

DISCUSSION

The vegetation of Bankfontein can be divided into three grassland- and three wetland communities. Although the communities have floristic similarities the various vegetation units are clearly defined and are easily identifiable in the veld. The fieldwork phase of the study was done early in the rainy season and at the time of surveying the veld was burnt and heavily grazed. These factors made plant identification difficult and some of the species were impossible to identify, while others were identifiable only to genus level. The naming of the plant communities is informal and the plant names is according to Gibbs Russell.^{9,10}

BEDANKINGS

Mev. J. Schaap vir natrekwerk, dr. J.C. Scheepers vir hulp tydens die identifisering van planteksemplare, en Leeuwfontein Myn vir toestemming om die data te publiseer.

LITERATUURVERWYSINGS

- Rutherford, M.C. & Westfall, R.H. (1986). Biomes of Southern Africa - an objective categorization, *Mem. Bot. Surv. S.Afr.*, 54,45-65.
- Acocks, J.P.H. (1988). Veldtypes of Southern Africa (3rd. ed.), *Mem. Bot. Surv. S.Afr.*, 40,1-128.
- Soil and Irrigation Research Institute (1987). Rainfall deciles for the Transvaal Region. SIRI Report GB/A/87/18. Department of Agriculture and Water Supply.
- Werger, M.J.A. (1974). On concept and techniques applied in the Zurich-Montpellier method of vegetation survey, *Bothalia*, 11,309-323.
- Westfall, R.H. & Panagos, M.D. (1988). The Plant Number Scale - an improved method of cover estimation using variable belt transects, *Bothalia*, 18,2, 289-291.
- Westfall, R.H. (1990). Phytotab-PC: A program package for vegetation classification and mapping. Grassland Research Centre, Pretoria.
- Westfall, R.H. (1992). Objectivity in stratification, sampling and classification of vegetation. Ph.d.-thesis, University of Pretoria.
- Hall, A.V., De Winter, M., De Winter, B. & Van Oosterhout, S.A.M. (1980). Threatend plants of Southern Africa, South African National Scientific Programmes Report No. 45,115.
- Gibbs Russell, G.E., Reid, C., Van Rooy, J. & Smook, L. (1985). List of species of Southern African Plants. Edition 2 Part 1, *Mem. Bot. Surv. S.Afr.*, 51,1-152.
- Gibbs Russell, G.E., Welman, W.G., Retief, E., Immelman, K.L., Germishuizen, G., Pienaar, B.J., Van Wyk, M. & Nicholas, A. (1987). List of Species of Southern African Plants. Edition 2 Part 2, *Mem. Bot. Surv. S.Afr.*, 56,1-270.
- Gibbs Russell, G.E., Watson, L., Koekemoer, M., Smook, L., Barker, N.P., Anderson, H.M. & Dallwitz, M.J. (1990). Grasses of Southern Africa, *Mem. Bot. Surv. S.Afr.*, 58.
- Germishuizen, G. (1982). *Transvaal Wild Flowers* (Macmillan South Africa Publishers, Johannesburg).
- Van Oudtshoorn, F. (1991). *Gids tot grasse van Suid-Afrika* (Briza Publikasies, Arcadia, Pretoria).
- Van Wyk, B. (1988). *Veldgids tot die veldblomme van die Witwatersrand & Pretoria-gebied* (Struik uitgewers, Kaapstad).
- Lucas, A. (1987). *Wildflowers of the Witwatersrand* (Struik Publishers, Cape Town).

Optimering van die plasmaondersteunde chemiese dampdeponering van kwartsagtige lagies by lae temperature*

P.L. Crouse en J.A. Bester**

Atoomenergiekorporasie van Suid-Afrika Bpk., Posbus 582, Pretoria, 0001

H.E. Rohwer

Universiteit van Port Elizabeth, Departement Chemie, Posbus 1600, Port Elizabeth, 6000

Ontvang 7 Augustus 1995; aanvaar 23 Januarie 1996

UITTREKSEL

Plasmaondersteunde chemiese dampdeponering (POCDD) van SiO_xC_y -lagies in 'n radiofrekwensie-plasmareaktor by kamertemperatuur word bespreek. Die bekende statistiese tegniek van responsieoppervlakanalise is vir die eksperimentele ontwerp gebruik. 'n Eenvoudige dog nuttige tegniek word geïllustreer vir die optimering van enige uitsetveranderlike, onderworpe aan die dwangvoorwaardes opgelê deur sowel die eksperimentele opstelling as die waardes wat vir ander uitsetveranderlikes vereis word.

ABSTRACT

Optimization of the plasma-assisted chemical vapour deposition of silica-like thin films at low temperatures Results pertaining to the plasma-assisted chemical vapour deposition (PACVD) of SiO_xC_y thin films at room temperature using a self-biasing radio-frequency plasma reactor are presented. Response surface analysis was used for experimental design. A simple technique is illustrated for the optimizing of any physical property, subject to the constraints imposed by the apparatus and by the required values of other physical properties.

* Hierdie navorsingswerk spruit voort uit 'n doktorsale studie aan die Universiteit van Port Elizabeth.

** Outeur aan wie korrespondensie gerig kan word.

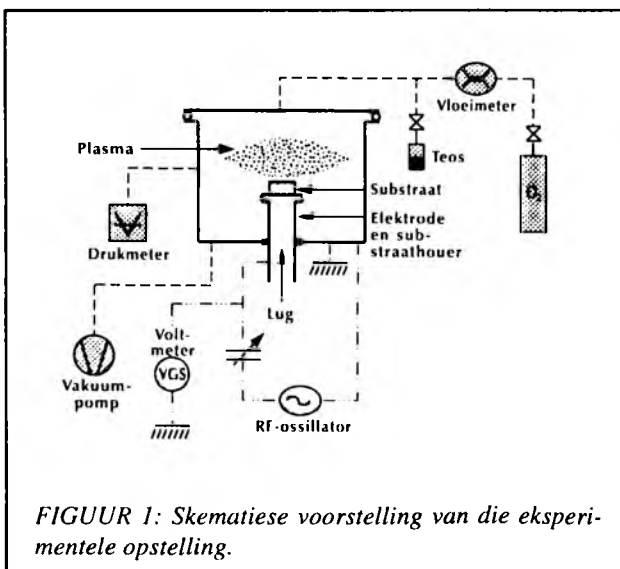
1. INLEIDING

Verskeie tegnieke vir die deponering van SiO_2 -lagies in veral die halfgeleierindustrie is reeds vir meer as twee dekades bekend.¹⁻⁵ Die meer bekende tegnieke is termiese chemiese dampdeponering (CDD) en fisiese dampdeponering (FDD) terwyl plasmaondersteunde chemiese dampdeponering (POCDD) die afgelope aantal jare baie aandag geniet het.^{6,7}

Twee onlangse toepassings van kwartsagtige lagies, wat aanvanklik uitsluitlik as isolerende tussenlagies in die halfgeleierbedryf gebruik is, is die skuurbestande bedekking van polimeeropervlakke, soos in die geval van oftalmiese CR39-brillense, en diffusiesperlagies op plastiekverpakingsmateriaal in die voedselbedryf.^{8,9} Beide hierdie toepassings vereis lae substraattemperatuur tydens deponering om moontlike termiese beskadiging van die substraatmateriaal te voorkom. POCDD van SiO_x -lagies word normaalweg uitgevoer met behulp van 'n swewende of geaarde substraathouer wat tot by 'n temperatuur van ongeveer 200°C verhit word.^{6,7,10} Onlangse resultate het egter getoon dat dit moontlik is om sulke lagies met behulp van POCDD by laer substraattemperatuur te deponeer.¹¹ Lagies wat by temperatuur laer as 80°C by hierdie tipe geometrie gedeponeer word, toon onaanvaarbaar lae deponeringstempo's en is gewoonlik poreus met lae digtheid. In hierdie artikel word laboratoriumresultate bespreek ten opsigte van die POCDD van kwartsagtige lagies met hoë digtheid wat by kamertemperatuur in 'n RF-plasmareaktor met 'n selfgeïnduseerde voorspanning gedeponeer is. Die doel van hierdie navorsing was om te bepaal of dit moontlik is om lagies met goeie optiese eienskappe teen aanvaarbare deponeringstempo's by kamertemperatuur te deponeer.

2. EKSPERIMENTEEL

'n Skematiese voorstelling van die eksperimentele opstelling verskyn in figuur 1. 'n 1,4 kW, 12,5 MHz induksieoond, wat omgebou is om 'n kapasitiewe las deur middel van 'n lugkerntransformator te dryf, is as kragbron gebruik. Goeie impedansieaanpassing is verseker deur middel van 'n verstelbare seriekapasitor in die sekondêre resonante kring. Hierdie kapasitor se sekondêre funksie was om die terugwaartse vloei van die gelykstroom na die kragbron te verhoed en sodoende 'n negatiewe voorspanning in die gedrewe elektrode te induseer. Die gedrewe elektrode, wat ook as substraathouer gebruik is, was lugverkoel. Die

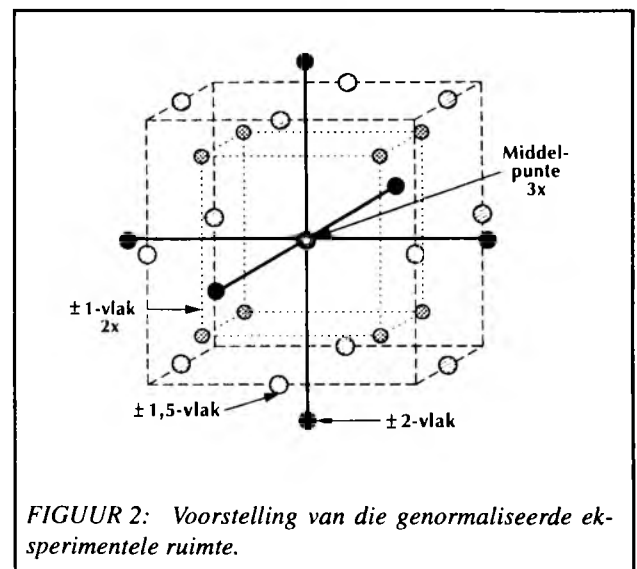


verhouding van die binnediameter van die geaarde reaktorkamer tot dié van die gedrewe elektrode is konstant op 12,5 gehou. Die insetenergie (drywing) is gemeet deur die spanning oor, en die stroom deur die reaktor, sowel as die fasehoek daartussen m.b.v. 'n hoëfrekwensie-ossilloskoop te monitor. Die deponeringstempo is gravimetries en deur 'n balkratertegniek gemeet. Mikroskoopdekglasies en gepoleerde sagtestaalplaatjies ($<3 \mu\text{m}$) is as substraatmateriaal gebruik. Transmissiespektra van die saamgestelde monsters (substraat plus lagie) is op 'n Hitachi 340 UV-SIG-spektrofotometer gemeet. Eweredige dik lagies van $5 \mu\text{m}$ is vir hierdie doel op identiese mikroskoopdekplaatjies gedeponeer. Slegs die transmissiewaardes by 630 nm is vir datamanipulasie gebruik. Die stoïgiometrie van die lagie is bepaal met 'n Voyager EDX gekoppel aan 'n JOEL 840 SEM-instrument. Die organometallieke monomeer tetraetoksisilaan (TEOS) is as silikabron gebruik terwyl 'n 30% O_2/Ar -mengsel as draegas gebruik is.

3. EKSPERIMENTELE ONTWERP

Die tegniek van POCDD is relatief kompleks in dié sin dat minstens vyf faktore die fisiese eienskappe van die resulterende lagie beïnvloed. Optimering van die deponeringsproses is hoofsaaklik empiries gedoen. Die eksperiment is so opgestel dat die invloed van die drie invloedrykste parameters, naamlik reaktordruk, gasmengselsamestelling en elektrodevoorspanning, gemoniteer kon word. Ten spyte daarvan dat selfgeïnduseerde voorspanning eerder 'n funksie van kragtoevoer is as *vice versa*, is dit eksperimenteel geriefliker gevind om die voorspanning konstant te hou. Reaktorgeometrie is konstant gehou en geen poging is aangewend om die effek van voorspanning en energiedigtheid te ontkoppel nie. Die gemiddelde vertoefyd van 'n molekule in die plasmareaktor was tussen 100 en 300 ms. Weens die aard van die eksperimentele opstelling was dit nie moontlik om vertoefyd akkuraat te beheer nie, maar deur die vloeispoed deur die sisteem te beheer, is gepoog om die vertoefyd so lank as moontlik te maak en sodoende te verseker dat spesie-ewewig in die plasma bereik word. Die bekende statistiese tegniek van responsieoppervlakanalise¹² is aangewend om die eksperimentele datapunte te bepaal. Die saamgestelde ontwerp word in figuur 2 geïllustreer en bestaan uit 7 vlakke waarin 37 datapunte gekies is.

Berekende waardes vir die uitsetveranderlikes is in 'n kubiese polinoom gepas:



$$\begin{aligned}
 Y &= C_0 + \sum_{i=1}^1 C_i X_i + \sum_{i=1}^1 \sum_{j=1}^1 C_{ij} X_i X_j \\
 &+ \sum_{i=1}^1 \sum_{j=1}^1 \sum_{k=1}^1 C_{ijk} X_i X_j X_k \\
 &= C'_0 + \sum_{i=1}^1 C'_i X'_i + \sum_{i=1}^1 \sum_{j=1}^1 C'_{ij} X'_i X'_j \\
 &+ \sum_{i=1}^1 \sum_{j=1}^1 \sum_{k=1}^1 C'_{ijk} X'_i X'_j X'_k \quad \dots (1)
 \end{aligned}$$

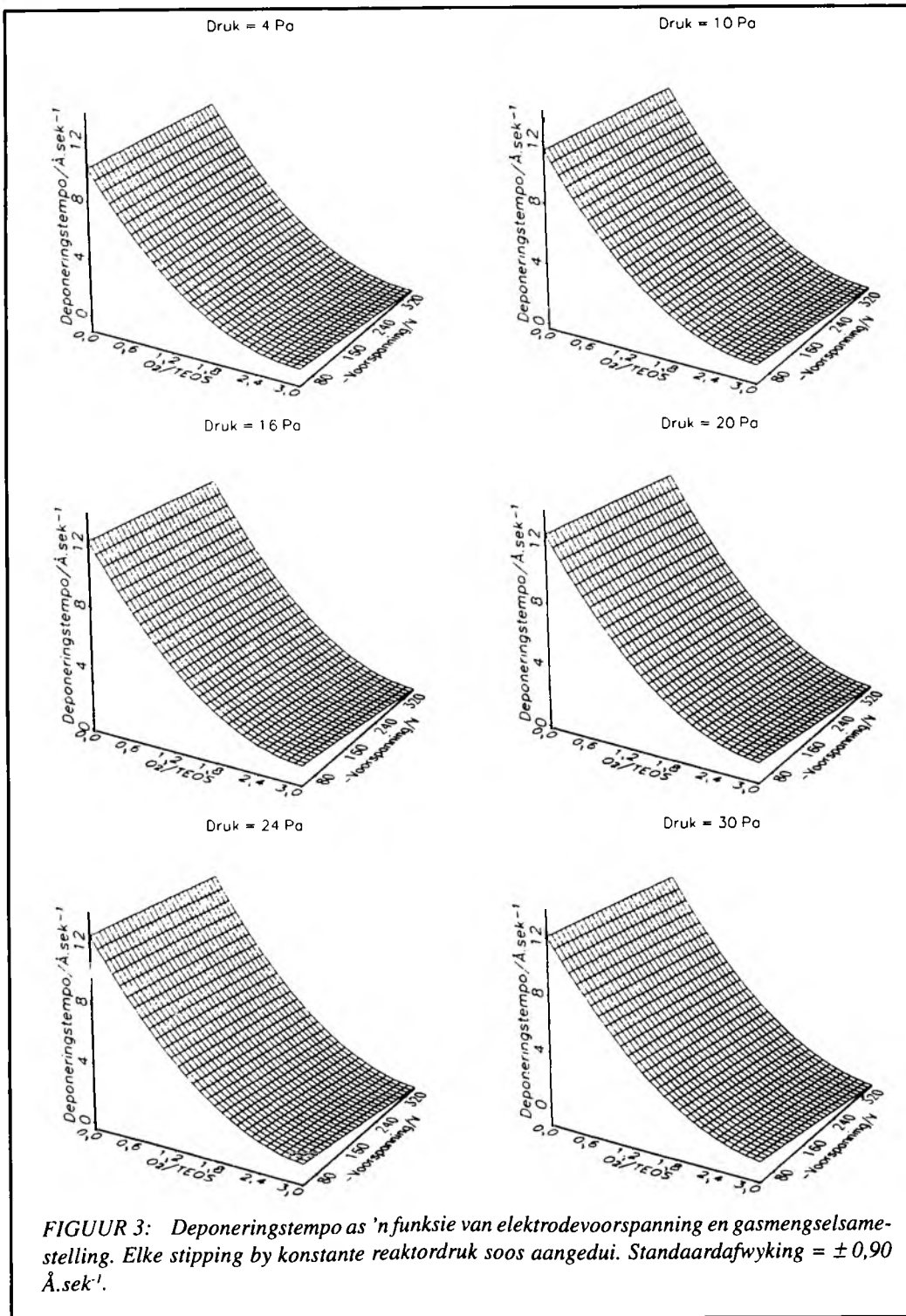
met

$$X'_i = \frac{X_i - X_{i,0}}{S_i} \quad \dots(2)$$

Y verteenwoordig die relevante uitsetveranderlike, X_i en X'_i die insetveranderlikes en genormaliseerde insetveranderlikes onderskeidelik, terwyl $X_{i,0}$ en S_i die gemiddelde waardes en skalingsfaktore vir die insetveranderlikes is. Deur slegs die laaste tien terme van die uitgebreide polinoom te ignoreer, is die data ook in 'n kwadratiese polinoom gepas. Waardes vir $X_{i,0}$ en S_i is gekies volgens haalbaarheid, wat deur beperkings in die eksperimentele opstelling gedikteer is. Hierdie waardes word in tabel 1 gelys.

Standaardafwykings is deur die volgende vergelyking bereken:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1} [Y(X_{1,i}, X_{2,i}, X_{3,i}) - Y_1]^2}{n - f}} \quad \dots(3)$$



FIGUUR 3: Deponeringstempo as 'n funksie van elektrodevoorspanning en gasmengselsamestelling. Elke stippling by konstante reaktordruk soos aangedui. Standaardafwyking = ± 0,90 Å. sek⁻¹.

Hier verteenwoordig n die aantal eksperimentele datapunte, terwyl f die aantal vryheidsgrade (3 in hierdie reeks eksperimente) is. Verder is $Y(X_{1,i}, X_{2,i}, X_{3,i})$ en Y_i onderskeidelik die berekende en eksperimentele waardes van die uitsetveranderlikes.

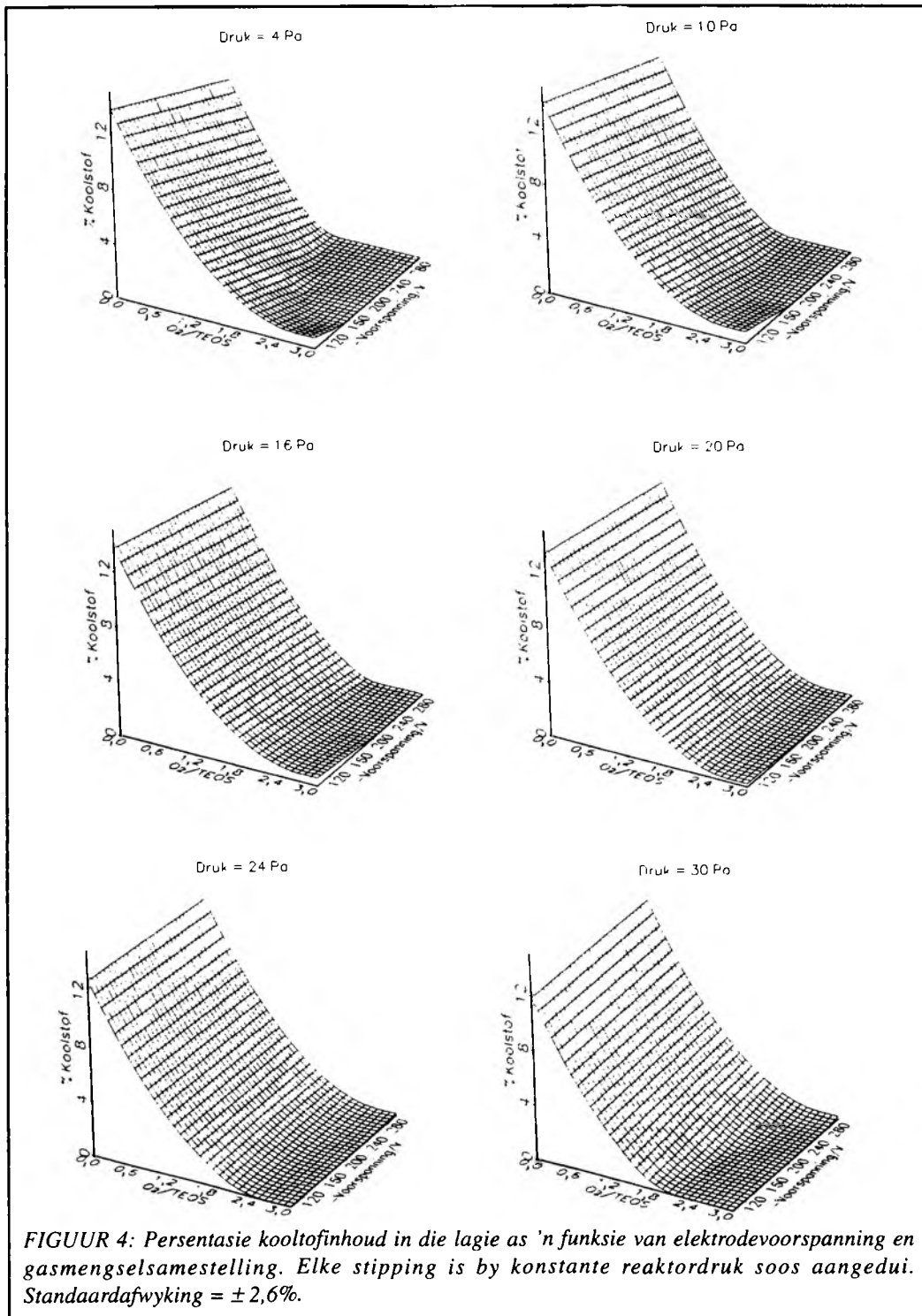
4. RESULTATE EN BESPREKING

Eksperimentele data is in sowel die kubiese as kwadratiese vergelyking gepas. Die kwadratiese vergelyking se passings het effens kleiner standaardafwykings getoon, terwyl die kubiese vergelyking soms fisies absurde interpolasiewaardes gelewer het. Gevolglik is besluit om slegs die kwadratiese geval se waardes vir grafiese voorstelling en bespreking te gebruik. Resultate word grafies driedimensioneel in figure

3 tot 6 uitgebeeld.

Hoewel die groothede van die koëffisiënte nie in hierdie verslag bespreek word nie, is dit nodig om te noem dat die

TABEL 1 Gemiddelde waardes van skalingsfaktore			
i	X_i	$X_{i,0}$	S_i
1	reaktordruk	18 Pa	6
2	$O_2/TEOS$	2	1
3	voorspanning	-200 V	50

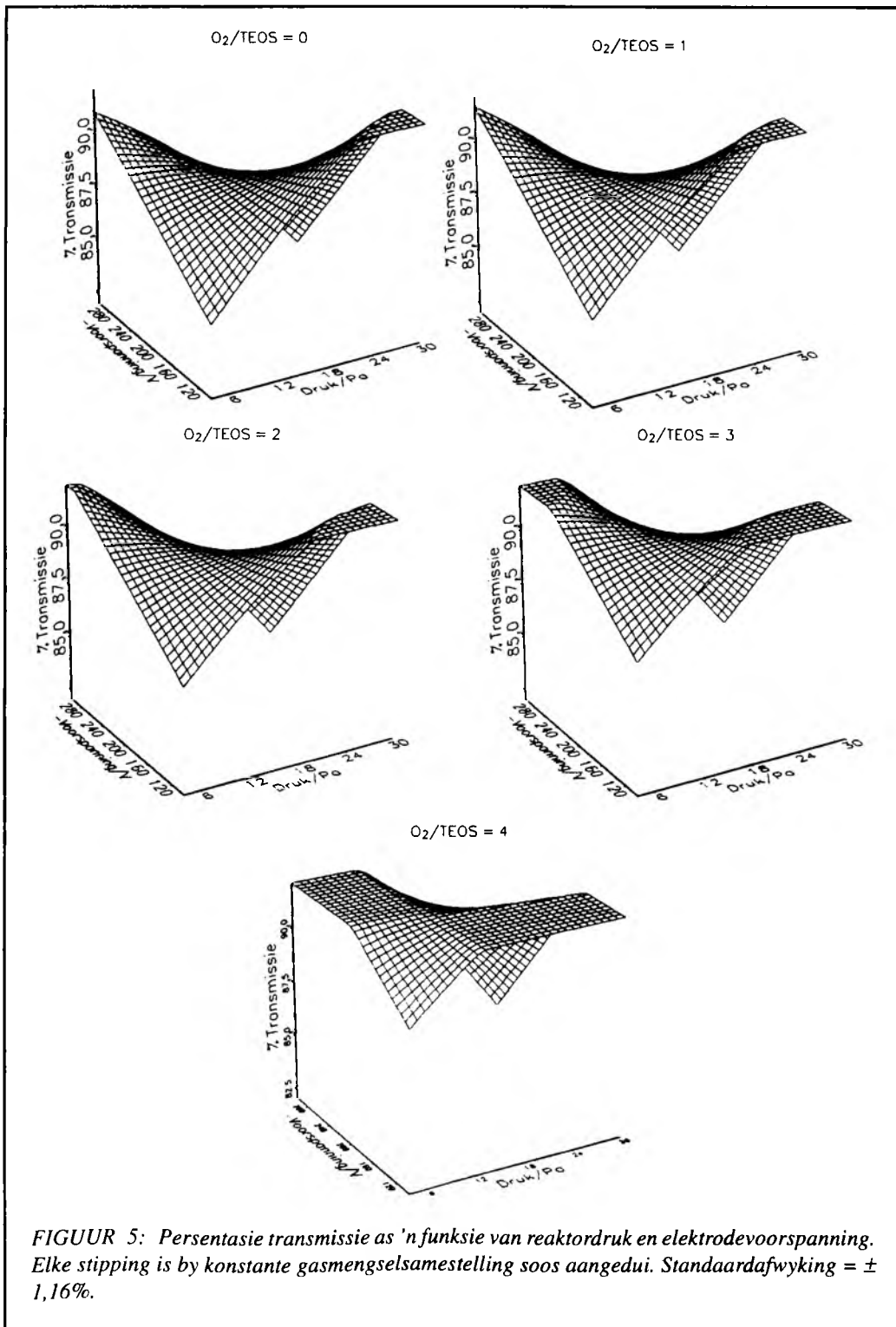


FIGUUR 4: Persentasie kooltofinhoud in die lagie as 'n funksie van elektrodevoorspanning en gasmengselsamestelling. Elke stippling is by konstante reaktordruk soos aangedui. Standaardafwyking = ± 2,6%.

waardes van die kruisterme nie altyd weglaatbaar was nie. In die geval van transmissie en die O/Si-verhouding (figure 5 en 6) het die polinoompasning soms onrealistiese waardes gelewer, wat hoër as die respektiewelike teoretiese maksima van 92% en 4:1 was. Om fisiese aanvaarding en realisme te verseker, is 'n beperking in die grafiese program ingebou wat waardes hoër as hierdie maksima tot die maksimumwaardes beperk het. Analogous aan die diamantagtige koolstof (DAK) resultate,¹³ is die lagies wat tydens hierdie studie gedeponeer is, ook amorf en soms van variërende stoïgiometrie wat die verkryging van XRD-patrone geëlimineer het. Oor die algemeen word kristalliniteit slegs by hoër temperatuur verkry, waar die hoër mobiliteit van die atome in die lagie, herrangskikking na die laagste energieposisies

teweegbring.

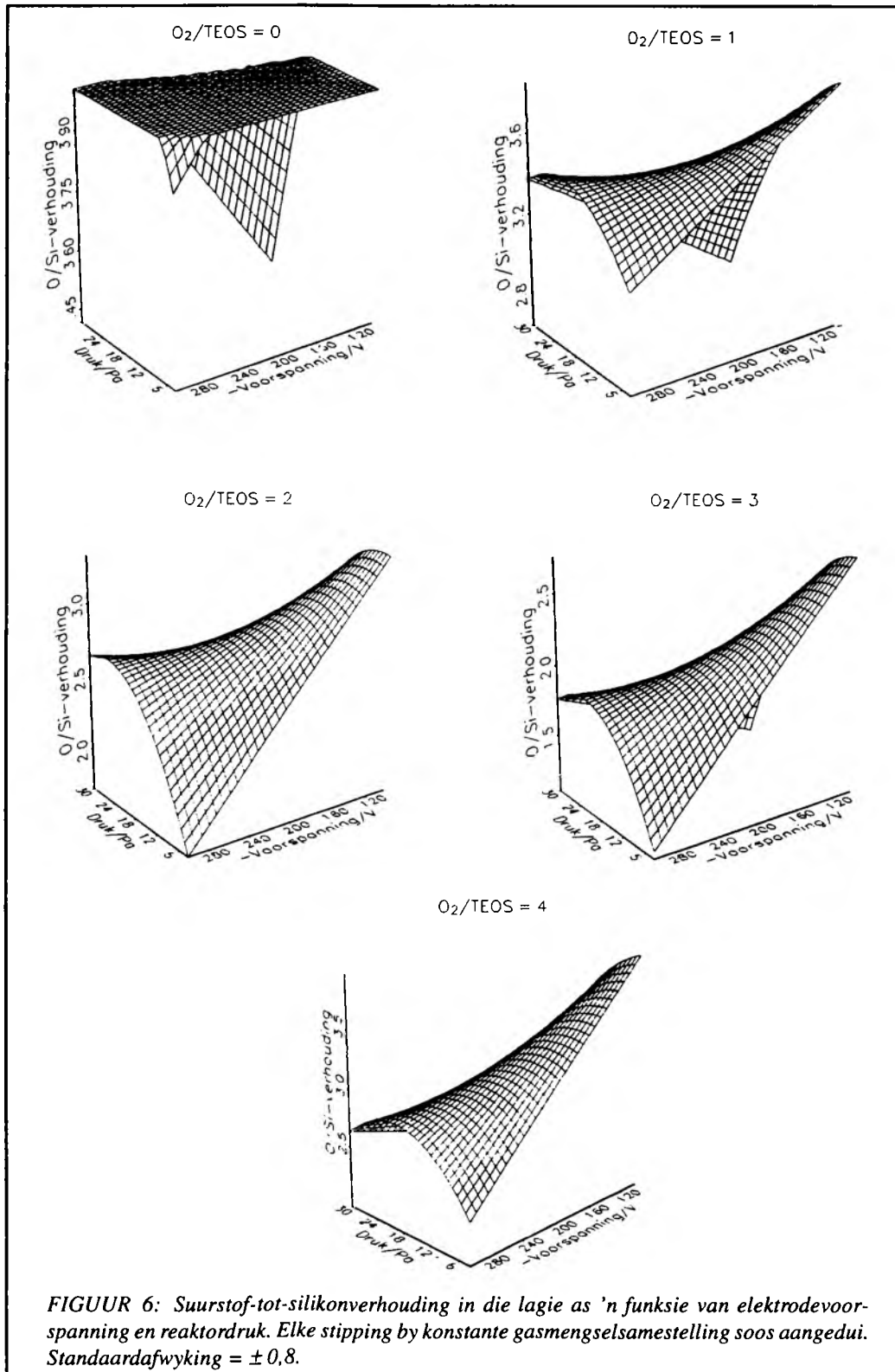
Uit figuur 3 is dit duidelik dat die insetveranderlike wat die betekenisvolste invloed op deponeringstempo het, die O₂/TEOS-verhouding is en dat deponeringstempo's afneem met toename in die suurstofkonsentrasie. Dit is bekend dat suurstof gedeeltelik verantwoordelik is vir dissosiasie van die TEOS-molekuul in die gasfase. Suurstof reageer met koolstofatome van die TEOS-molekuul in die organiese kettings om CO₂ te vorm en verhoed dus die deponering van koolstof in die lagie omdat CO₂ as uitskotgas weggepomp word. Hierdie stelling word ondersteun deur figuur 4 waar die C-inhoud as 'n funksie van reaktordruk, voorspanning en gasmengselsamestelling gestip word. Dit is duidelik dat C-inhoud en deponeringstempo dieselfde afhanklikheid ten



opsigte van die $O_2/TEOS$ -verhouding toon. Dieselfde verskynsel word opgemerk by die invloed van nog 'n inset-parameter, naamlik voorspanning. By hoë voorspanning vind verstuiwing meer geredelik plaas en is die massaverliese groter. Die verskynsel dat geen deponering by hoë $O_2/TEOS$ -verhoudings plaasvind nie, en dat die substraat inderdaad self massaverlies toon, suggereer dat verstuiwing nie slegs reaktief plaasvind nie, maar ook fisies van aard is. Die verskynsel dat deponeringstempo afneem by lae reaktordrukke kan toegeskryf word aan die feit dat deponeringstempo direk eweredig aan beskikbare kondenseerbare materiaal is. Dit wil voorkom of sowel deponeringstempo as C-inhoud van

die lagie deur 'n maksimum met betrekking tot reaktordruk gaan. Ongelukkig is die hoogte van die maksima te naby aan die waardes verkry vir die standaardafwyking om enige interpreteerbare afleidings te kan maak.

Figuur 5 ondersteun die gedagte dat transmissie 'n sterk funksie van koolstofinhoud is, maar toon aan dat die addisionele impak van reaktordruk en elektrodevoorspanning noemenswaardig is. By laer reaktordrukke is die verskynsel dat hoë elektrodevoorspanning, hoë transmissiewaardes lewer, terwyl die omgekeerde by hoë reaktordrukke plaasvind. Gevolglik toon die krommeoppervlak, wat die transmissieafhanklikheid van voorspanning en reaktordruk



FIGUUR 6: Suurstof-tot-silikonverhouding in die lagie as 'n funksie van elektrodevoorspanning en reaktordruk. Elke stippling by konstante gasmengselsamestelling soos aangedui. Standaardafwyking = $\pm 0,8$.

verteenwoordig, die vorm van 'n hiperboliese paraboloïed by enige gegewe gasmengselsamestelling. Die posisie van die saalpunt en die relatiewe hoogte van die hele oppervlak is 'n sterk funksie van die O₂/TEOS-verhouding en soos verwag, verbeter transmissie oor die algemeen by gasmengsels met hoër suurstofkonsentrasies.

Die responsieoppervlak van die O/Si-verhouding in die lagie (figuur 6) toon 'n interessante korrelasie met dié van transmissie. Hoër O₂/TEOS-verhoudings lei tot hoër transmissiewaardes en tot laer O/Si-verhoudings in die materiaal. Lagies gedeponeer uit voergas met 'n lae suurstofkonsentrasie toon O/Si-verhoudings wat heelwat hoër as die stoïgiometriese waarde van 2:1 is. Hierdie verskynsel is in kontras met lagies wat by hoër substraattemperatuur gedeponeer word, waar substoïgiometriese verhoudings gerapporteer word.⁶ Hoër transmissiewaardes is verkry namate die lagiesamestelling die stoïgiometriese waarde nader. By enige gegewe gasmengselsamestelling toon die O/Si-verhouding se responsieoppervlak min of meer dieselfde algemene vorm as dié van die transmissieresponsieoppervlak. In albei gevalle, by posisies van lae reaktordruk en hoë elektrodevoorspanning sowel as by lae elektrodevoorspanning en hoë reaktordruk, word nader aan die stoïgiometriepunt beweeg. Dit wil voorkom of die algemene hoogte van die responsieoppervlak by 'n O₂/TEOS-verhouding van 3 deur 'n minimum gaan. Ons is egter van mening dat hierdie minimum aan 'n passingsverskynsel eerder as 'n fisiese verskynsel toeskryfbaar is. In tabel 2 verskyn bindingsterktes wat op die TEOS-molekuul van toepassing is. Dit is duidelik dat die Si-O-binding die sterkste is. Dit is dus begryplik dat wanneer voergas met 'n lae suurstofkonsentrasie gebruik word, dit moontlik is dat superstoïgiometriese hoeveelhede suurstof in die lagie ingebou kan word. Onder sulke toestande is alle fragmente in die gasfase waarskynlik kondenseerbaar.

Die feit dat algebraïese uitdrukkings vir die verskeie uitsetveranderlikes beskikbaar is, vergemaklik die optimeringstaak. Optimering kan gedoen word deur dit as 'n Lagrange-probleem te formuleer.^{15,16} Ons wou byvoorbeeld transmissie maksimeer onderhewig aan die dwangvoorwaarde dat die deponeringstempo steeds hoër as 2 Å.sek⁻¹ moet wees. Ons maksimeer dus formeel die funksie

$$T(P, G, B) = T(X) \quad \dots(4)$$

onderhewig aan die voorwaarde dat

$$Dep(P, G, B) = Dep(X) \geq 2. \quad \dots(5)$$

T en Dep verteenwoordig onderskeidelik transmissie en deponeringstempo, terwyl **X** 'n vektor is met X₁, X₂, en X₃ as komponente. Hierdie komponente is P, die reaktordruk, G, die gasmengselsamestelling, en B, die elektrodevoorspanning. Omdat dit onaanvaarbaar is om tot buite die limiete

van die eksperimentele ruimte te ekstrapoleer, was dit nodig om die volgende addisionele beperkings, wat die eksperimentele ruimte verteenwoordig, op te lê:

$$P \geq 4 \quad \dots(6)$$

$$P \leq 3 \quad \dots(7)$$

$$G \geq 0 \quad \dots(8)$$

$$G \leq 4 \quad \dots(9)$$

$$B \leq -100 \quad \dots(10)$$

$$B \geq -300. \quad \dots(11)$$

'n Oplossingsmetode is om beperkings (5) tot (11) agtereenvolgend met (4) te kombineer. Dit kan gedoen word deur die Lagrange-uitdrukking vir die eerste beperking soos volg te skryf:

$$F(X, \lambda) = T(X) + \lambda[2 - Dep(X)]. \quad \dots(12)$$

Hier is λ die Lagrange-vermenigvuldiger. Dit is belangrik om daarop te let dat die ongelykheid (5), wat tegnies as 'n passiewe beperking bekend staan, as 'n gelykheid uitgedruk word en dus 'n aktiewe beperking word.¹⁶ Vergelyking (12) word nou gedifferensieer ten opsigte van elke voorspeller veranderlike en aan nul gelyk gestel. Die resulterende drie vergelykings saam met voorwaarde (5), uitgedruk as 'n gelykheid, word gelyktydig opgelos. Die vergelykings

$$\frac{\partial F(X, \lambda)}{\partial X_i} = 0 \quad (i = 1, 2, 3) \quad \dots(13)$$

en

$$Dep(X) = 2 \quad \dots(14)$$

lewer waardes vir reaktordruk, gasmengselsamestelling en elektrodevoorspanning waar maksimum transmissie verkry word teen 'n deponeringstempo van 2 Å.sek⁻¹, met geen beperking op die waarde van **X** nie. Die proses word met voorwaarde (6) herhaal en die waarde wat verkry word, word met dié van die eerste iterasie vergelyk. Die waardes wat aan albei voorwaardes voldoen en die hoogste transmissiewaarde lewer, word behou, en in die volgende iterasie gebruik. Die proses word herhaal tot en met die finale voorwaarde. 'n Voorwaarde mag slegs geïgnoreer word indien die waardes van die vorige antwoord dit bevredig. Die finale antwoord wat deur hierdie proses verkry word is: X₁ = 30 Pa, X₂ = 0 (i.e. O₂/TEOS = 0) en X₃ = -100 V.

Dit is belangrik om daarop te let dat, hoewel realistiese antwoorde verkry mag word, dit raadsaam is om eers 'n geheelbeeld van die gedrag van 'n spesifieke uitsetveranderlike te verkry deur driedimensionele of kontoerkrommes te trek voordat finale gevolgtrekkings gemaak word. Indien hierdie prosedure nie gevolg word nie, kan addisionele inligting ten opsigte van die insetveranderlikes wat ondersoek word, maklik verlore gaan. 'n Tipiese voorbeeld hiervan kan in figuur 5 waargeneem word, waar 'n tweede lokale maksimum vir transmissie bestaan, maar dié keer by ander eksperimentele toestande, naamlik by lae reaktordruk en hoë elektrodevoorspanning. Weens praktiese probleme is die hardheid van lagies onder verskillende eksperimentele toestande nie gekwantifiseer nie, maar dit was opmerklik dat lagies wat by lae elektrodevoorspanning en

TABEL 2 Waardes van bindingsterktes¹⁴

Tipe binding	Bindingsenergie/eV
Si-O	4,7
C-C	3,6
C-O	3,7
C-H	4,2

hoë reaktordruktoestande gedeponeer is, heelwat sagter was as die lagies wat onder hoë elektrodevoorspanning en lae reaktordruktoestande gedeponeer is.

5. GEVOLGTREKKING

Twee onafhanklike gebiede bestaan binne die eksperimentele venster wat ondersoek is, waar lagies met goeie transmissie gedeponeer kan word, naamlik by hoë reaktordruk en lae elektrodevoorspanning asook by lae reaktordruk en by hoë elektrodevoorspanning. Goeie transmissie is 'n sterk funksie van die nabyheid van die lagie-elementsamestelling aan die stoïgiometriese waarde van suiwer SiO₂. Indien die aanwendingsveld van die gedeponeerde kwartsagtige lagies dié van skuurbestande oftalmiese brillense is, waar lagiehardheid noodsaaklik is, sal deponering in die gebied van hoë elektrodevoorspanning en lae reaktordruktoestande moet geskied.

SUMMARY

Plasma-assisted chemical vapour deposition of thin films is a complex process, with many input variables affecting the physical properties of the resulting material. Although much progress in our understanding of non-equilibrium plasmas has been made in recent years, empirical process optimization is still the rule rather than the exception. In this paper a simple optimization technique is illustrated for the PACVD of silica-like thin films. A self-biasing RF deposition reactor was used with the air-cooled driven electrode acting as substrate holder. Mixtures of oxygen and tetraethoxysilane (TEOS) were used as feed gas.

The two main properties of interest were deposition rate and the transmission visible light. The input variables with the greatest influence on the deposition process were plasma power density, self-induced DC bias, reactor pressure, and the oxygen-to-TEOS ratio of the feed gas. Power density and self bias cannot be varied independently unless reactor geometry is manipulated. No attempt was made to decouple the influence of these two factors, and the most convenient one, viz. DC bias, was chosen for data manipulation. A 7 level 37 point composite experimental design taken from the literature on response surface analysis was used for data collection. Output variables such as the deposition rate, transmission at 630 nm, the carbon content and the O/Si ratios in the films were then fitted to both cubic and quadratic multivariate polynomials. Since the quadratic cases generally gave marginally better standard deviations, and the cubic fits often displayed polynomial wiggle, only the quadratic fits were used for illustration and optimization.

Optimization was done by maximizing optical transmis-

sion subject to the constraint that the deposition rate should be above 2 Å.sec⁻¹, as well as the constraints imposed by the boundaries of the experimental space. A standard Lagrange formalism was used for this purpose. Eventually two areas corresponding to maxima in the deposition rate and optical transmission were identified, namely at high pressure and low bias, and conversely at low pressure and high bias. At the time of writing the hardness values of the films had not been quantified, but it was qualitatively obvious that the latter regime afforded better hardness. Results also clearly indicate that good transmission values are a function of the proximity of the O/Si ratio in the film to that of stoichiometric SiO₂.

ERKENNING

Die outeurs wens hiermee hul dank uit te spreek teenoor die Atoomenergiekorporasie van SA Bpk. vir toestemming verleen om hierdie werk te mag publiseer.

LITERATUURVERWYSINGS

- Alt, L.L., Samuel W.I. (Jr.) & Laendle K.W. (1963). Low-temperature deposition of silicon oxide films, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 465.
- Kern, W. & Goldsmith, N. (1967). The deposition of vitreous silicon dioxide films from silane, *RCA Rev.*, **28**, 153-165.
- Strater, K. (1968). *RCA Rev.*, **29**, 618 (soos aangehaal in⁽⁶⁾).
- Joyce, R.J., Sterling, H.F. & Alexander, J.H. (1968). Silicon oxide and nitride films deposited by a r.f. (radio-frequency) glow-discharge, *Thin Solid Films*, **1**, 481-494.
- Taft, E.A. (1971). Characterization of silicon nitride films, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1341-1346.
- Mort, J. & Jansen, F. (eds) (1986). *Plasma Deposited Thin Films*, CRC Press, Boca Raton.
- Vossen, J.L. & Kern, W. (eds) (1991). *Thin Film Processes II*, Academic Press, Boston.
- Koller, A., Hofer, M. & Zimmermann, H. (1993). The PPV plasma polymer system: a new technology for functional coatings on plastics, *11th International Symposium on Plasma Chemistry-Symposium Proceedings*, **3**, 1005.
- Rüegg, K. (Okt 1993). SiO₂ Coated substrates as an aluminium substitute, *Int. Food Marketing & Technology*, **7**, 55-57.
- Ermolieff, A., Sindzingre, T., Marthon, S., Martin, P. Pierre, F. & Peccoud, L. (1993). PECVD silicon oxides as studied by XPS, RBS, ERDA, IRS, and ESR, *Appl. Surf. Sci.*, **64**, 175-183.
- Rostaing, J.C., Coeuret, F. et al. (1993). Silicon-based, protective transparent multilayer coatings deposited at high rate on optical polymers by dual-mode mw/r.f. PECVD, *Thin Solid Films*, **58**, 236-360.
- Box, G.E.P., Hunter, W.G. & Hunter, J.S. (1978). *Statistics for Experimenters*, John Wiley and Sons, New York.
- Pouch, J.J. & Alterovitz, S.A. (eds.) (1990). *Properties and Characterization of Amorphous Carbon Films*, *Materials Science Forum*, **52 & 53**, Trans Tech Publications.
- Tochitani, G., Shimozuma, M. & Tagashira, H. (1993). Deposition of silicon oxide films from TEOS by low frequency plasma chemical vapour deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**(2), 400-405.
- Spiegel, M.M. (1974). *Advanced Calculus*, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Walsh, G.R. (1975). *Methods of Optimization*, John Wiley & Sons, London.