

## بررسی ثابت دی الکتریک لایه نازک $\text{SiO}_2$ با استفاده از آزمون بیضی سنجی

کمیل خسروی، پروانه سنگ پور و محمود کاظم زاد

پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

پست الکترونیکی: sangpour@merc.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۳/۱۹؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۲/۲۷)

### چکیده

در این مقاله به بررسی رفتار نوری لایه‌های نازک  $\text{SiO}_2$  تهیه شده به روش سل ژل چرخشی با استفاده از پیش ماده تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS)، در دماهای مختلف (۴۰۰-۶۰۰) درجه سانتی‌گراد پرداخته شده است. از نتایج حاصل از آزمون UV-Vis برای به دست آوردن لبه جذب و گاف انرژی لایه‌ها و از آزمون بیضی سنجی (الیپسومتری) برای به دست آوردن ضریب شکست نوری و ضرایب دی الکتریک آنها استفاده شد. نتایج نشان داد که لایه‌های نازک سیلیکا به دست آمده از این روش دارای عدد سطح ویژه و درصد تخلخل بالای بین ۴/۸ و ۱۶/۲، چگالی کم  $2 \text{ g/cm}^3$  و ضریب دی الکتریک پایین ۲ است. همچنین با افزایش دما ثابت دی الکتریک و درصد تخلخل لایه‌ها افزایش یافته است که علت این امر تغییرات زبری سطح و اندازه ذرات می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: الیپسومتری، سل ژل، لایه نازک سیلیکا، ثابت دی الکتریک

### ۱. مقدمه

لایه‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. اما، ثابت دی الکتریک نسبی لایه‌های  $\text{SiO}_2$  رسوب داده شده به روش‌های متداول حدود ۴ است که برای قطعات با ابعاد زیر ۲۵۰ نانومتر بسیار زیاد است [۲-۴]. بنابراین برای لایه‌های دی الکتریک، موادی با ثابت دی الکتریک پایین به شدت مورد نیاز است تا به توان عملکرد این قطعات را بهبود بخشید. در مقایسه با لایه‌های سیلیکای دی الکتریک متداول، لایه‌های سیلیکای نانومتخلخل حاوی تخلخل‌ها و ذرات  $\text{SiO}_2$  در ابعاد نانومتری مزایایی شامل ثابت دی الکتریک پایین و توانایی تنظیم ثابت دی الکتریک در محدوده وسیعی را به دلیل تخلخل بالایشان دارند [۵].

لایه نشانی سیلیکا به طور وسیعی در تکنولوژی به عنوان لایه دی الکتریک محافظ در مدارهای مجتمع، لایه‌های نیم‌رسانا و موارد دیگر کاربرد دارد. همچنین شیشه‌های ضد بازتاب با پوشش  $\text{SiO}_2$  به صورت تجاری در نمایشگر تلویزیون، عدسی‌های نوری، صفحات سلول خورشیدی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. در سال‌های اخیر موادی با ضریب دی الکتریک پایین توجه بسیاری را برای کاهش مصرف انرژی جلب کرده است. همان طور که می‌دانیم سیلیکای توده‌ای<sup>۱</sup> به عنوان ماده دی الکتریک بین

مخلوط نموده پس از ۳۰ دقیقه هم زدن یکنواخت با همزن مغناطیسی، ۲ قطره اسید نیتریک به عنوان کاتالیست به آن اضافه کرده و سپس به مدت ۲ ساعت به طور یکنواخت محلول با همزن مغناطیسی هم زده می‌شود. برای رسیدن به وشکسانی لازم، محلول به مدت ۲۴ ساعت قبل از لایه نشانی به طور ساکن در محیط اتاق باقی می‌ماند. سل آماده شده به وسیله لایه نشانی چرخشی بر روی زیر لایه اعمال گردید. آماده‌سازی زیر لایه ابتدا با چربی‌زدایی توسط محلول‌های شوینده و سپس شستشو با امواج فراصوت در محیط اتانول و استن به مدت ۲۰ دقیقه صورت گرفت. با توجه به این که برای تهیه لایه مناسب، می‌بایست سرعت و زمان چرخش به درستی انتخاب شود، آزمایش‌های متعددی برای به دست آوردن لایه یکنواخت انجام شد. برای لایه نشانی سل، زمان اولیه ۱۰ ثانیه و سرعت ۱۰۰۰ rpm و زمان ثانویه ۲۰ ثانیه و سرعت ۳۰۰۰ rpm در نظر گرفته شد. پس از هر بار لایه نشانی، زیر لایه در دمای ۴۰°C خشک شد. در انتها لایه تهیه شده در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر معمولی تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. به منظور مطالعات ساختاری نمونه‌ها از آزمون‌های طیف‌سنجی (FTIR)، به منظور بررسی خواص نوری نمونه‌ها از طیف عبوری و بیضی‌سنجی و جهت بررسی توپوگرافی سطح لایه‌ها از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شده است.

### ۳. نتایج و بحث

در شکل ۱ نتایج طیف‌سنجی از لایه‌های نازک SiO<sub>2</sub> نشان داده شده است و در جدول ۱ قله‌های شاخص جذبی آنها آمده است. قله‌های جذبی مشاهده شده در محدوده ۸۰۰ cm<sup>-1</sup> و ۱۰۸۰ cm<sup>-1</sup> به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی Si-O و ۴۶۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات خارج از Si-O می‌شود. چگونگی رفتار ارتعاشات پیوندی Si-O در ۱۰۸۰ cm<sup>-1</sup> ساختار اصلی سیلیکون دی‌اکسید را نشان می‌دهد. علاوه بر این ارتعاشات پیوندی ناخالصی‌هایی در نمودار طیف‌سنجی دیده می‌شود که در جدول ۱ آورده شده است که قله‌های

روش‌های متعددی برای پوشش‌دهی شیشه وجود دارد؛ مانند رسوب از فاز بخار شیمیایی (CVD)، کندوپاش و سل-ژل. روش کندوپاش علی‌رغم این‌که از روش‌های بنیادین پوشش‌دهی است، بسیار وقت‌گیر و پرهزینه است. از طرف دیگر پوشش‌های تهیه شده به این روش برای کاربردهای محیط باز قابل استفاده نیستند. روش CVD یک روش پیوسته است که در آن ترکیبات آغازین در فاز بخار با هم واکنش داده و روی شیشه رسوب داده می‌شوند. از مزایای این روش می‌توان به ارزان و سریع بودن آن اشاره نمود. اما مواد کمی وجود دارند که از لحاظ شیمیایی سریع رسوب می‌کنند و این عیب منجر به محدودیت طیف پوشش‌های به دست آمده از طریق این روش می‌شود [۶]. روش سل-ژل روش خوبی برای پوشش‌دهی روی شیشه است که در آن پوشش‌دهی به صورت پیوسته و با سرعت بالایی انجام گرفته و پیش ماده‌های شیمیایی متنوعی را می‌توان به کار برد. به علاوه، مهم‌ترین دلیل به کارگیری گسترده این فرآیند، هزینه پایین آن است. در این فرآیند از (TEOS)<sup>۱</sup>، آب و اتانول برای تهیه سل استفاده شده است. سل پس از پیرسازی با روش سل ژل چرخشی روی زیرلایه شیشه‌ای پخش شد و لایه حاصل وارد مرحله پیرسازی و پلیمریزاسیون می‌شود. نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند و لایه‌های متخلخل به دست آمد که نسبت به ماده سیلیکای متداول چگالی کمتری دارد. این تغییرات در چگالی سطحی لایه‌ها تأثیر بسزایی در بالا و پایین آمدن ثابت دی‌الکتریک در دماهای مختلف می‌شود. هدف انجام این کار بررسی تأثیر دمای پخت بر تغییرات ثابت دی‌الکتریک است.

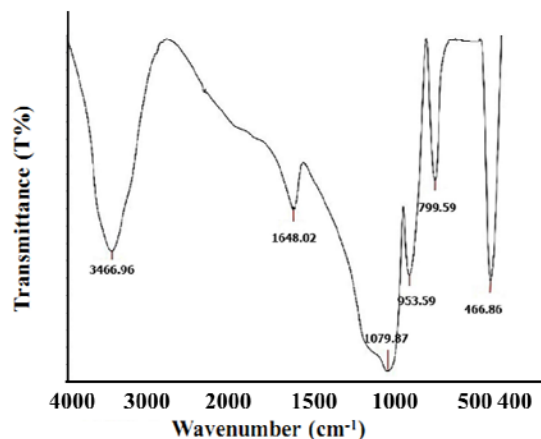
### ۲. فعالیت‌های تجربی

برای تهیه سل SiO<sub>2</sub> از محلول‌های تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS، ۹۸٪، مرک)، اتانول (۹۹٫۹٪، C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH - مرک) و اسیدنیتریک (۶۵٪-HNO<sub>3</sub> - مرک) استفاده شد. برای تهیه سل حاوی SiO<sub>2</sub> ابتدا ۱٫۵ mL از TEOS را با ۶ mL اتانول

۱. Tetra Ethyl Ortho Silicate

جدول ۱. قله‌های شاخص جذبی پودر SiO<sub>2</sub> در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد.

SiO <sub>2</sub>	
پیوند خارج از Si-O	۴۵۸ cm <sup>-1</sup>
پیوند خمشی Si-O	۸۰۰ cm <sup>-1</sup>
پیوند کششی Si-OH	۹۳۹ cm <sup>-1</sup>
پیوند کششی Si-O-Si	۱۰۸۳ cm <sup>-1</sup>
پیوند خمشی C-O	۱۶۳۰ cm <sup>-1</sup>
پیوند کششی OH	۳۴۴۴ cm <sup>-1</sup>



شکل ۱. الگوی FTIR پودر SiO<sub>2</sub> در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد.

به منظور مطالعه خواص نوری لایه‌های نازک خالص SiO<sub>2</sub> با دماهای پخت مختلف از دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis استفاده شد. توسط این دستگاه در محدوده طول موجی ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ nm میزان عبور نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. شکل ۳ نمودار درصد عبور لایه‌های سنتز شده را برحسب طول موج ( $\lambda$ ) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، با اعمال حرارت بر روی لایه‌ها میزان عبور نیز کاهش می‌یابد که بیانگر جذب بیشتر فوتون‌ها است. هرچه دمای پخت بیشتر شد، لبه جذب در طول موج‌های بلندتری قرار می‌گیرد که این موضوع دلالت بر بزرگ شدن اندازه دانه‌ها با افزایش دمای پخت و کاهش انرژی گاف دارد. همچنین با افزایش دمای پخت ضریب شکست نمونه‌ها مطابق شکل ۴ تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد و این خود دلیلی دیگر برای افزایش بازتاب، با افزایش دمای پخت است. در واقع هر چه اندازه دانه‌ها بزرگ‌تر می‌شود، میزان جذب و بازتاب از سطح آنها افزایش می‌یابد، در نتیجه میزان عبور کم می‌شود که منجر به انتقال لبه جذب به طول موج‌های بلندتر می‌گردد. می‌توان تغییرات انرژی گاف لایه‌های نازک SiO<sub>2</sub> را در دماهای پخت مختلف بررسی کرد واضح است که با افزایش دمای پخت گاف انرژی لایه‌های نازک دی اکسید سیلیسیم کاهش می‌یابد. البته با افزایش دمای پخت تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد انرژی گاف تغییر محسوسی نمی‌کند و تقریباً برابر ۵.۳ eV است. ولی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انرژی گاف به ۴.۷ کاهش می‌یابد، که

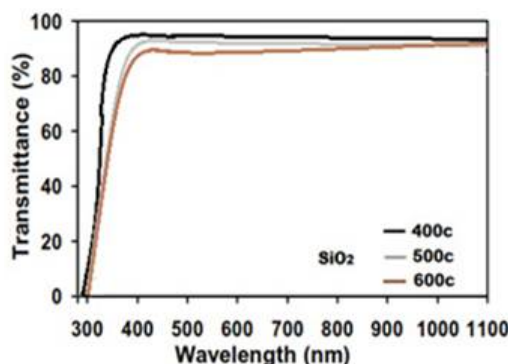
کوچک‌تری نسبت به قله‌های اصلی دارد. قله‌های در محدوده  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات ناخالص اتمی کربن است [۱۱].

به منظور بررسی زبری سطح و نیز شکل دانه‌ها، لایه نازک SiO<sub>2</sub> سنتز شده به روش پوشش‌دهی چرخشی، از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد. بدین منظور از میکروسکوپ نیروی اتمی در حالت تماسی استفاده شد. در شکل ۲ تصاویر سه بعدی سطوح لایه نازک SiO<sub>2</sub> بر روی سطح زیرلایه شیشه‌ای خشک شده در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است. این تصاویر در مقیاس  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  می‌باشند.

همچنین خواص آماری سطح شامل اندازه دانه‌ها، زبری آن در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که از جدول مشخص است اندازه متوسط دانه‌ها، زبری سطح با افزایش دما افزایش می‌یابد. این افزایش به این خاطر است که با بالا رفتن دمای پخت، آب و الکل تبخیر شده و در هنگام تبخیر شدن مقادیری از ذرات را با خود به روی سطح می‌آورند و منجر به افزایش غلظت سطحی می‌شوند. همچنین ذرات بی‌نظم، کوچک و آمورف اولیه (قبل از پخت) در اثر افزایش دما، (فرآیند نفوذ بیشتر شده) به یکدیگر چسبیده و تشکیل ذره‌های بزرگ‌تری می‌دهند و ایجاد یک ساختار منظم بلوری می‌دهند [۱۲]. این امر منجر به افزایش اندازه نانو ذرات دی اکسید سیلیسیم در اثر افزایش دمای پخت می‌شود.

جدول ۲. اطلاعات آماری مربوط به سطح لایه نازک SiO<sub>2</sub> در دماهای پخت متفاوت.

دمای پخت (°C)	زبری جذر میانگین مربع (nm)	اندازه متوسط ذرات (nm)
۴۰۰	۰٫۳۸۲	۹۰
۵۰۰	۰٫۶۰۶	۹۸
۶۰۰	۱٫۳۰۹	۱۳۹



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف عبوری نمونه SiO<sub>2</sub> بر حسب طول موج  $\lambda$  در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد.

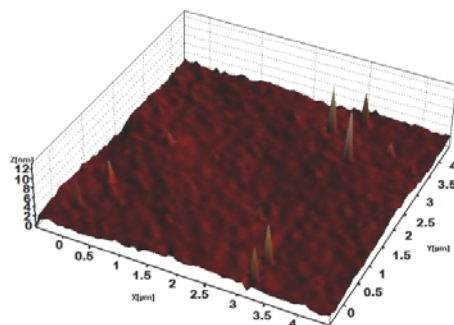
در حد انگستروم برخوردار است. در این تحقیق قابلیت الیپسومتری برای تعیین ضخامت و بررسی خواص نوری لایه‌های نازک دی‌اکسید سیلیسیم بر روی زیرلایه شیشه‌ای که در دماهای ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد ایجاد می‌شوند مورد بررسی قرار گرفت، سپس با به‌کارگیری مدل اپتیکی محیط مؤثر ضخامت لایه‌های ایجاد شده ( $t$ ) در سطح لایه‌ها و به‌دنبال آن ثابت دی‌الکتریک ( $k$ ) و ضریب شکست ( $n$ ) تعیین گردید. خلاصه این نتایج در جدول ۳ گزارش شده است. با استفاده از ضریب شکست ( $n$ )، چگالی اکسید ( $\rho$ ) از طریق رابطه (۱) به‌دست می‌آید [۸].

$$\rho = \frac{n-1}{0.202} \quad (1)$$

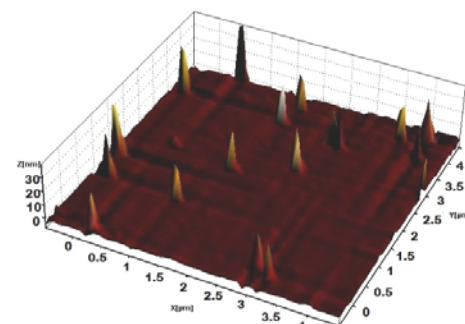
با دانستن مقدار  $\rho$ ، از روابط (۲) و (۳) می‌توان مقدار تخلخل ( $\pi$ ) و ثابت دی‌الکتریک ( $k$ ) اکسید را محاسبه کرد [۹].

$$\pi = 1 - \frac{\rho}{\rho_s} \quad (2)$$

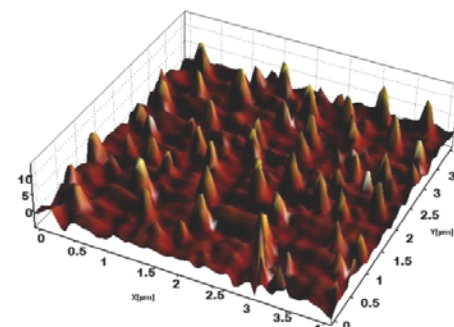
$$k = 1 + \frac{\pi}{23(n-1)} \quad (3)$$



(الف)



(ب)

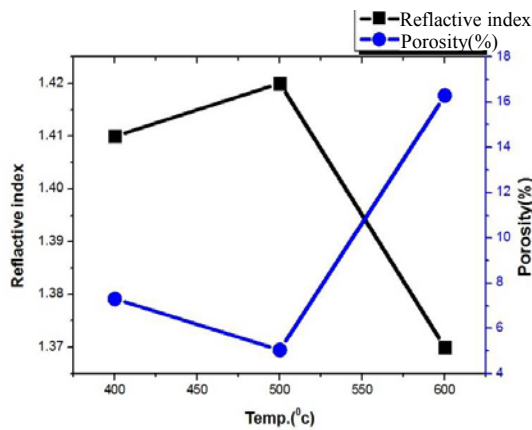


(ج)

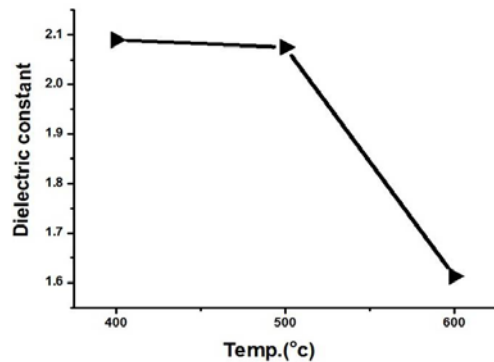
شکل ۲. (الف) تصویر سه بعدی AFM لایه‌های سل ژل خشک شده در دمای ۴۰۰°C. (ب) تصویر سه بعدی AFM لایه‌های سل ژل خشک شده در دمای ۵۰۰°C. (ج) تصویر سه بعدی AFM لایه‌های سل ژل خشک شده در دمای ۶۰۰°C.

علت این امر به‌خاطر افزایش اندازه دانه‌ها در اثر افزایش دمای پخت است.

روش الیپسومتری بر پایه اندازه‌گیری خواص نوری مواد استوار بوده و علاوه بر غیرمخرب بودن از حد تفکیک بالایی



شکل ۴. تغییرات ضریب شکست و درصد تخلخل برحسب دما.



شکل ۵. تغییرات ثابت دی الکتریک برحسب دما.

کمترین ثابت دی الکتریک مشاهده می‌شود. با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد ثابت دی الکتریک تغییر چندانی نمی‌کند اما با افزایش دما تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد ثابت دی الکتریک کاهش می‌یابد. همچنین با توجه به رابطه (۳) انتظار می‌رود که با کاهش  $n$  کاهش  $k$  باشد. همان‌طور که در شکل ۴ و ۵ کاملاً واضح است روند تغییرات ثابت دی الکتریک و ضریب شکست با هم متناسب است. این تناسب مربوط به حفره‌هایی است که با افزایش دما به کمتر شدن مقادیر ثابت دی الکتریک کمک می‌کند.

#### ۴. نتیجه‌گیری

لایه‌های نانومتخلخل SiO<sub>2</sub> به روش سل-ژل چرخشی بر روی زیر لایه شیشه‌ای در دمای ۵۰۰°C در اتمسفر معمولی تهیه شده است. درصد تخلخل‌ها در محدوده ۴٫۹ تا ۱۶٫۲ است که بیشتر

جدول ۳. تغییرات گاف انرژی لایه‌های نازک SiO<sub>2</sub> برحسب دماهای مختلف.

دما (درجه سانتی‌گراد)	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰
گاف انرژی (الکترون ولت)	۵٫۳۸	۵٫۲۹	۴٫۷

جدول ۴. اطلاعات مربوط به داده‌های روش بیضی سنجی لایه نازک SiO<sub>2</sub> در دماهای پخت متفاوت.

T(°C)	N	$\pi$ (%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	t(nm)	k
۴۰۰	۱٫۴۱	۷٫۲	۲٫۰۳	۷۳٫۱	۲٫۰۹
۵۰۰	۱٫۴۲	۴٫۹	۲٫۰۸	۱۱۴٫۲	۲٫۰۷
۶۰۰	۱٫۳۷	۱۶٫۲	۱٫۸۳	۶۹٫۵	۱٫۶۱

که در آن  $\rho_s$  چگالی لایه سیلیکای رشد داده شده به روش تبخیر حرارتی متداول (۲٫۱۹g/cm<sup>3</sup>) است [۱۰]. چگالی لایه‌های نازک ساخته شده در این مقاله، چگالی بین (g/cm<sup>3</sup>) ۲٫۰۳ تا ۱٫۸۳ و درصد تخلخل بین ۴٫۹ تا ۱۶٫۲ متغیر است، همچنین با توجه به رابطه  $k = 1 + 1/27\rho$  ثابت دی الکتریک بین ۳٫۳ تا ۳٫۶ به دست آمد. واضح است رفتار تغییرات این مقادیر با داده‌های به دست آمده از مدل‌سازی به روش بیضی سنجی از سازگاری خوبی برخوردار است.

شکل ۴، تغییرات ضریب شکست، چگالی اکسید، ضخامت، ثابت دی الکتریک و درصد تخلخل برحسب دما و شکل ۵، تغییرات ثابت دی الکتریک را برحسب دما نشان می‌دهد. همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تغییر زیادی در ضریب بازتاب و تخلخل دیده نمی‌شود ولی با افزایش دما تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با کاهش ضریب شکست، تخلخل افزایش می‌یابد.

همان‌طور که انتظار می‌رود طبق رابطه (۱ و ۲) با کاهش  $n$  مقدار  $\pi$  افزایش می‌یابد. با توجه به داده‌های گزارش شده در جدول ۴، شکل ۵ تغییرات ثابت دی الکتریک را برحسب دما نشان می‌دهد.

همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد، در سه دما ثابت دی الکتریک اندازه‌گیری شد که در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد

الکتريک در لایه‌های نازک کمتر از حالت توده است که کمترین مقدار گزارش شده برای لایه‌های معمولی ۴ است. با مقایسه مقدار تخلخل در این لایه‌ها، علت این کاهش را می‌توان به افزایش میزان تخلخل نسبت به لایه متداول نسبت داد.

از مقدار تخلخل لایه‌های متداول است. ثابت دی الکتریک محاسبه شده برای لایه‌ها بین ۱٫۶ تا ۲ است. همان‌طور که از نتایج به‌دست آمده برای مقادیر ثابت دی الکتریک و تخلخل مربوط به لایه‌های نازک سیلیکا مشخص است، ثابت دی

## مراجع

1. R K Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley (1979).
2. L W Hrubesh, *J Non-Cryst. Solids* **225** (1998) 335.
3. J Robertson, *Rep. Prog. Phys.* **69** (2006) 327.
4. R S List, C Jin, S W Russell, S Yamanaka, L Olsen, L Le, L M Ting, and R H Havemann, *Symposium on VLSI technology, Dig. Tech. Pap.* **77** (1997).
5. Congmian Zhen, Z He Xiangfu, and Nie Yinyue Wang, *Materials Letters* **59** (2005) 1470.
6. W S Rees, "CVD of Nonmetals", VCH Weinheim publisher (1996).
7. H Roggendorf and H Schmidt, *Proc. SPIE, Glasses for Optoelectronics* **1128** (1989) 39.
8. Woei Chang Ee and Kuan Yew Cheong. *Physica B: Condensed Matter* **403** (2008) 611.
9. A V Rao and R R Kalesh, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **4** (2003) 509.
10. L W Hrubesh, L E Keene, V R Latorre, and *J Mater. Res.* **8** (1993) 1736.
11. B Shokri, M Abbasi Firouzjah, S I Hosseini, *Proc. ISPC* **19** (2009) 791.
12. Ömer Kesmez, Esin Burunkaya, Nadir Kiraz and H Erdem Çamurlu, *J Non-Cryst Solids* **357** (2011) 3130.