

# International Training Program ドイツ ルール大学ボッフム校 派遣報告

## 名古屋大学 工学研究科 電子情報システム専攻 陳 尚

平成22年10月1日～11月30日にわたり、International Training Program (以下)による長期派遣プログラムにおいて、ルール大学ボッフム校にて研究を行う機会をいただきました。本報告書は研究目的、提携大学と受け入れ研究室、プログラム中の研究活動、について記述する。

### ボッフムとルール大学の紹介

ドイツ・ノルトライン＝ヴェストファーレン州ボッフムにある州立大学。1962年に発足し、西ドイツで第二次世界大戦のあと最初の大学の発足であった。その上、ドイツのキャンパス大学の最初である。現在教職員は4,904人で、そのうち教授は353人である。現在の学生数は33,685人で、ドイツの9番目に大きい大学。

### 研究テーマ

今回滞在先としての物理学科 Keudell 教授の研究室はプラズマ化学反応メカニズムの解析および大気圧マイクロジェットプラズマに関する研究を行っている。そこで今回の派遣プログラムでは、「マイクロ動力学によるプラズマ a-C:H(O)膜堆積メカニズムの解析」とし、新しいパラメータを用いて、プラズマ中での膜堆積に寄与する粒子を調査いたしました。

これらのモデルにも基づいた実験データの解析は私の博士課程後期での研究テーマ無損失 GaN プラズマエッチングプロセスの複雑反応過程の解明へと繋がるものであると考えている。

### 研究背景

ポリマー材料は幅広く使われている：材料の表面硬度の向上、プラズマによる表面改質で、更なる領域および新しい機能をもつポリマー材料を作製することができる。今まで、アクリル酸が主にポリマー材料の合成に使われているが、炭化水素を混合すより

表面改善が挙げられた[1,2]。しかしながら、このような混合系プラズマ中での反応プロセスが非常に複雑であり、堆積レートをエネルギーの相対関係がまだ理解されていない。

そのため、スイスのEmpa(スイス国連材料科学および技術研究所)からのDirk Hegemann博士(図1右から1人目)はマクロ動力学モデル(Macroscopic kinetics)による酸素含む機能的ポリマー合成のメカニズムの解析を提案した。

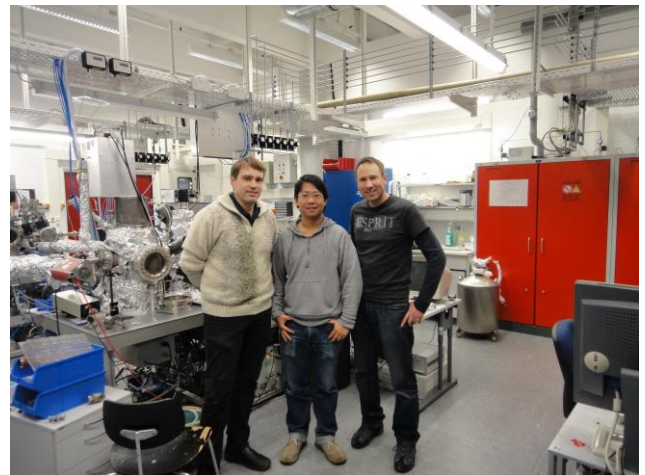


図1 実験室 (左から Prof. Benedikt、作者、Dr. Hegemann)

競争的除去と重合(CAP)原則(図2)によるプラズマポリマー合成は次の四つのステップに従う：(1) ガス供給 (2) 気相作用 (3) 表面作用 (4) 脱出物3。気相作用は主に電子衝突による励起、衝突エネルギー交換は化学の本質、プラズマ化学および物理効果が表面プロセスに影響する。マイクロ動力学に基づいた解析が応用に結びつくのが難しいため、マクロ動力学モデルでa-C:H(O)膜を堆積するCO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>プラズマの解析を行った。

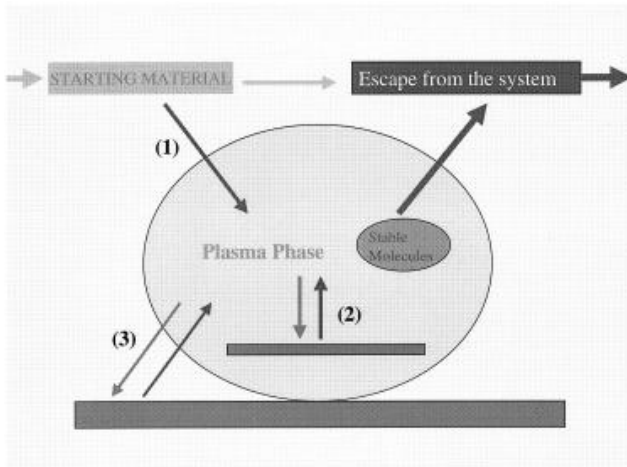


図 2 競争的除去と重合 (CAP) モデル図

マクロ動力学モデルでは、デポジションレートと単位ガス流量での入力パワー、 $W/F$ の依存性で示した。この方法はプラズマ堆積中の化学的、物理的の影響を分けることができる。

実験装置 (図3) は誘導結合型プラズマ (ICP) 化学気相堆積 (CVD) 装置を使用しました。上下二つのICPアンテナを設置しており、上のはメイン、下のはバイアスである。堆積された膜の厚みはIn-situ elliposometryにより計測される。膜質はFTIRより観察した。

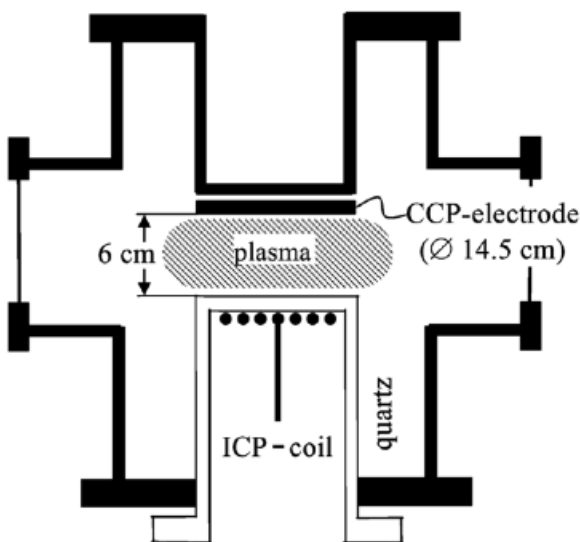


図 3 誘導結合プラズマ CVD 装置

プラズマポリマー合成を解析するため、気相および表面作用を考えなければならない[3,4]。電子密度

は寄与粒子の生成物を決める (例えば、化学活性もつ中性粒子、基板に衝突するイオンなど) 主に、ポリマー合成用プラズマ中の電子密度は印可されたパワーと比例する。従って、イオンフラックスおよびイオンエネルギーは入力パワーに依存する。堆積プロセス中のエネルギー密度 $\epsilon$ は以下の式で表せる

$$\epsilon = \frac{\Gamma_i E_i}{R}$$

$\Gamma_i$ は基板に入射するイオンフラックス； $E_i$ は基板に入射する平均イオンエネルギー； $R$ はデポジションレート。 $R$ は $R_m$ 、マスデポジションレートに換えれば、単位膜質量および原子毎のエネルギー消費を表すことが出来る。この式から、高デポジションレートは低入力エネルギー密度の条件で得られる。マクロ動力学はレート定数と入力パワーが一定関係に仮定した。つまり、電子密度は入力パワーと依存することを前提条件にした。また、動力カーブは入力エネルギーを反応パラメータに従う、入力が増加しても反応レートが指数関係で増加するだけ、反応パスが変わらない。膜堆積プロセスが気相中の活性粒子に依存することを仮定し、クアージーアレニウス式 (quasi-Arrhenius equation) により堆積に起用するプラズマ中の粒子を表すことが出来る

$$\frac{R_m}{F} = G \exp\left(-\frac{E_a}{W/F}\right)$$

この式は堆積した単位プラズマ面積の膜質量 ( $[g/cm^2]$ ) と単位入力パワー $W/F$  ( $[J/cm^3]$ ) を表す、 $G$ は反応係数。マクロ動力学モデルのパラメータとしての $W/F$ はプラズマ中一つ粒子にかかるエネルギーを  $[kJ/mol]$  或は  $[eV]$  にかえることができる (理想気体式)。この式を満足直線の傾きは $E_a$ 、活性化閾値。従って、このアプローチから膜成長メカニズムの観察ができる。実際基板に入射する活性化粒子にかかるエネルギーを考慮した上、パラメータ $W/F$ を以下に修正した。

$$\frac{W}{F} \Big|_{dep} = \frac{W}{F} \frac{d_{act}}{d_{gas}}$$

$d_{act}$ は活性化粒子存在する距離、 $d_{gas}$ はガス粒子が基板までの距離である。

このモデルに従って、実験データをプロットした

のは図4です。この図から各プラズマ条件で膜を堆積する領域の活性化閾値が一定のことが分かりました（直性部分の傾きが同じ）。

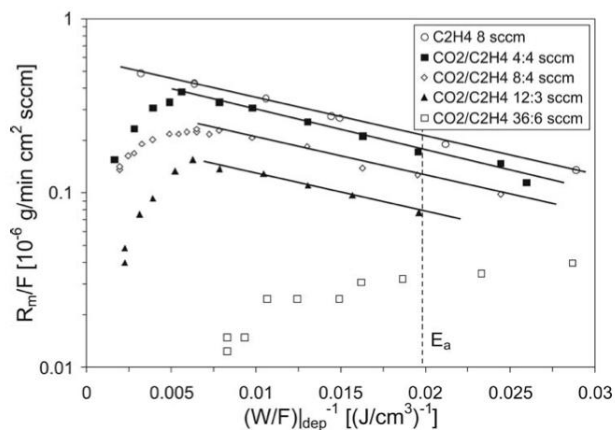


図4 単位体積レートと単位流量入力パワーの依存性

膜成長の詳細を解析するため、各プラズマ条件の膜質をFTIRにより観察を行いました。

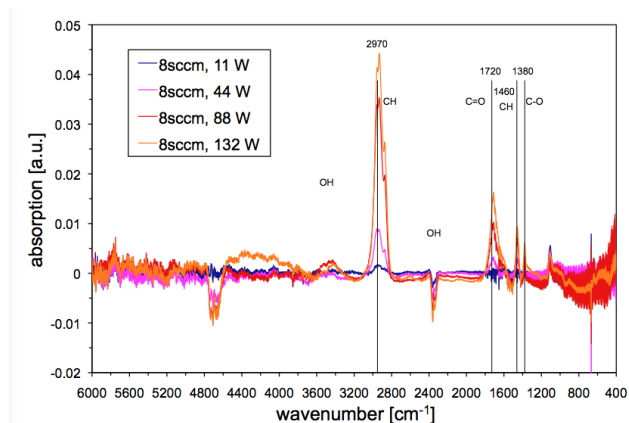


図5 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>プラズマ入力パワー依存性のFTIRスペクトル

純 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> プラズマで堆積した膜が OH, C=H, C=O, C-H, C-O 結合を表すピークが観察できる (図5)。入力パワーの増加に従うすべての結合が増えることが分かった。CO<sub>2</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 1:1 流量比で混合したプラズマの入力パワー依存性純ガスプラズマに比べ、CH のピークが急激に減り、C=O のピークが上がるということが分かった (図6)。しかしながら、各ピークの入力パワー依存性が変化なし、増加のともに増加する一方です。CO<sub>2</sub> 混合比を増やすほど、CH, C=O ピークの変化が激しくなります (図7)。

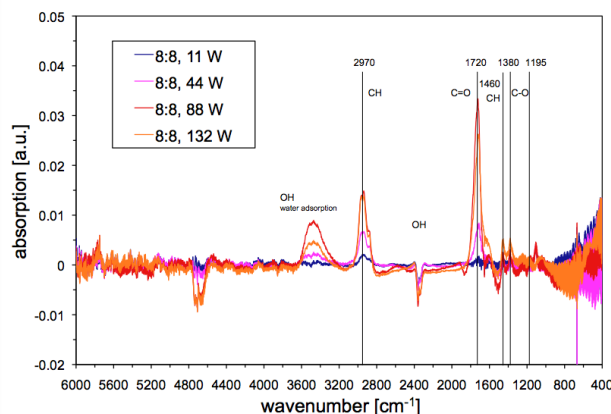


図6 CO<sub>2</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 1:1 流量比で混合したプラズマの入力パワー依存性のFTIRスペクトル

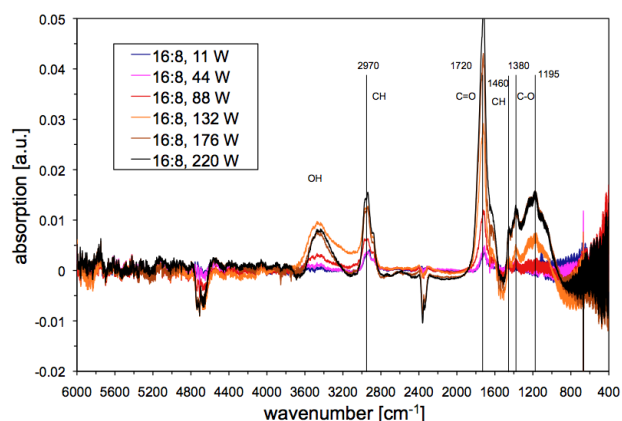


図7 CO<sub>2</sub> と C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 2:1 流量比で混合したプラズマの入力パワー依存性のFTIRスペクトル

最後、質量分析器で各条件でのプラズマの気相解析による、膜堆積に寄与する活性粒子を見つかり、各条件での振る舞いと膜の変化から膜堆積メカニズムの解明に進む予定だったが、ドイツ学生の見学など、マシンタイムの問題で、結局説明できるレベルのデータを取ることが出来ませんでした。実験の代わりにオランダドイツ学生のワークショップに二日間参加させていただきました。

Keudell 研究室の学生の招待により、オランダの Kerkrade 市で開催されたドイツオランダの学生の共同ワークショップに参加させていただきました。毎年秋開催されるワークショップがほとんど学生のみ参加のため、気軽に雰囲気、皆遠慮なし活発な議論を行いました。印象深いのはアジアの学生とは違い、ユーロッパの学生の議論力が強いこと。





図 8 ワークショップのナイトセッション  
生活に関して

アパートの申し込みが遅れたため、この2ヶ月間は大学に30分ほど離れていれ所に住んでいました。家庭向けの住宅のため、二つの部屋以外に非常に広いリビングルームがついています。同期の日本人学生とシェアルームしました。シャワー、キッチン完備で電車の駅も近く大変便利でした。

昼飯は「メンザー」と呼ばれる学生食堂で食べました。メニューは日替わりになって、非常に豊富でした。毎日異メニューにしても一ヶ月以上重複しない食が食べられます。どの大学の学生カードも関わらず、学生の身分を示すことできるものがあれば、値引きもあります。だいたい1食はジュース、デザート付きで4ユーロに押さえることは問題ないです。ドイツ人の身長見たら、皆たくさん食べるイメージがあったが、残念で実際は日本の学食並みのボリュームでした。主食はフライドポテト、パスタでしたが米もありました。しかし、インディカ米のため、口に合わなかったです。副食としてサラダや煮込み野菜を多くとるので健康的だと思いました。夕食、朝食は大学の近くの商店町のスーパーで購入しました。ドイツのスーパーではソーセージ、ピザや各地のビールを扱っているので、毎日楽しめるし非常に便利でした。

土日は友人と一緒にドイツ最も西部の町「アーヘン」に行きました。中世のアーヘンは、王と皇帝達の本拠地。載冠式と帝国議会が行われる由緒

ある街でした。アイフェル山脈の麓で湧き出る温泉があるため、カール大帝はここに居城を建て、お気に入りの保養地としました。ユネスコ世界文化遺産に登録された大聖堂（図）とゴシック様式の市庁舎はアーヘン旧市街の貴重な伝統的建造物。



図 9 アーヘン大聖堂

初めてのヨーロッパ滞在のため、土日はできる限り外に出て色々な国を観光し、当地の人と話す事が出来たので、英語の会話および国際コミュニケーション能力を育ったことが感じます。この経験を生かして、今後のドクターコースでの研究を更なるレベルに持ち上げたいと思います。

このような機会を与えてくださったルール大学の Keudell 教授に心より感謝申し上げます。名古屋大学堀勝教授、関根誠教授、豊田浩孝教授、工学研究センターITP 事務局、名古屋大学職員の皆様に感謝申し上げます。

引用文献

- 1 B. Finke et.al., Plasma Process. Polym. 2009, 6, S70.
- 2 E. Koerner et.al, Plasma Process. Polym. 2009, 6, 119.
- 3 A. von Keudell et.al, Plasma Process. Polym. 2010, 7, 376.
- 4 D. Hegemann et.al., Proc. 53rd SVC Ann. Tech. Conf., Orlando, FL, April 17-22, 2010.

# Report on Visit to Ruhr-University Bochum by International Training Program

## Nagoya University, Graduate school of Electrical engineering Shang Chen

This report is about a research project organized by International Training Program I was attending from 1<sup>st</sup>, Oct 2010 to 30<sup>th</sup>, Nov 2010 in Ruhr-university Bochum.

### Introduction of Ruhr-university Bochum

Ruhr-University Bochum is located on the southern hills of central Ruhr area Bochum, was founded in 1962 and is the first new public university in Germany after World War II. The University of Bochum was one of the first universities in Germany to introduce international Bachelor and Master degrees, which replaced the traditional German Diploma and Master. Ruhr University is financed and administered by the state of North Rhine-Westphalia. Currently, 32,723 students (2008) are enrolled, and the university employs some 5,000 staff (369 of which are professors), making it the ninth largest university in Germany (2003).

### Research theme

This time I visit Prof. Keudell's group in Graduate school of Physics, which is interested in plasma chemistry and application of micro plasma jet. My theme during project is "Growth mechanism of a-C:H(O) Functional Plasma Polymers by macroscopic kinetics", using new parameter to analyze the activation species in film deposition process.

It is a good opportunity for me to understand the reaction occurred in complex plasma using for GaN etching, which is my PhD theme.

### Research background

a-C:H(O) functional plasma polymers gain increasing interest in applications where the stability of the coatings during storage. Although acrylic acid is

often used as monomer for plasma polymerization, mixtures of hydrocarbons with carbon dioxide might show some advantages [1,2]. Experimental series using hydrocarbon monomers show a complex behavior of the deposition rate as a function of the energy input, where often a drop in deposition rate is reported at higher plasma energies. This work aims at understanding the nature of this behavior based on the various deposition/growth mechanisms.

Hence, Dr. Dirk Hegemann (Fig.1 right side) from EMPA (Swiss) approach macroscopic kinetics to understand the growth mechanism.

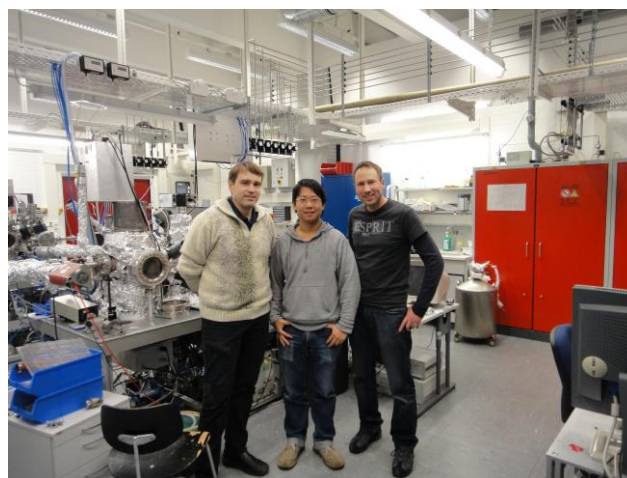


Figure 1 Laboratory with Prof. Benedikt (left side) and Dr. Hegemann (right side).

According to the competitive ablation and polymerization (CAP) principle, plasma polymerization comprises the following steps: (1) gas feed in, (2) gas phase, (3) surface processes, and (4) escape from the system (effluent gases). While gas phase processes initiated by electron impact excitations or collisional energy transfer are considered to be of chemical nature (i.e. the chemical reaction pathway), both plasma chemical and physical

effects may play a role in surface processes.

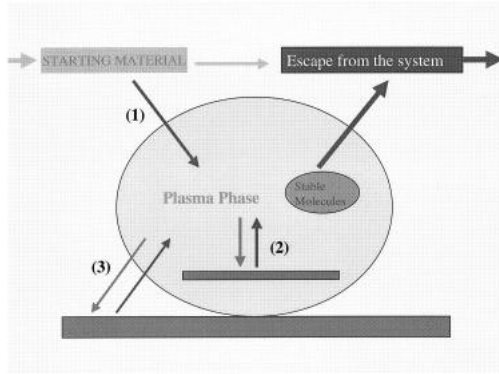


Figure 2 competitive ablation and polymerization (CAP) principle.

In this approach, the deposition rate is measured as a function of the macroscopic reaction parameter power input per unit of gas flow,  $W/F$ . With a careful selection of experimental series, this method allows to distinguish the relative influence of both chemical and physical processes on the growth mechanism.

The experimental setup was shown as Fig.3, a double inductively coupled plasma (ICP) chemical vapor deposition (CVD) equipment was used. Main electrode is at the top and bias electrode at the bottom of chamber. In order to measure the film thickness, the in-situ ellipsometry was carried out. A Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used for investigate the detail information of polymers.

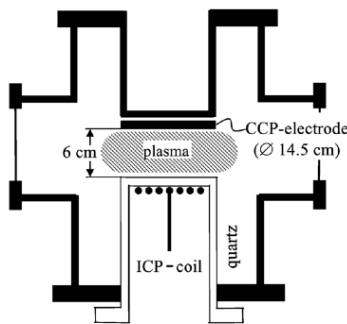


Figure 3 Sketch map of ICP CVD experiment.

In order to further investigate the macroscopic approach to plasma polymerization, both gas phase and surface processes have to be considered [3,4]. Electron density determines the production of active species, i.e. the chemical reactivity of plasma, and the ion flux towards the substrate. Mainly, it was found

that the electron density of the polymer-forming gas mixtures used in this study is proportional to the power input.

Ion bombardment, i.e. both ion flux and ion energies, only depends on power input  $W$  for a fixed pressure. From these values, the characteristic energy density  $\varepsilon$  (in [eV/nm<sup>3</sup>]) deposited during the plasma polymerization process can be obtained by

$$\varepsilon = \frac{\Gamma_i E_i}{R},$$

Where  $\Gamma_i$  is the ion flux incident on the substrate;  $E_i$ , the average energy of ions incident on the substrate (in [eV]); and  $R$ , the deposition rate (in [nm/s]) depending on the actual process conditions.  $R$  might be replaced by  $R_m$ , the mass deposition rate, to obtain the energy dissipated per mass of the plasma polymer coating or can be given per deposited (carbon) atom. Hence, higher deposition rates yield lower energy densities during the film growth.

Using macroscopic kinetics, it is assumed that the rate constants are proportional to the power input, which is justified when the electron density is reasonably proportional to the power input. Thus, kinetic curves can be derived as a function of the specific energy input as reaction parameter. The increase in energy input is considered to merely accelerate the rate of reaction exponentially, while it does not alter the chemical reaction pathways. Assuming that the film growth is limited by the activation of the monomer in the gas phase, it could be shown that this approach is also applicable for plasma polymerization yielding a quasi-Arrhenius equation as long as the active plasma zone is the source of the film-forming species

$$\frac{R_m}{F} = G \exp\left(-\frac{E_a}{W/F}\right)$$

Thus expresses the deposited mass per area out of the plasma volume (in [g/cm<sup>5</sup>]) as a function of the specific energy input  $W/F$  (in [J/cm<sup>3</sup>]), while  $G$  is a reactor and process depending factor. The macroscopic parameter  $W/F$  represents the energy invested per

particle within the active plasma zone and can easily be converted to [kJ/mol] or [eV] using the ideal gas law. Equation yields a linear increase within an Arrhenius-type plot, where the slope is equal to  $E_a$ , the apparent activation barrier. Following this approach, a change in the growth mechanism can easily be observed by deviations from this linear range. Regarding the active plasma zone of width  $d_{act}$  as the source for the film-forming species, while the gas particles travel a distance of  $d_{gas}$  towards the substrate, the actual energy consumed in the plasma volume that contributes to film deposition is given by

$$\frac{W}{F}|_{dep} = \frac{W}{F} \frac{d_{act}}{d_{gas}}$$

According to macroscopic kinetic, we analyze the polymer deposition process as shown in Fig.4. These results suggest that the main chemical reaction pathways leading to a-C:H:O deposition are similar to those relevant for the a-C:H film growth (i.e. the same reaction pathway for  $C_2H_4$  dissociation). The reduced deposition rates per flow ( $R_m/F$ ) for the linear range of the Arrhenius-type plot with increasing  $CO_2/C_2H_4$  gas ratio probably stems from a partial oxidation of the  $C_xH_y$  intermediates within the gas phase leading to a lowered reactivity during film growth.

In order to obtain detailed information of films, we measure the FTIR of several conditions. Figure 5 shows the film deposited in pure  $C_2H_4$  plasma. OH, C-H, C=O, C-H, C-O peaks could be observed. With increasing input power, the intensity of each peak was increasing.

In  $CO_2/C_2H_4=8:8$  sccm condition, the CH peak was relatively decreased and C=O increased remarkably (Fig.6). The energy dependence is similar to pure plasma condition that is each peak increasing with increasing input power.

When varying the gas flow ratio to  $CO_2/C_2H_4=16:8$  sccm. The CH peak decreased and C=O increased (Fig.7). It suggests that by increasing the  $CO_2$  gas flow rate, the C=O bonding was more than CH.

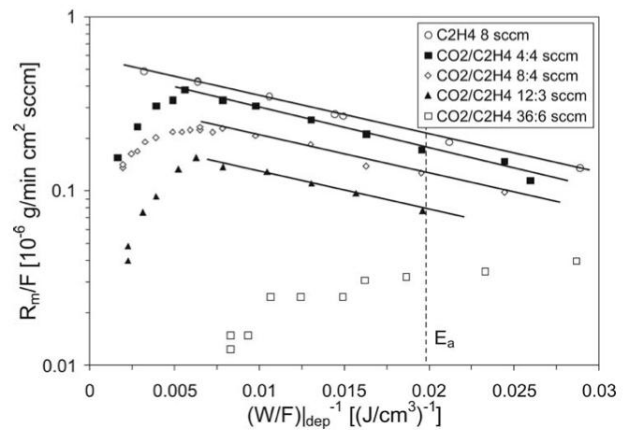


Figure 4 Mass deposition rate per gas flow depending on the inverse energy input.

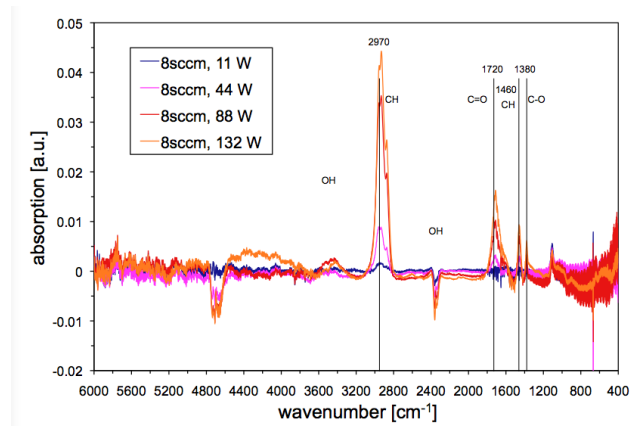


Figure 5 FTIR spectrum of pure  $C_2H_4$  plasma deposited polymers.

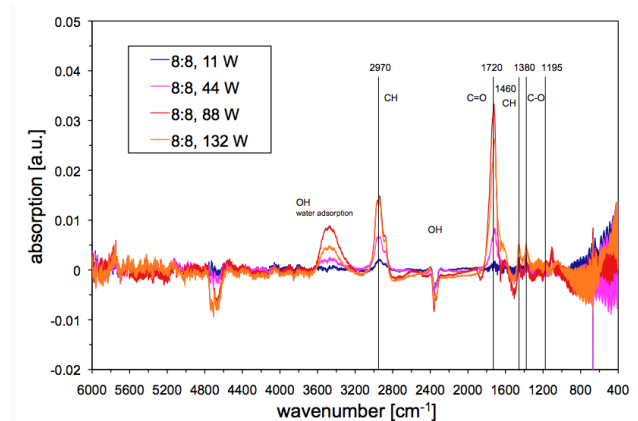


Figure 6 FTIR spectrum of  $CO_2/C_2H_4=8:8$  sccm plasma deposited polymers.



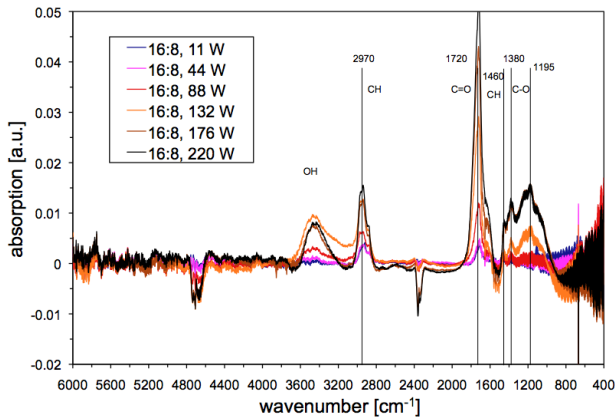


Figure 7 FTIR spectrum of  $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4=16:8$  sccm plasma deposited polymers.

We also planned to make farther research to understand the activation species in gas phase of plasma. But unfortunately, we don't have enough machines time to get reasonable result of that. Instead of that, I was invited to be a part of The 13th Workshop on the Exploration of Low Temperature Plasma Physics (WELTPP-13) held in Kerkrade, Netherlands. This workshop held in every November and most of members are student. The atmosphere was so easy and every students are activity give me a profound impression (Fig. 8).



Figure 8 The night session during the workshop  
**About the life in Germany**

In university, we had lunch in Meza everyday. There are too many menus that we can try different food longer than one month. If you could show your student ID, they also could give you discount, so every meal just cost you below 4 euro (including dessert and juice). For dinner, we bought food from supermarket near to the university, beer, sausage and pizza from

many countries, there is too much choice to decide what we eat in evening.

In holiday, I travel to the most eastern city of Germany "Aachen". The Aachen Cathedral was erected on the orders of Charlemagne in 786 AD and was on completion the largest dome north of the Alps. (Fig.9)



Figure 9 Aachen Cathedral.

Because of this is my first time to Europe, I travelled every weekend to find different to Asia. Talked to people from different country, it was very helpful for me to practice my English and open my mind. This experience will also meaningful in my future work.

At last, I would like appreciate Prof. Keudell give me a chance to know the Germany style work, all staff and students they help me so much, without them I cant do anything. I also appreciate Prof. Hori, Prof. Sekine, Prof. Toyoda, secretary of ITP office, without their support I cant finish this project.

- [1] B. Finke et.al., Plasma Process. Polym. 2009, 6, S70.
- [2] E. Koerner et.al, Plasma Process. Polym. 2009, 6, 119.
- [3] A. von Keudell et.al, Plasma Process. Polym. 2010, 7, 376.
- [4] D. Hegemann et.al., Proc. 53rd SVC Ann. Tech. Conf., Orlando, FL, April 17-22, 20



