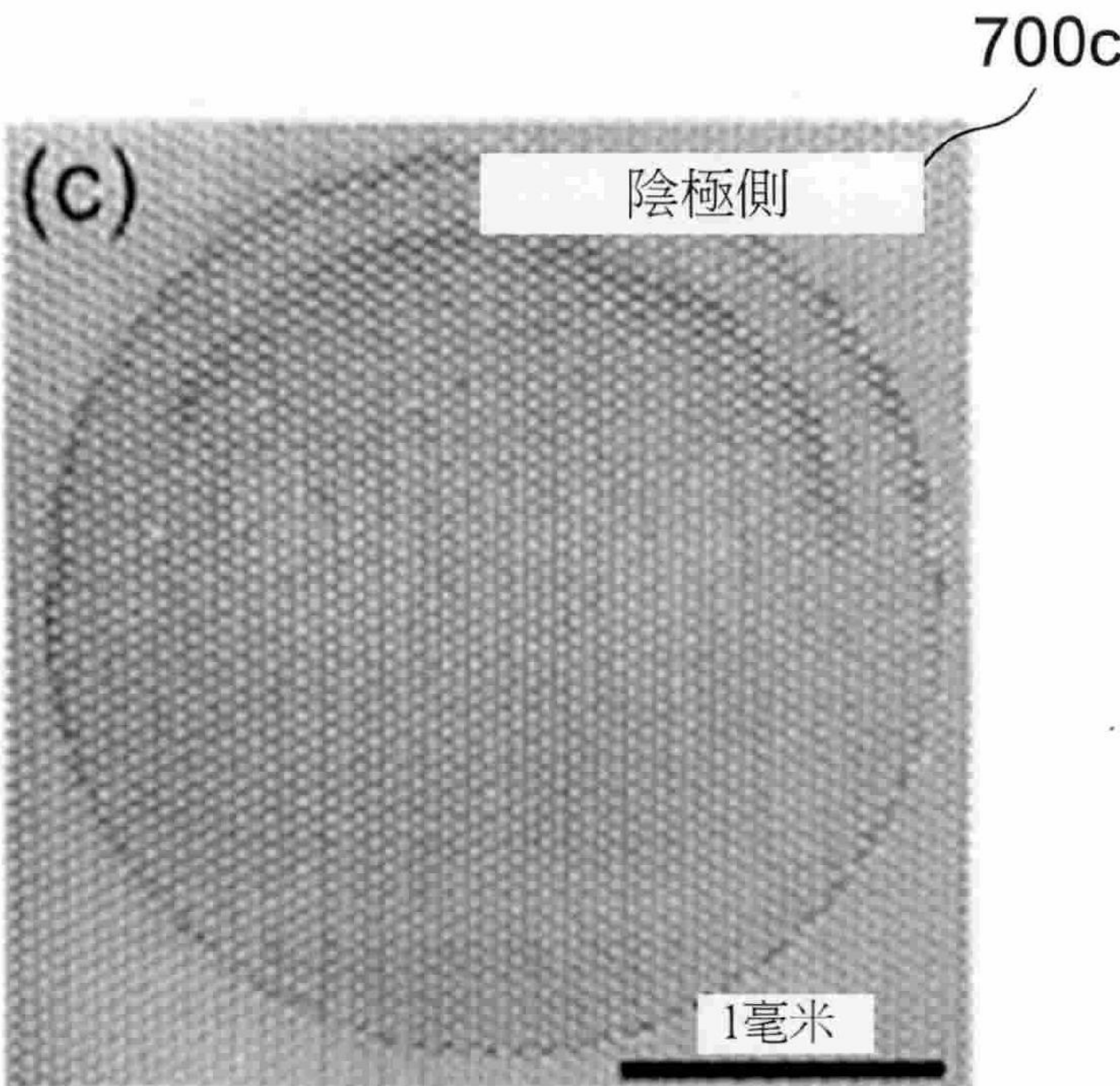


圖7C

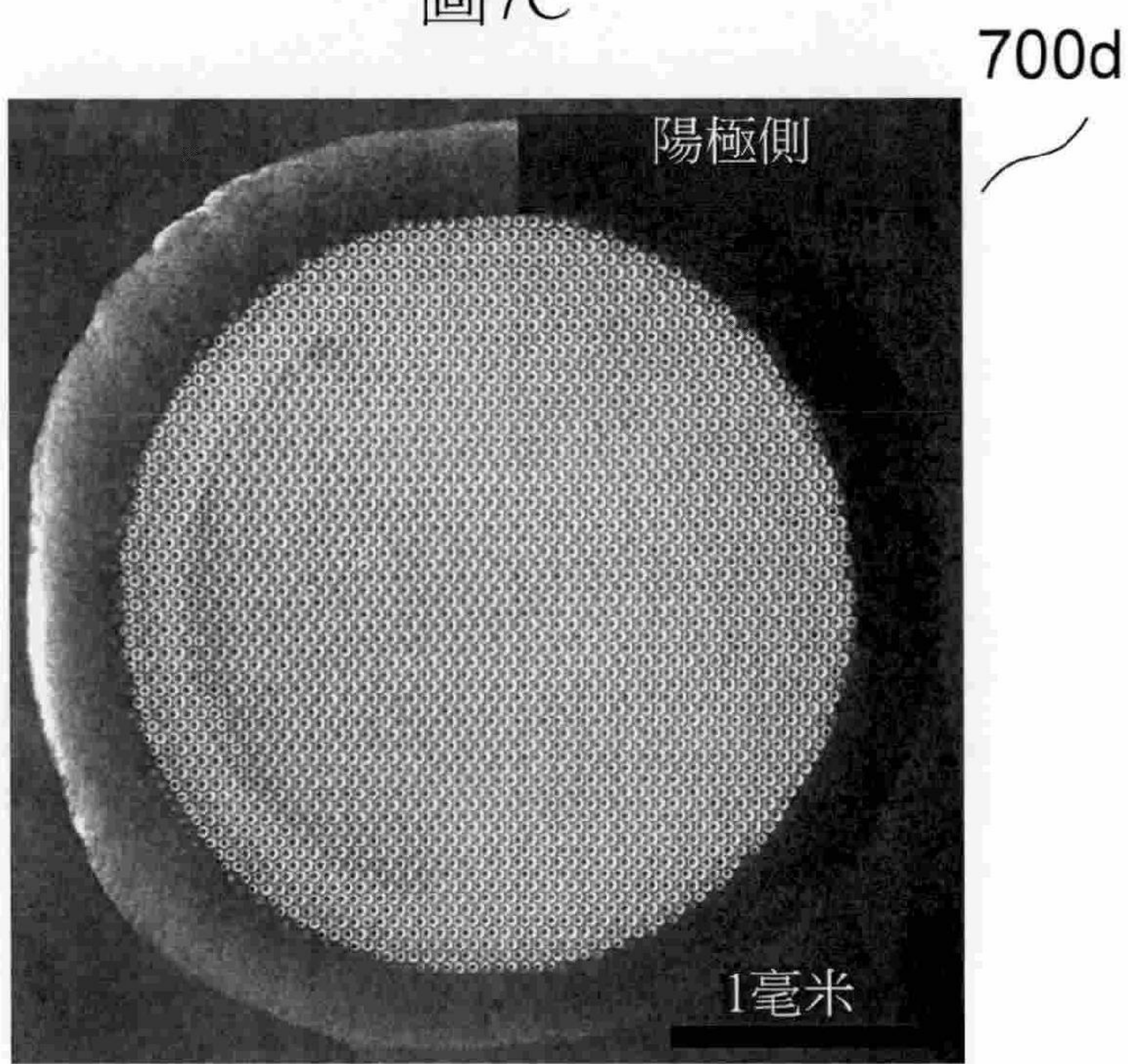


圖7D

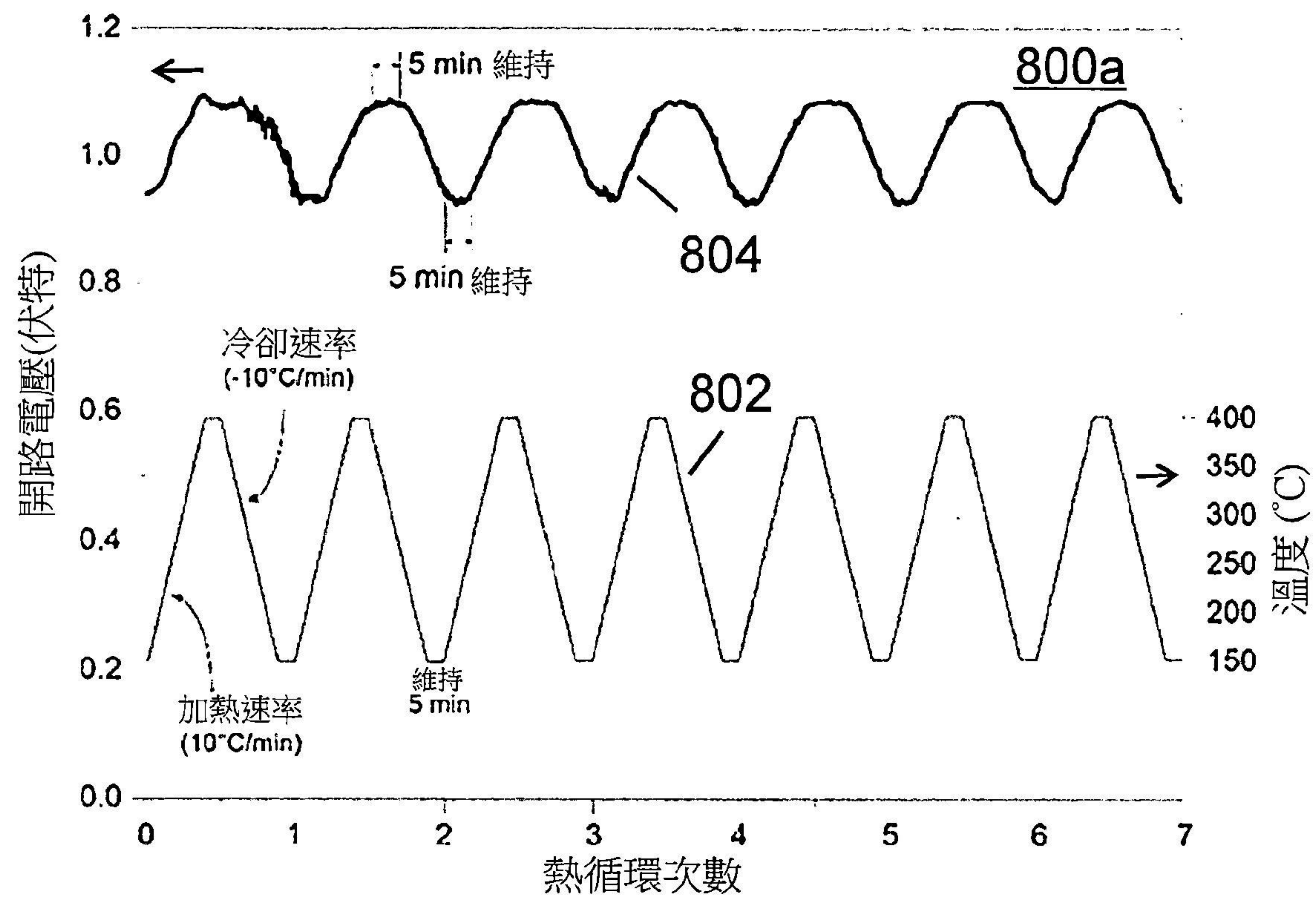


圖8A

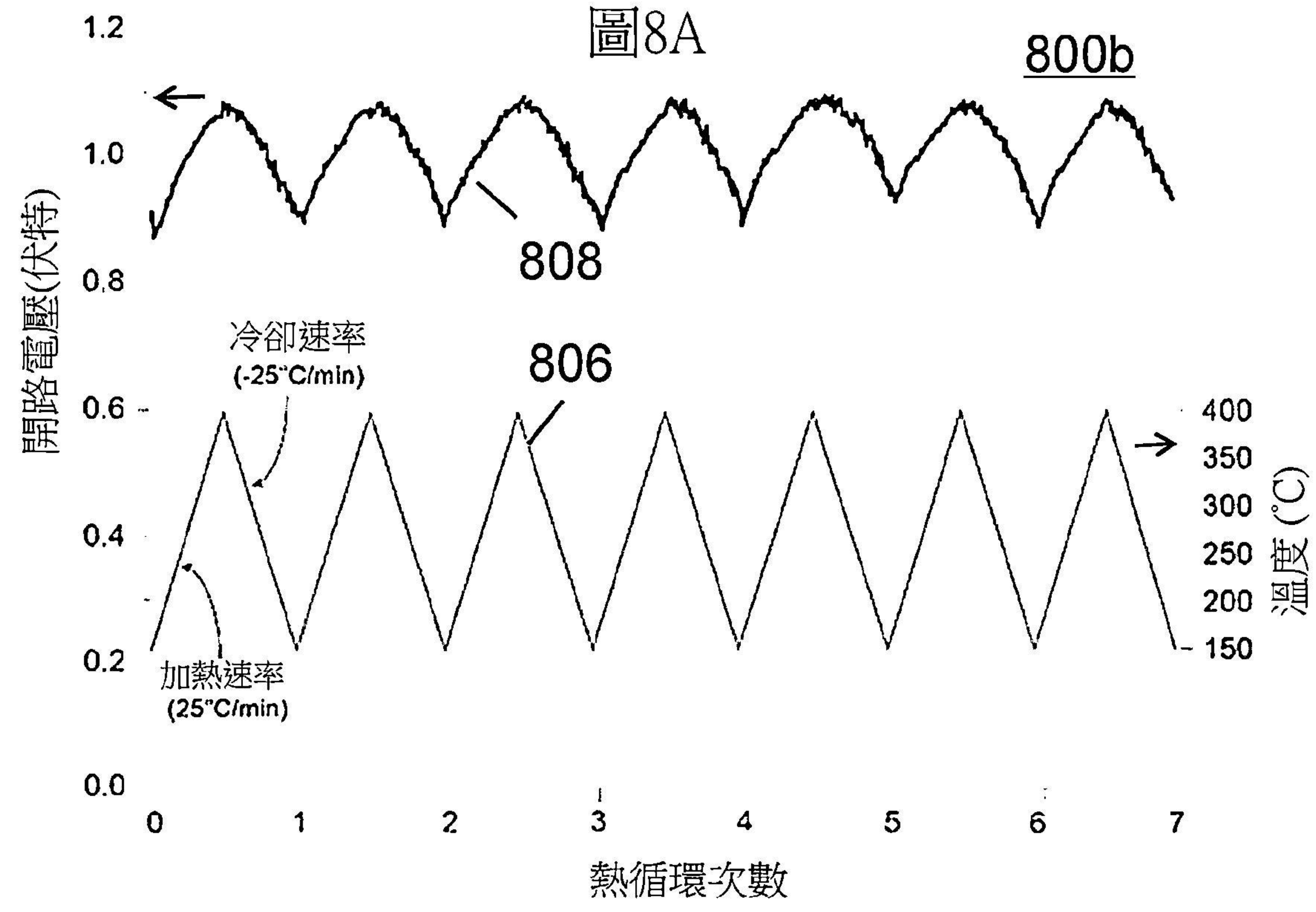


圖8B

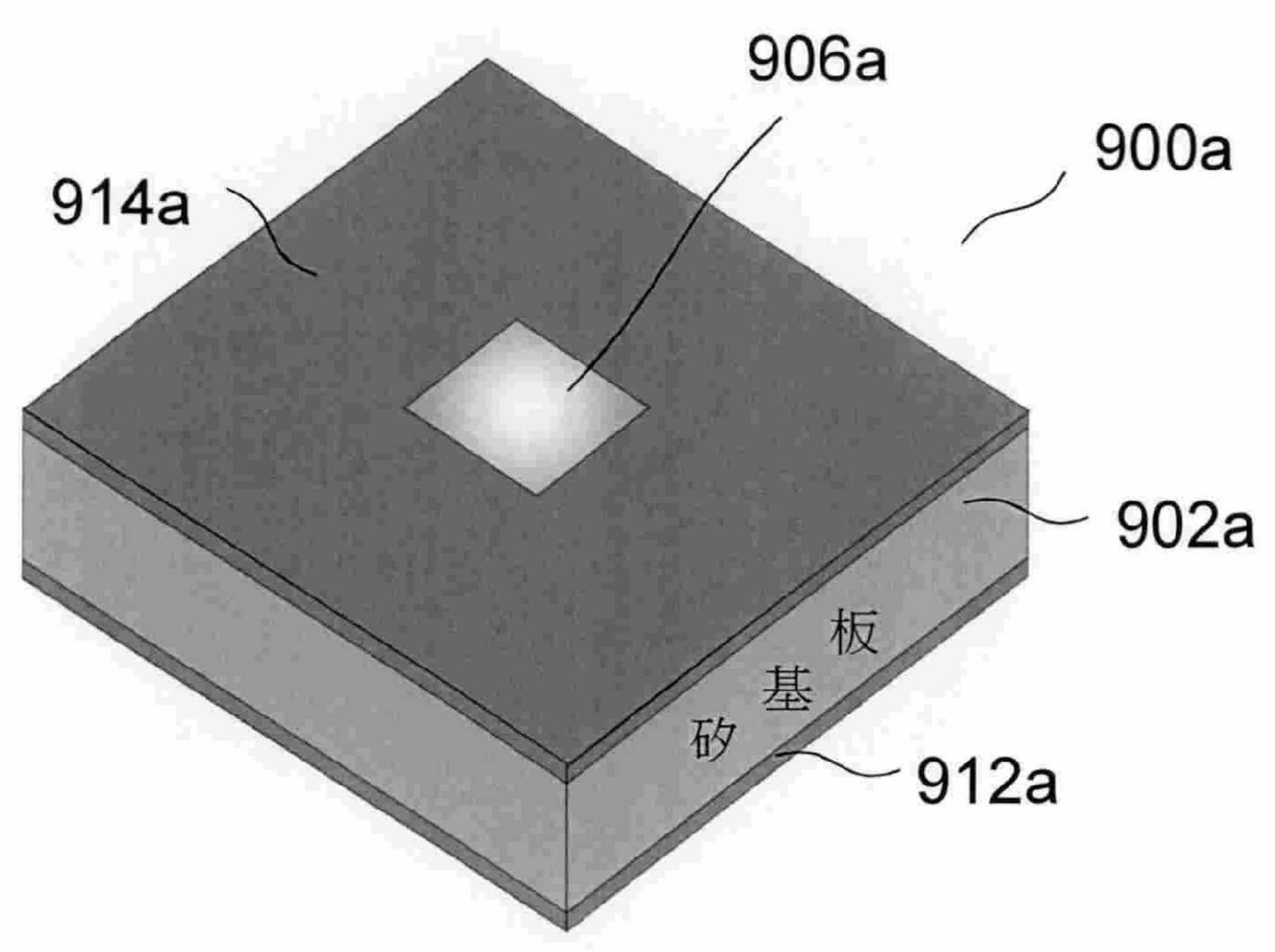


圖9A

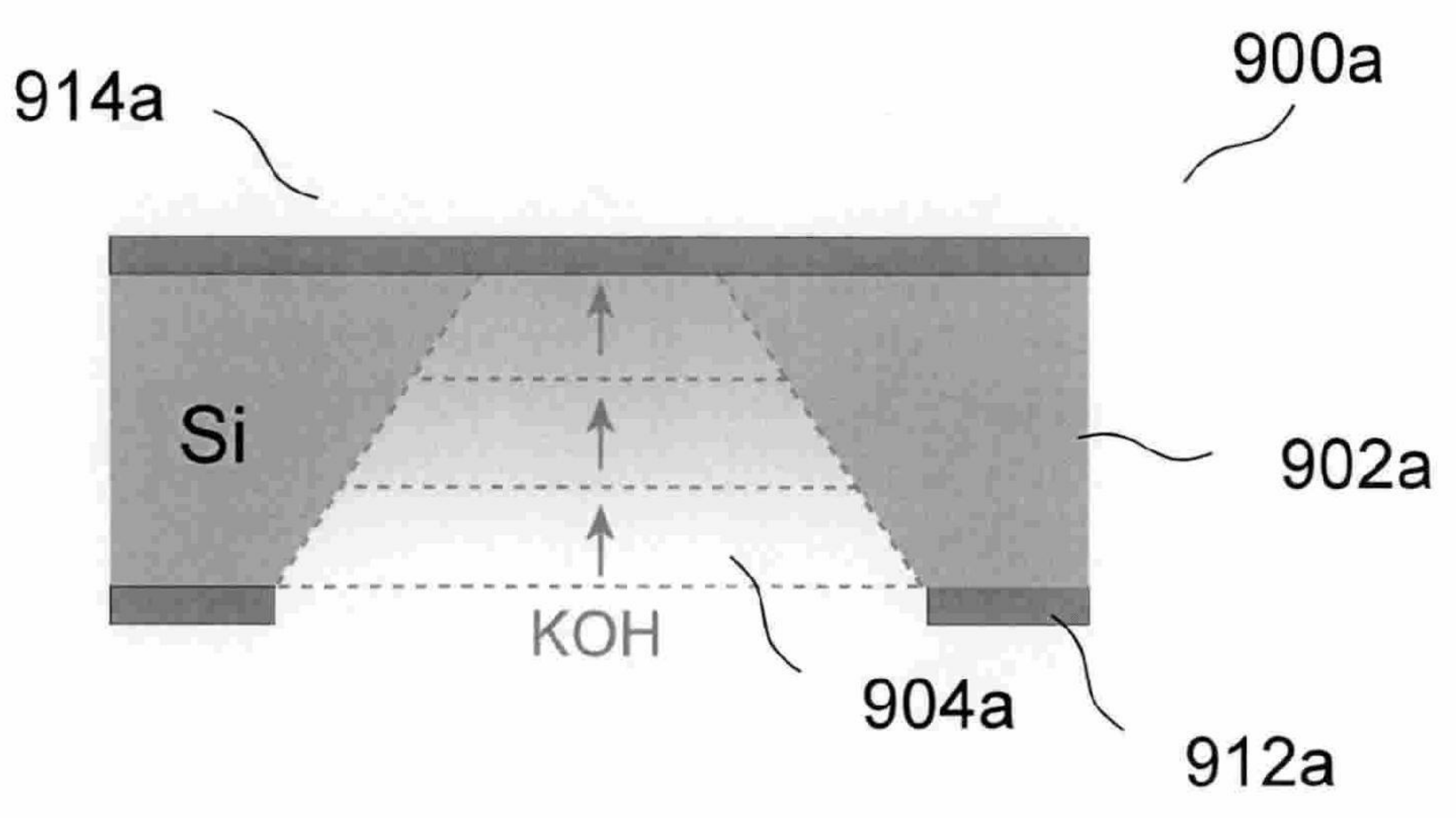


圖9B

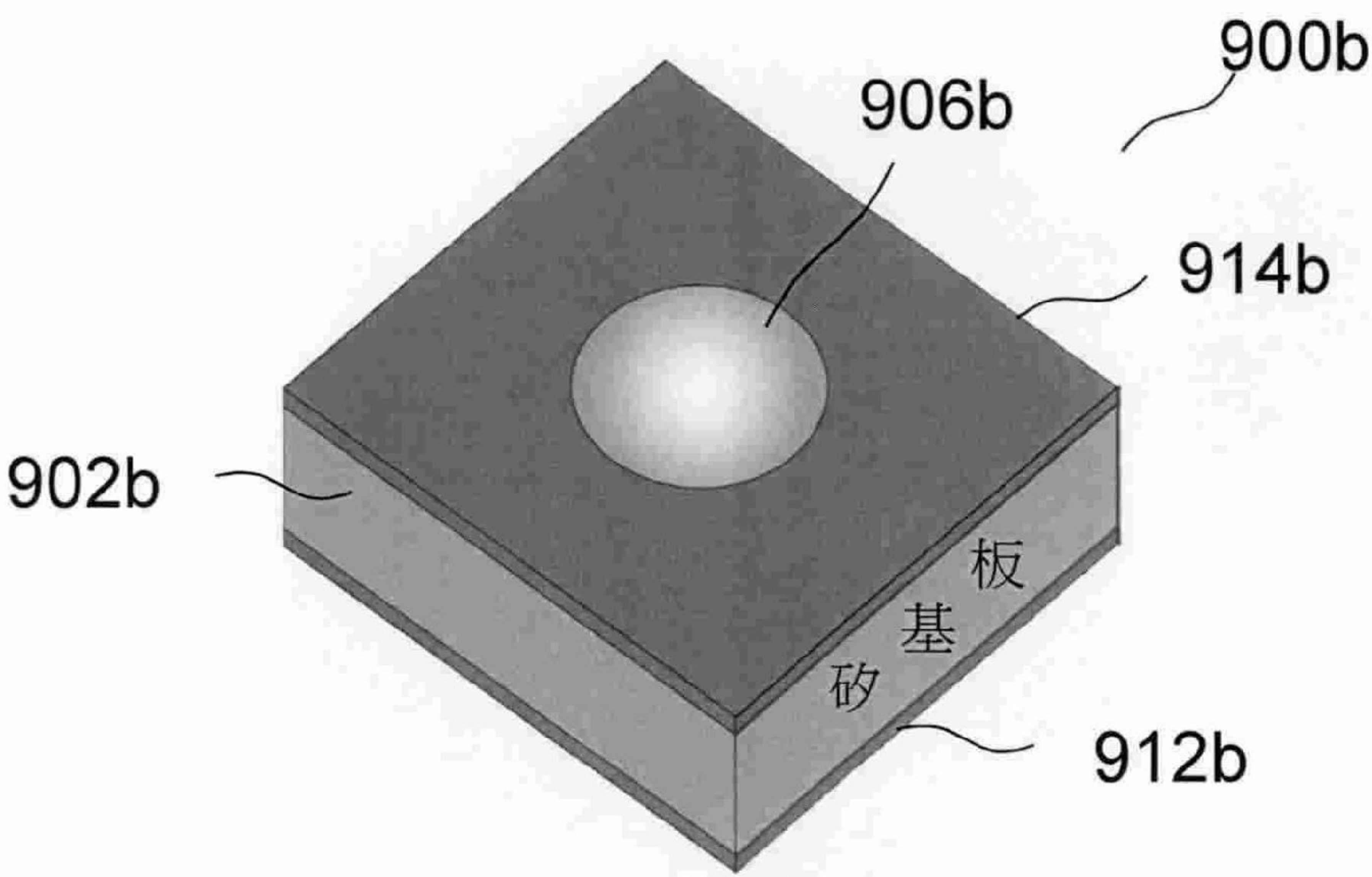


圖9C

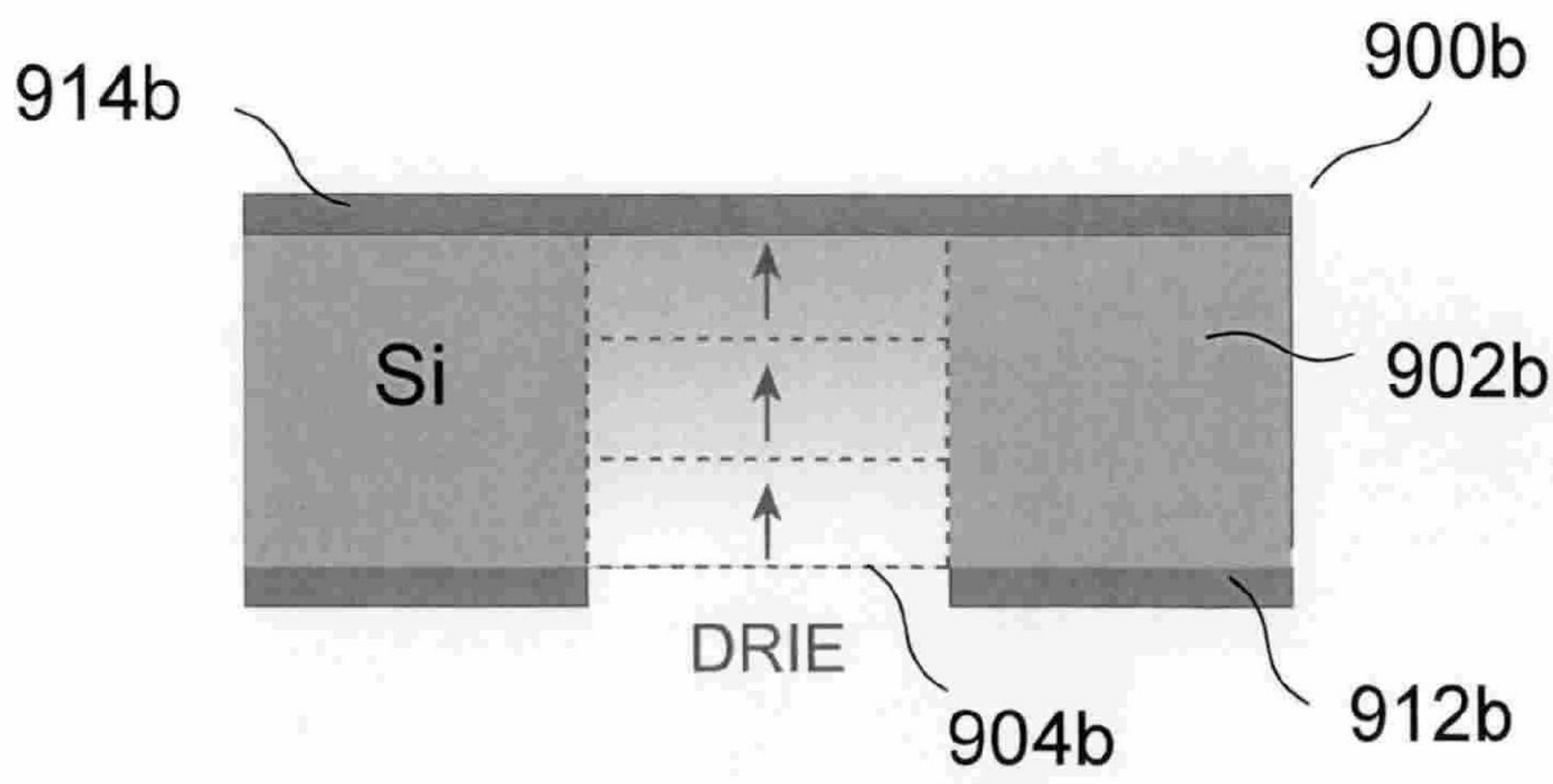


圖9D

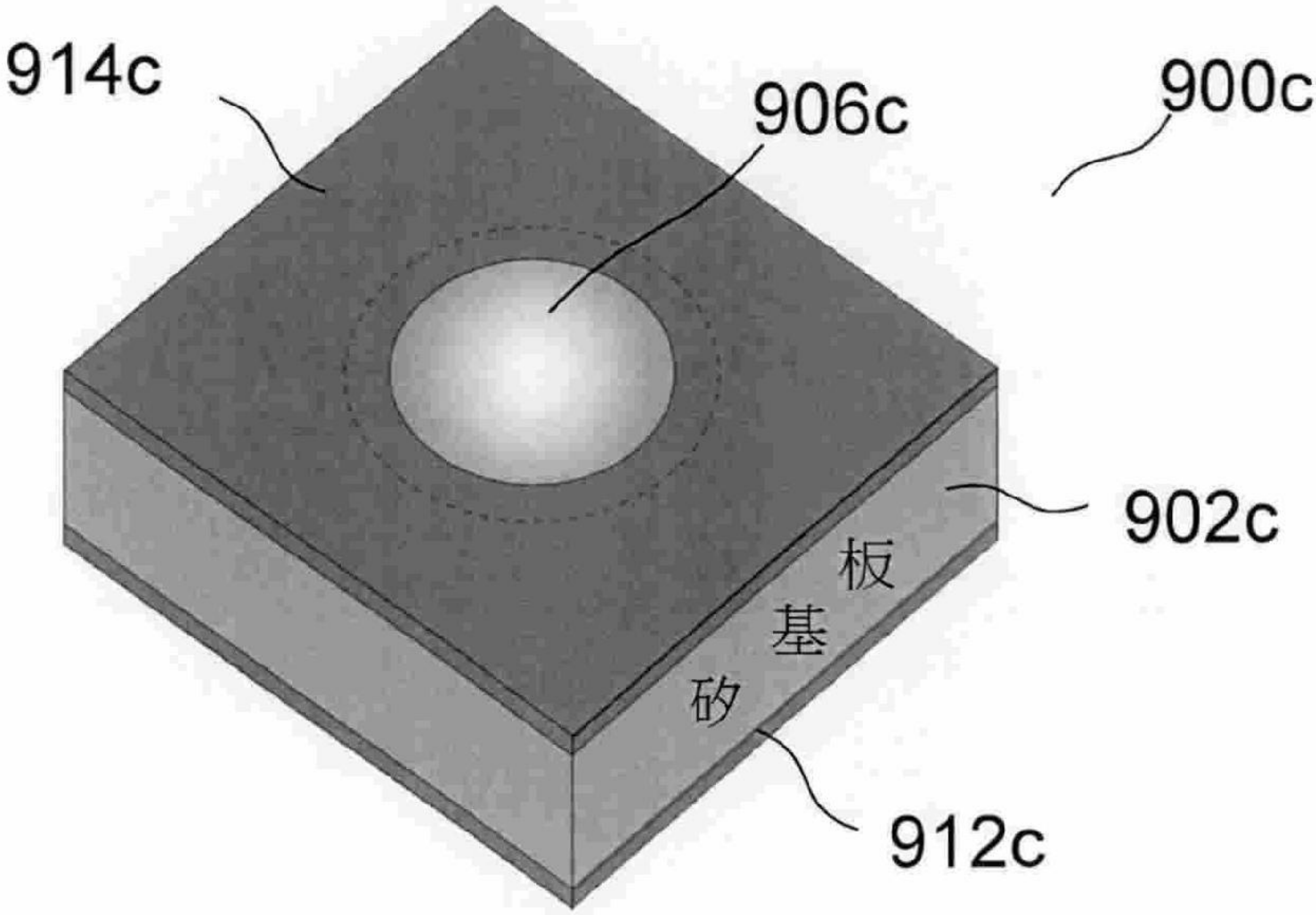


圖9E

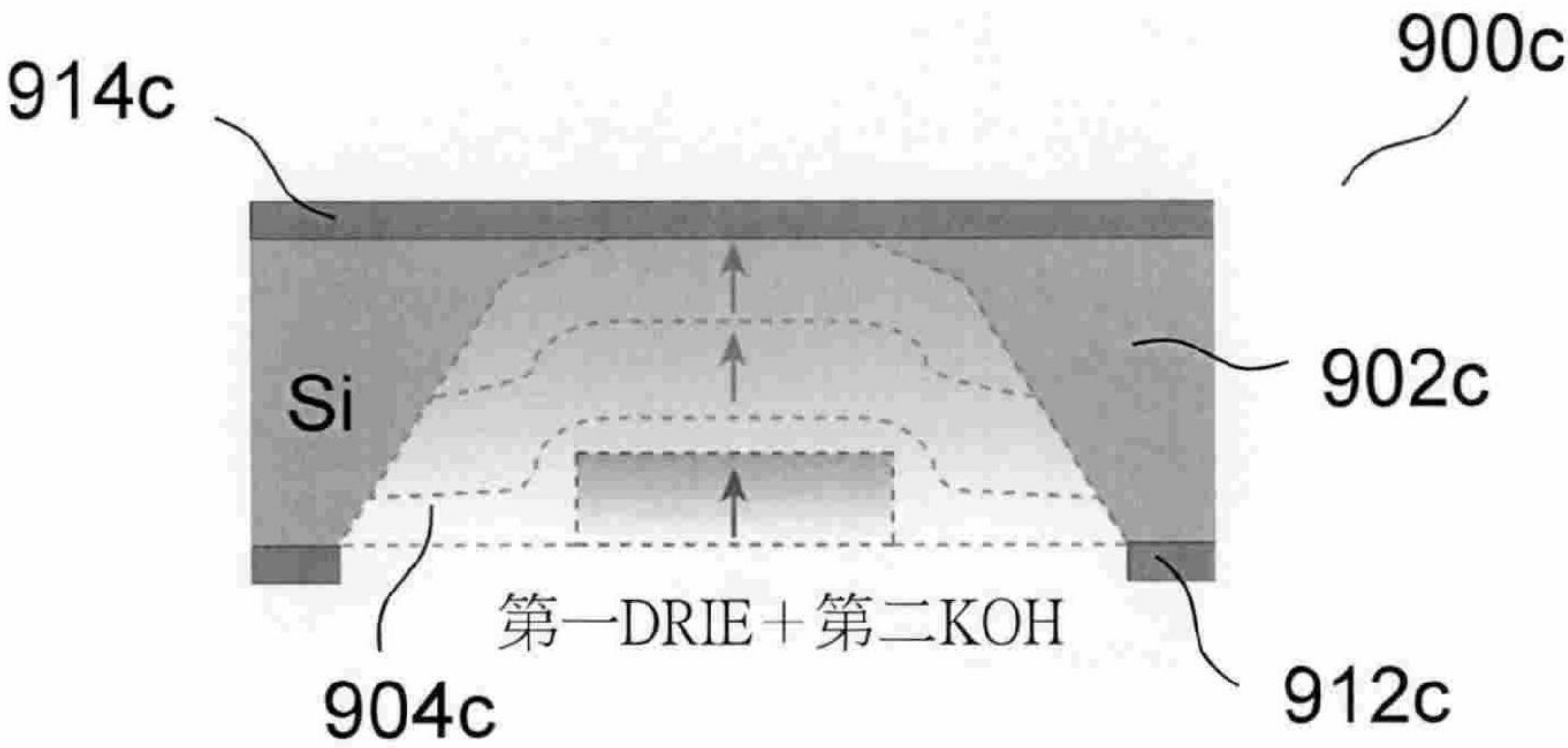


圖9F

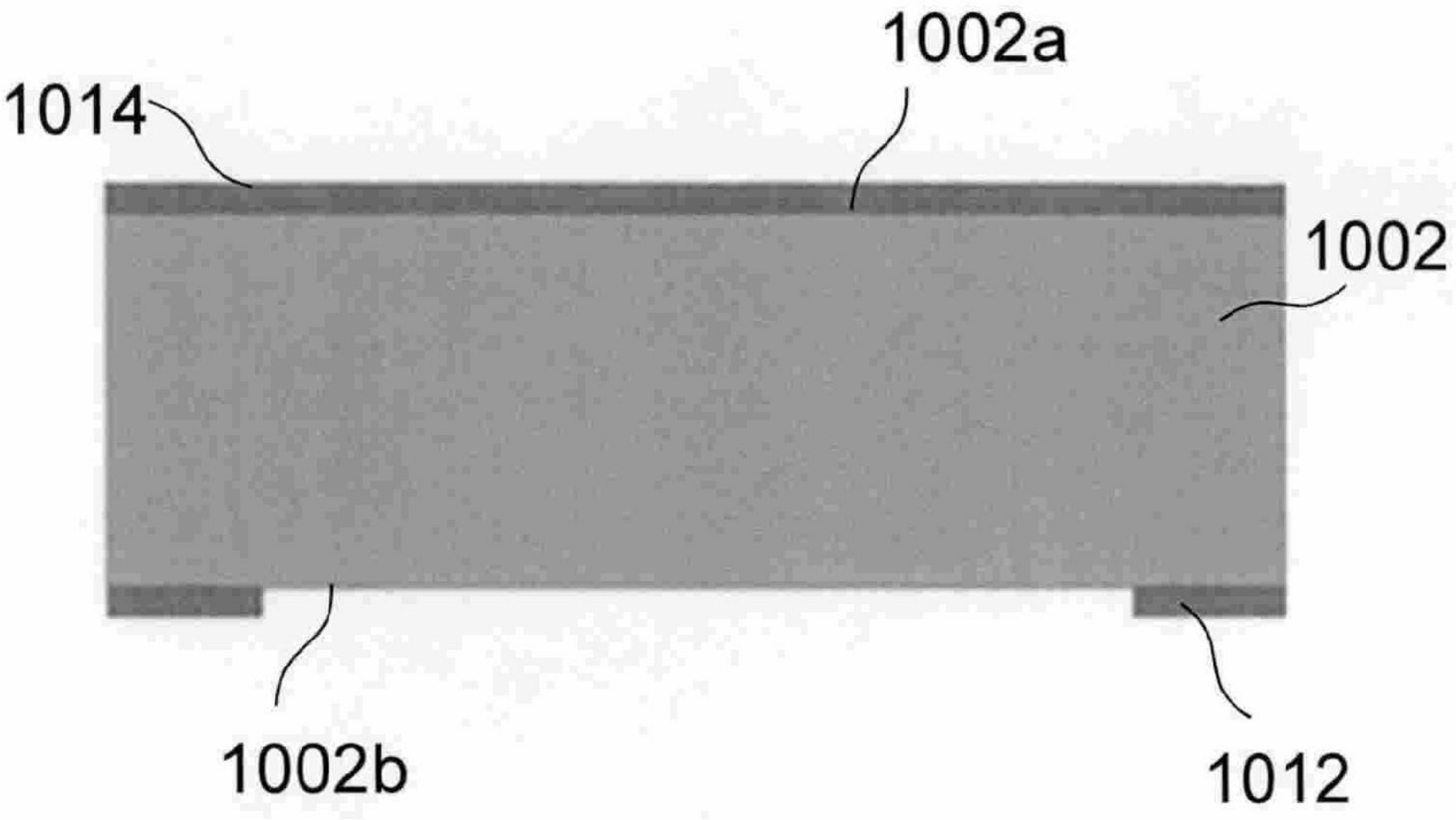


圖10A

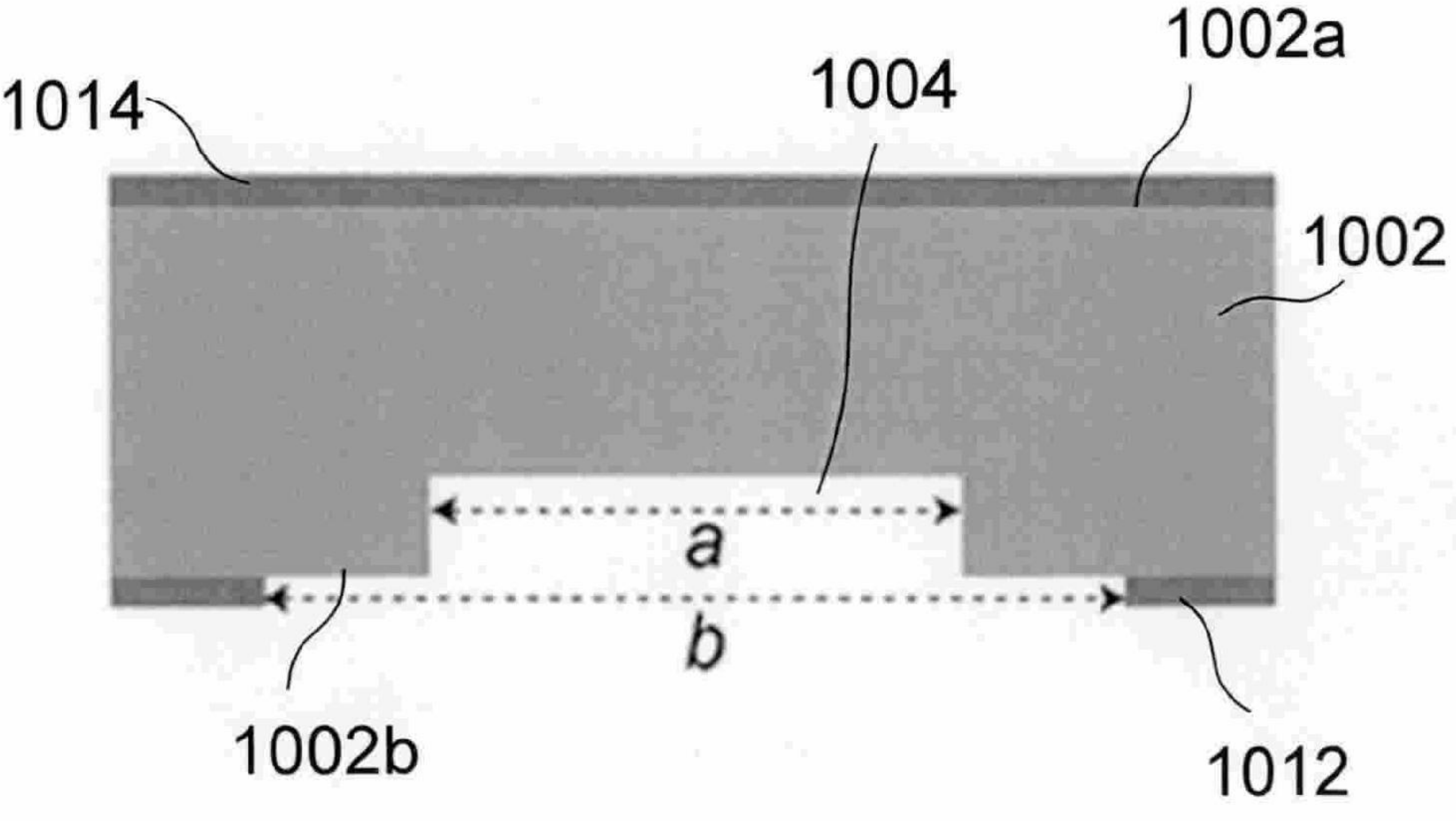


圖10B

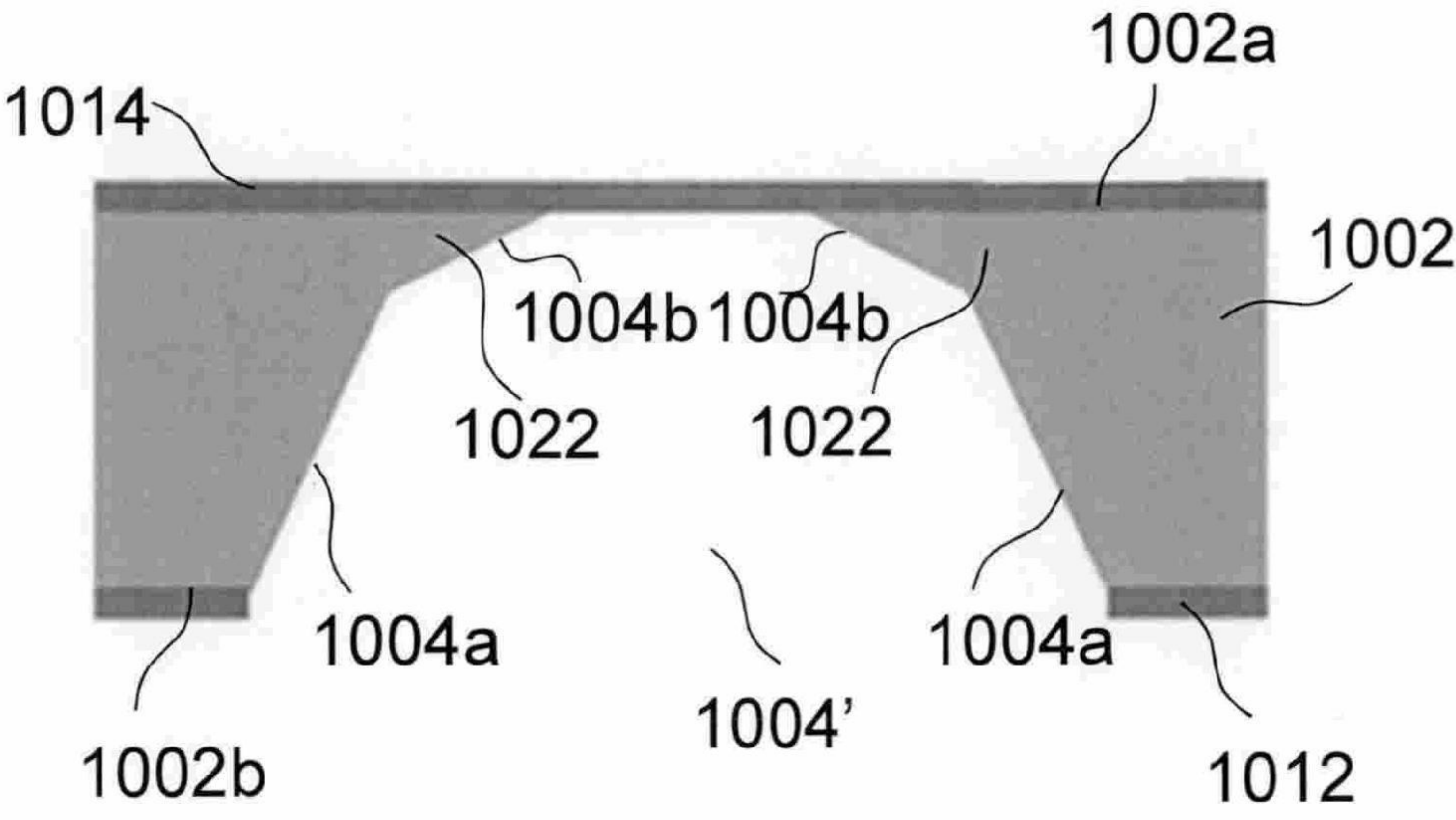


圖10C

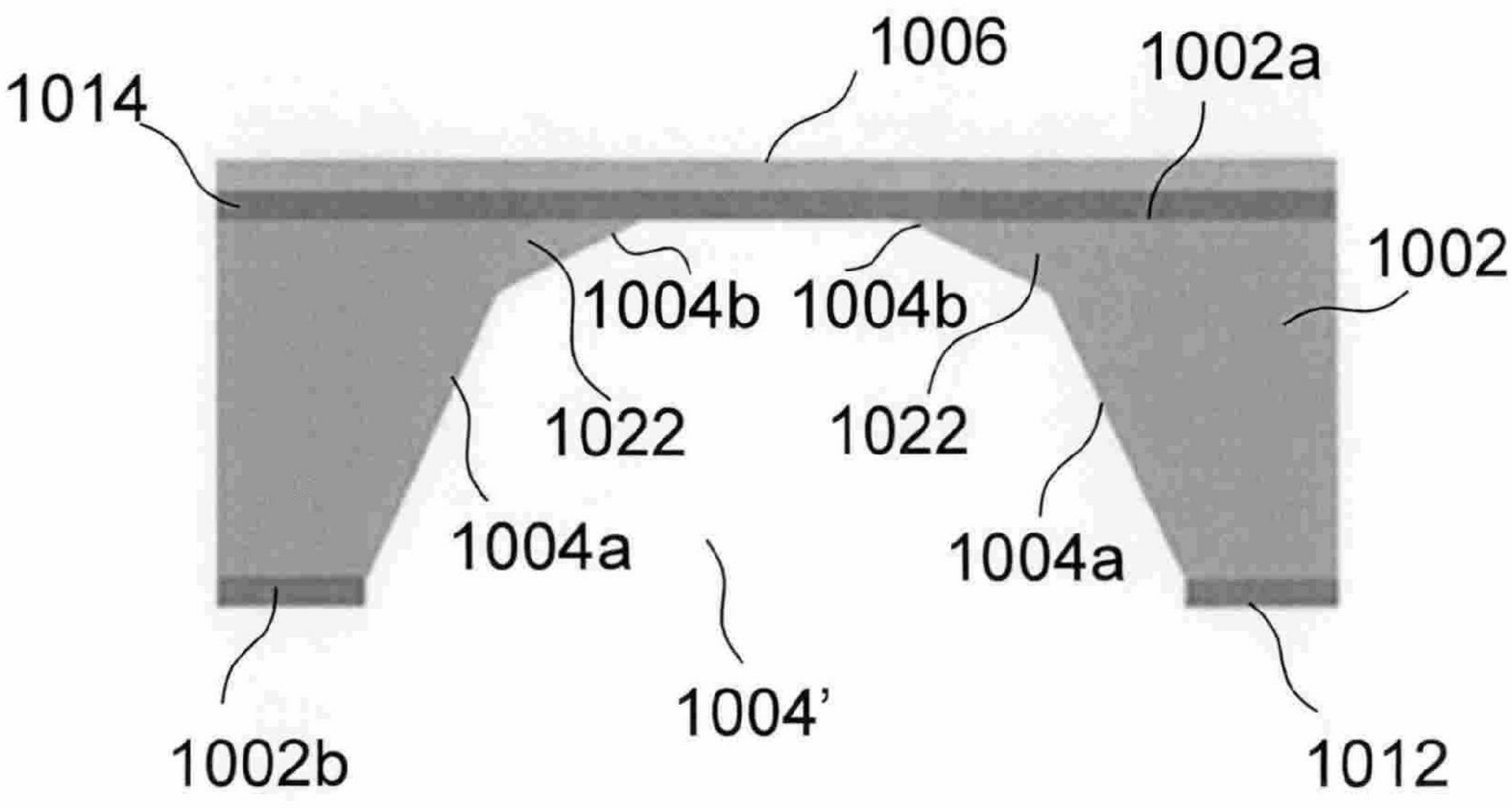


圖10D

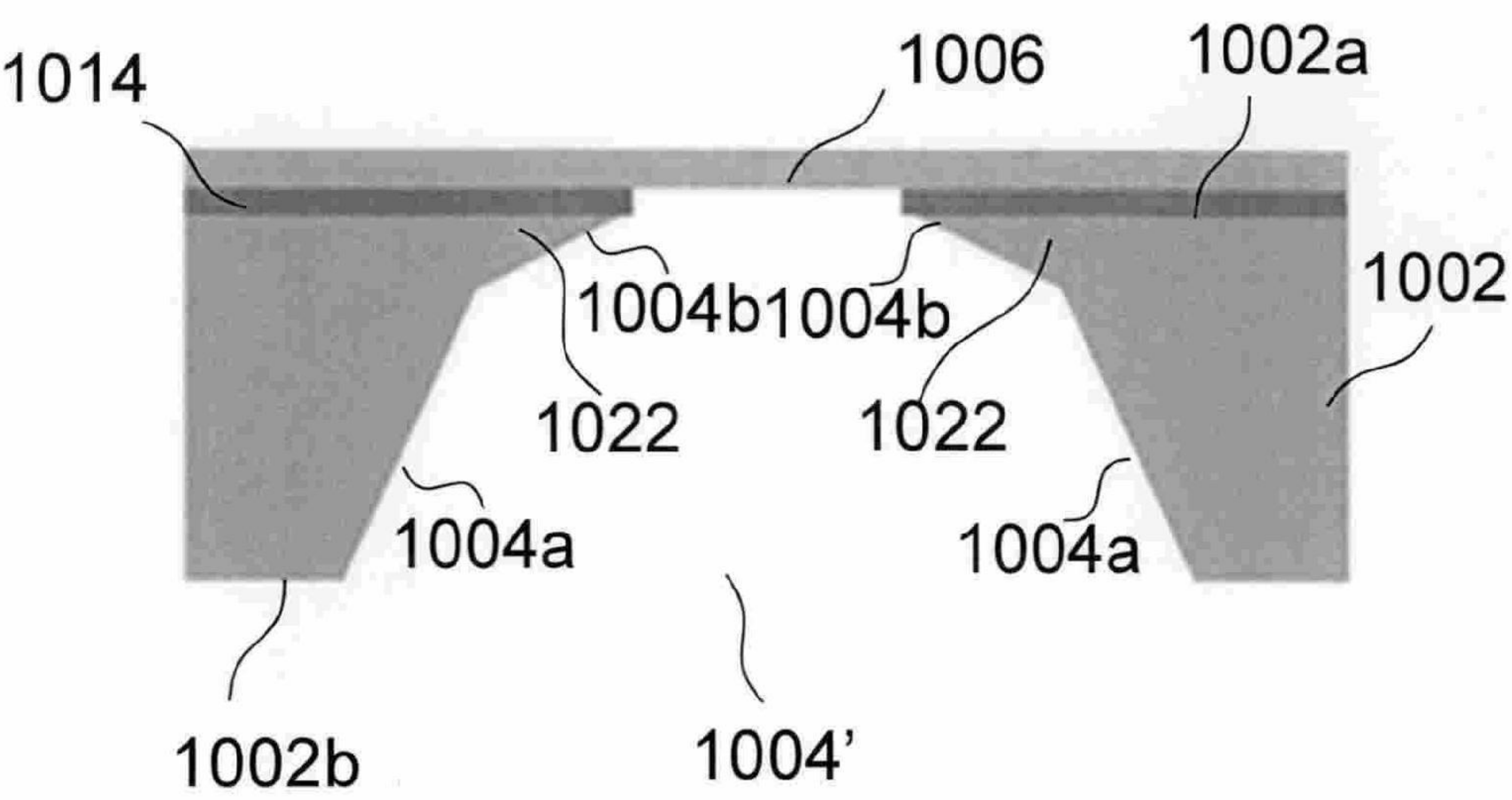


圖10E

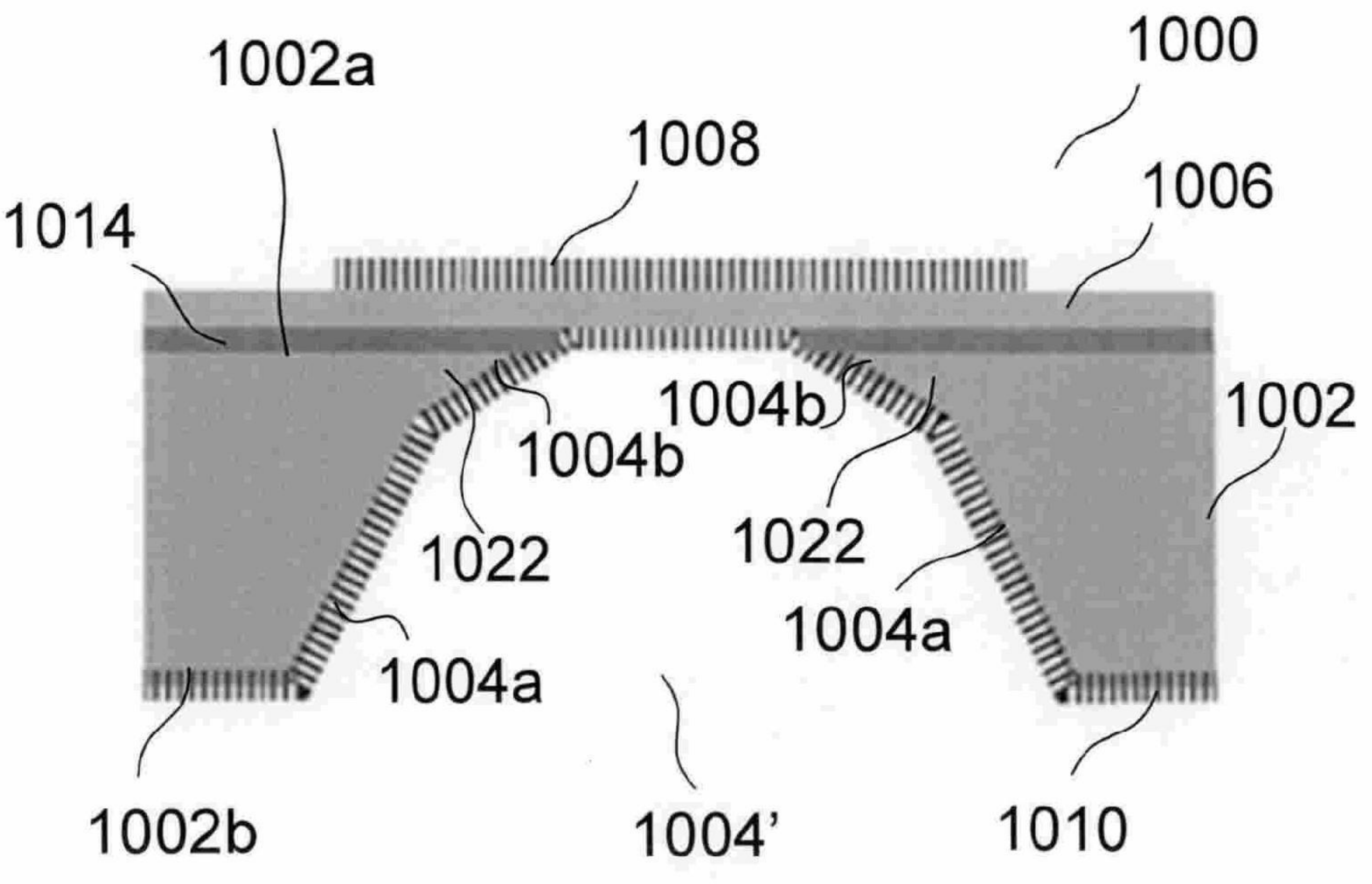


圖10F

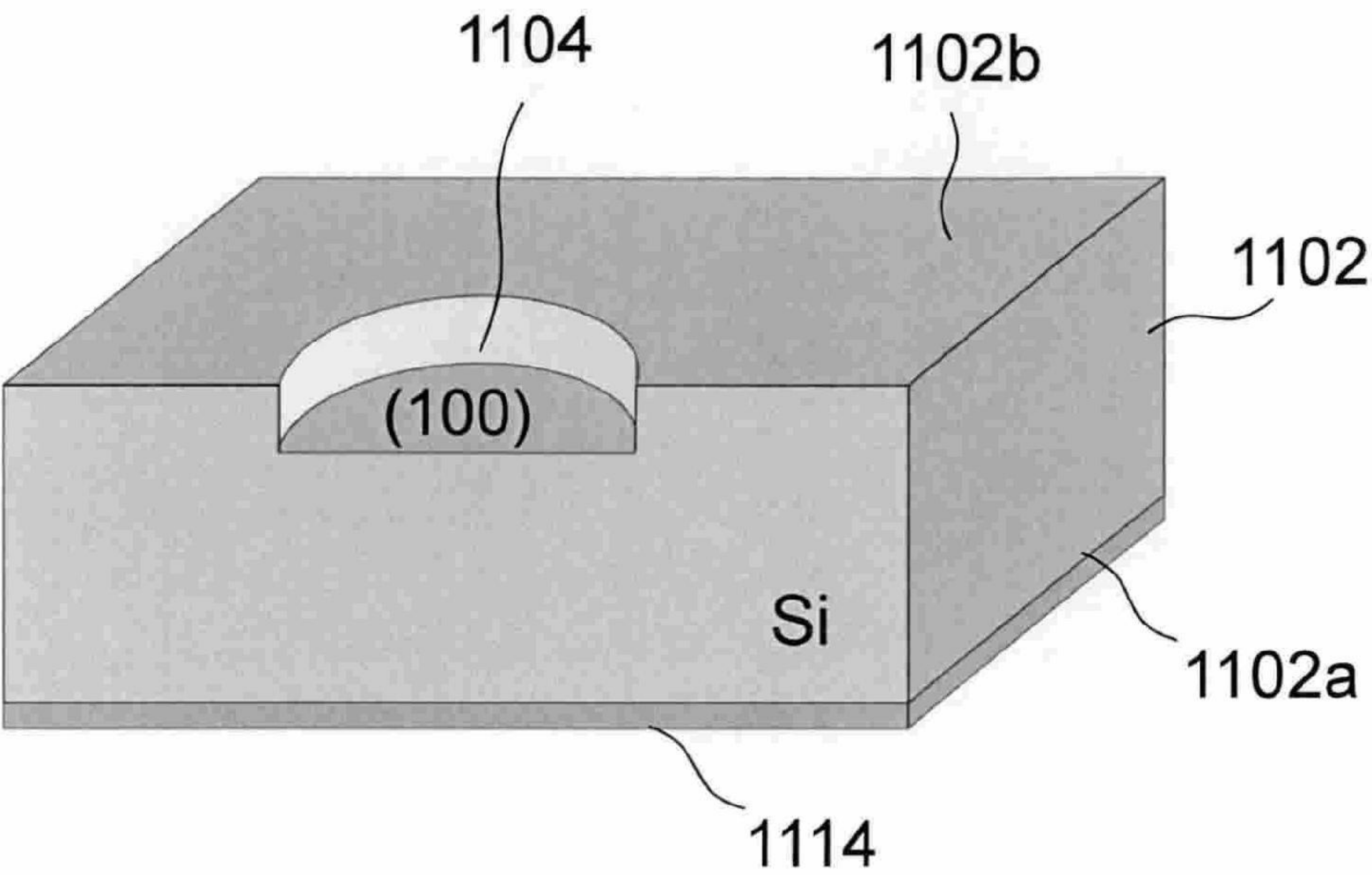


圖11A

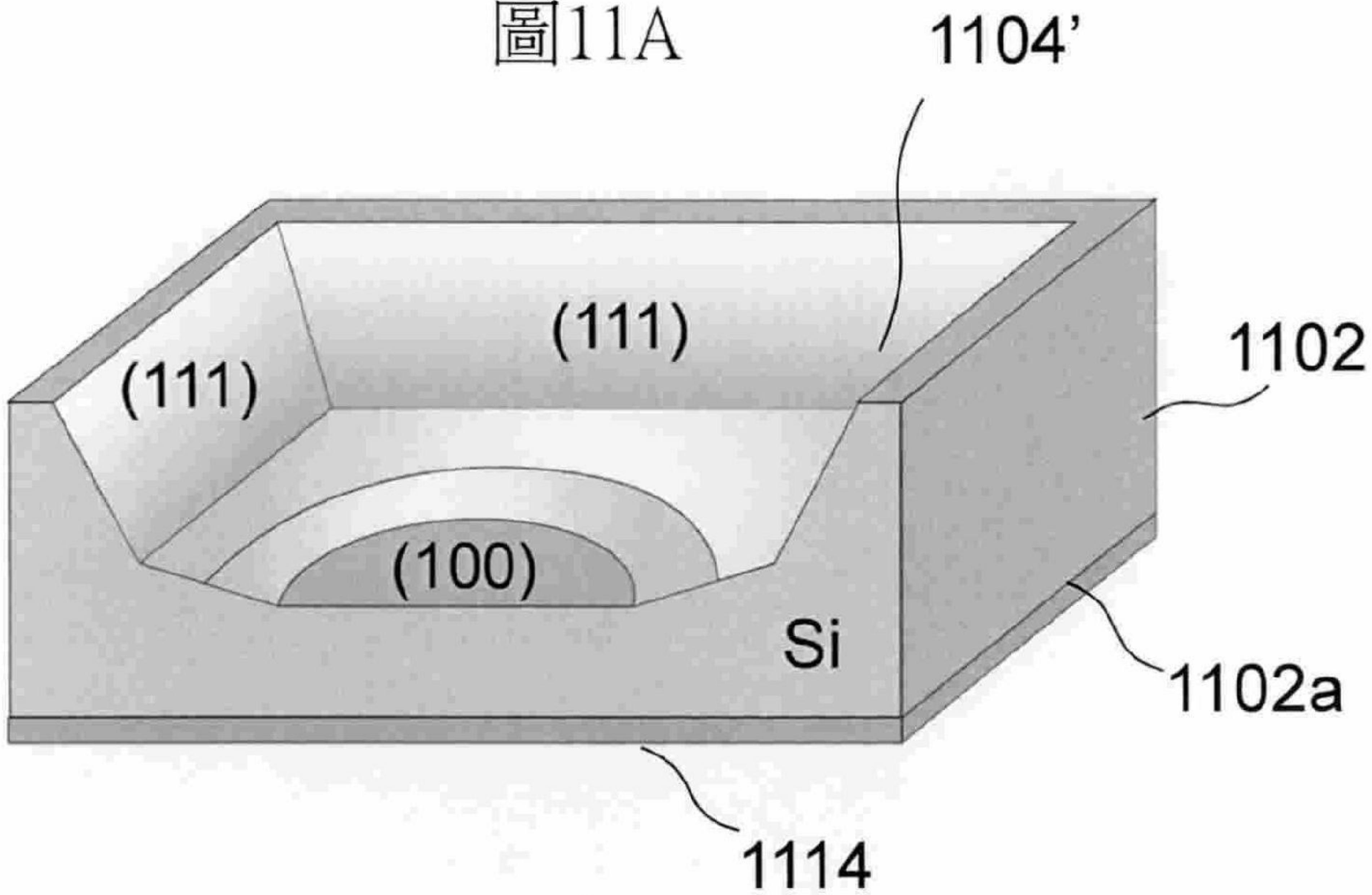


圖11B

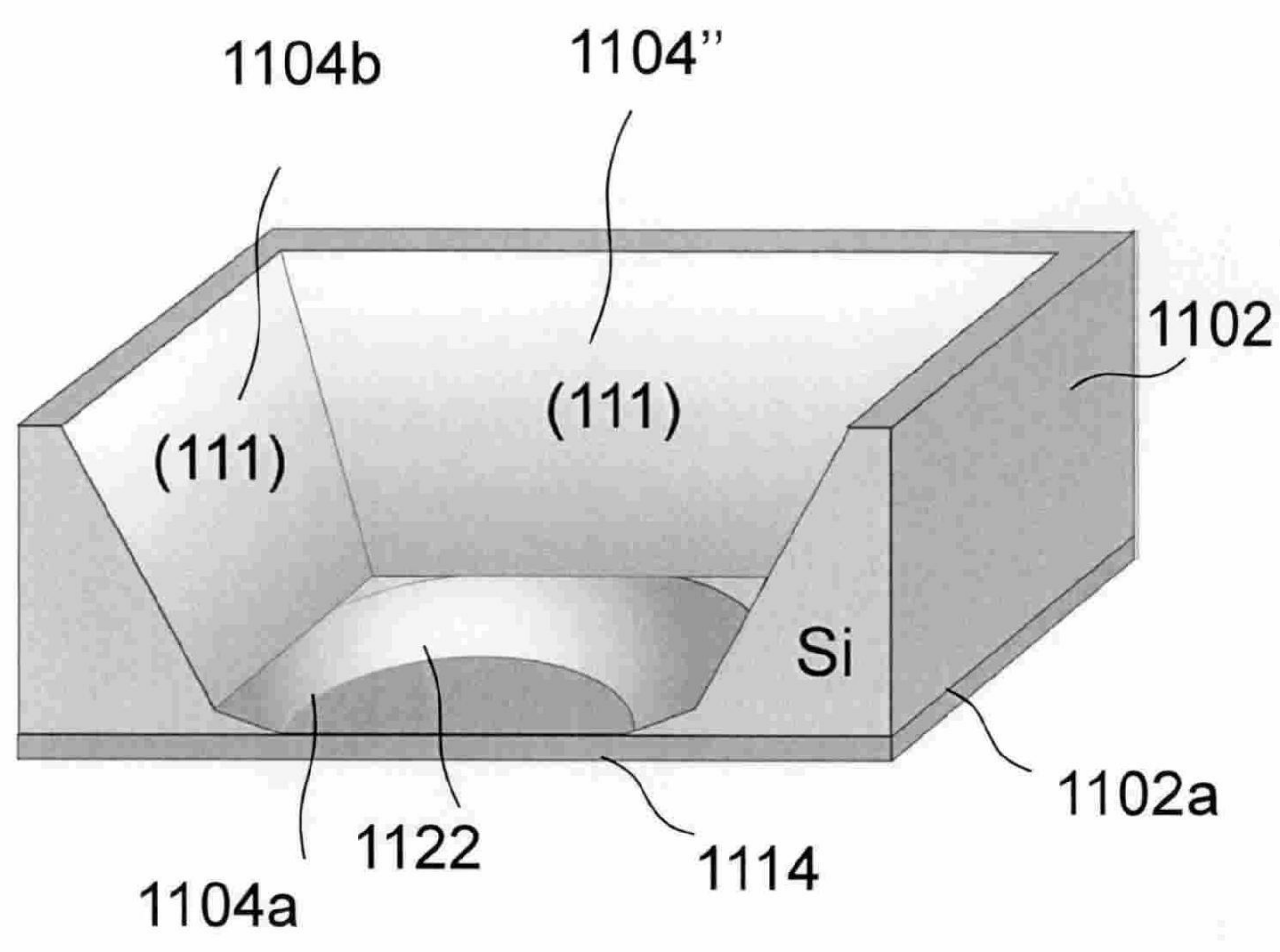


圖11C

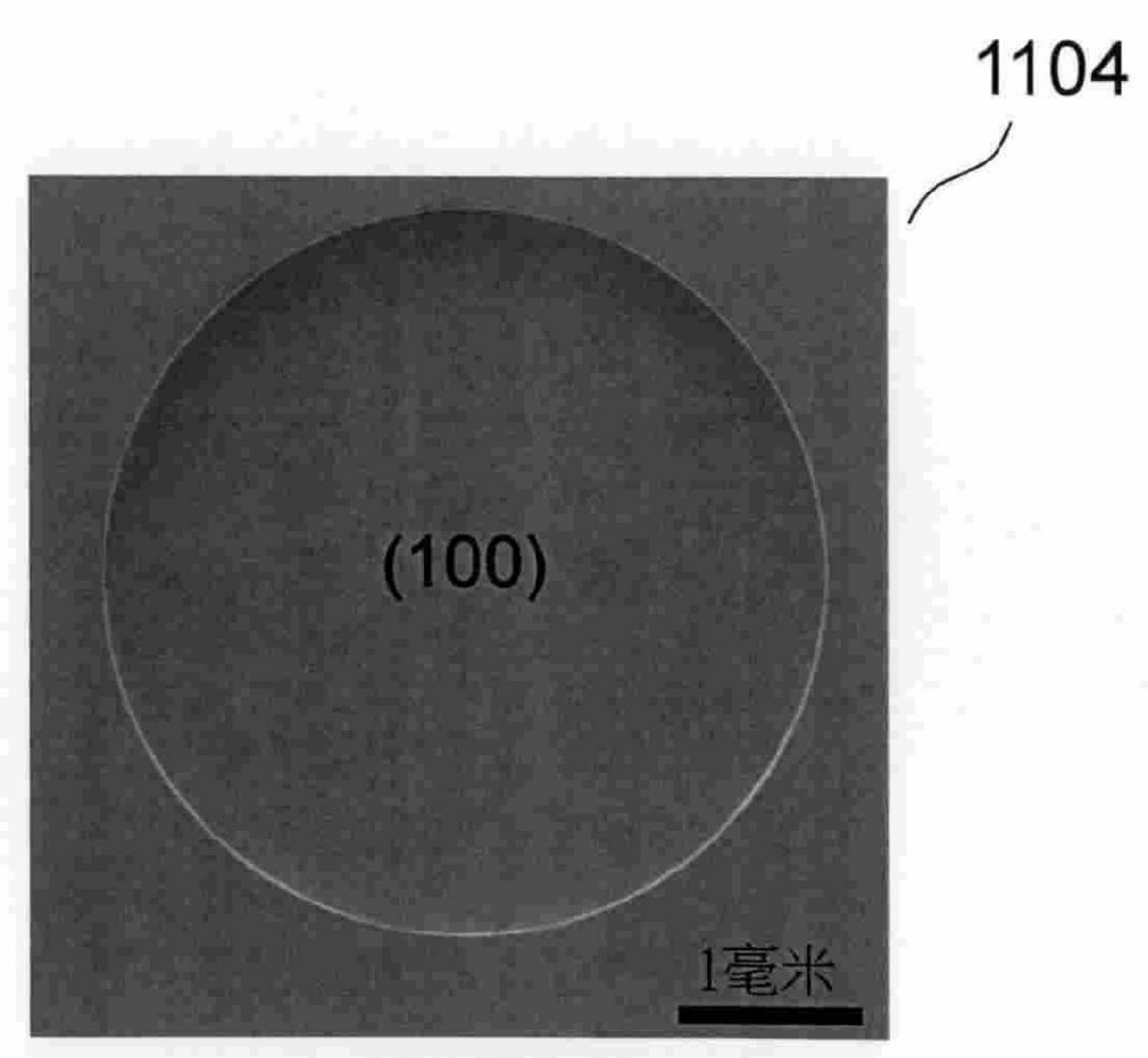


圖11D

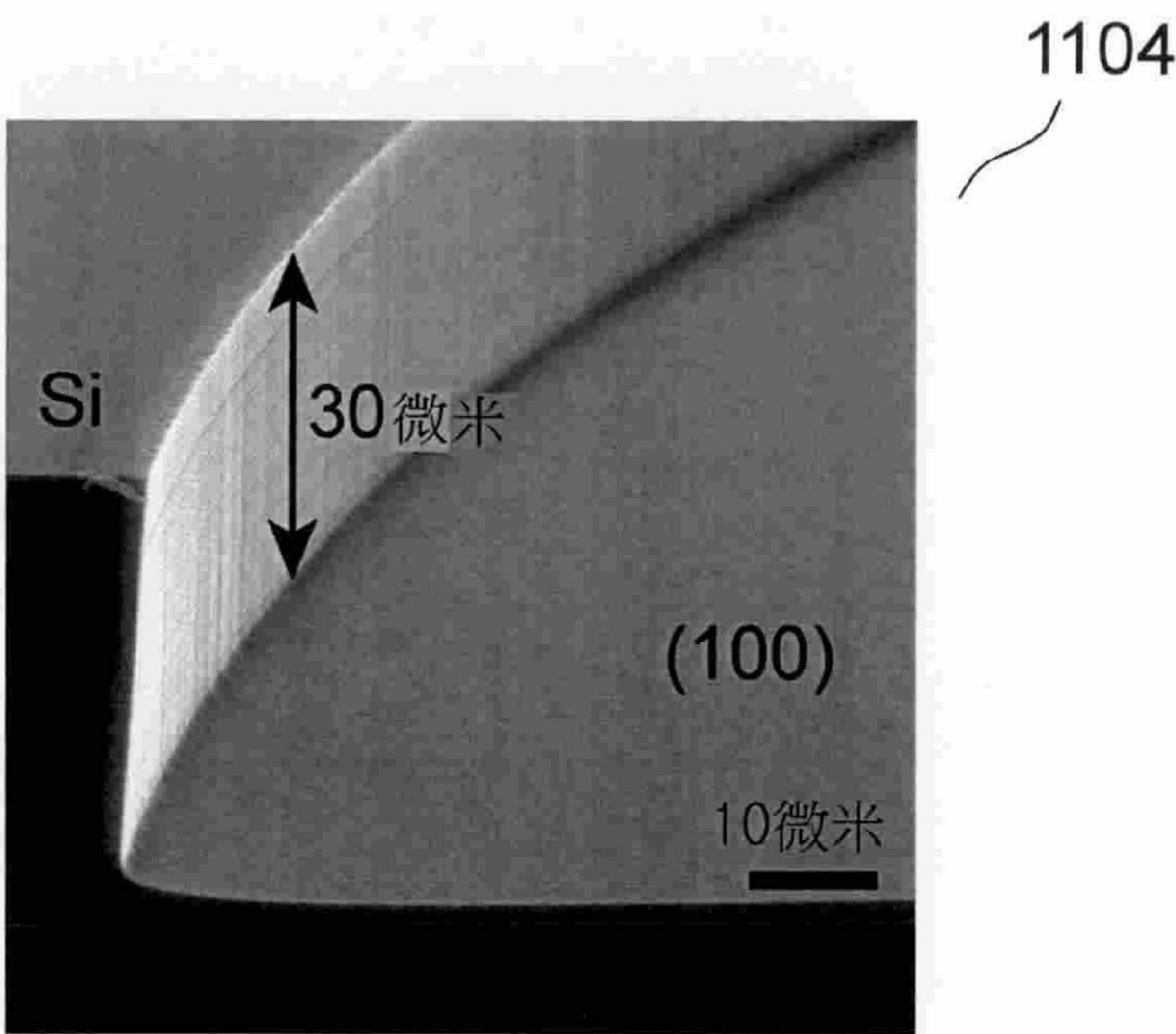


圖11E

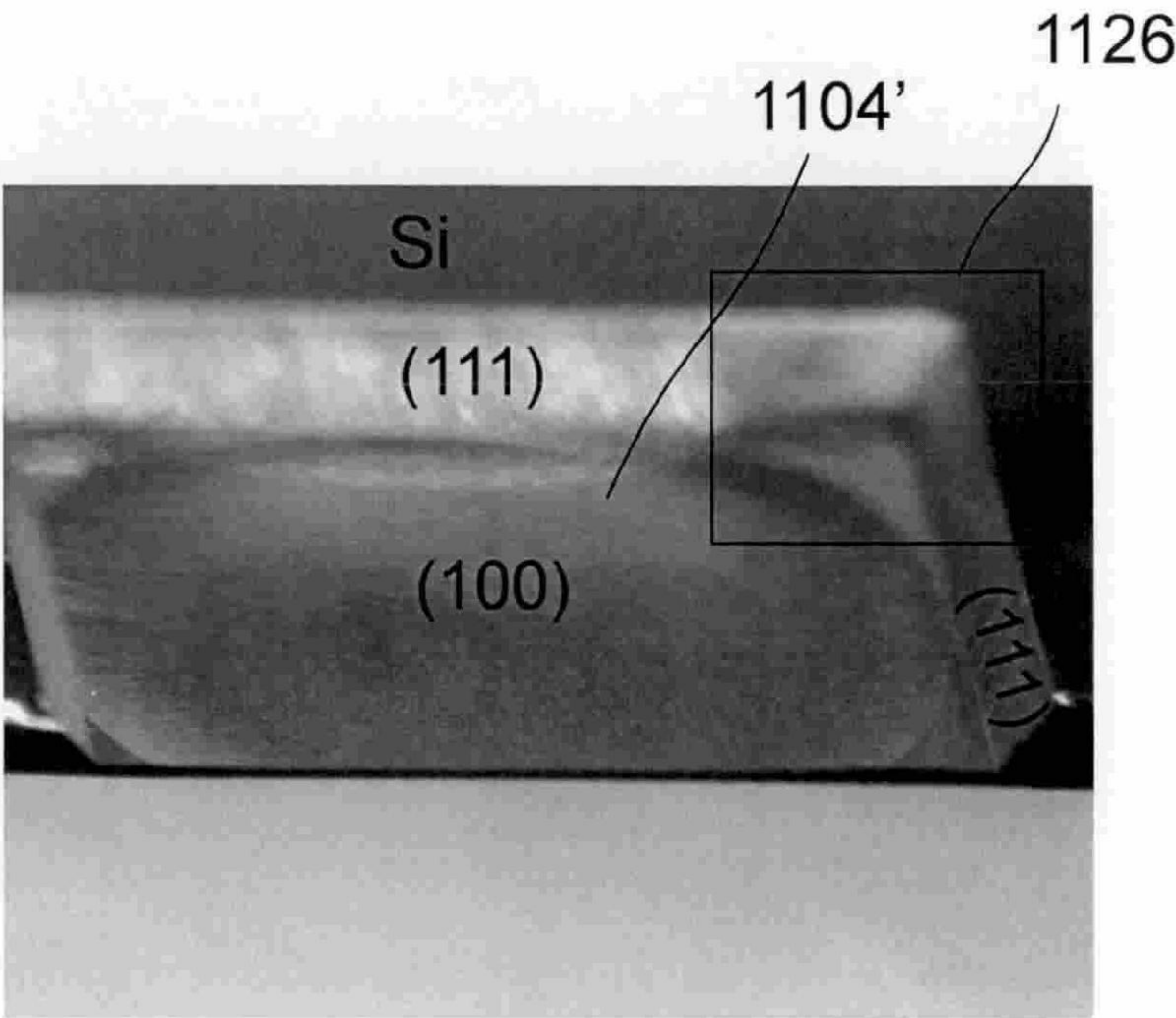


圖11F

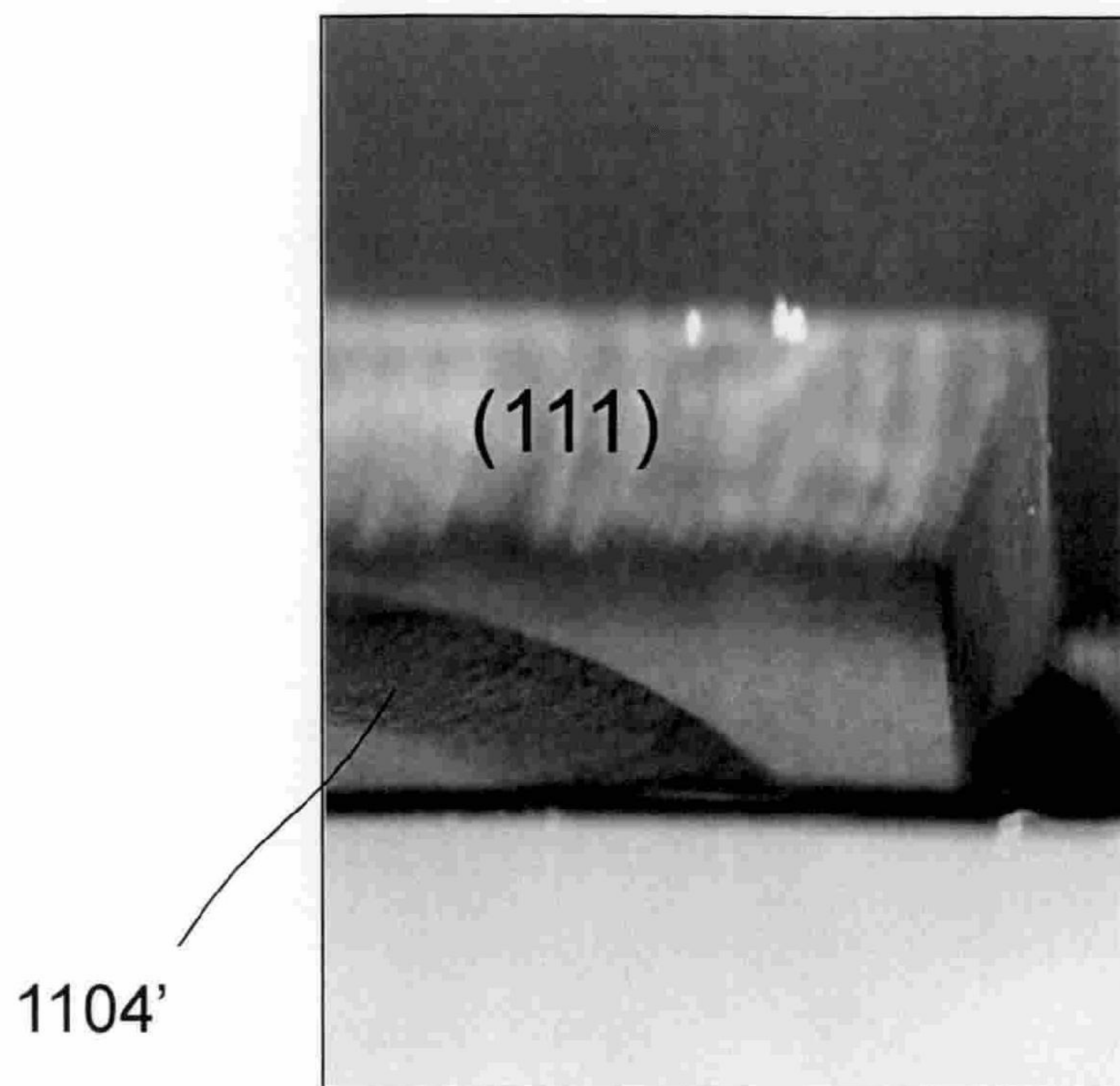


圖11G

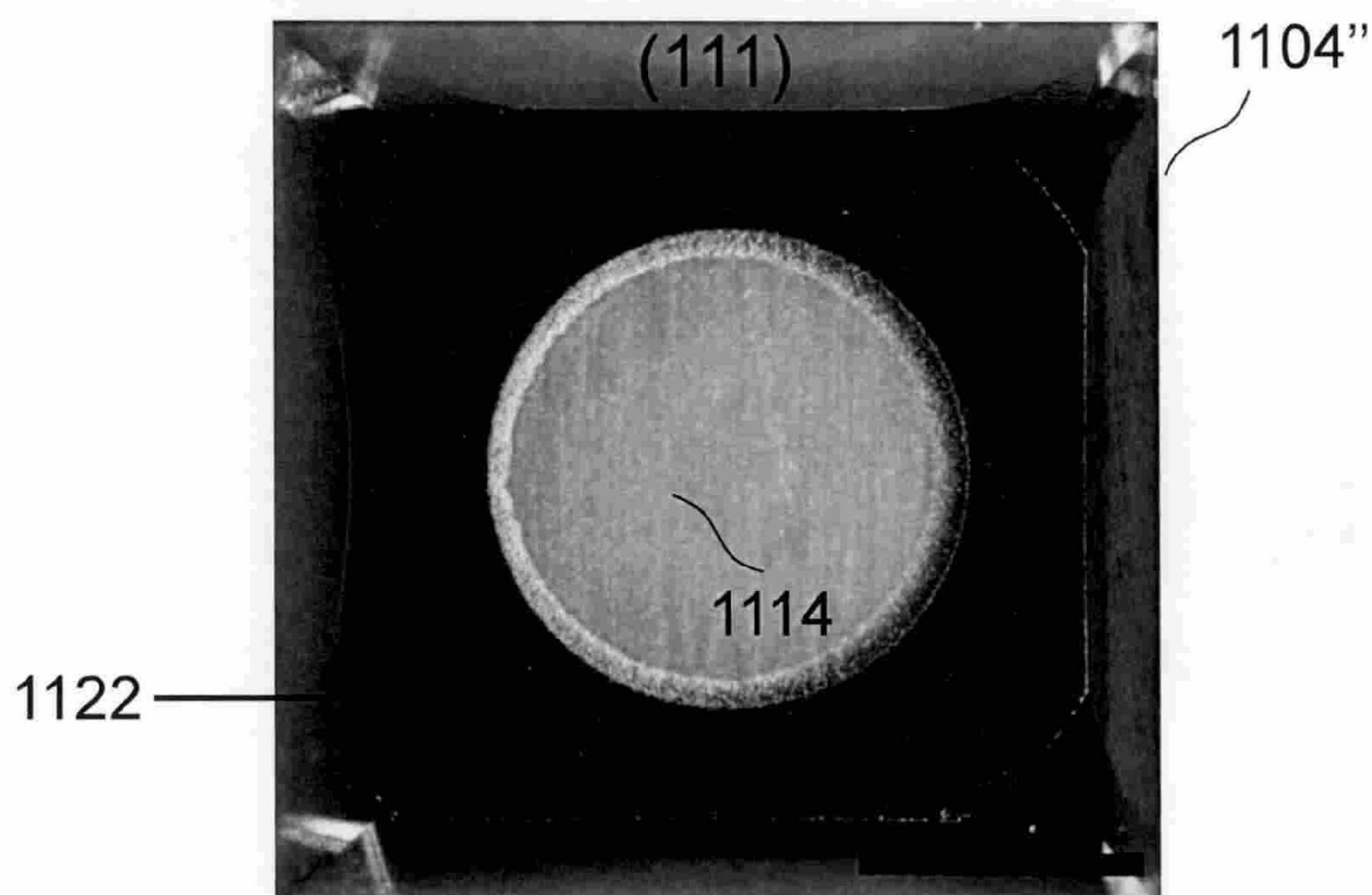


圖11H

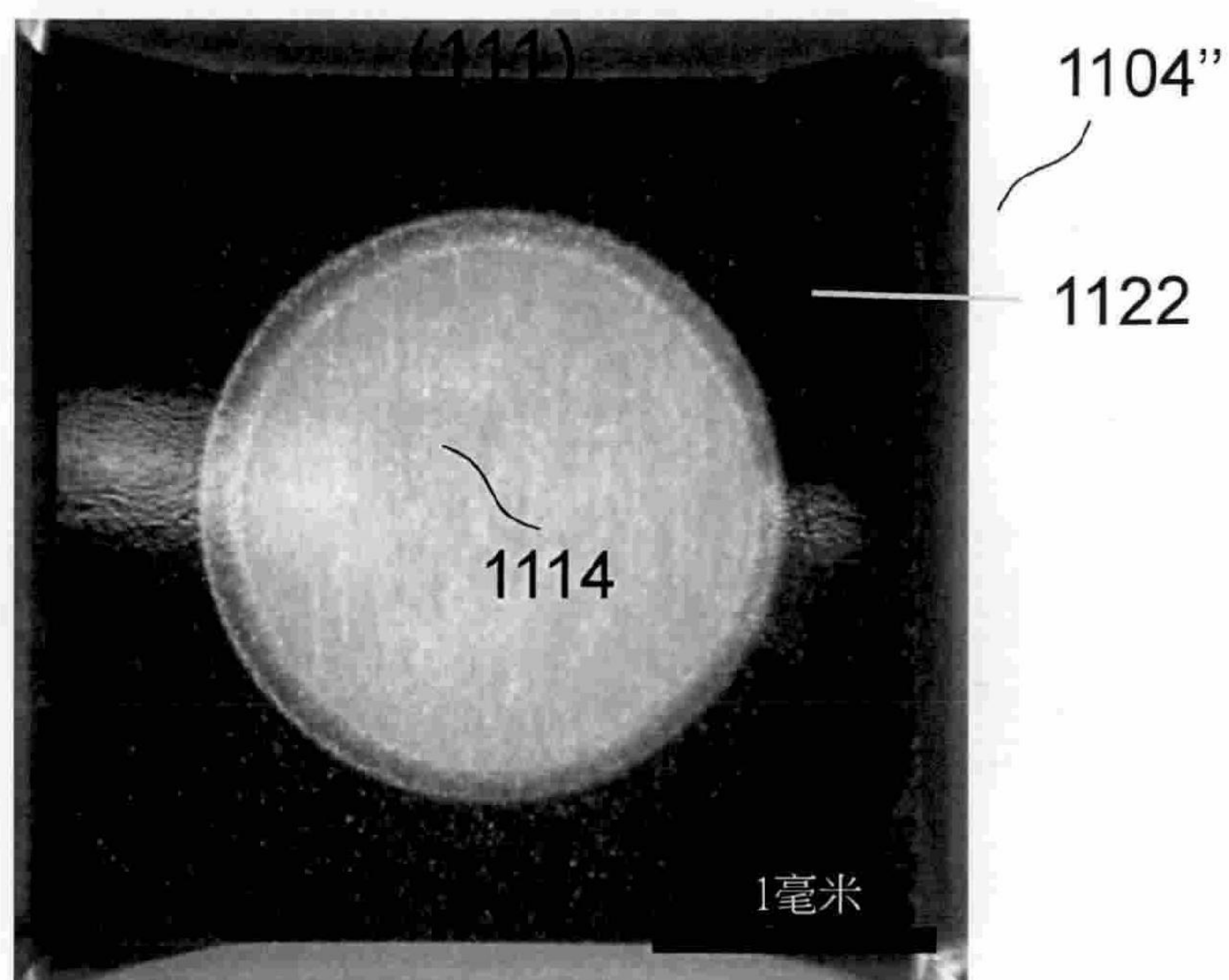


圖11I

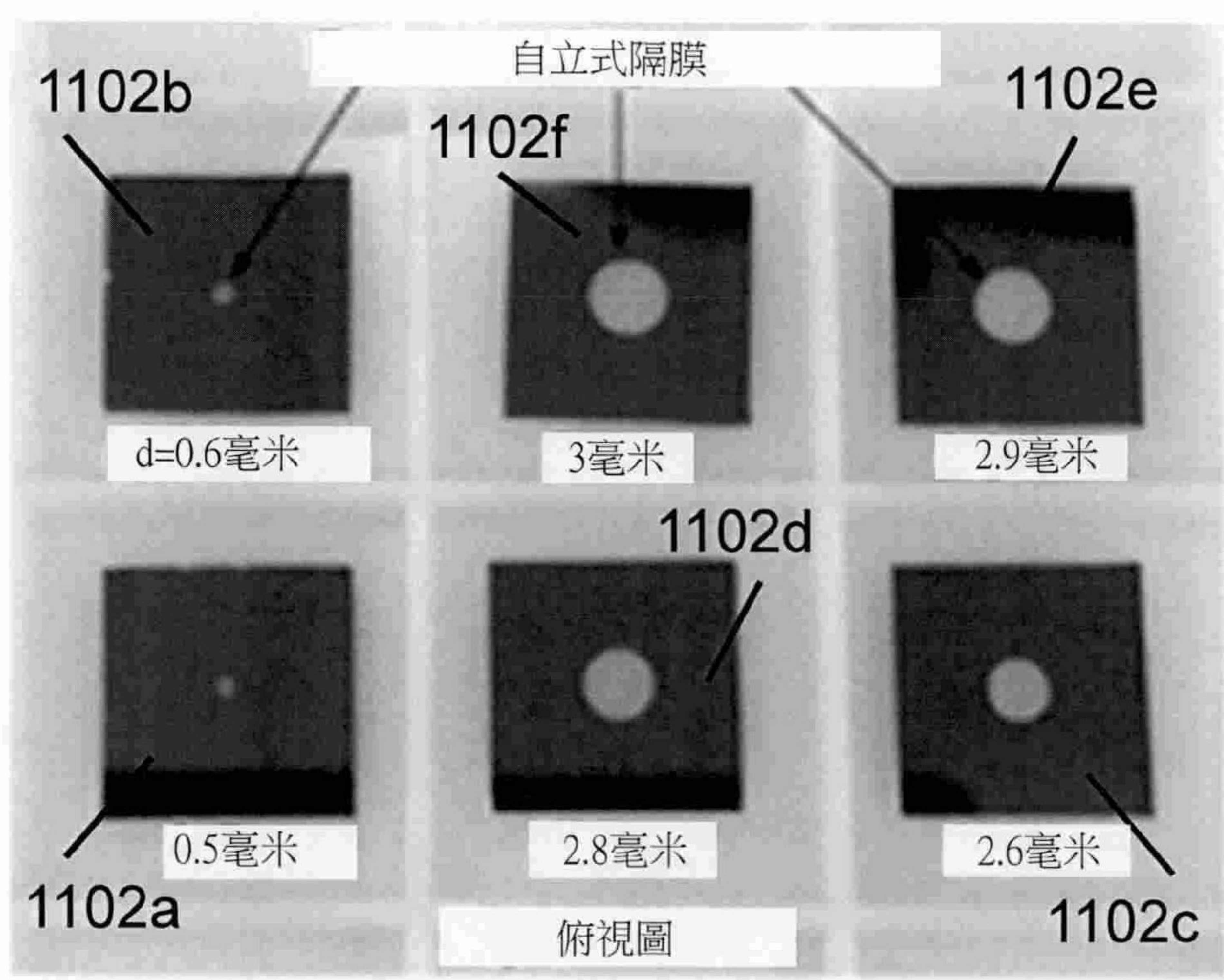


圖12A

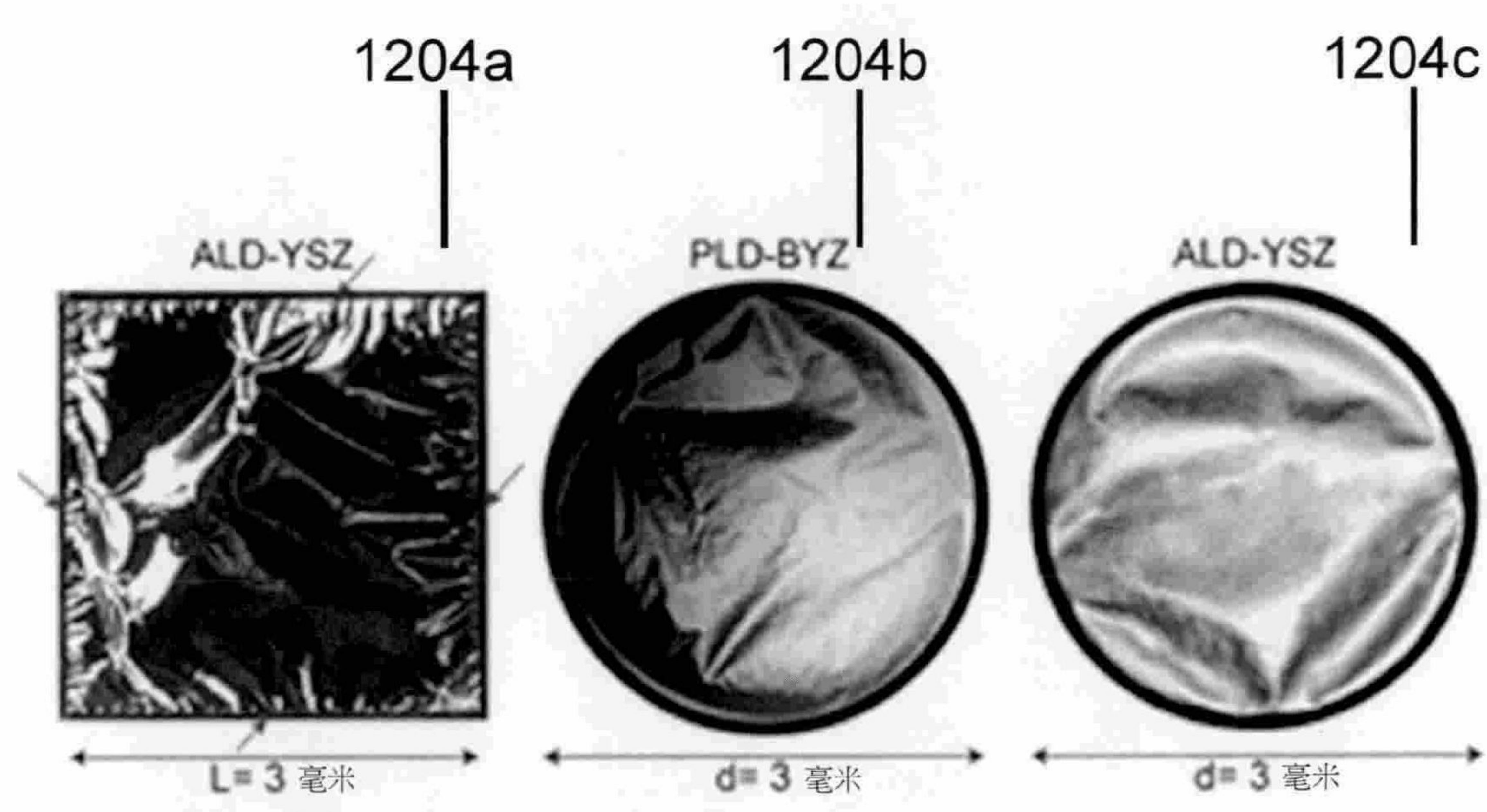


圖12B

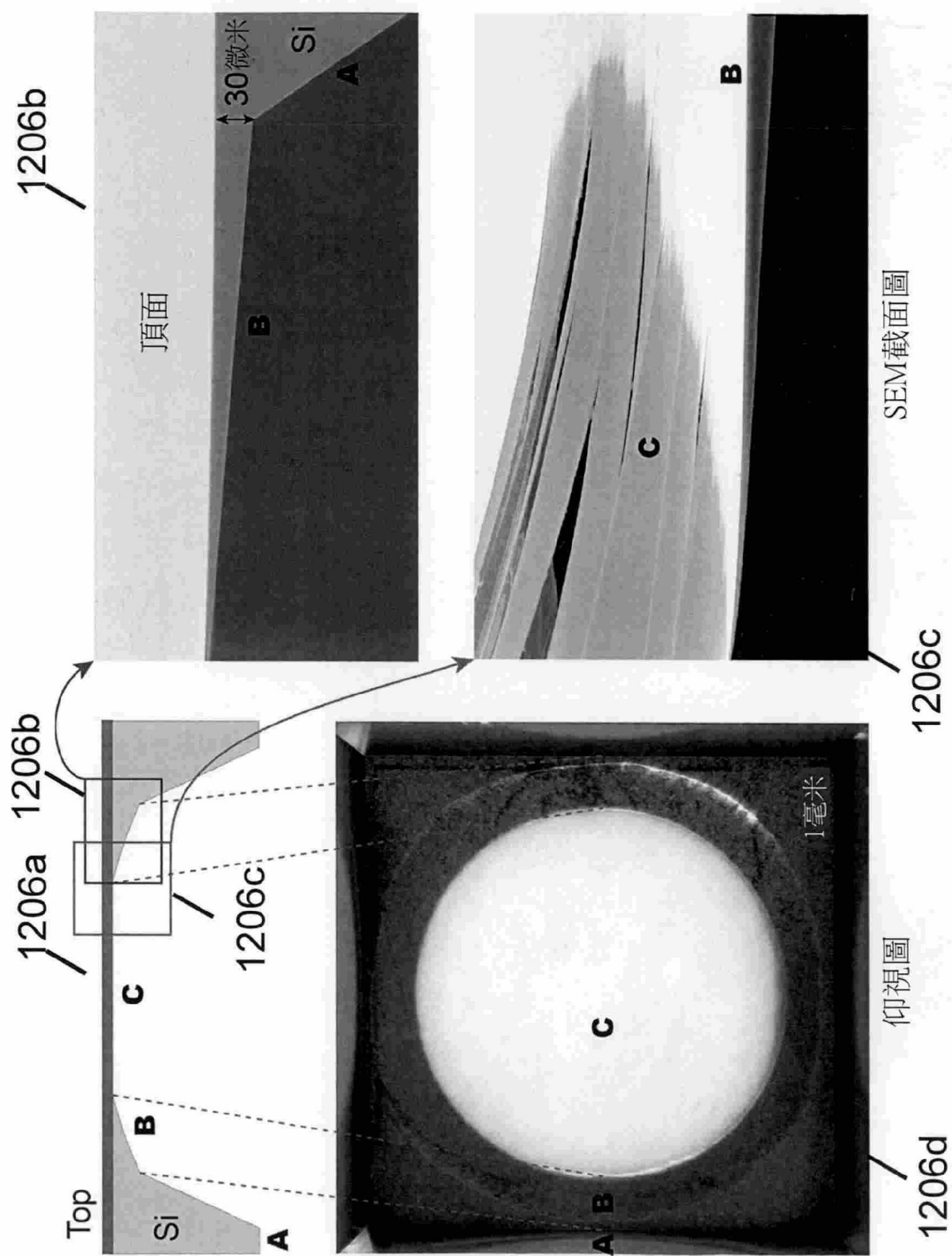


圖 12C

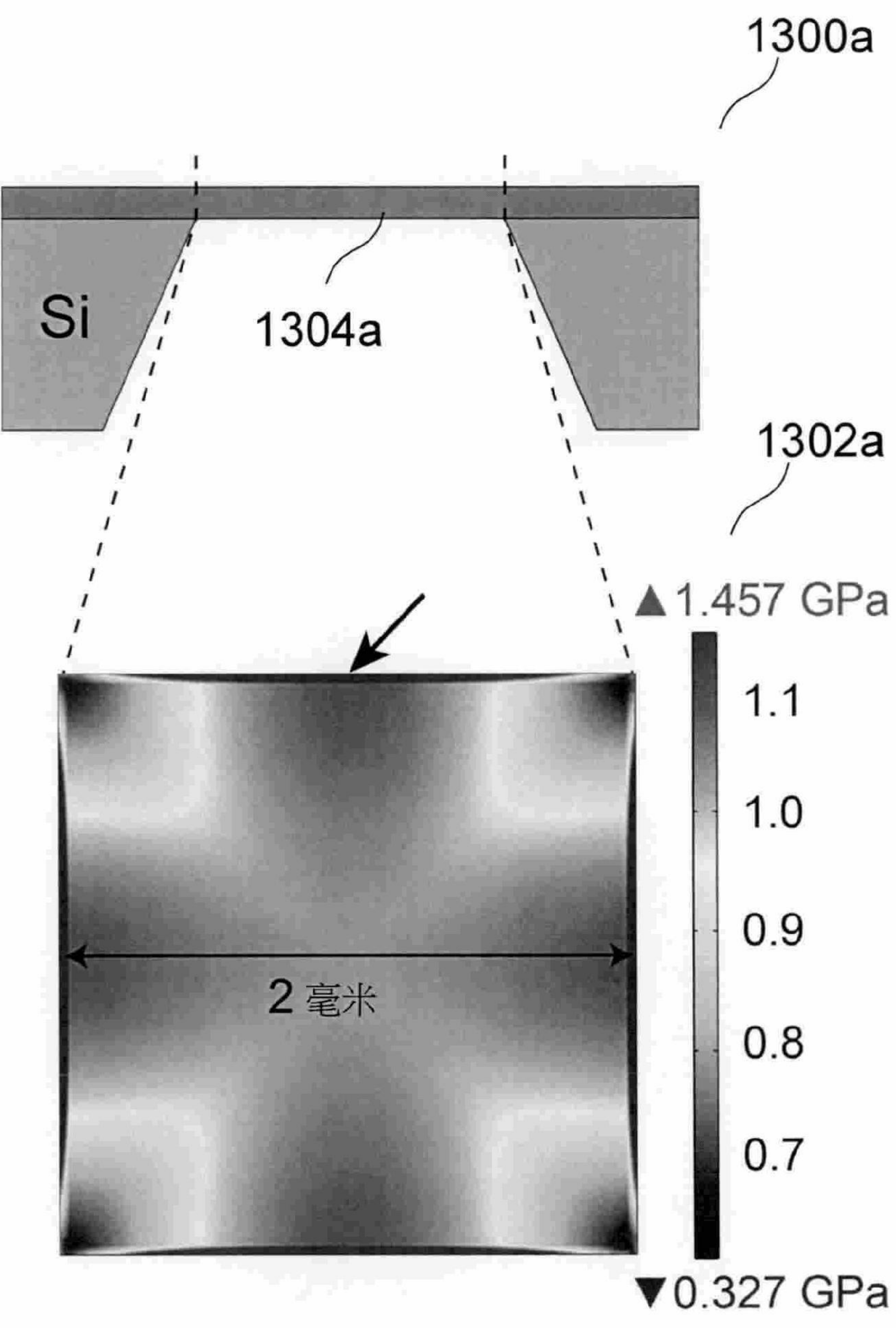


圖13A

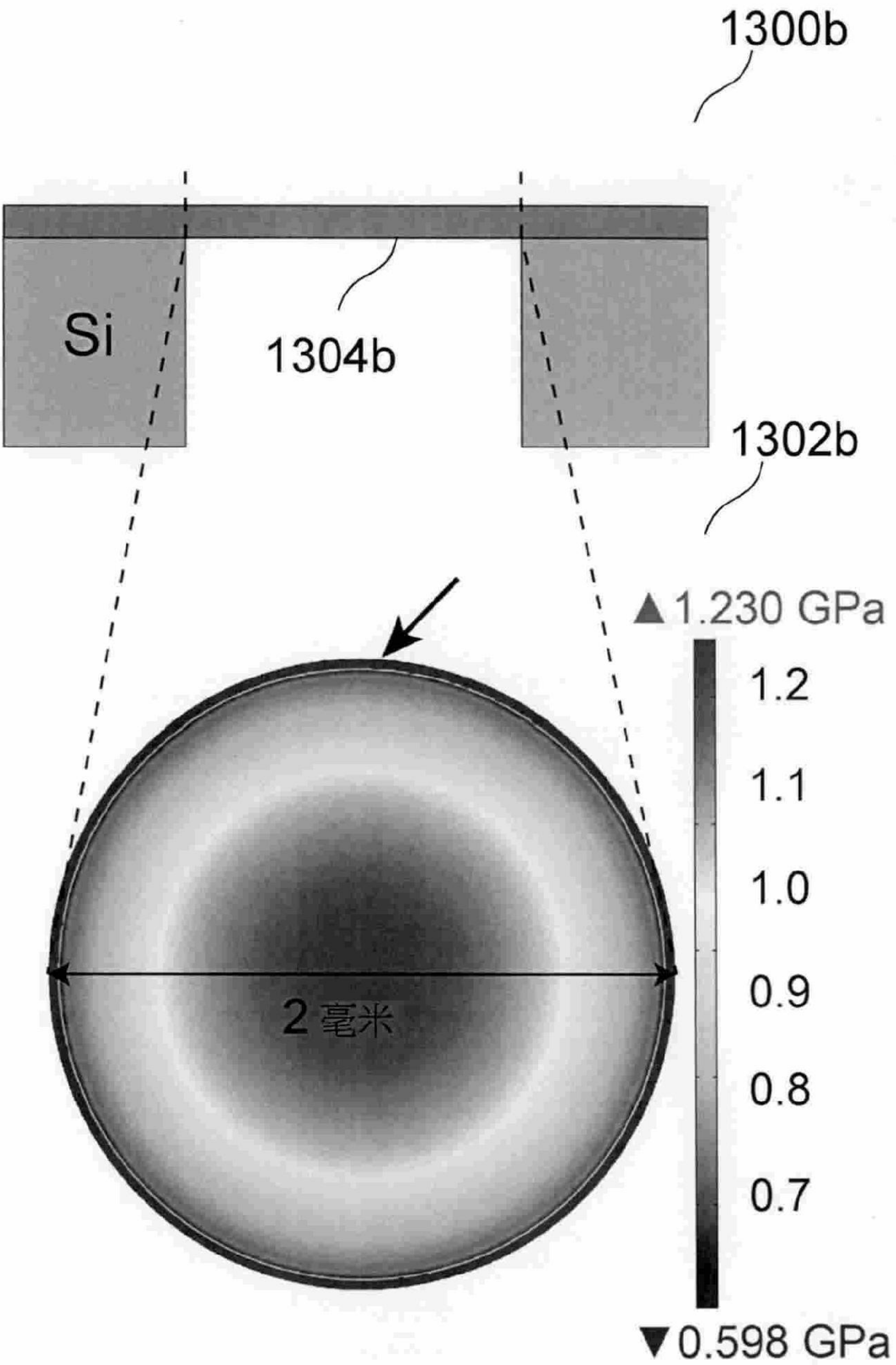


圖13B

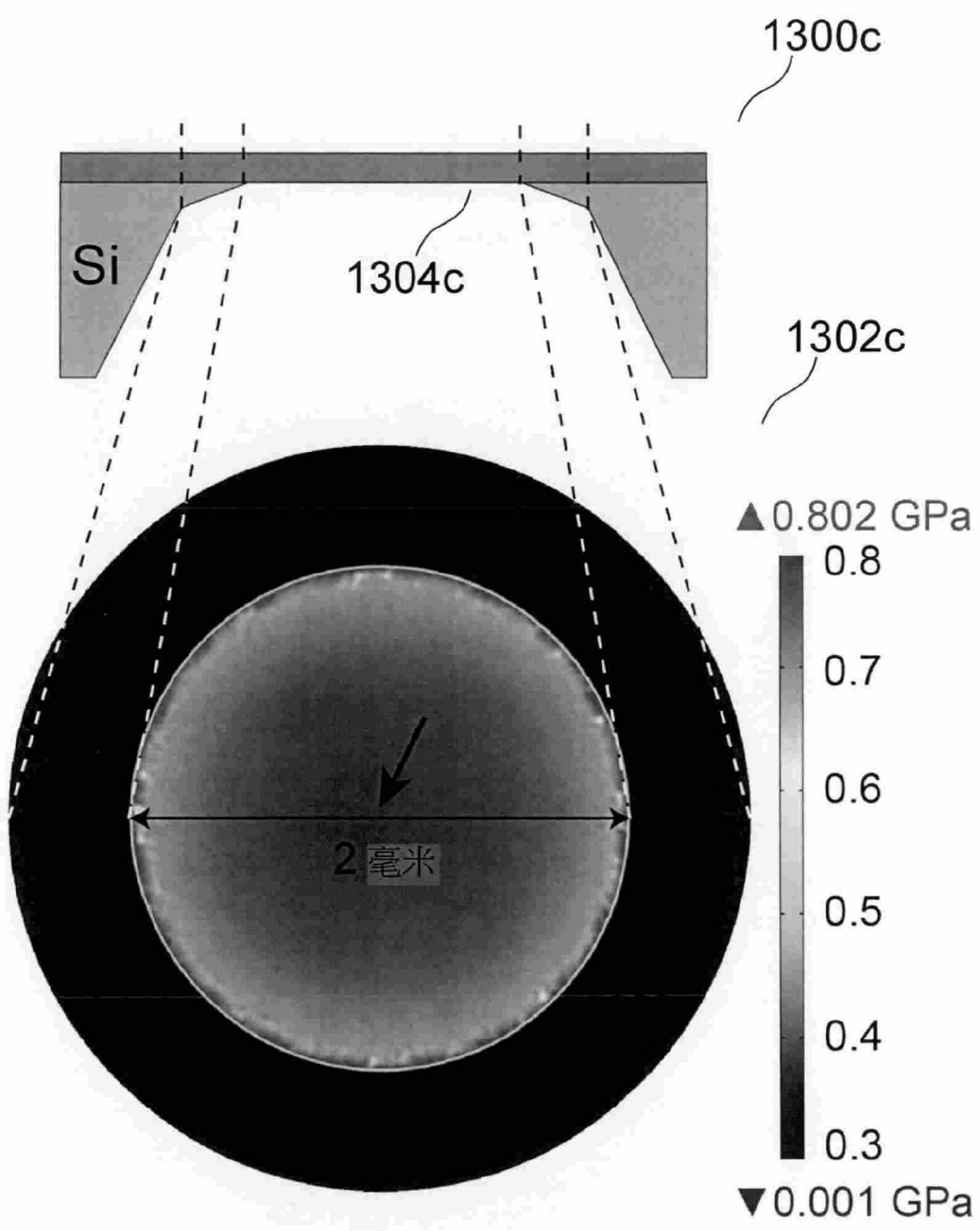


圖13C

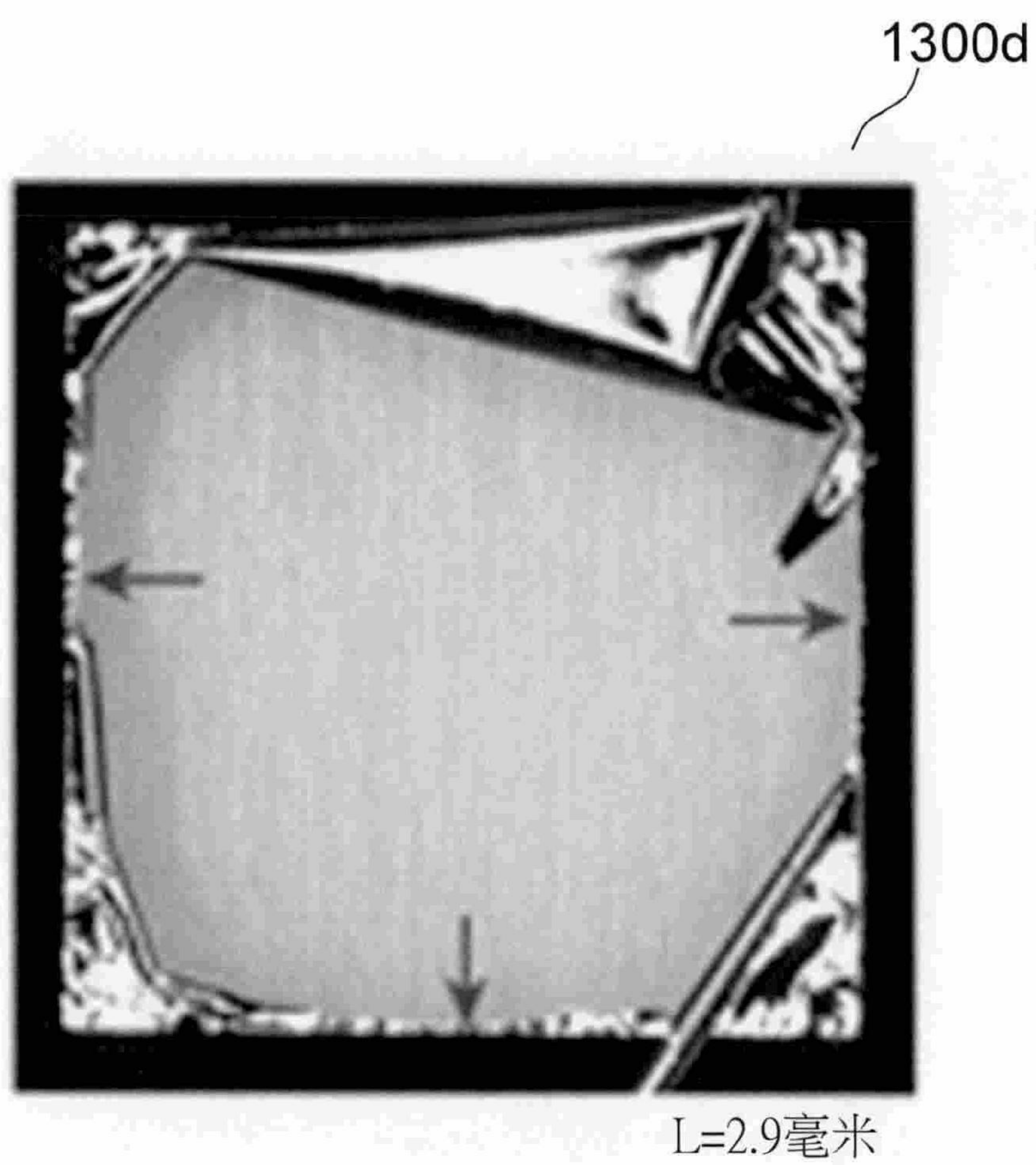


圖13D

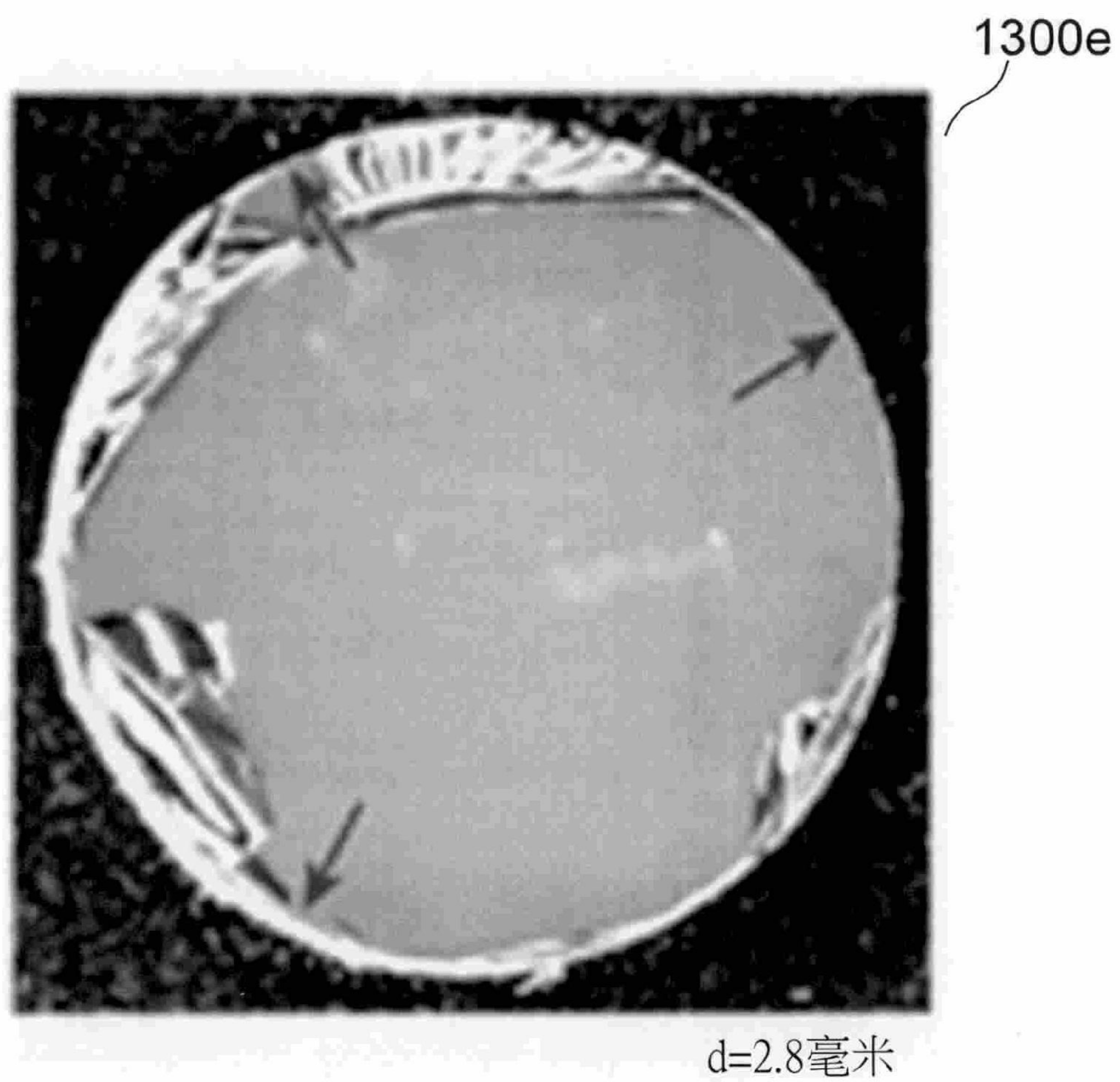


圖13E

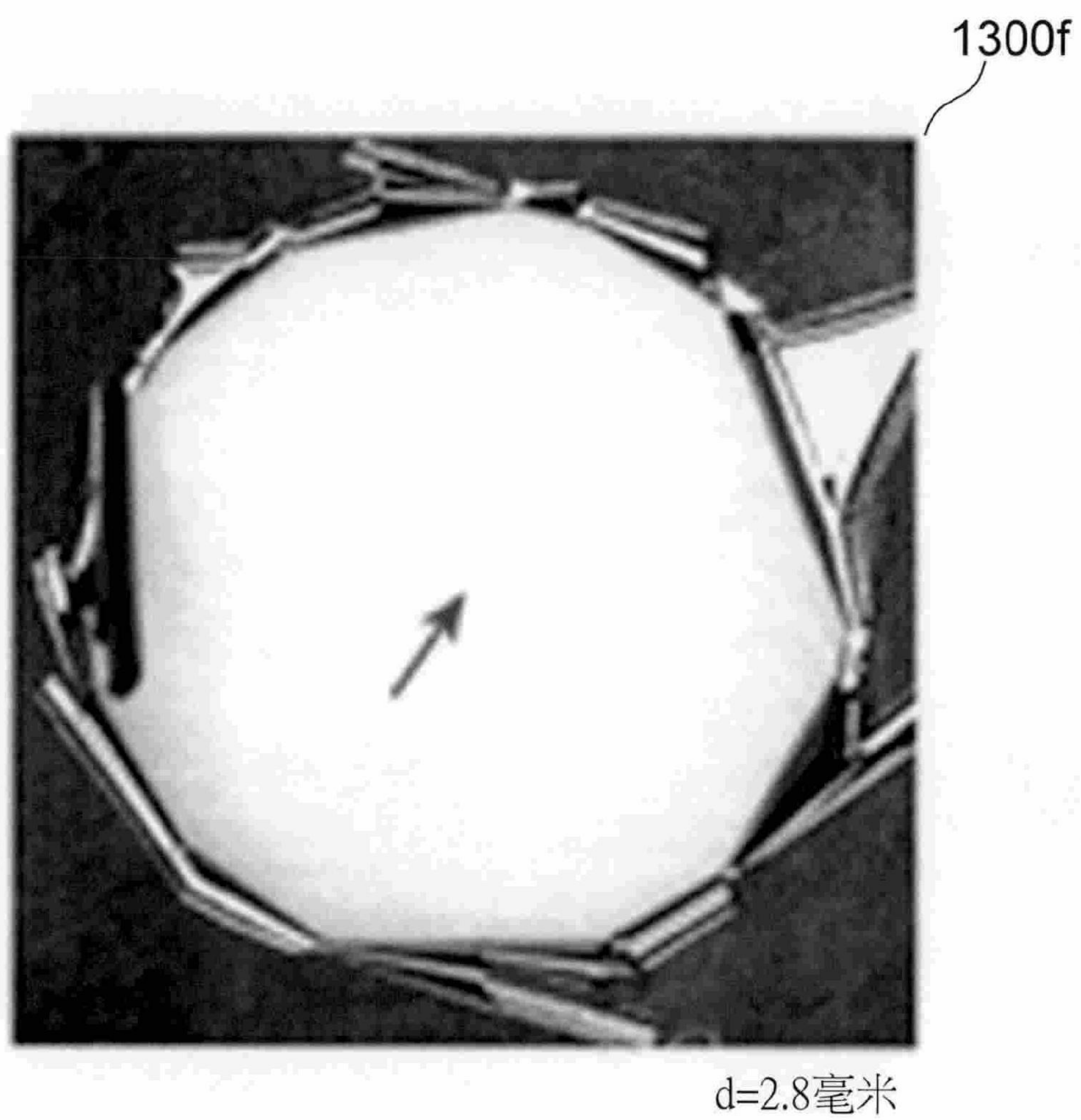


圖13F

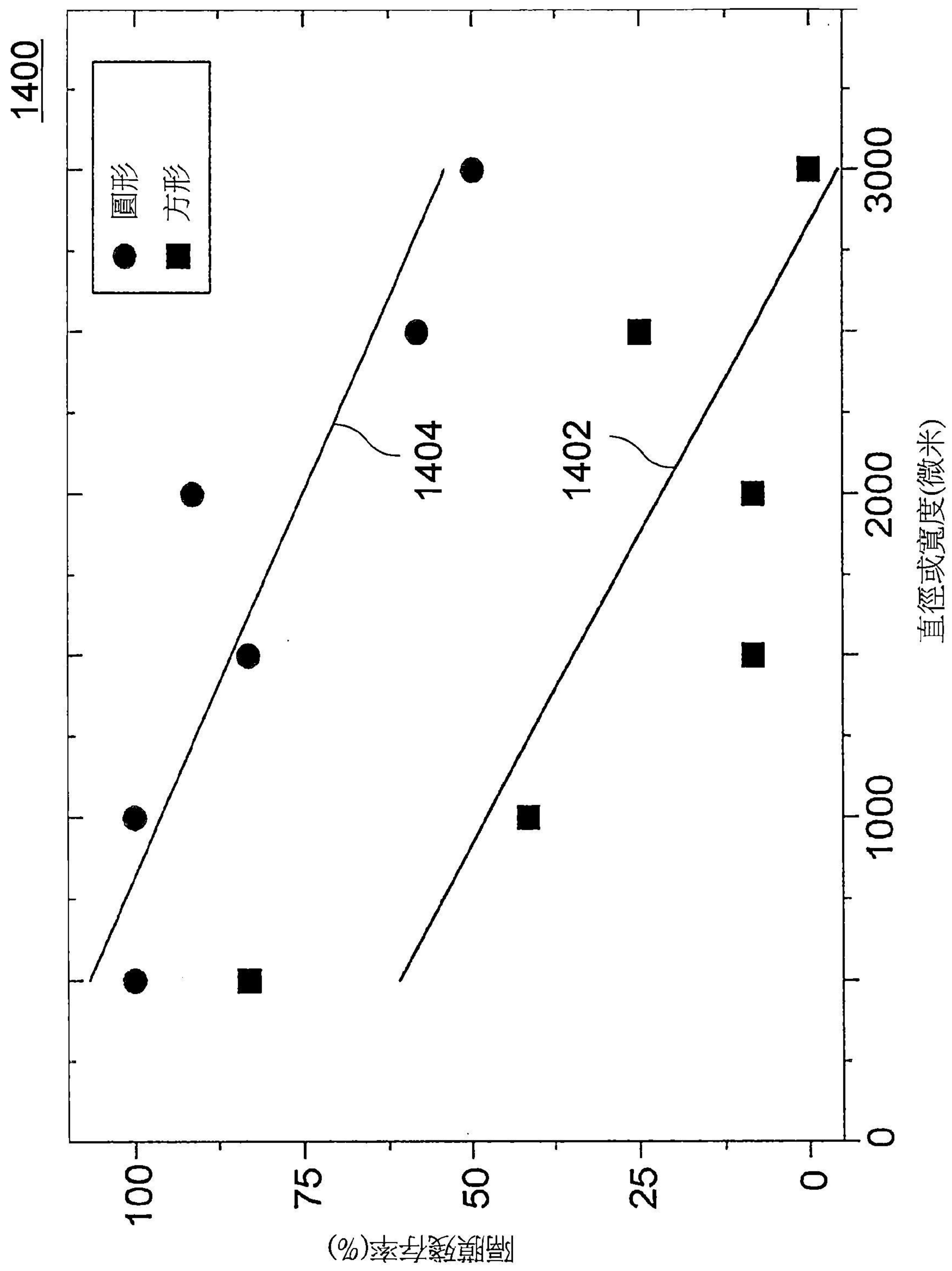


圖14

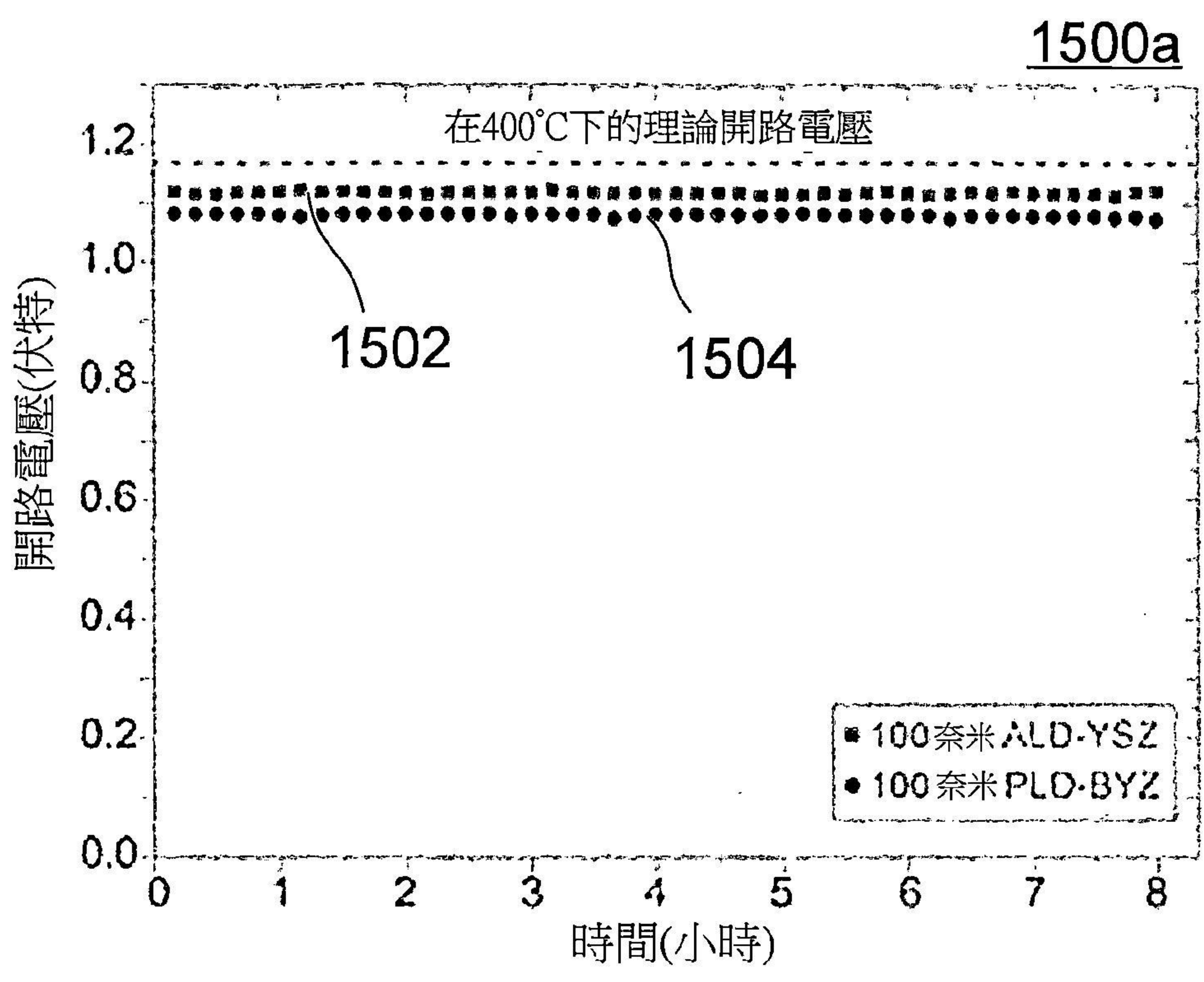


圖15A

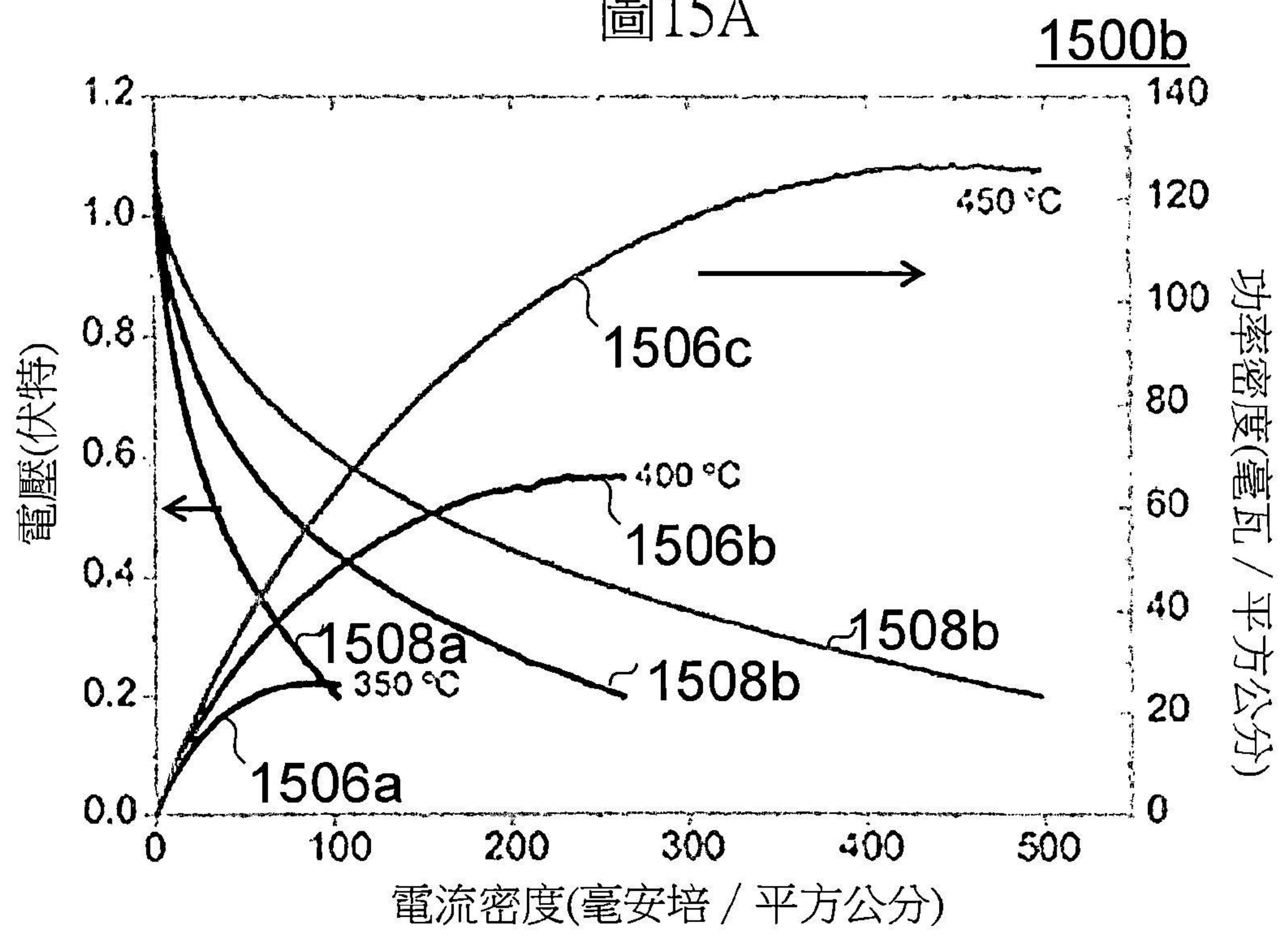


圖15B

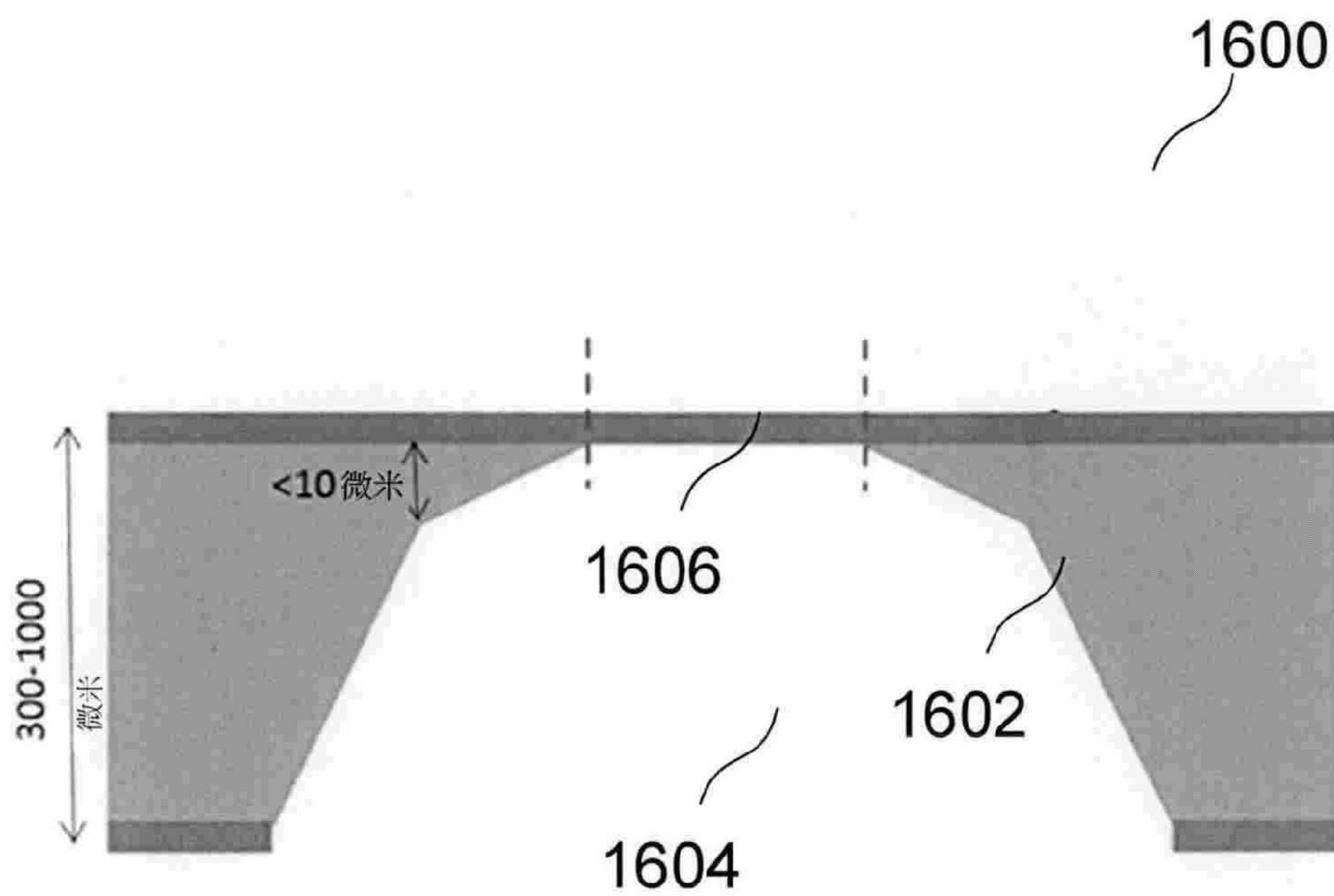


圖16A

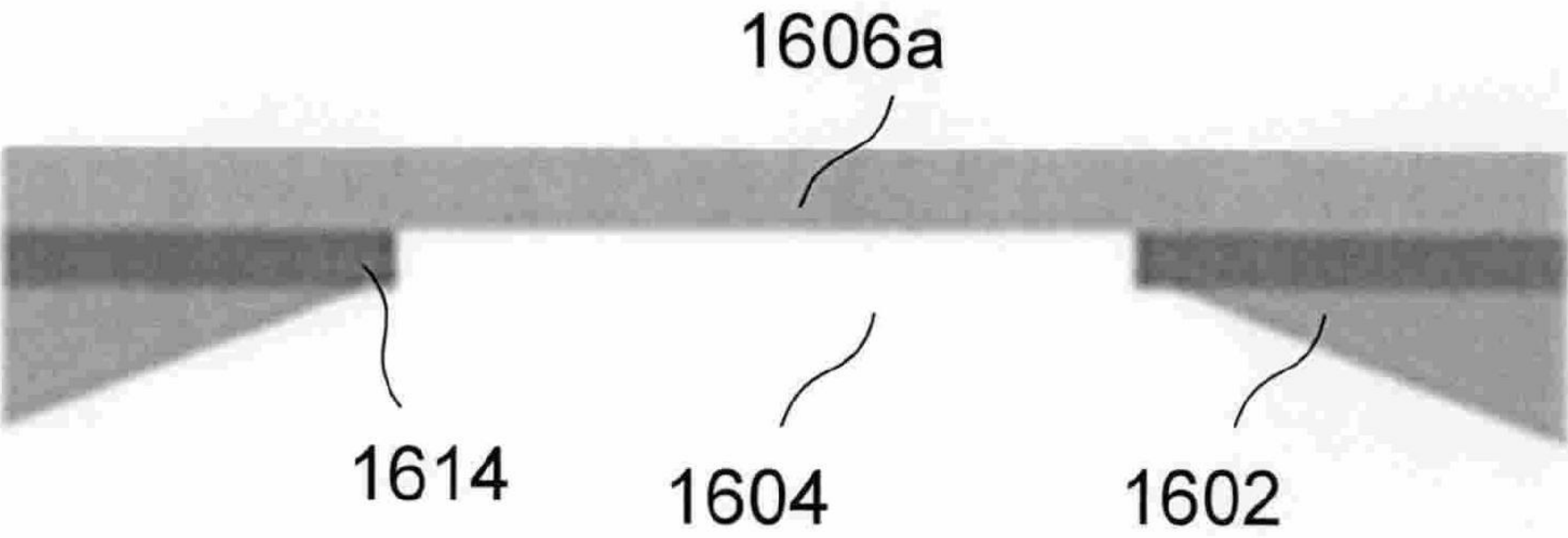


圖16B

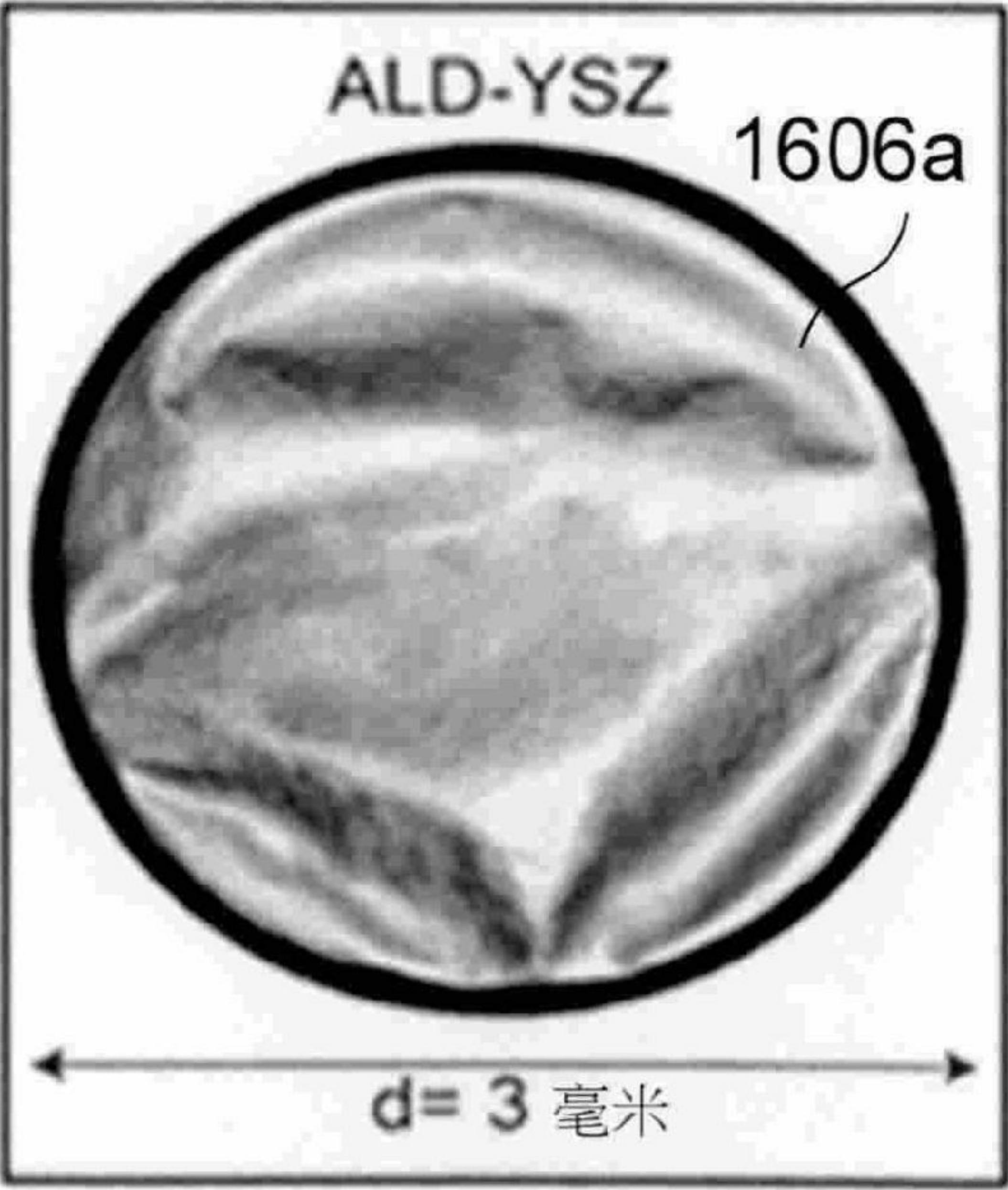


圖16C

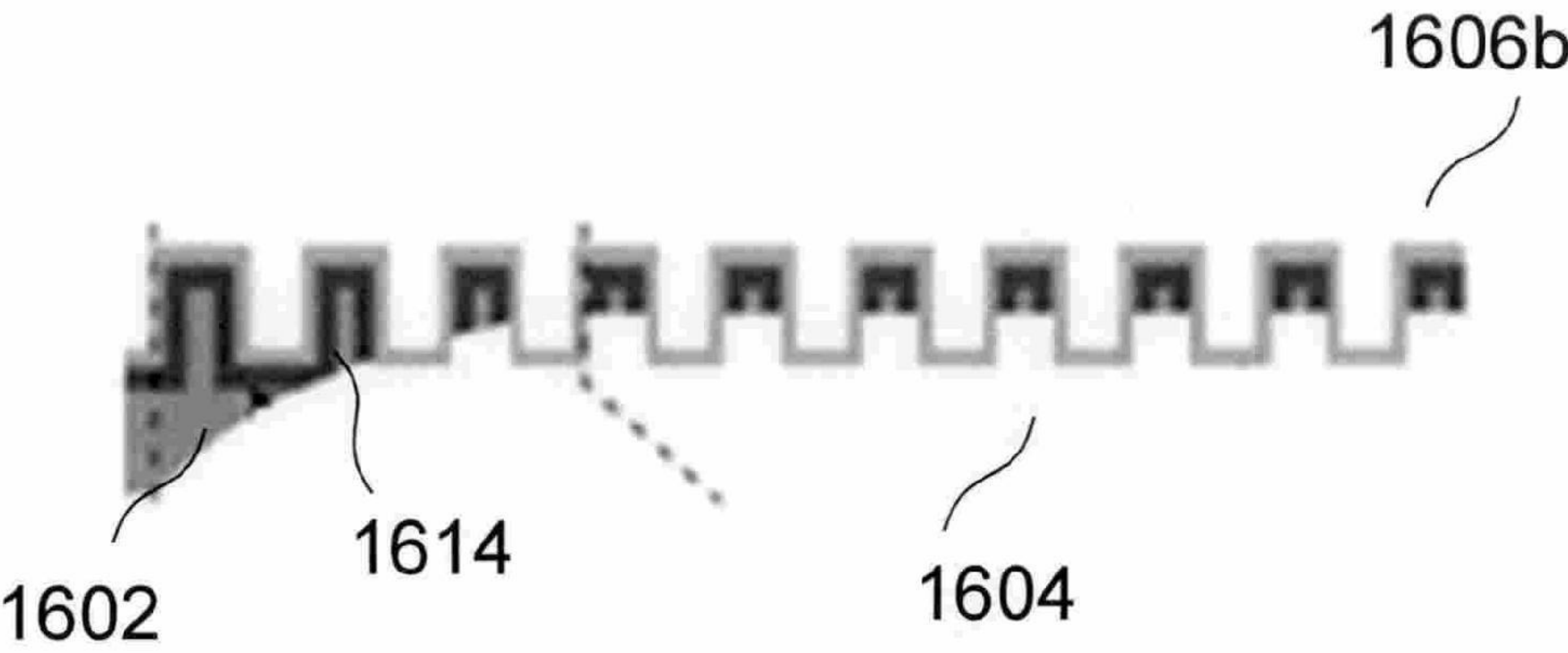


圖16D

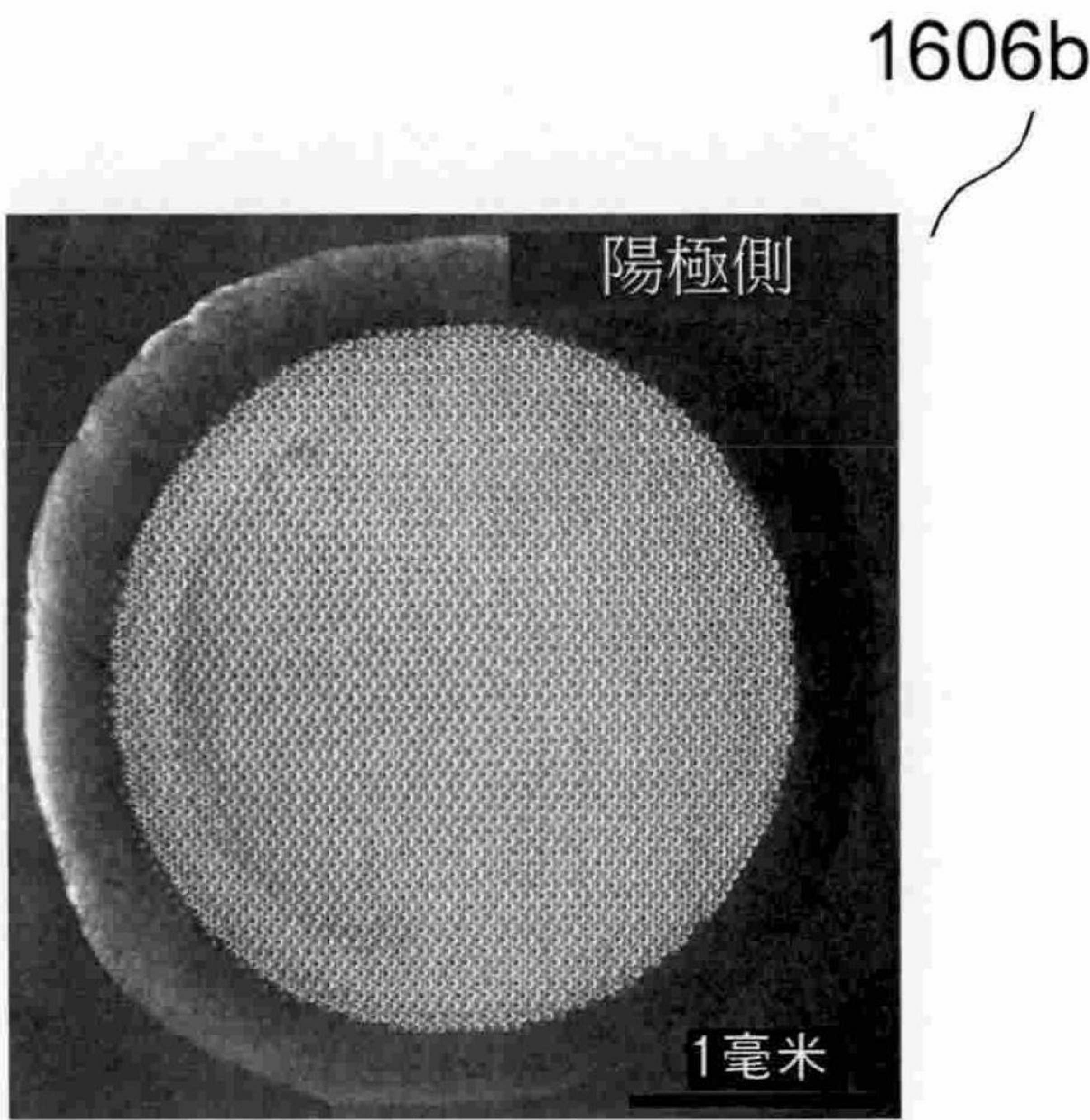


圖16E

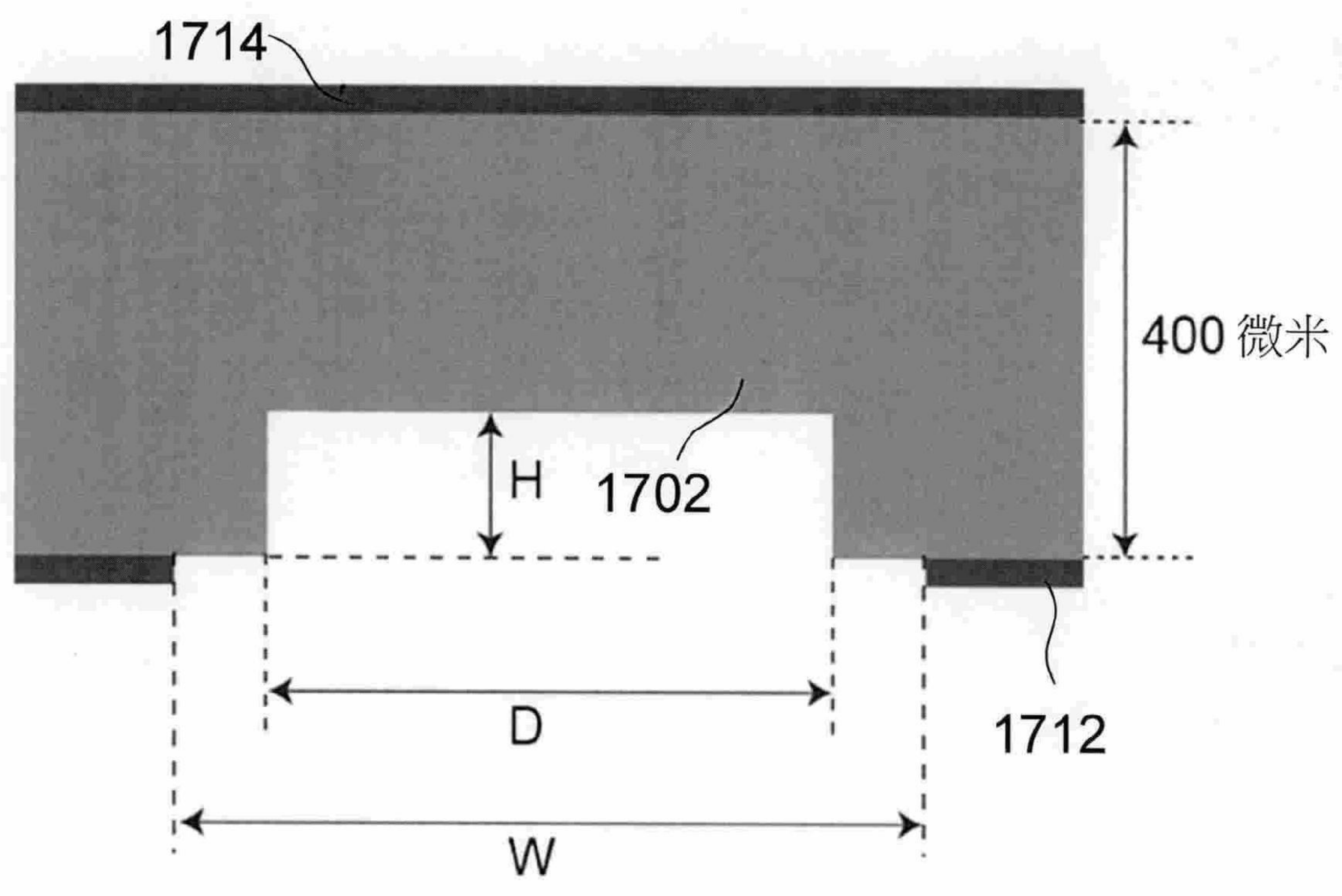


圖17

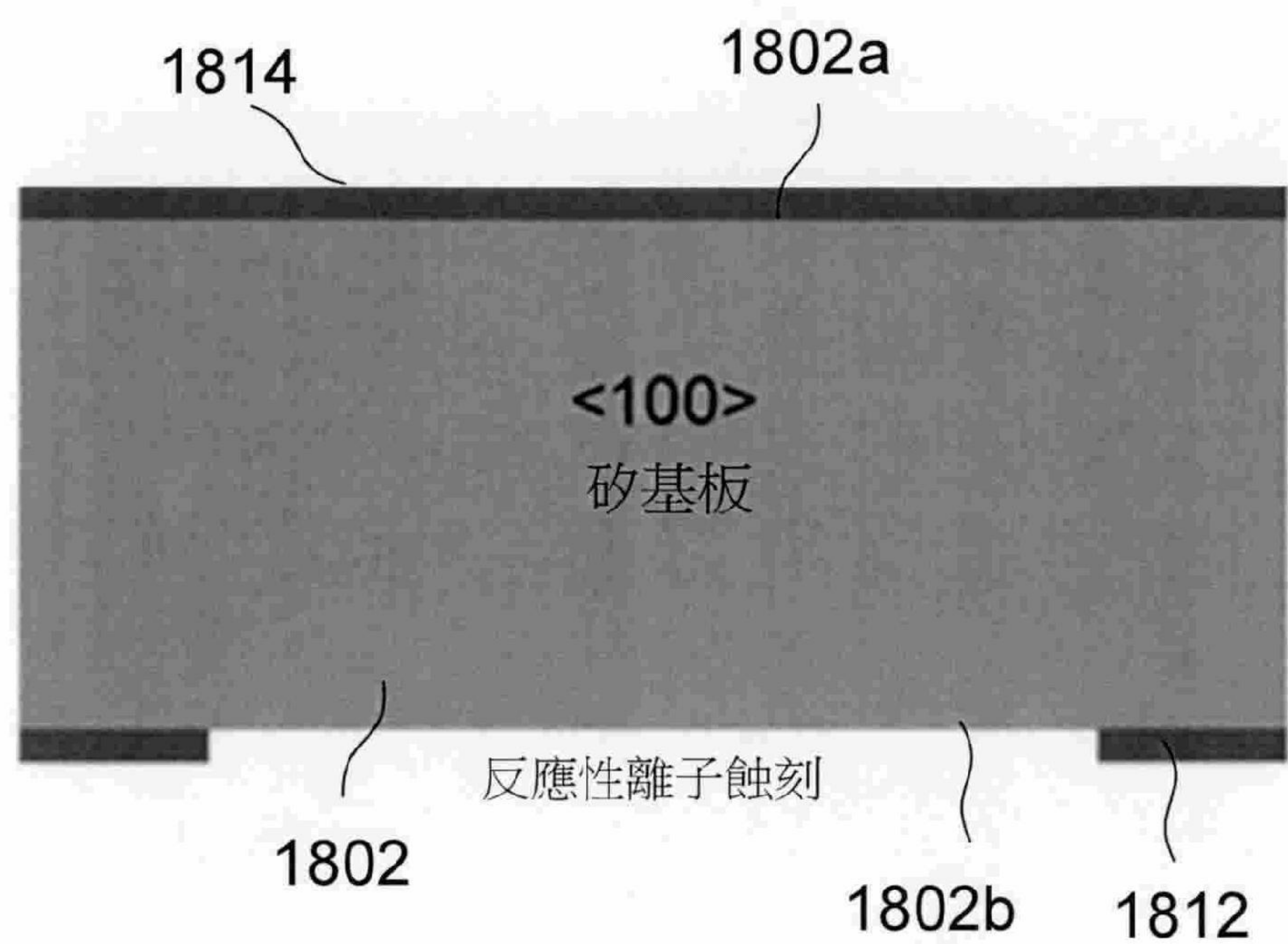


圖18A

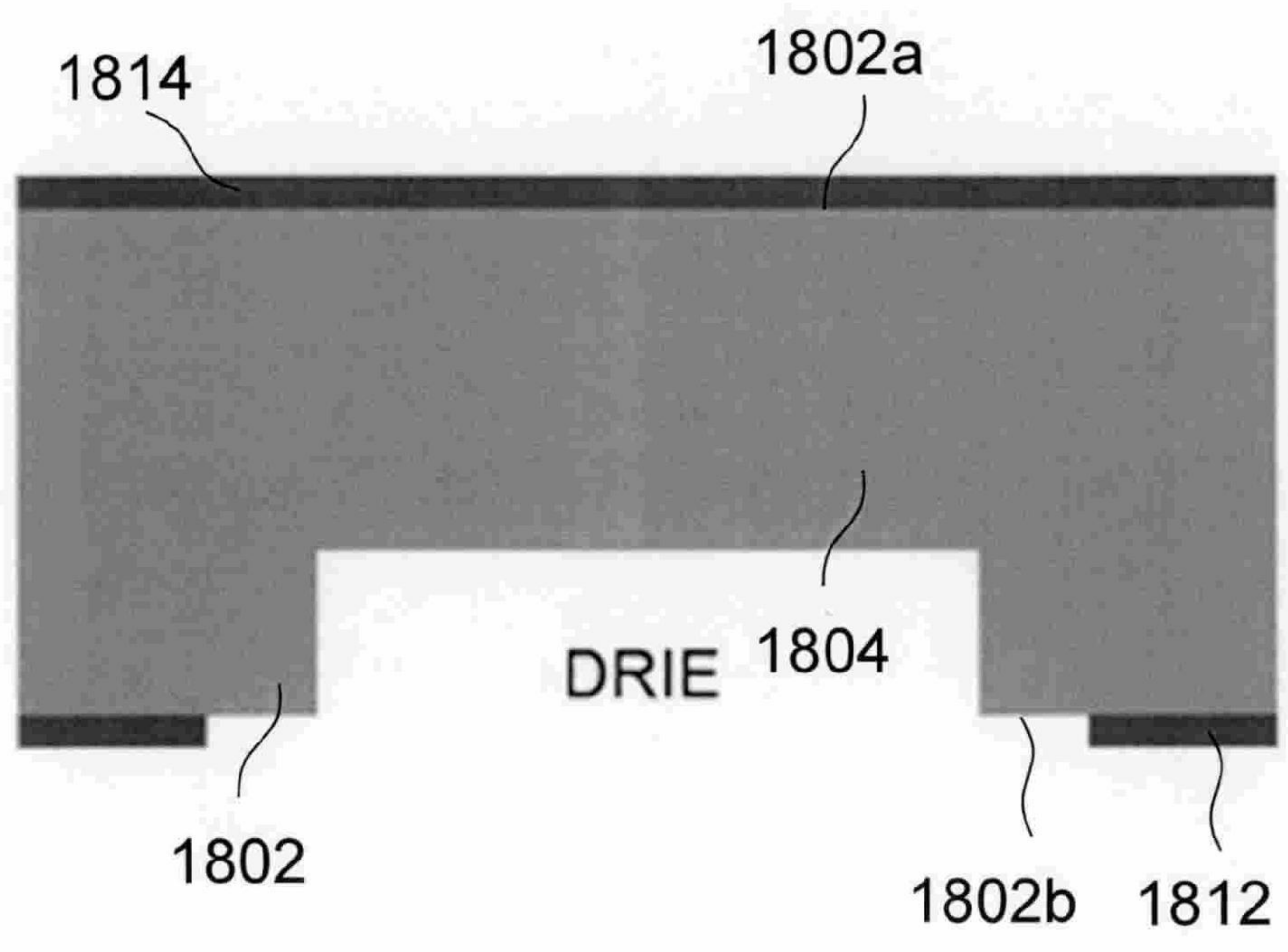


圖18B

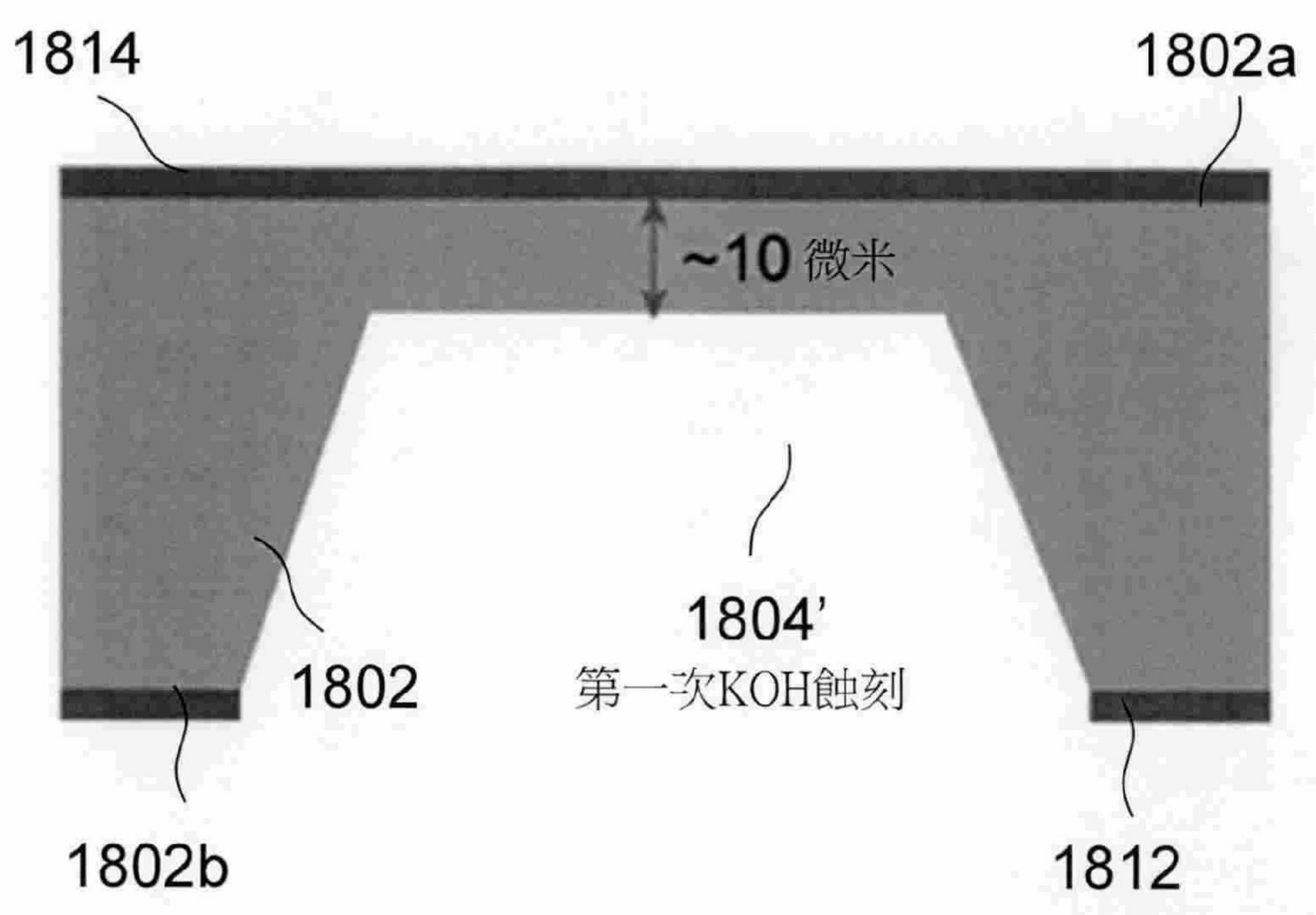


圖18C

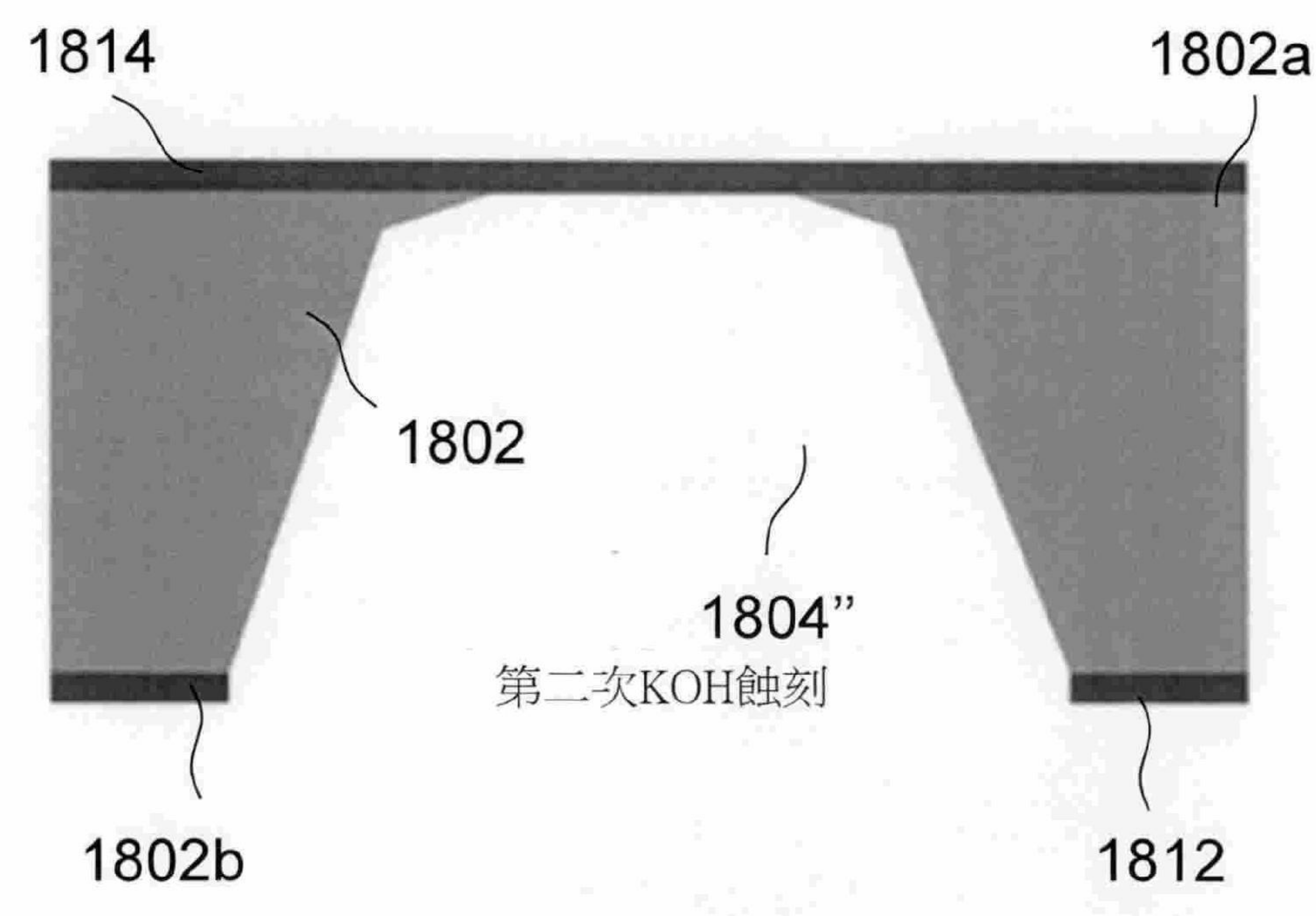


圖18D