

بررسی فرآیند پلیمریزاسیون پلاسمایی برای تولید لایه سیلیکاتی متخلخل

مرضیه عباسی فیروزجاه

گروه علوم مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

بابک شکری

پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

(دریافت مقاله: ۹۹/۰۴/۲۳ - پذیرش مقاله: ۹۹/۰۹/۱۷)

چکیده

در این تحقیق، لایه سیلیکاتی فلئوئوردار به روش پلیمریزاسیون پلاسمایی و با استفاده از دستگاه پلاسمایی فرکانس رادیویی تولید شده است. به منظور کاهش ضریب شکست لایه‌ها، تخلخل‌های ساختاری در لایه ایجاد شد. میزان ناخالصی، ضریب جذب اپتیکی، زبری سطح و میزان چگالی جریان تراوشی و آستانه میدان شکست لایه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور بررسی فرآیند پلیمریزاسیون پلاسمایی، نوع گاز فلئوئوردار و فشار کاری و همچنین قرار دادن پایه برای بسترهای سیلیکونی مورد آزمایش قرار گرفتند. حالت‌های پیوند شیمیایی لایه‌ها و ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها به ترتیب توسط طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز و میکروسکوپ نیروی اتمی مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، مطالعه ضریب شکست و ضریب جذب لایه‌ها نیز توسط دستگاه بیضی‌سنجی طیفی انجام گرفت. نتایج نشان داد لایه سیلیکاتی فلئوئوردار با خلوص بالا و تخلخل‌های ساختاری، دارای ضریب شکست فوق کم (۱.۱۷ و ۱.۰۹) و ثابت خاموشی کمتر از 10^{-4} است و افزایش فشار و همچنین قرار دادن پایه برای بسترها موجب افزایش ناخالصی‌های آلی به ویژه پیوندهای کربنی و به موجب آن از بین رفتن تخلخل‌های ساختاری لایه شد که در مجموع منجر به افزایش ضریب شکست (۱.۳۷ و ۱.۳۹) و ثابت خاموشی (۰.۰۰۴ و ۰.۰۰۰۵) لایه‌ها شده است.

واژه‌های کلیدی: لایه سیلیکاتی فلئوئوردار، پلیمریزاسیون پلاسمایی، PECVD، تخلخل‌های ساختاری، ضریب شکست.

Investigation of Plasma Polymerization Process to Produce Silicate Film with Structured Porosity

Marzieh Abbasi-Firouzjah

Department of Engineering Sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran

Babak Shokri

Laser & Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, G.C., Evin, Tehran, Iran

(Received 13 July 2020, accepted 7 December 2020)

Abstract

In this study, a fluorinated silicate film was produced by plasma polymerization using a radio frequency plasma system. In order to reduce the refractive index of the films, structured porosity was created in the film. The amount of impurities, optical absorption coefficient, surface roughness, the leakage current density and the threshold of the breakdown field were investigated. To investigate the effect of plasma polymerization process, fluoride gas type and working pressure, as well as placing the base for substrates were tested. The chemical bonding states of the films and the morphology of the films surface were investigated using the infrared Fourier transform spectrometer and atomic force microscope, respectively. In addition, the study of refractive index and absorption coefficient were also performed by spectroscopic ellipsometry. The results showed that the high purity fluorinated silicate film having structured porosity has ultra-low refractive index and the extinction coefficient lower than 10^{-4} , and increasing the pressure as well as placing the stand for silicon substrates causes to increase organic impurities, especially carbon bonds, thereby eliminating the structured porosity, which in total led to increase the refractive index (1.37 and 1.39) and the extinction coefficient (0.004 and 0.0005) of the films.

Keywords: fluorinated silicate film, Plasma polymerization, PECVD, structured porosity, refractive index.

E-mail of corresponding author: abbasimarzieh@gmail.com.

مقدمه

می‌گردد که به موجب آن استحکام مکانیکی و پایداری شیمیایی لایه تا حد قابل ملاحظه‌ای تضعیف می‌شود و همچنین به مرور زمان لایه رطوبت هوا را به خود جذب کرده و کارایی خود را از دست می‌دهد [۱۱، ۱۸ و ۱۹]. همچنین این لایه‌ها دارای زبری بالاتری نسبت به لایه‌های چگال هستند که باعث افزایش پراکندگی نور، کاهش شفافیت و افزایش فاکتور اتلاف در قطعات مدارات مجتمع می‌شود [۲۰].

در این تحقیق با استفاده از رهیافت دوم یعنی اضافه کردن عناصر فلئور به ترکیب لایه، ضریب شکست لایه کاهش داده شد ولی در عین حال برای کاهش بیشتر ضریب شکست لایه‌ها، از رهیافت اول نیز استفاده شده است. برای این منظور برای کاهش چگالی یا به عبارتی افزایش تخلخل به جای افزودن ناخالصی‌های آلی از خاصیت حکاکی بسیار بالای عنصر فلئور استفاده شده است و از این طریق تخلخل‌های ساختاری در لایه ایجاد شد.

مواد و روش‌ها

لایه‌های سیلیکاتی فلئوردار به روش پلیمریزاسیون پلاسمایی روی بسترهایی از جنس سیلیکون رسوب-گذاری شد. در این تحقیق فرآیند پلیمریزاسیون پلاسمایی با استفاده از تکنیک رسوب‌گذاری شیمیایی بخار پلاسمایی (PECVD) صورت گرفت. در این روش از منبع تغذیه فرکانس رادیویی (RF: ۱۳.۵۶ MHz) استفاده شد و ولتاژ RF به صورت کوپل خازنی به الکترودی که دارای سیستم خنک‌کننده آبگرد است، اعمال شد. محفظه خلأ که در واقع محفظه واکنش نیز است به پتانسیل زمین متصل شد. بسترهای سیلیکونی روی الکتروود توان شده قرار داده شدند و هیچ سیستم گرمایشی برای گرم کردن بسترها استفاده نشد. پس از تخلیه محفظه از طریق پمپ‌های خلأ چرخشی و روتس (Roots) و رسیدن به فشار پایه، ترکیب گازی مورد نظر از طریق سیستم تزریق گاز با کنترل دقیق شار وارد محفظه شد.

امروزه برای تولید بسیاری از قطعات اپتیکی و اپتوالکترونیک پیشرفته نیاز به لایه‌های با ضخامت نانومتری است که در محدوده نور مرئی شفافیت بسیار بالایی داشته و تا حد بسیار زیادی ضریب شکست کمی داشته باشند [۲۱]. علاوه بر این، این مواد به عنوان عایق‌های با ثابت دی‌الکتریک فوق کم در کاربردهای نانو الکترونیک نقش بسیار مهمی دارند [۲ و ۳]. از جمله این کاربردها عبارتند از: فیلترها، تشدید کننده‌ها، موجبرها، بلورهای فتونیک، سلول‌های خورشیدی، سنسورهای نوری، دیودهای نوری و انواع تراشه‌های الکترونیک [۱ و ۴-۶]. در این کاربردها، در بین مواد مختلف لایه‌های بر پایه‌ی اکسید سیلیکون به دلیل دارا بودن مزایایی از قبیل استحکام مکانیکی، مقاومت به حرارت، پایداری شیمیایی، به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷-۱۰].

ضریب شکست و ثابت دی‌الکتریک لایه اکسید سیلیکون چگال و خالص، به ترتیب ۱.۴۵ و ۴.۰ است. طی سال‌های اخیر یعنی بعد از سال ۲۰۰۰ میلادی، تعدادی از پژوهشگران در راستای کاهش ضریب شکست لایه‌های پایه سیلیکاتی تحقیقاتی انجام دادند که این تحقیقات به دو دسته تقسیم می‌شوند: ۱) افزایش تخلخل لایه و در نتیجه کاهش چگالی آن که به موجب آن ضریب شکست لایه کاهش می‌یابد [۲، ۱۱ و ۱۲]. ۲) اضافه کردن ناخالصی‌های فلئور به ساختار لایه [۳ و ۱۶-۱۳]. از آنجا که فلئور الکترون‌گاتیوترین عنصر در جدول تناوبی عناصر است و همچنین دارای کمترین قطبش‌پذیری است، از این رو اضافه شدن پیوندهای فلئوردار به ترکیب لایه سیلیکاتی موجب کاهش بسیار زیادی در ضریب شکست آن می‌گردد [۱۷].

در راستای دسته اول این اقدامات، بسیاری از محققین برای افزایش تخلخل لایه از افزودن ناخالصی‌های آلی به ترکیب شیمیایی لایه اکسید سیلیکون استفاده کردند ولی این راه کار موجب ایجاد تخلخل‌های میکرومتری در لایه

جدول ۱. متغیرهای فرآیند پلیمریزاسیون پلاسمایی برای تولید لایه‌ها

کد نمونه	فشار کاری (mtorr)	گاز فلوتوردار	توان اعمالی (W)	شار اکسیژن (sccm)	شار مونومر CF ₄ /SF ₆	استفاده از پایه
C:P1	۹۰	CF ₄	۱۵۰	۲۰۰	۷	×
C:P2	۱۲۰	CF ₄	۱۵۰	۲۰۰	۷	×
C:P1:Die	۹۰	CF ₄	۱۵۰	۲۰۰	۷	√
S:P1	۹۰	SF ₆	۱۵۰	۲۰۰	۷	×

از مونومر آلی سیلیکاتی TEOS (۹۸٪) با ترکیب شیمیایی Si(OC₂H₅)₄ به عنوان منبع سیلیکون استفاده شد که از طریق فرآیندهای پلیمریزاسیونی در محیط پلازما تجزیه شده و با سایر گازهای موجود در ترکیب پلازما واکنش می‌دهد. گاز اکسیژن (۹۹.۹۹۹٪) برای از بین بردن شاخه‌های آلی مونومرهای TEOS به کار گرفته شد. همچنین به منظور تزریق عناصر فلوتور در ترکیب لایه از گازهای CF₄ (۹۹.۹۹۹٪) یا SF₆ (۹۹.۹۹۹٪) استفاده شد. ماده اولیه TEOS حالت مایع دارد که با استفاده از یک سیستم تبخیر به بخار تبدیل شده و در هر آزمایش شار بخار آن تنظیم شد. شار گازهای اکسیژن، CF₄ و SF₆ از طریق دستگاه کنترل کننده شار جرمی کنترل شد. شرایط آزمایش برای تولید نمونه‌ها در جدول (۱) آورده شده است. این شرایط بر مبنای تولید لایه با یکنواختی و کیفیت اپتیکی بالا و زبری کم و با توجه به دستاوردهای تحقیقات گذشته تعیین شده است [۲۱ و ۲۲].

اندازه‌گیری ضخامت، ضریب شکست و ضریب تضعیف لایه‌ها توسط دستگاه آنالیز اپتیکی بیضی‌سنجی طیفی (مدل SE800) انجام شد. ترکیب شیمیایی و تشخیص گروه‌های عاملی لایه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج

تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR: Bruker) با استفاده از ابزار جانبی (A513) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین، برای بررسی ریخت‌شناسی و مطالعه زبری سطح لایه‌ها، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (شرکت Nanosurf مدل Easyscan2- FlexAFM) در مد تماسی به کار گرفته شد. به منظور بررسی رفتار الکتریکی لایه‌های تولید شده، ساختار MOS (فلز-اکسید-نیم‌رسانا) به صورت آلومینیوم/لایه اکسیدی/بستر سیلیکون نوع p استفاده شد و با استفاده از نمودارهای جریان-ولتاژ، میزان جریان تراوشی و میدان شکست لایه‌ها اندازه‌گیری شد. برای این منظور از دستگاه منبع‌سنج (Source Meter) مدل Keithley 2400 استفاده شد. لازم به ذکر است برای ایجاد لایه فلزی از روش تبخیر حرارتی هدف آلومینیومی استفاده شد و یک لایه با ضخامت ۲۰۰ نانومتر بر روی لایه‌های اکسیدی به شکل یک دایره به مساحت ۲۰mm² پوشش دهی شد. همچنین به منظور اتصال اهمی بهتر، یک لایه فلزی ۲۰۰ نانومتری در زیر بسترهای سیلیکونی نیز پوشش دهی شد.

نتایج و بحث

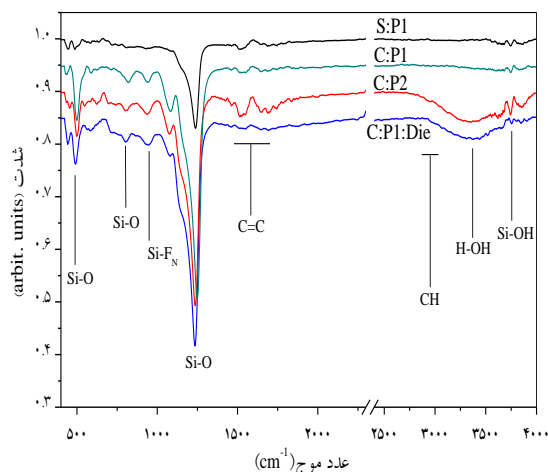
طیف‌های FTIR مربوط به نمونه‌های مختلف در شکل (۱) نشان داده شده است. این طیف‌ها در مد بازتابی با استفاده از ابزار جانبی بازتابی که مخصوص طیف‌سنجی از لایه‌های نازک است، ثبت شده‌اند. این ابزار جانبی قابلیت طیف‌سنجی در زوایای مختلف ۱۳ تا ۸۵ درجه را دارد. برای طیف‌سنجی با استفاده از این ابزار، لایه‌ها باید روی یک بستر رسانا یا سطحی که بازتابنده خوبی است لایه‌نشانی شده باشند. در این تحقیق لایه‌ها روی بستر-های سیلیکونی پولیش شده، پوشش دهی شدند که شدت بازتابی بسیار خوبی ایجاد می‌کند. قله‌های مربوط به پیوندهای ساختاری اکسید سیلیکون و همچنین پیوندهای ناخالصی در جدول (۲) مشخص شده‌اند [۳۱-۲۳]. نسبت شدت قله‌های مد TO (Transvers optical) و مد

جدول ۲. قله‌های مربوط به پیوندهای ساختاری و پیوندهای ناخالصی اکسید سیلیکون [۲۳-۳۱]

مرجع	مد ارتعاشی	عدد موج (cm ⁻¹)
[۲۴ و ۲۳]	Si-O لرزشی	455
[۲۴ و ۲۳]	Si-O خمشی	800
[۲۵ و ۲۴]	Si-O کششی نامتقارن عرضی (TO mode)	1080
[۲۶]	Si-F _N کششی	940
[۲۷-۲۹]	ارتعاشات اپتیکی طولی Si-O (LO mode)	(1220 - 1250)
[۲۷-۲۹]	Si-O کششی نامتقارن طولی (TO mode)	1240
[۲۷-۲۹]	مد AS ₂ و AS ₁ مربوط به مدهای جفت شده LO-TO	1000 - 1300
[۲۷-۲۹]	مد AS ₁ مربوط به مدهای جفت شده LO-TO	1250 - 1070
[۲۷-۲۹]	مد AS ₂ مربوط به مدهای جفت شده LO-TO	1160 - 1200
[۳۰]	ارتعاشات CF	1030, 1050, 1070
[۳۰]	C=C کششی آروماتیک	1580
[۳۰]	C=C کششی olefinic	1600-1620
[۳۱ و ۳۰]	C-O خمشی	1630
[۳۰]	F ₂ C=C	1720
[۳۰]	F ₂ C=CF	1780
[۳۰ و ۲۶]	ارتعاشات CF ₂	1160, 1220, 1450
[۳۱ و ۲۴]	CH کششی متقارن و نامتقارن	2850, 2920, 2990
[۳۱ و ۲۴]	H-OH	3200 - 3500
[۳۱ و ۲۴]	Si-OH کششی	3700

در نمونه‌های C:P2 و C:P1:Die یک قله‌ی پهن مربوط به پیوند OH مشاهده شده است و پیوندهای کربنی در محدوده ۱۵۰۰-۱۸۰۰ cm⁻¹ در نمونه C:P2 به وضوح مشاهده شد. اطلاعات دیگری که از طیف‌های FTIR لایه‌های سیلیکاتی می‌توان دریافت کرد، از پهنای قله‌های اصلی Si-O در ناحیه ۱۰۰۰ cm⁻¹ تا ۱۳۰۰ cm⁻¹ و یا داشتن شانه در این قله‌هاست که نشان‌دهنده وجود پیوندهای آلی از قبیل C-O، C-H و C-F در این ناحیه است. همچنین پیوندهای Si-O با زنجیره‌های حلقوی نیز

LO (longitudinal optical) مربوط به پیوند Si-O کششی نامتقارن به زاویه پرتو فرودی بستگی دارد. در پژوهش قبلی ما [۲۱]، منشأ این دو مد معرفی شده است.



شکل ۱. طیف‌های FTIR مربوط به لایه‌های سیلیکاتی فلئوئوردار در شرایط مختلف فرآیند پلیمریزاسیون پلاسمایی.

از آن‌جا که قله‌ی مربوط به مد TO پیوند Si-O کششی با چندین پیوند آلی همپوشانی دارد [۲۸]، بنابراین برای بررسی بهتر و دقیق‌تر، زاویه پرتو فرودی در طیف‌سنجی مد بازتابی طوری انتخاب شده است که شدت قله مد LO بیشتر باشد. همچنین برای اینکه بتوانیم طیف‌های FTIR نمونه‌ها را با هم مقایسه کنیم برای همه نمونه‌ها زاویه‌ی طیف‌گیری یکسانی تنظیم شده است. با توجه به نمودارهای مربوط به نمونه‌های C:P1 و S:P1 که به ترتیب با گازهای CF₄ و SF₆ در فشار کاری ۶۰ میلی‌تور تولید شدند، پیوندهای آلی OH و CH در محدوده بین ۲۸۰۰ cm⁻¹ تا ۳۸۰۰ cm⁻¹ وجود ندارد. از طرفی پیوندهای مختلف کربنی در کل محدوده‌ی طیف‌سنجی نیز بسیار ناچیز است. همچنین می‌توان دید که شدت قله مربوط به پیوند Si-O کششی نامتقارن در طیف مربوط به نمونه S:P1 نسبت به شدت قله همین پیوند در سایر طیف‌ها کوچک‌تر است که این به علت ضخامت بسیار کمتر این لایه است که موجب کاهش شدت بازتابی در طیف‌سنجی FTIR مد بازتابی می‌گردد.

موجب افزایش پهنای این قله‌ها می‌شوند. به طور کلی هر چه پهنای این قله‌ها بیشتر باشد نظم ساختاری لایه نیز کمتر است [۳۱ و ۳۲].

با توجه به نتایج FTIR می‌توان نتیجه گرفت در دو نمونه C:P1 و S:P1 لایه با ناخالصی آلی بسیار ناچیز و نظم ساختاری بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر رشد یافته است. می‌توان گفت که مونومرهای TEOS در این دو شرایط آزمایشگاهی، به خوبی تجزیه شده و همچنین در حین فرآیند رشد لایه، با بمباران یون‌های پر انرژی و مثبت اکسیژنی، پیوندهای ناخالصی شکسته شده و لایه با خلوص بیشتر رشد پیدا کرده است. لازم به ذکر است یون‌ها و گونه‌های فعال اکسیژنی با شکستن پیوندهای آلی بر روی سطح لایه در حال رشد می‌توانند جایگزین آنها در شبکه ساختاری لایه شده و موجب برقراری پیوند ساختاری سیلیکایی (O-Si-O) شوند [۳۳]. در نمونه C:P2 که فشار کاری بیشتر است، مسافت آزاد میانگین بین برخوردها کمتر است. بنابراین تحت چنین شرایطی مونومرهای TEOS پس از تجزیه شدن، در پی برخوردهای مکرر در فضای گازی در حجم پلازما فرآیند بازترکیب انجام می‌دهند، به عبارتی مجدداً با یکدیگر پیوند برقرار می‌کنند. افزایش فرآیند بازترکیب در پلازما با افزایش فشار کاری در تحقیقات متعددی نشان داده شده است [۳۴]. به این ترتیب فرگمنت‌هایی که به بستر می‌رسند دارای پیوندهای آلی و پیوندهای کربنی بیشتری خواهند شد. همچنین، شاخه‌های آلی‌ای که در اثر تجزیه مونومرهای TEOS از آنها جدا شدند نیز احتمال برقراری پیوند با یکدیگر را دارند که در این شرایط، ذراتی با پیوندهای دوگانه C=C تشکیل می‌شوند و جذب سطح لایه در حال رشد شده و با آن ترکیب می‌شوند. بنابراین در این شرایط لایه سیلیکاتی دارای مقادیر زیادی پیوندهای کربنی به ویژه پیوندهای C=C می‌گردد. در سیستم پلاسمایی فرکانس رادیویی با کوپل خازنی، یک ولتاژ بایاس خود به خودی منفی بر روی الکتروود توان

شده ایجاد می‌شود [۳۴]. بستر بر روی این الکتروود قرار می‌گیرد. در اثر ولتاژ بایاس ایجاد شده یک میدان الکتریکی در ناحیه غلاف پلاسمایی (حد فاصل ما بین فضای میانی پلازما و الکتروود) ایجاد می‌شود که موجب شتاب گرفتن یون‌های مثبت به سمت سطح بستر در منطقه غلاف می‌گردد. افزایش فشار محفظه موجب افزایش ذرات خنثی و در نتیجه کاهش امپدانس پلازما و در نهایت موجب افزایش ولتاژ بایاس خود به خودی می‌شود. درصد بالایی از انرژی یون‌های بمباران کننده سطح، صرف واکنش‌های مربوط به فرآیندهای سطحی رشد لایه می‌گردد و بخشی از آن می‌تواند موجب کندوپاش یا حکاکی سطح لایه در حال رشد شوند.

در یک سیستم پلاسمایی کوپل خازنی، از آنجا که مقدار ولتاژ بایاس با فشار کاری نسبت عکس دارد، در فشار کاری بیشتر، میزان ولتاژ خودبه‌خودی منفی که بر روی الکتروود توان شده ایجاد می‌گردد و در نتیجه اندازه میدان ناحیه غلاف پلاسمایی کاهش می‌یابد [۳۱]. به این ترتیب شتاب یون‌های بمباران کننده سطح و به عبارتی انرژی این یون‌ها کاهش می‌یابد و این مسئله نیز به نوبه خود موجب کاهش نرخ شکسته شدن پیوندهای آلی و افزایش میزان ناخالصی در لایه در حال رشد می‌گردد. در مورد نمونه آخر که در آن بستر بر روی یک پایه استوانه‌ای عایق قرار می‌گیرد، علاوه بر قابل ملاحظه بودن پیوند OH، پهنای قله مربوط به پیوند Si-O نیز در مقایسه با سایر نمونه‌ها بیشتر است، که در مجموع نشان‌دهنده این است که لایه با مقادیر زیادی ناخالصی‌های آلی رشد پیدا کرده است. البته قابل توجه است که در این طیف، قله‌های مربوط به پیوندهای C=C وجود ندارد. در شرایط آزمایشگاهی مربوط به این نمونه وجود پله عایق موجب می‌شود که ساختار و ویژگی‌های فیزیکی غلاف پلاسمایی تغییر کند به گونه‌ای که در ناحیه اطراف بستر که در این وضعیت از الکتروود توان شده با یک پایه عایق فاصله گرفته است، شدت میدان الکتریکی بسیار ضعیف‌تر است.

است. اتم‌های فلئوئور و گونه‌های فلئوئوردار عناصر بسیار خورنده‌ای هستند و به شدت سطح لایه را تحت اثر حکاکی قرار می‌دهند [۳۶] و از آنجا که گاز SF₆ تعداد بیشتری عنصر فلئوئور دارد، بعد از یونیزاسیون در حجم پلاسما و تجزیه شدن، اتم‌های فعال فلئوئور بیشتری تولید می‌کنند و در نتیجه در این حالت، اثر حکاکی لایه در حال رشد شدیدتر می‌شود و در نتیجه آهنگ رشد لایه کاهش می‌یابد. از طرفی انرژی پیوند S-F در مولکول‌های SF₆ برابر ۶۸ kcal/mol است در حالی که انرژی پیوند C-F در مولکول‌های CF₄ برابر است با ۱۱۶ kcal/mol [۳۵]. بنابراین در شرایط یکسان آزمایشگاهی از جمله توان اعمالی و فشار کاری، مولکول‌های SF₆ راحت‌تر از مولکول‌های CF₄ تجزیه شده و نرخ تولید اتم‌ها و یون‌های فعال فلئوئور در پلاسمای ترکیبی با گاز SF₆ بیشتر است. این عامل نیز در افزایش نرخ حکاکی سطح لایه در حال رشد و در نتیجه کاهش آهنگ رشد لایه تأثیرگذار است.

با افزایش فشار کاری و نیز قرار دادن پایه عایق برای بستر، آهنگ رشد لایه سیلیکاتی فلئوئوردار کاهش یافته است. در این دو مورد با توجه به مباحث گذشته می‌توان گفت از آنجا که انرژی ذراتی که به سطح بستر می‌رسند کمتر است راندمان انجام واکنش‌های شیمیایی و ایجاد پیوندهای ساختاری کمتر می‌شود و از طرفی اگر ناخالصی‌های آلی به صورت شاخه‌های آلکالی روی سطح لایه از یک حدی بیشتر باشد مانع تشکیل پل پیوندی Si-O-Si و برقراری شبکه ساختاری لایه می‌گردد [۳۷]. به این ترتیب این دو عامل در مجموع موجب کاهش آهنگ رشد لایه در دو نمونه آخر شده است. با توجه به آهنگ رشد به دست آمده برای ۳ مورد C:P2 در زمان‌های مختلف، مشاهده می‌شود که آهنگ رشد تقریباً ثابت است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت در طول فرآیند رسوب‌گذاری، آهنگ رشد لایه تقریباً یکنواخت است.

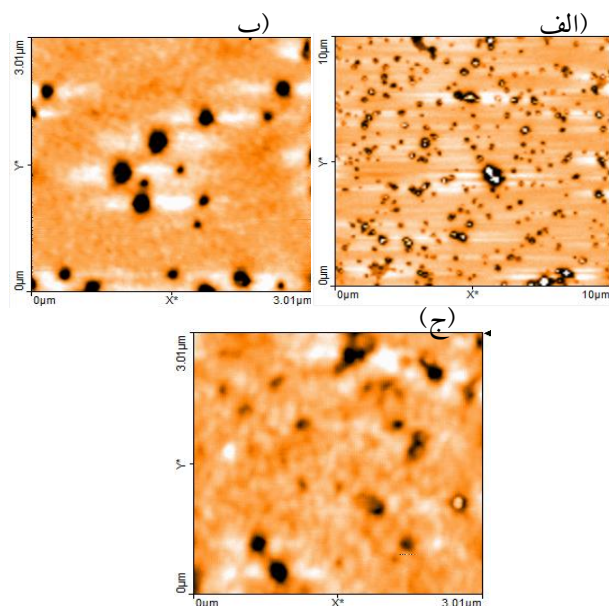
بنابراین ذراتی که به سطح بستر می‌رسند انرژی بسیار کمتری خواهند داشت و در نتیجه فرگمت‌های TEOS که جذب لایه در حال رشد می‌گردند بدون شکسته شدن پیوندهای آلی با یکدیگر پیوند برقرار می‌کنند و در نهایت لایه با مقادیر بسیاری از پیوندهای آلی رشد می‌کند. در این شرایط که در آن انرژی ذراتی که به سطح می‌رسند کمتر است، پیوندهایی که انرژی لازم برای تشکیل آنها بیشتر است، سهم کمتری در ترکیب شیمیایی لایه خواهند داشت، از جمله پیوندهای دوگانه C=C و در عوض پیوندهایی که انرژی کمتری لازم دارند سهم قابل ملاحظه‌ای در لایه خواهند داشت. شایان ذکر است، انرژی پیوند ساختاری Si-O برابر ۱۱۰ kcal/mol و انرژی پیوند C=C برابر ۱۴۶ kcal/mol و انرژی پیوندهای آلی C-O، C-H، O-H و به ترتیب برابر ۷۶، ۹۹، ۸۵ و ۱۱۱ (kcal/mol) است [۳۵].

جدول ۳. نتایج اندازه‌گیری ضخامت و آهنگ رشد لایه‌ها

کد نمونه	زمان فرآیند (min)	ضخامت (nm)	آهنگ رشد (nm/min)	زبری (nm)
C:P1	۵	۲۷۰	۵۴	۰.۵
S:P1	۵	۵۵.۹	۱۱	۰.۴
C:P2	۲.۵	۵۷.۷	۲۳	-
C:P2	۵	۹۹.۷	۲۰	۱.۶
C:P2	۱۰	۲۰۸.۶	۲۱	-
C:P1:Die	۵	۲۲۷.۸	۴۶	۴.۶

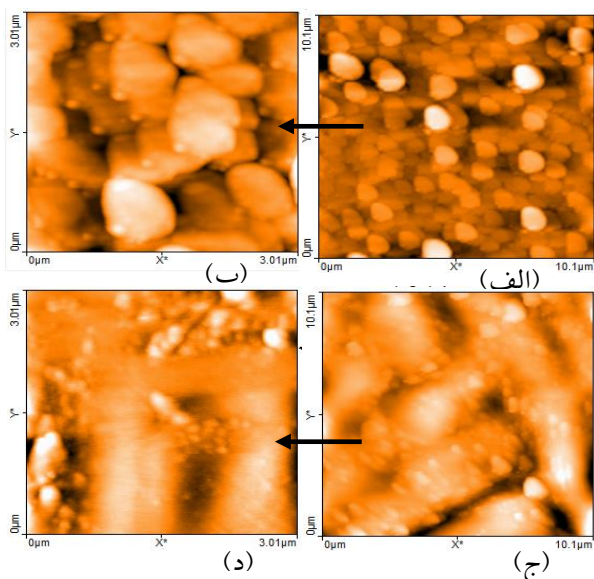
نتایج اندازه‌گیری ضخامت و آهنگ رشد لایه‌ها در جدول (۳) آمده است. در مورد فشار ۱۲۰ میلی‌تور ضخامت و آهنگ رشد لایه‌هایی که مدت زمان لایه‌نشانی آن‌ها سه زمان مختلف ۲.۵، ۵ و ۱۰ دقیقه بود، محاسبه شده است و برای سایر موارد، این مدت زمان ۵ دقیقه است. این نتایج نشان می‌دهند که با جایگزین کردن گاز SF₆ به جای گاز CF₄ آهنگ رشد لایه به شدت کاهش پیدا کرده

با مقایسه این تصاویر با تصاویر شکل قبل می‌توان دید برخلاف نمونه‌های قبلی، در توپوگرافی سطح این دو نمونه حفره‌ها دیده نمی‌شوند و در عوض سطح نمونه به صورت کلوخه‌های^۱ جمع شده در کنار هم مشاهده می‌گردد. مقایسه تصاویر نمونه‌های C:P1:Die و C:P1:Die نشان می‌دهد اندازه این کلوخه‌ها در نمونه‌ی C:P1:Die بزرگتر است. نتایج تغییرات زبری سطح نمونه‌ها در نمودار شکل (۴) نشان داده شده است. این مقادیر زبری از داده‌های مربوط به تصاویر دو بعدی با ابعاد ۳ میکرومتر استخراج شده است (Sa). نتایج زبری نشان می‌دهد که در دو نمونه C:P1 و S:P1، علی‌رغم اینکه ضخامت آنها تفاوت بسیار زیادی دارد ولی مقدار زبری‌شان تقریباً یکسان است. در مورد نمونه‌هایی که در فشار بالاتر و یا



شکل ۲. تصاویر دو بعدی AFM از سطح لایه‌های تولید شده (الف) با ابعاد ۱۰ میکرومتر مربوط به نمونه C:P1 و (ب) با ابعاد ۳ میکرومتر مربوط به نمونه C:P1 و (ج) با ابعاد ۳ میکرومتر مربوط به نمونه S:P1

نتایج بررسی ریخت‌شناسی سطح لایه‌های تولید شده به صورت تصاویر دو بعدی AFM در شکل‌های (۲) و (۳) نشان داده شده است. مقایسه توپوگرافی سطح لایه‌های تولید شده با گازهای CF_4 و SF_6 که در فشار کمتر یعنی ۶۰ میلی‌تور و بدون استفاده از پله عایق برای بستر رشد داده شده‌اند (نمونه‌های C:P1 و S:P1)، در تصاویر AFM به ابعاد ۳ میکرومتر به ترتیب در شکل‌های ۲(الف) و ۲(ب) مشاهده می‌شود. همچنین، تصویر AFM با ابعاد ۱۰ میکرومتر مربوط به نمونه S:P1 در شکل ۲(ج) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل می‌توان دید، در هر دو نمونه بر روی سطح لایه‌ها، حفره‌هایی مشاهده می‌شود، که تعداد و اندازه آنها در واحد سطح برای نمونه S:P1 بیشتر است. این حفره‌ها ناشی از اثر حکاکی عناصر فلوئور می‌باشد که در مورد نمونه S:P1، تعداد این حفره‌ها به علت بیشتر بودن اتم‌های فلوئور، بیشتر است. تصاویر AFM مربوط به نمونه‌های C:P1:Die و C:P2 در ابعاد ۳ و ۱۰ میکرومتری در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل ۳. تصاویر AFM با ابعاد ۱۰ و ۳ میکرومتری به ترتیب مربوط به نمونه‌های (الف) و (ب) C:P1:Die و (ج) و (د) C:P2.

با به‌کارگیری پله عایق رشد داده شده‌اند، مقادیر زبری نسبت به دو نمونه قبلی بیشتر است و در این بین، میزان زبری سطح نمونه C:P1:Die بیشتر از نمونه C:P2 است. در مقایسه نتایج آنالیز AFM برای دو نمونه C:P2 و C:P1:Die می‌توان گفت همان‌طور که در بخش تحلیل

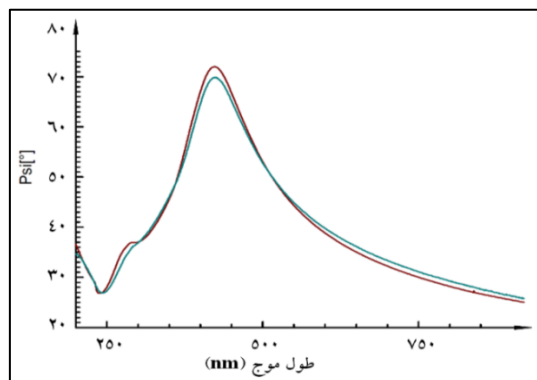
¹ Agglomerates

اکسیدی/سیلیکون استفاده می‌شود. در روش به کار رفته داده‌های اپتیکی بیضی‌سنجی تجربی و مدل شده بر روی هم برازش می‌شوند. به منظور تعیین کمی تفاوت بین داده‌های تجربی با داده‌های مدل‌سازی شده، از عدد خطای برازش به صورت مربع میانگین خطا (MSE: Mean Square Error) استفاده شده است. این کمیت با رابطه زیر بیان می‌شود [۴۰]:

$$\begin{aligned} \text{MSE} &= \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2N - M} X^2. \end{aligned}$$

که در آن N تعداد داده‌های نقطه‌ای Ψ و Δ است و M تعداد پارامترهای متغیر در مدل و σ انحراف معیار Δ امین داده نقطه‌ای است.

هرگاه داده‌های تجربی با داده‌های مدل شده کاملاً یکسان باشند، مقدار این خطا صفر است که در عمل امکان پذیر نیست و بدیهی است هر چه این مقدار کمتر باشد دقت اندازه‌گیری بیشتر خواهد بود البته به شرط اینکه مدل و متغیرهای آن از لحاظ مفهوم فیزیکی درست انتخاب شده باشند.



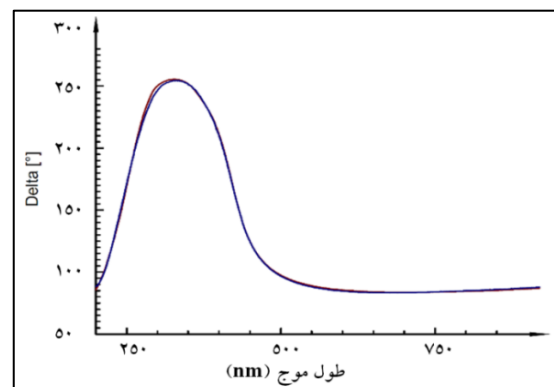
بخش آنالیز FTIR بیان شد در نمونه C:P1:Die لایه با مقادیر زیادی از ناخالصی‌های آلی رشد می‌کند و فرگمنت‌هایی که با یکدیگر پیوند برقرار کرده تا لایه شکل گیرد دارای شاخه‌های آلکالی هستند که در کنار هم تجمع پیدا می‌کنند. تحقیقات نشان می‌دهند که تجمع این پیوندها باعث ایجاد زنجیره‌های پلیمری شده و در اثر آن، کلوخه‌های به هم پیوسته تشکیل می‌گردد [۳۸ و ۳۹].

اندازه این کلوخه‌ها را می‌توان به وضوح در تصاویر AFM مشاهده کرد. در رابطه با نمونه C:P2 با توجه به نتایج آنالیز FTIR نیز می‌توان دید مقادیر ناخالصی‌های آلی زیاد است ولی بخش قابل توجهی از آن پیوندهای دوگانه C=C هستند و قله‌های مربوطه به وضوح در طیف این نمونه دیده می‌شود. مطابق با مکانیزمی که بیان شد، این پیوندها ناشی از ذراتی هستند که جداگانه از فرگمنت‌های TEOS جذب سطح لایه در حال رشد می‌شوند. بنابراین می‌توانند به طور هم زمان موجب رشد لایه گردند به طوری که یک لایه ترکیبی از سیلیکا و لایه گرافیتی شکل می‌گیرد. به این ترتیب به موجب اینکه لایه در اثر برقراری پیوند بین فرگمنت‌های TEOS و ذرات با ساختار مشابه مولکول استیلن رشد می‌کند، کلوخه‌های ناشی از تجمع زنجیره‌های پلیمری نسبت به نمونه C:P1:Die کوچک‌تر است. عامل دیگری که می‌تواند در افزایش ابعاد کلوخه‌ها در نمونه C:P1:Die تأثیرگذار باشد، کاهش شدت میدان در ناحیه غلاف پلاسمایی و در نتیجه کاهش جهت‌مندی یون‌های فعالی است که به سطح لایه در حال رشد می‌رسند. این مسئله موجب می‌گردد زوایای پیوندی و نظم ساختاری در فرآیند رشد لایه به هم خورده و ساختارهای حلقوی در شبکه ساختاری تشکیل گردد و این به نوبه خود موجب افزایش پهنای قله مربوط به پیوند کششی Si-O در طیف FTIR [۳۱ و ۳۲] و نیز افزایش اندازه کلوخه‌ها در تصویر AFM [۲۲] شود. اندازه‌گیری‌های اپتیکی تحت زاویه ۷۰ درجه انجام می‌شود و برای مدل کردن از ساختار هوا/لایه نازک

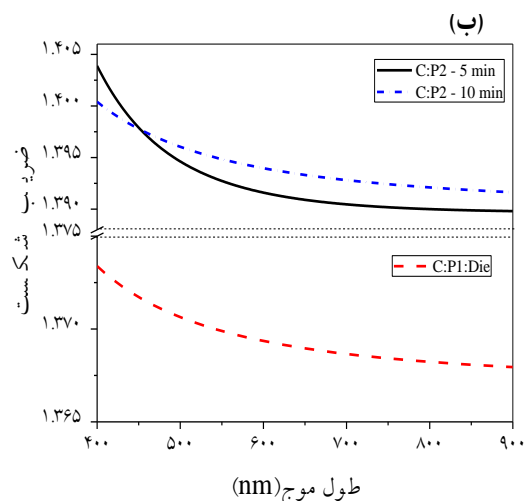
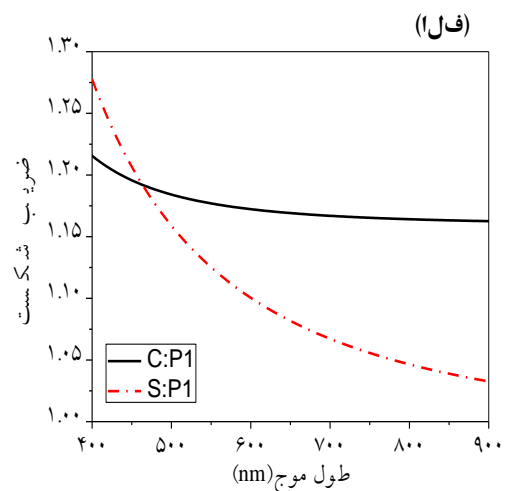
در این تحقیق برای مدل‌سازی لایه اکسیدی از مدل کوشی که متداول‌ترین مدل برای لایه‌های شفاف است، استفاده می‌شود. از طرفی برای چنین لایه‌هایی، اگر میزان خطای برازش (مربع میانگین خطا: MSE) کمتر از ۶ باشد برازش انجام شده با دقت بسیار بالایی صورت گرفته است [۴۱ و ۴۲]. میزان MSE مربوط به نمونه‌های مختلف در جدول (۴) آمده است که در همه موارد کمتر از ۲ است. در شکل (۴) نمودارهای تجربی و مدل شده Delta و Psi مربوط به نمونه C:P1:Die نشان داده شده است. که در بین نمونه‌ها بیشترین خطای برازش (۱.۱۶۰۸) را داشته است.

در شکل ۵ (الف) و (ب) به ترتیب مقایسه طیف‌های ضریب شکست به دست آمده مربوط به نمونه‌های C:P1 و S:P1 و مقایسه طیف‌های ضریب شکست مربوط به نمونه‌های C:P2 و C:P1:Die را نشان داده شده است. در شکل ۵ (الف) به منظور مقایسه به عنوان نمونه نمودارهای ضریب شکست نمونه C:P2 مربوط به زمان فرآیند لایه نشانی ۵ و ۱۰ دقیقه نشان داده شده است و همانطور که مشاهده می‌شود، علی‌رغم تفاوت در ضخامت این دو لایه (حدود ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتر)، تفاوت مقادیر ضریب شکست آن‌ها بسیار کم است. می‌توان نتیجه گرفت در شرایط آزمایشگاهی خاص، نمونه با ساختار و میزان ناخالصی مشخصی تولید می‌شود که تعیین‌کننده ضریب شکست آن است و تغییر ضخامت آن (در این محدوده) تغییر قابل ملاحظه‌ای در مقدار ضریب شکست ایجاد نمی‌کند.

به منظور مقایسه ضریب شکست نمونه‌ها، مقادیر ضریب شکست (n) در طول موج ۶۳۳ نانومتر (طول موج نور قرمز) در جدول (۴) آورده شده است. ضریب شکست لایه‌های سیلیکاتی به شدت تحت تأثیر میزان ناخالصی‌ها و چگالی لایه است [۳۰]. ضریب شکست اکسید سیلیکون خالص و چگال حدود ۱.۴۵ است. هر چه چگالی لایه کمتر باشد و یا به عبارتی تخلخل‌های آن



شکل ۴. نمودارهای تجربی و مدل شده Delta و Psi مربوط به نمونه C:P1:Die با مقدار خطای برازش MSE=۱.۱۶



شکل ۵. طیف‌های ضریب شکست به دست آمده مربوط به نمونه‌های (الف) C:P1 و S:P1 و (ب) طیف‌های ضریب شکست مربوط به نمونه‌های C:P2 و C:P1:Die

می‌توان نتیجه گرفت این عامل علت کاهش ضریب شکست نمونه‌های C:P1:Die و C:P2 نسبت به اکسید سیلیکون خالص و چگال شده است. به عنوان مقایسه با مطالعات مشابه برای کاهش ضریب شکست لایه نازک اکسید سیلیسوم، Cheng و همکارانش [۱۱] با افزایش ناخالصی لایه و در نتیجه کاهش چگالی آن ضریب شکست لایه را تا ۱.۳۹ کاهش دادند و در کار مشابهی دیگر Lu و همکارانش [۱۵] با افزودن فلئور به ترکیب شیمیایی لایه اکسید سیلیسیوم توانستند ضریب شکست لایه را تا به اندازه ۱.۴۱۶ کاهش دهند.

جدول ۵. ثابت خاموشی و ضریب جذب اپتیکی لایه‌ها.

کد نمونه	ثابت خاموشی: k	ضریب جذب اپتیکی: A (%)
C:P1	$<10^{-4}$	۱
S:P1	$<10^{-4}$	۲
C:P2	۰.۰۰۴	۶
C:P1:Die	۰.۰۰۰۵	۲

میزان شفافیت لایه‌ها که ویژگی بسیار مهمی برای ابزار اپتیکی است با ثابت تضعیف (k) و درصد جذب اپتیکی (A%) مربوط به لایه‌های مختلف در جدول (۵) مقایسه شده است. در بین نمونه‌ها، میزان شفافیت نمونه‌های C:P1 و S:P1 بسیار بالا است به طوری که ثابت تضعیف آنها کمتر از حد دقت آنالیز (10^{-4}) است و درصد جذب اپتیکی نمونه S:P1 بیشتر از نمونه C:P1 به دست آمده است. همچنین ثابت تضعیف و درصد جذب اپتیکی نمونه C:P2 بیشتر از نمونه C:P1:Die است.

مشخصه جریان تراوشی لایه‌ها از نمودارهای جریان-ولتاژ استخراج می‌شود. به طوری که نمودارهای جریان-ولتاژ به نمودار چگالی جریان-میدان الکتریکی (J-E) تبدیل می‌شود که در آن چگالی جریان (J) از تقسیم جریان به مساحت سطح مؤثر در ساختار MOS

بیشتر باشد موجب کاهش ضریب شکست لایه می‌گردد. این عامل به وضوح در نمونه‌های C:P1 و S:P1 و همچنین مقایسه این دو نمونه نسبت به یکدیگر مشاهده می‌گردد. پیوند O-H دارای قطبش‌پذیری بیشتری نسبت به پیوندهای ساختاری سیلیکاتی یعنی پیوند Si-O است، همچنین پیوندهای C=C موجب گرافیتی شدن لایه می‌گردد که دارای ضریب شکست بالاتری ($n \sim 2$) نسبت به اکسید سیلیکون خالص ($n \sim 1.45$) است، لذا اضافه شدن این پیوندها به ساختار لایه سیلیکاتی، موجب افزایش ضریب شکست لایه می‌گردد [۴۳].

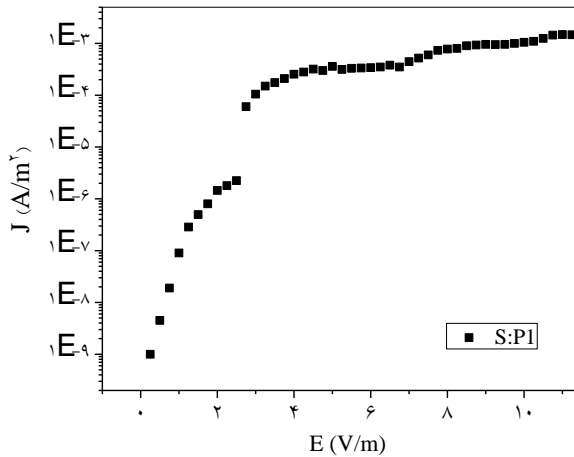
جدول ۴. مقادیر ضریب شکست در طول موج ۶۳۳ nm و مقادیر

MSE مربوط به نمونه‌های مختلف.

کد نمونه	زمان فرآیند (min)	ضریب شکست: n	MSE
C:P1	۵	۱.۱۷۰	۰.۲۹
S:P1	۵	۱.۰۹	۰.۵
C:P2	۲.۵	۱.۳۹۳	۰.۳۸
C:P2	۵	۱.۳۹۱	۰.۱۷
C:P2	۱۰	۱.۳۹۵	۰.۸۳
C:P1:Die	۵	۱.۳۶۹	۱.۱۶

در طیف FTIR مربوط به نمونه‌ی C:P1:Die و همچنین نمونه C:P2 پیوندهای O-H به وضوح مشاهده می‌گردد ولی اندازه قله‌های مربوط به پیوندهای C=C در نمونه C:P1:Die کمتر است و از طرفی مطابق با نتایج آنالیز AFM و FTIR نظم ساختاری این نمونه کمتر است که موجب کاهش چگالی لایه می‌گردد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که به دلایل ذکر شده در بالا، ضریب شکست این دو نمونه (C:P1:Die و C:P2) نسبت به دو نمونه اول (S:P1 و C:P1) بیشتر و ضریب شکست نمونه C:P1:Die کمتر از نمونه C:P2 می‌شود. از طرفی تحقیقات نشان داده‌اند که با ورود ناخالصی‌های آلی به درون شبکه ساختاری لایه سیلیکا، نظم ساختاری آن از بین رفته و چگالی لایه کاهش می‌یابد [۳۱ و ۳۲]. بنابراین

S:P1 در برابر رسانش جریان الکتریکی عایق بهتری هستند که می‌تواند ناشی از وجود ناخالصی‌های آلی کمتر در این دو نمونه باشد.



شکل ۶. نمودار J-E مربوط به نمونه S:P1

جدول ۶. مقادیر میدان شکست به دست آمده و چگالی جریان در این نقطه برای نمونه‌های مختلف.

کد نمونه	میدان شکست (MV/cm)	چگالی جریان در نقطه شکست (A/cm ²)
C:P1	>10	--
S:P1	2.6	2×10^{-6}
C:P2	2.0	2×10^{-4}
C:P1:Die	2.2	2×10^{-3}

نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از تزریق عنصر فلئور به ترکیب شیمیایی لایه اکسید سیلیکون و همچنین ایجاد تخلخل‌های ساختاری، ضریب شکست لایه کاهش قابل ملاحظه‌ای پیدا کرده است. تولید لایه اکسید سیلیکون فلئوردار به روش پلیمریزاسیون پلاسمایی روی بستری از جنس سیلیکون انباشت شدند. برای تولید پلازما از ترکیب گازی TEOS، CF₄ یا SF₆ و گاز اکسیژن استفاده شده است. به منظور بررسی اثر شرایط فرآیند پلیمریزاسیون پلاسمایی، متغیرهای آزمایش از قبیل نوع گاز فلئوردار، فشار کاری و همچنین قرار دادن پایه

(مساحت لایه فلزی) به دست می‌آید. میدان الکتریکی (E) نیز از تقسیم ولتاژ به ضخامت لایه اکسیدی به دست می‌آید. یک نمونه نوعی از نمودار J-E مربوط به نمونه S:P1 در شکل (۶) نشان داده شده است. همان طور که در این نمودار می‌توان دید در یک میدان خاص مقدار چگالی جریان تراوشی به طور ناگهانی افزایش یافته است. این پدیده مربوط به شکست الکتریکی لایه اکسیدی است و مقدار این میدان، آستانه تحمل میدان اعمالی را برای لایه اکسیدی مربوطه نشان می‌دهد. مقادیر میدان شکست به دست آمده و چگالی جریان در این نقطه برای نمونه‌های مختلف در جدول (۶) آورده شده است.

نتایج نشان می‌دهند در محدوده ۰ تا ۱۰ MV/cm لایه اکسیدی مربوط به نمونه C:P1 دچار شکست الکتریکی نشده است ولی سه نمونه دیگر تقریباً در حدود ۲ MV/cm دچار شکست الکتریکی شدند. تحقیقات نشان داده‌اند که وجود ناخالصی و تخلخل در ساختار لایه‌ی اکسیدی موجب می‌شود تا لایه به راحتی دچار شکست الکتریکی گردد [۴۴].

همچنین عامل دیگری که می‌تواند در کاهش آستانه میدان شکست قابل تحمل برای لایه اکسیدی تأثیرگذار باشد، محبوس شدن الکترون در ساختارهای حلقه‌ای Si-O باشد که با توجه به نتیجه آنالیزهای FTIR و AFM در نمونه C:P1:Die ایجاد شده است. این الکترون‌های محبوس شده موجب افزایش میدان درونی لایه شده تا اندازه‌ای که لایه اکسیدی دچار شکست می‌گردد [۲۲].

با مقایسه سطح چگالی جریان تراوشی در نقطه شکست برای این سه نمونه، اطلاعات مفیدی می‌توان به دست آورد. بین این سه نمونه، نمونه S:P1 دارای کمترین چگالی جریان بوده و در مقایسه با چگالی جریان نمونه‌های C:P2 و C:P1:Die به ترتیب دو مرتبه و سه مرتبه کمتر به دست آمده است. این نتیجه نشان دهنده این است که در بین این نمونه‌ها، نمونه‌های C:P1 و

مراجع

1. J. Memisevic, V. Korampally, S. Gangopadhyay, S.A. Grant, *Characterization of a novel ultra-low refractive index material for biosensor application*, Sens. Actuators, B 141 (2009) 227-232.
2. S. G. Yoon, S. M. Kang, W. S. Jung, H. Kim, S. W. Kim, D. H. Yoon, *Low refraction properties of F-doped SiOC:H thin films prepared by PECVD*, Thin Solid Films 516 (2008) 1410-1413.
3. S.-H. Jeong, J. Nishii, H.-R. Park, J.-K. Kim, B.-T. Lee, *Influence of fluorine doping on SiO_xF_y films prepared from a TEOS/O₂/CF₄ mixture using a plasma enhanced chemical vapor deposition system*, Surf. Coat. Technol. 168 (2003) 51-56.
4. S.-J. Jung, B.J. Kim, M. Shin, *Low-refractive-index and high-transmittance silicon oxide with a mixed phase of n-type microcrystalline silicon as intermediate reflector layers for tandem solar cells*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 121 (2014) 1-7.
5. H. Zhou, H.K. Kim, F.G. Shi, B. Zhao, *Optical properties of PECVD dielectric thin films: thickness and deposition method dependence*, J. Yota, Microelectron. J. 33 (2002) 999-1004.
6. S.T. Hwang, D.J. You, S.H. Kim, S. Lee, H.M. Lee, *Large area Si thin film solar module applying n-μc-SiO_x:H intermediate layer with low refractive index*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 113 (2013) 79-84.
7. V. Hody-Le Caër, E. De Chambrier, S. Mertin, M. Joly, M. Schaer, J.L. Scartezini, A. Schüler, *Optical and morphological characterisation of low refractive index materials for coatings on solar collector glazing*, Renew. Energ. 53 (2013) 27-34.
8. Y.C. Tsai, J. Shieh, *Growing invisible silica nanowires on fused silica plates provides highly transparent and superwetting substrates*, Appl. Surf. Sci. 479 (2019) 619-625.
9. مظفری نیا رضا، ارزیابی ضریب شکست نور در لایه‌های نازک سیلیکا، نشریه علوم و مهندسی سطح، ۵ (۱۳۸۸) ۴۱-۴۸
۱۰. بهاری علی و فدایی سیده مزده، ویژگی‌های نانو ساختار نقره/اکسید سیلیسیوم، نشریه علوم و مهندسی سطح، ۸ (۱۳۸۸) ۴۱-۴۷

برای بسترهای سیلیکونی مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج آنالیز FTIR نشان داد که در دو نمونه C:P1 و S:P1 لایه با ناخالصی آلی بسیار ناچیز و نظم ساختاری بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر رشد یافته است. همچنین در تصاویر AFM این دو نمونه بر خلاف دو نمونه دیگر، تخلخل‌های ساختاری مشاهده می‌گردد. در مورد نمونه‌های C:P2 و C:P1:Die که در اولی فشار کاری بالاتر و در دومی با استفاده از پایه عایق برای بسترهای سیلیکونی بوده است، قله‌های مربوط به ناخالصی‌های آلی در طیف FTIR مشاهده شده است و در نمونه C:P2، شدت قله‌های مربوط به پیوندهای C=C بیشترین مقدار را در بین نمونه‌ها داشته است. با اندازه‌گیری ضریب شکست لایه به این نتیجه دست یافتیم که در دو نمونه اکسید سیلیکون فلئوئوردار C:P1 و S:P1 که دارای ساختار متخلخل است، ضریب شکست لایه‌ها کاهش چشمگیری داشته است که به ترتیب برابر ۱.۱۷ و ۱.۰۹ به دست آمده است. در حالی که این کمیت در دو نمونه C:P2 و C:P1:Die به ترتیب برابر ۱.۳۹۱ و ۱.۳۶۹ به دست آمده است. ثابت تضعیف نمونه‌های C:P1 و S:P1 کمتر از حد دقت آنالیز (10^{-4}) به دست آمد و درصد جذب اپتیکی دو نمونه S:P1 و C:P1 به ترتیب برابر ۰.۲٪ و ۰.۱٪ به دست آمده است. همچنین ثابت تضعیف (و درصد جذب اپتیکی) دو نمونه C:P2 و C:P1:Die برابر ۰.۰۰۴ (۰.۶٪) و ۰.۰۰۵ (۰.۲٪) به دست آمده است. در نهایت بررسی مشخصه جریان تراوشی لایه‌ها نشان داد که در بین نمونه‌ها، نمونه‌های C:P1 و S:P1 در برابر رسانش جریان الکتریکی عایق بهتری هستند که می‌تواند ناشی از وجود ناخالصی‌های آلی کمتر در آنها باشد.

سپاسگزاری

این کار پژوهشی از طرف صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) به شماره قرارداد ۹۸۰۰۵۹۸۰ مورد حمایت مالی قرار گرفته است.

- materials for coatings on solar collector glazing, *Renewable Energy* 53 (2013) 27-34.
21. M. Abbasi-Firouzjah, B. Shokri, *Deposition of high transparent and hard optical coating by tetraethylorthosilicate plasma polymerization*, *Thin Solid Films* 698 (2020) 137857.
 22. M. Abbasi-Firouzjah, S.I. Hosseini, M. Shariat, B. Shokri, *The effect of TEOS plasma parameters on the silicon dioxide deposition mechanisms*, *J. Non-Cryst. Solids* 368 (2013) 86-92.
 23. A.M. Mahajan, L.S. Patil, J.P. Bange, D.K. Gautam, *Growth of SiO₂ films by TEOS PECVD system for microelectronics applications*, *Surf. Coat. Technol.* 183 (2004) 295-300.
 24. J. Schäfer, J. Hnilica, J. Šperka, A. Quade, V. Kudrle, R. Foest, J. Vodák, L. Zajičková, *Tetrakis(trimethylsilyloxy)silane for nanostructured SiO₂-like films deposited by PECVD at atmospheric pressure*, *Surf. Coat. Technol.* 295 (2016) 112-118.
 25. H. Zhang, Z. Guo, Q. Chen, X. Wang, Z. Wang, Z. Liu, *Deposition of silicon oxide coatings by atmospheric pressure plasma jet for oxygen diffusion barrier applications*, *Thin Solid Films* 615 (2016) 63-68.
 26. Y.H. Kim, M.S. Hwang, H. J. Kim, *Infrared spectroscopy study of low-dielectric constant fluorine-incorporated and carbon-incorporated silicon oxide films*, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 3367-3370.
 27. D.W. Berreman, *Infrared absorption at longitudinal optic frequency in cubic crystal films*, *Phys. Rev.* 130 (1963) 2193.
 28. S.C. Deshmukh, E.S. Aydil, *Investigation of SiO₂ plasma enhanced chemical vapor deposition through tetraethoxysilane using attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13.5 (1995) 2355-2367.
 29. P. Uznanski, B. Glebocki, A. Walkiewicz-Pietrzykowska, J. Zakrzewska, A.M. Wrobel, J. Balcerzak, J. Tyczkowski, *Surface modification of silicon oxycarbide films produced by remote hydrogen microwave plasma chemical vapour deposition from tetramethyldisiloxane precursor*, *Surf. Coat. Technol.* 350 (2018) 686-698.
 30. J. W. Yi, Y. H. Lee, and B. Farouk, *Low dielectric fluorinated amorphous carbon thin*
 11. Y.L. Cheng, Y.L. Wang, G. J. Hwang, M.L. O'Neill, E. J. Karwacki, P.T. Liu, C.F. Chen, *Effect of deposition temperature and oxygen flow rate on properties of low dielectric constant SiCOH film prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition using diethoxymethylsilane*, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3134-3139.
 12. M. R. Wang, Rusli, M. B. Yu, N. Babu, C. Y. Li, and K. Rakesh, *Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from trimethylsilane*, *Thin Solid Films* 462-463 (2004) 219-222.
 13. F.J. Garcia-Garcia, J. Gil-Rostra, A. Terriza, J.C. González, J. Cotrino, F. Frutos, F.J. Ferrer, A.R. González-Elipe, F. Yubero, *Low refractive index SiOF thin films prepared by reactive magnetron sputtering*, *Thin Solid Films* 542 (2013) 332-337.
 14. M.D. Barankin, T.S. Williams, E. Gonzalez, R.F. Hicks, *Properties of fluorinated silica glass deposited at low temperature by atmospheric plasma-enhanced chemical vapor deposition*, *Thin Solid Films* 519 (2010) 1307-1313.
 15. W.L. Lu, T.W. Kuo, C.H. Huang, N.F. Wang, Y.Z. Tsai, M.W. Wang, C.I. Hung, M.P. Houng, *Effect of deposition temperature on the bonding configurations and properties of fluorine doped silicon oxide film*, *Thin Solid Films* 520 (2011) 35-40.
 16. S. Yu, J.S. Lee, S. Nozaki, J. Cho, *Microstructure developments of F-doped SiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition*, *Thin Solid Films* 520 (2012) 1718-1723.
 17. P. Kirsch, *Modern fluoroorganic chemistry: synthesis, reactivity, applications* (Wiley-VCH), p.1 (2004).
 18. X. Guo, J.E. Jakes, M.T. Nichols, S. Banna, Y. Nishi, J.L. Shohet, *The effect of water uptake on the mechanical properties of low-k organosilicate glass*, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 084103-11.
 19. S.K. JangJean, C.P. Liu, Y.L. Wang, W.S. Hwang, W.T. Tseng, S.W. Chen, K.Y. Lo, *Fluorine-modified low-k a-SiOC:H composite films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition*, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 674-680.
 20. V. Hody-Le Caër, E. De Chambrier, S. Mertin, M. Joly, M. Schaer, J.L. Scartezzini, A. Schüller, *Optical and morphological characterisation of low refractive index*

Oxide Thin Films Obtained by Pulsed Laser Deposition, Chapter 6, (2017).

43. P.F. Wang, S.J. Ding, W. Zhang, J.Y. Zhang, J. T. Wang, W.L. Wei, *FTIR characterization of fluorine doped silicon dioxide thin films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Chin. Phys. Lett., 17 (2000) 912-914.

44. W. C. Ee, K. Y. Cheong, *Effects of annealing temperature on ultra-low dielectric constant SiO₂ thin films derived from sol-gel spin-on-coating*, Physica B 403 (2008) 611-615.

films grown from C₆F₆ and Ar plasma, Thin Solid Films 374 (2000) 103-108.

31. T.K.S. Wong, B. Liu, B. Narayanan, V. Ligatchev, R. Kuma, *Investigation of deposition temperature effect on properties of PECVD SiOCH low-k films*, Thin Solid Films 462-463 (2004) 156-160.

32. M. Klevenz, S. Wetzel, M. Moller, A. Pucci, *Evaporation and Condensation of SiO and SiO₂ Studied by Infrared Spectroscopy*, Appl. Spectrosc. 64 (2010) 298-303.

33. M.T. Kim, *Deposition kinetics of silicon dioxide from tetraethylorthosilicate by PECVD*, Thin Solid Films 360 (2000) 60-68.

34. A. Fridman, L.A. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering* (second edition), CRC Press, Taylor & Francis, (2011).

35. R.T. Sanderson, *Chemical Bonds Bond Energy*, Academic Press, New York, 1976.

36. S. I. Hosseini, M. Sharifian, and B. Shokri, *Single and dual-mode plasma enhanced chemical vapor deposition of fluorinated diamond-like carbon films*, Surf. Coat. Technol. 213 (2012) 285-290.

37. E.A. Hauptfear, E.C. Olson, L.D. Schmidt, *Kinetics of SiO₂ deposition from tetraethylorthosilicate*, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1943-1950.

38. Q. Chen, Y. Zhang, E. Han, Y. Ge, *SiO₂-like film deposition by dielectric barrier discharge plasma gun at ambient temperature under an atmospheric pressure*, Journal of Vacuum Science & Technology A 24 (2006) 2082-2086.

39. A. Barranco, J. Cotrino, F. Yubero, J.P. Espino's, J. Ben'itez, C. Clerc, A.R. Gonzalez-Elipe, *Synthesis of SiO₂ and SiO_xCyHz thin films by microwave plasma CVD*, Thin Solid Films 401 (2001) 150-158.

40. J. Gong, R. Dai, Z. Wang, C. Zhang, X. Yuan, Z. Zhang, *Temperature dependent optical constants for SiO₂ film on Si substrate by ellipsometry*, Mater. Res. Express 4 (2017) 085005.

41. M. T. Othman, J. A. Lubguban, A. A. Lubguban, and S. Gangopadhyay, R. D. Miller, W. Volksen, and H.-C. Kim, *Characterization of porous low-k films using variable angle spectroscopic ellipsometry*, J. App. Phys. 99 (2006) 083503.

42. V. Ion, A. Andrei, M. Dinescu, N.D. Scarisoreanu, *Optical Properties of Complex*