

Over de grens van plasma

Citation for published version (APA):

Sanden, van de, M. C. M. (2002). *Over de grens van plasma*. Technische Universiteit Eindhoven.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/2002

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

TU/e

technische universiteit eindhoven

Intreerede
5 juli 2002

prof.dr.ir. M.C.M. van de Sanden



**over de grens
van plasma**

/ faculteit technische natuurkunde

Intreerede

Uitgesproken op 5 juli 2002
aan de Technische Universiteit Eindhoven

over de grens van plasma

prof.dr.ir. M.C.M. van de Sanden

Inleiding

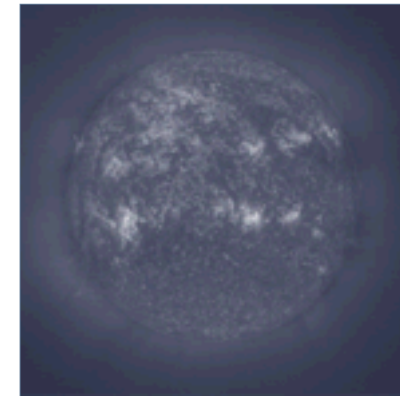
Mijnheer de Rector Magnificus, dames en heren,

Plasma's, de verzameling van neutrale en geladen deeltjes, zijn om ons heen zonder dat we dat doorgaans beseffen. De bron van het leven op aarde is de zon, een gigantische plasmabol (figuur 1a), aangevuurd door de kernfusie van waterstofatomen en bijgehouden door haar eigen immense zwaartekracht.

figuur 1a b

1a: de zon

1b: Noorderlicht



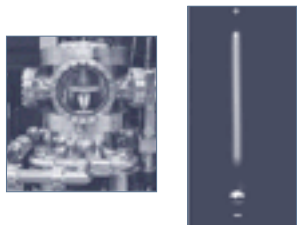
Een plasmabol die aan de hemel sterk begrensd lijkt. We kunnen echter het resultaat van de door de zon uitgespuugde geladen deeltjes tot op de aarde waarnemen in de vorm van het noorderlicht of aurora borealis (figuur 1b), het lichtverschijnsel dat het gevolg is van de wisselwerking van geladen deeltjes met het aardmagnetische veld. De zon is ook een machtig niet-evenwichtssysteem. Een feit dat direct volgt uit de observatie dat de zon warmte, licht en andere straling uitzendt: een systeem in thermodynamisch evenwicht zou immers totaal zwart zijn.

De plasma's die we kunstmatig kunnen maken op aarde zijn eveneens niet-evenwichtssystemen. Deze klasse van plasma's, in de meeste gevallen aangeduid met de misschien misleidende term 'lage-temperatuur-plasma's', behoren tot het onderzoeksgebied dat ik bewerk. Het betreft

hier plasma's die gewoon in het laboratorium gemaakt kunnen worden door bijvoorbeeld elektrische stroom te voeren door een gas. In de meeste gevallen blijft het dragergas relatief koud, vandaar de naam. Toch is dissociatie en ionisatie van geïnjecteerde gassen mogelijk door de hoge temperatuur van de elektronen van enkele tienduizenden graden of de aanwezigheid van reactieve ionen. Voorbeelden uit deze categorie zijn plasma's voor depositie van dunne functionele films, voor de gasontladingslamp en voor de hoogvermogen elektrische schakelaars (figuur 2). Een betere aanduiding voor deze klasse van plasma's is naar mijn mening 'technologische plasma's', een term recent geïntroduceerd door collega Bill Graham van de Universiteit van Belfast [1]. Technologische plasma's zijn in één belangrijk aspect verschillend van de zon. Dit soort plasma's wordt opgewekt door continu vermogen – hetzij elektrisch, hetzij chemisch, hetzij door middel van elektromagnetische golven – toe te leveren aan een stromend gas bij een bepaalde druk in een reactorvat. Het vermogen dat wordt toegevoerd moet deels het verlies van plasma, dat wil zeggen recombinatie van elektronen en ionen aan de reactorwand en in het plasma zelf, compenseren. Technologische plasma's zijn dus intrinsiek niet-evenwichtssystemen en bestaan alleen in een kunstmatig gecreëerde omgeving.

figuur 2

Twee soorten plasma's: een capacitief gekoppeld plasma (links) en een neon gasontlading (rechts)



Het onderzoek van gecontroleerde kernfusie in een zogenaamd TOKAMAK-plasma – een torus van gigantische afmetingen waarin de condities van het binnenste van de zon worden nagebootst – is met name geconcentreerd op de verliesprocessen naar en aan de wand. Als de vermogensverliezen beperkt blijven, dan stijgt de temperatuur van het plasma en worden kernfusiereacties mogelijk. Grote magneetspoelen sluiten het plasma op doordat de geladen deeltjes worden afgebogen en de wand dus minder snel kunnen bereiken. Door deze truc zijn inmiddels temperaturen bereikt die de miljoen graden overschrijden

bij plasma-opsluittijden van enkele tientallen seconden.

Aan de andere kant is de aanwezigheid van oppervlakteprocessen, de *raison d'être* van een groot deel van de technologische plasma's. Het is immers de bedoeling een dunne laag te deponeren of kristallijn silicium te etsen. Dit onderscheidt deze klasse van aardse plasma's van het hoge temperatuur TOKAMAK-plasma, of van andere lage-temperatuur-plasma's zoals die in de ionosfeer of in het buitengebied van de zon. Hier raken we de kwintessens van mijn rede. De omgeving van het plasma, het oppervlak dat het plasma begrenst, is een niet te verwaarlozen onderdeel van het plasmaoppervlakstelsel. Daar waar voorheen met name de gasfase van het plasma onderwerp van studie was en nog steeds is, kenmerkt het onderzoek van technologische plasma's zich de laatste jaren door het gecombineerde onderzoek van plasma en oppervlak en hoe deze elkaar wederzijds beïnvloeden. Naast de fysische aspecten van plasmaoppervlakinteractie, zoals ik die verderop in mijn verhaal zal bespreken, spelen de chemische processen aan het oppervlak een steeds prominentere rol.

De geschiedenis lijkt zich te herhalen. In het begin van de vorige eeuw richtte het gasontladings- of plasmaonderzoek voor met name de verlichtingsindustrie zich op de wisselwerking van het plasma en de elektroden. Dit was logisch omdat startproblemen van plasma's direct terug te voeren zijn op de eigenschappen van de elektroden. De elektroden moeten namelijk zorgen voor de benodigde elektronen om de ontlading in het gas tot stand te brengen. De fysicus Irving Langmuir werkte aan dit onderwerp in de jaren twintig van de vorige eeuw op het onderzoekslaboratorium van General Electric in de Verenigde Staten [2]. Aan hem hebben we onder meer de term plasma te danken. Iedere plasmafysicus heeft wel eens gebruik gemaakt van een Langmuir-sonde om plasma-eigenschappen te bepalen of gebruikt de eveneens naar hem genoemde Child-Langmuir wet om de stroomdichtheid te berekenen in een vacuümdiode. Je zou kunnen zeggen dat Langmuir aan de wieg stond van het onderzoeksgebied van wat we nu de plasmafysica noemen.

Het is opmerkelijk dat Langmuir in 1932 de Nobelprijs kreeg voor zijn werk op het gebied van de oppervlaktechemie. Hij beseftte waarschijnlijk als een van de eersten dat, om het plasma echt te doorgronden, de chemische en fysische eigenschappen van de oppervlakken in contact met het plasma beter onderzocht dienden te worden. Langmuir maakte zich derhalve niet druk over de schijnbare grens tussen chemie en fysica,

of nog preciezer, tussen plasmafysica en oppervlaktechemie: door het overbruggen van deze grens ontstonden nieuwe inzichten en uiteindelijk betere lampen.

Laat ik nog een ander praktijkvoorbeeld noemen: de generatie van ammonia uit moleculair stikstof en waterstof. Ammonia is een zeer belangrijke grondstof voor de chemische industrie: zo belangrijk zelfs dat Fritz Haber in 1921 de Nobelprijs voor de Chemie kreeg voor het vinden of ontdekken van een katalytisch proces voor de grootschalige productie van ammonia uit moleculair stikstof en waterstof. Het betrof hier dus opnieuw een Nobelprijs voor de oppervlaktechemie. Een belangrijk aspect is dat er specifieke katalysatorenoppervlakken van metalen of metaalverbindingen nodig zijn om de moleculen van stikstof en waterstof te ontleden. Door nu de temperatuur van de katalysator te variëren, is de productie van ammonia in grote hoeveelheden, we spreken hier over tonnen, te bewerkstelligen. Haber ontdekte verder dat het metaal osmium de beste katalysator is bij een temperatuur van ongeveer 600-1000 °C en bij hoge druk van stikstof en waterstof. Dit laatste is essentieel omdat de productie in het Haber-proces een thermodynamisch evenwichtsproces is waarbij productie direct gerelateerd is aan de druk van de ingangsgassen stikstof en waterstof.

Maar, zult u denken, wat hebben plasma's met dit alles te maken? Laat ik dit verduidelijken. Stelt u zich eens voor: een belangrijke eigenschap van een plasma is dat het reactiviteit bezit in de vorm van de geladen deeltjes en hun energie. Zoals gezegd blijft het neutrale gas waarin het plasma wordt opgewekt relatief koud. Vanwege hun energie zijn de geladen deeltjes, ionen en elektronen, in staat de stikstof- en waterstofmoleculen te ontleden in hun atomaire componenten, de elementen stikstof en waterstof. Dit gebeurt in de gasfase bij een relatieve lage druk.

Een dergelijk experiment, dus een plasma dat brandt op stikstof en waterstof, is recentelijk in onze groep uitgevoerd, waarbij bleek dat een relatief grote hoeveelheid ammonia gevormd werd [3]. Ik leg er de nadruk op dat dit plaatsvond in de afwezigheid van een specifieke katalysator, bij lage temperatuur en lage druk en in een principieel niet-evenwichtsituatie. Aangezien reacties in de gasfase bij deze druk niet zo waarschijnlijk zijn, is het ammonia, dat bestaat uit een stikstofatoom en drie waterstofatomen, gevormd aan het roestvrijstalen oppervlak van het reactorvat. Dit experiment toont aan dat het plasma kan dienen als katalysator bij het ontleden van moleculaire stikstof en waterstof in zijn atomaire componenten. Of het oppervlak minder specifiek kan zijn dan

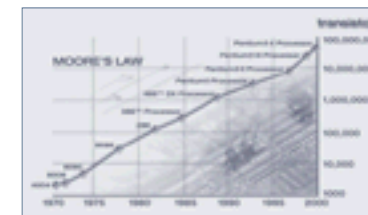


het door Haber gebruikte zeldzame osmium is natuurlijk de vraag, een vraag die niet alleen beantwoord kan worden door de oppervlaktechemie: stikstof en waterstof komen immers in een atomaire toestand bij het oppervlak aan! De invloed van de fluxsterkte van deze atomaire fragmenten en de precieze vorm van de reactanten op de productie van ammonia is derhalve nog een gewenst onderwerp van studie. Natuurlijk is het zo dat de ammoniaproductie in dit plasma-experiment niet voldoende is om te kunnen concurreren met het proces van Fritz Haber. Dit experiment in het klein opent de mogelijkheid naar plasma-katalyse in het groot. Het experiment geeft tevens aan dat de processen die optreden aan het oppervlak belangrijk zijn. Dat het mogelijk is op grote schaal met plasma's te werken blijkt uit het gebruik van Corona's in de industrie voor rookgasreiniging, een gebied waarnaar in Eindhoven intensief onderzoek wordt gedaan. Er zijn op dit moment zelfs pilot-studies lopende van plasmakatalysatoren voor de destructie van stikstofoxiden in uitlaatgassen van auto's.

"Modern life is absolutely dependent on applications of science", is een uitspraak van Langmuir. Deze wellicht technocratische bewering is zeker van toepassing op de ontwikkeling van de IC- en computertechnologie. Aan de hand van de technologische ontwikkeling in deze industrie is het belang van de plasmafysica en technologie eenvoudig te illustreren. De enorme toename van geheugencapaciteit en rekensnelheid van computers, gedemonstreerd door de wet van Moore [4], is voor een groot gedeelte te danken aan de voortschrijdende kennis van de fysica en de chemie van ets- en depositieplasma's (figuur 3). Men kan stellen dat de steeds voortschrijdende schaalverkleining in de halfgeleiderindustrie voor een groot gedeelte mogelijk is geweest door het fundamentele onderzoek aan technologische plasma's.

figuur 3

De Wet van Moore, het aantal transistoren op een IC [4]



Hieronder ziet u een dwarsdoorsnede (figuur 4) van een IC zoals die gemaakt wordt op een kristallijn siliciumplak [5]. Aan het oppervlak van

de siliciumplak bevinden zich de logische componenten: de verzameling transistoren, ofwel de werkpaarden van het IC. Daarboven een wirwar van draden van aluminium, wolfram of koper met daartussenin isolatiemateriaal. De draden vormen de verbinding met de buitenwereld.

figuur 4

Dwarsdoorsnede van een IC. Aan de onderkant van de linker figuur bevindt zich

het kristallijn silicium met de transistoren en daarboven de bedrading

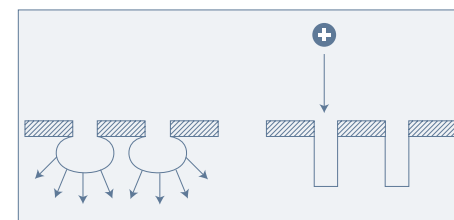


De verschillende lagen met draden en isolatie zijn aangebracht door een veelvoud van masker-, ets- en depositiestappen, waarin plasma's in de meeste stappen een rol spelen, hetzij als lichtbron, hetzij als deeltjesbron. De afmetingen van de structuren zijn op dit moment in de orde van 200 nanometer voor de Pentium4-processor, ofwel een honderdste van de dikte van een menselijk haar. Structuren van deze afmeting met een dergelijke complexiteit zijn alleen op een economisch verantwoorde manier te maken met behulp van de plasmatechnologie. Wat maakt plasma's nu zo geschikt om submicron structuren te vervaardigen? In de beginjaren van de IC-technologie waren de structuren groter en konden de putjes en sleufjes geëtsd worden door middel van een chemisch etsproces. Voor kleinere structuren zijn etsvloeistoffen niet meer geschikt en zijn anisotrope ets- en depositieprocessen nodig. Een intrinsieke eigenschap van plasma's maakt het mogelijk deze anisotropie te bereiken. Daarom werden eind jaren zestig steeds meer plasma's ingezet om IC's te produceren. Zoals ik reeds besproken heb, bestaat een plasma uit geladen deeltjes naast neutrale deeltjes. Deze geladen deeltjes zijn de elektronen, die erg licht zijn, en de relatief zware ionen. Ten gevolge van het grote verschil in massa en beweeglijkheid van de elektronen en ionen laadt elk oppervlak in contact met plasma negatief op: er ontstaat een zogenaamde plasmagrenslaag. De negatieve spanning over de grenslaag heeft tot gevolg dat ionen naar het oppervlak worden versneld; ze worden als het ware automatisch gericht. Dit is de crux tot de anisotropie van het plasma-etsproces. Aangezien de ionen in de grenslaag tot een hoge energie versneld kunnen worden, kunnen zij op het oppervlak bepaalde processen versnellen, in dit geval het versnellen van het etsproces op

de bodem ten opzichte van het etsproces aan de wanden van het putje (figuur 5). De vraag of ionen chemische etsprocessen kunnen versnellen is daarmee nog niet beantwoord. Het geschetste plasma-etsproces heeft vanaf de tweede helft van de jaren zeventig dan ook geleid tot interessant fundamenteel onderzoek. Het baanbrekende experiment dat de synergetische rol van ionen in het plasma-etsproces aantoonde kan daarom in mijn introerede niet ontbreken.

figuur 5

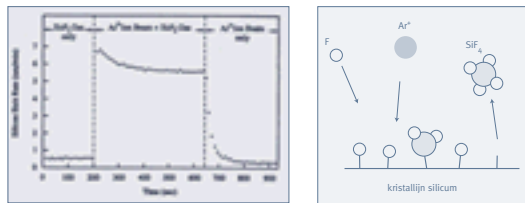
Het etsen van een structuur: isotroop (links) en anisotroop door middel van ionen (rechts)



John Coburn en Harold Winters, twee onderzoekers van het IBM-Almaden-onderzoekslaboratorium in San José, hebben als eersten in 1979 het synergisme van ionen en neutrale radicalen aangetoond [6] (figuur 6). De onderzoekers kozen hier voor een bundel experiment omdat het uitvoeren van een goed gedefinieerd experiment in een plasma vele malen moeilijker is vanwege de grote verscheidenheid aan mogelijke processen die er plaatsvinden. Het experiment simuleerde het plasma-etsen van kristallijn silicium door middel van het simultane gebruik van een etsgas dat fluoratomen bevat en een bundel energetische argon-ionen. Zoals u kunt zien in onderstaande figuur etst fluor spontaan kristallijn silicium. Dit proces valt direct te vergelijken met het etsen door middel van een vloeistof en betreft een puur chemisch proces: fluoratomen binden aan een siliciumatoom aan het oppervlak en er wordt een stabiel gas gevormd bestaande uit vier fluoratomen en een siliciumatoom. Door nu additioneel een ionenbundel van argon-ionen met een energie van ongeveer 1000 volt te richten op het kristallijne substraat, dat bezet is met fluoratomen, neemt de etsnelheid met een factor tien toe. Na het uitzetten van de fluorbron zien we de etsnelheid afnemen. Dit fysisch etsproces, meestal aangeduid met de term sputteren, betreft nu het simpelweg wegschieten van atomen aan het oppervlak, vergelijkbaar met het biljartspel, echter dan wel op moleculaire schaal.



Ion-neutraal
synergisme: bundel-
metingen door
Coburn en Winters [6]



figuur 6a en b

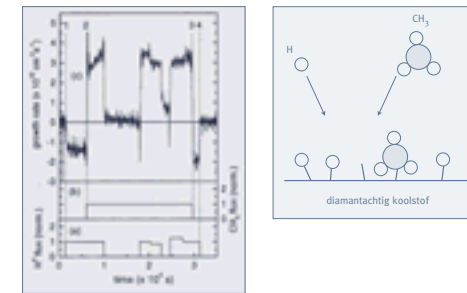
Het zojuist geschetste experiment demonstreert overduidelijk de synergie van chemische processen onder artificiële plasmaomstandigheden en het samenspel tussen de plasmafysica (het aanleveren van kinetische energie) aan de ene kant en de oppervlaktechemie (het rearrangeren van moleculaire bindingen) aan de andere kant. Zonder de invloed van het oppervlak in contact met plasma op de snelheid van de ionen zou het onmogelijk zijn anisotroop te etsen.

Het besproken synergetische effect van ionen en reactieve radicalen is een generiek verschijnsel in moleculaire plasma's en dus ook in plasma's voor depositie. Het veroorzaakt chemische effecten maar heeft ook invloed op de fysische ontwikkeling van de aangroeiende laag zoals bijvoorbeeld de grootte van de ruwheid.

Nog een andere klasse van synergetische effecten in plasma's is recentelijk aangetoond door Achim von Keudell van het Max Planck Onderzoeksinstituut Garching bij München. Het betreft hier de synergie voor een oppervlaktereactie die plaatsvindt tijdens de plasmadepositie van diamantachtige laagjes. Deze laatste worden doorgaans gedeponereerd door methaan (ons gewone aardgas) en moleculair waterstof te ontleden in een lagedrukplasma. Naast het fysische ionenproces, dat zorgt voor het hard maken van de afgezette diamantachtige lagen, onderzocht Von Keudell een specifiek chemisch aspect van dit depositieproces [7].

Ten gevolge van de ontleding van methaan en moleculair waterstof zijn de meest voorkomende deeltjes in het plasma het waterstofatoom en het methylradicaal. Het methylradicaal bestaat uit drie atomen waterstof en een koolstofatoom en wordt gevormd in het plasma uit een methaanmolecuul door het afsplitsen van een waterstofatoom. Von Keudell werkte in zijn experiment met twee goed gedefinieerde bundels van waterstof- en methylradicalen. Deze richtte hij beide op een diamantachtige koolstoffilm. Uit zijn experimenten bleek dat de depositiesnelheid laag is als alleen de methylbron aanstaat (figuur 7).

Radicaal-radicaal
synergisme: bundel-
metingen door Von
Keudell [7]



figuur 7a en b

De conclusie is dat methylradicalen slecht aanhechten met als gevolg een lage depositiesnelheid. Als in het experiment tegelijkertijd met de methylradicaalbundel de waterstofradicaalbundel aangezet wordt, dan neemt de depositiesnelheid van de diamantachtige laag snel toe: er is een duidelijk synergetisch effect van de aanwezigheid van zowel waterstofradicaal en het methylradicaal aan het oppervlak. De verklaring voor dit effect is dat waterstofradicaal veel beter in staat is open plekken te maken aan het diamantachtige oppervlak waarop methylradicalen vervolgens gemakkelijker kunnen aanhechten. Ik vestig er de aandacht op dat waterstofradicalen geen bijdrage leveren aan de dichtheid van het diamantachtige koolstof. Met andere woorden: het waterstofradicaal, ontleed door het plasma, heeft een katalytische activiteit en verhoogt daardoor de depositiesnelheid.

Dames en heren, het afleggen van een zekere verantwoording in de vorm van een intrede acht ik, net als mijn voorganger Daan Schram zo'n 28 jaar geleden stelde, een zinvolle traditie. Tot die verantwoording behoort in ieder geval mijn visie op de belangrijkste onderzoeksvragen op het gebied van de technologische plasma's voor de komende jaren. Ik zal me in deze rede echter beperken tot die thema's waarop we mijns inziens als Eindhovense plasmagroep een unieke bijdrage kunnen leveren. Dit zijn achtereenvolgens:

- de schaalvergroting van toepassingen waarbij plasma een cruciale rol speelt;
- onderzoek aan en ontwikkeling van nieuwe plasmatechnologie op de micro- en nanoschaal;
- nieuwe functionele materialen.

Schaalvergroting van de plasmatechnologie

Een belangrijke uitdaging voor de plasmatechnologie is de toepassing van deze op grote schaal. Ik denk hierbij aan die technologie waarvoor bepaalde plasmaprocessen essentieel zijn vanwege de reeds genoemde specifieke eigenschappen zoals:

- de aanwezigheid van synergie tussen ionen en radicalen;
- de specifieke reactiviteit in de gasfase ten opzichte van de warmtebelasting die een te behandelen oppervlak kan ondergaan;
- het bereiken van hoge fluxen van reactieve deeltjes naar te behandelen oppervlakken.

Een mogelijke barrière voor de marktintroductie van nieuwe technologie en/of producten is de kostenfactor. Als voorbeeld gebruik ik vaak het scherm dat u aantreft op een laptop. In de meeste gevallen is dit een zogenaamd LCD-scherm, dat wil zeggen een scherm waarvan de beeldpunten worden aangestuurd door kleine dunnefilmtransistoren. Deze transistoren zijn gemaakt van amorf silicium en worden gedeponerd op een glasplaat door middel van een plasma dat gebruik maakt van silaan, een moleculair gas bestaande uit een siliciumatoom en vier waterstofatomen. Dit is ook het basismateriaal voor de dunnefilmzonnecel en het productieproces van de dunnefilmtransistor is nagenoeg gelijk aan die van de dunnefilmzonnecel. Mijn schatting is dat de typische productie-kosten voor een LCD-scherm zo rond de €200 liggen. Een zonnecel van hetzelfde formaat en die op dezelfde manier is geproduceerd, zal iets goedkoper zijn maar niet veel. Hieruit blijkt dat voor de introductie van de dunnefilmzonneceltechnologie op grote schaal, maar ook voor iedere andere dunnefilmtechnologie of behandeling van oppervlakken door plasma's, kostenreductie essentieel is. Een belangrijke reden is dat de investeringen die samenhangen met plasma's relatief hoog zijn in verband met het benodigde vacuüm. Ter illustratie ziet u in de onderstaande tabel het oppervlak dat in 2050 per jaar zal moeten worden gedeponerd met zonnecellen met een efficiëntie van 10% om aan een groot deel van de verwachte wereld-energiebehoefte te voldoen (tabel). Ter vergelijking geef ik u in een tabel het op wereldschaal geproduceerd oppervlak in de glas-, fotofilm- en IC-industrie [8].



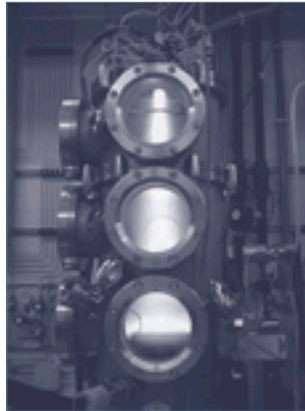
Zonnecellen (equivalent opp.)	10000 km ² /jaar
Glas	3000 km ² /jaar
Fotofilm	50 km ² /jaar
IC's	0.15 km ² /jaar

Zoals u kunt zien zal de productie van zonnecellen een factor drie hoger moeten zijn dan die van de huidige glasindustrie! Andere voorbeelden van de grootschalige toepassing van de plasmatechnologie betreffen onder andere:

- vervanging van glas door plastic met daarop een door plasma gedeponerde dunne laag voor de krasbestendigheid;
- de fotofilmindustrie waar de laatste jaren de voorkeur voor een adhesiebevorderende behandeling van fotopapier steeds meer uitgaat naar plasma's vanwege hun effectiviteit en hun intrinsieke lage belasting van het milieu.

Opschaling is mogelijk op een verantwoorde, kosteneffectieve manier met meer kennis van de plasmaoppervlak-interactie.

Een centraal onderzoek in onze groep in de afgelopen jaren is dat van de expanderende plasma's geweest (figuur 8). Het expanderend thermisch plasma – dat gegenereerd wordt bij hoge druk in een zogenaamde cascadeboog en expandeert in een vat op lage druk – is niet alleen een zeer interessant plasma in fundamentele zin, maar wordt ook succesvol toegepast voor snelle plasmadepositie en plasma-etsen. In 1989 is op de depositiemethode die uitgaat van dit basisidee een wereldwijd octrooi verleend met als uitvinders mijn collega Schram en zijn toenmalige promovendus Kroesen [9]. Een belangrijk voordeel van deze methode is de hoge depositiesnelheid die ermee bereikt kan worden voor onder andere amorf koolstof, diamant maar ook voor amorf silicium. U begrijpt dat de mogelijkheid van snelle depositie van amorf silicium aanleiding was ook te gaan werken aan de dunnefilmzonnecel-technologie in verband met de potentie de kosten van zonnecellen aanzienlijk te verlagen. Het NOZ-PV-programma van NOVEM, het TDO-programma van onze universiteit en het EET-programma van de overheid hebben in het verleden en in het heden in belangrijke mate dit soort onderzoek gesteund.



Het expanderend
thermisch plasma

figuur 8

Om plasma's grootschalig toe te passen dient de productiesnelheid, in verband met de aanzienlijke kosten, hoog te zijn met behoud van de kwaliteit. Het spreekt voor zich dat de productieprocessen simpel en doelmatig moeten zijn. In wezen is het plasmafysisch altijd voor elkaar te krijgen om een materiaal te deponeren met een hoge depositiesnelheid; dit heeft alles te maken met de niet-evenwichts-omstandigheden waaronder de materialen aangroeien. Of de materialen echter van voldoende kwaliteit zijn om gebruikt te worden in een functionele toepassing, bijvoorbeeld de genoemde dunnefilmzonnecel, is afhankelijk van een aantal factoren, onder andere:

- aan welke minimale eisen moet het materiaal voldoen?
- hoe hangt dit samen met de gebruikte plasmaomstandigheden?
- hoe pas je het materiaal, met mogelijk andere eigenschappen, toe in een zonnecelstructuur?

Het betreft hier dus onderzoek met een multidisciplinair karakter. Het volstaat niet om alleen de plasmafysische aspecten te bestuderen. De materiaaleigenschappen, het vormen van de verschillende contactlagen in de cel en de omstandigheden waaronder ze gevormd worden in een plasma dienen te worden bestudeerd. Dit gebeurt noodzakelijkerwijs in samenwerking met deskundigen, in het geval van de dunnefilmzonnecel expliciet in samenwerking met materiaal- en zonneceldeskundigen van onder andere de TU Delft, TNO-TPD, Energie Centrum Nederland, de

Universiteit Utrecht en de Katholieke Universiteit Leuven.

De principiële onderzoeksvragen die samenhangen met grootschalige toepassing van bijvoorbeeld dunnefilmdepositie met behulp van plasma's zijn dus:

- is het mogelijk materialen te maken met een hoge depositiesnelheid?
- welke plasmafysische en oppervlaktechemische omstandigheden zijn daarbij nodig?

De 'heilige graal' van dit type onderzoek is het depositiemechanisme van functionele films. Slechts wanneer dit mechanisme bekend is, is een verdere opschaling met behoud van hoge depositiesnelheid te realiseren en is het empirisch zoeken naar de optimale depositie-omstandigheden te minimaliseren.

In ons onderzoek naar snelle plasmadepositie voor grootschalige toepassingen is een aantal successen te noemen. Reeds vanaf 1994, en sinds 1997 in de vorm van een deellicentieneming op het Eindhovense patent, is een onderzoeksteam van General Electric in Schenectady bezig met de ontwikkeling van de snelle depositie-technologie van siliciumoxide-achtige laagjes op polymere substraten. Verscheidene vervolgpatenen zijn gegenereerd voor bijvoorbeeld een multiboog pilotopstelling. Het heeft er alle schijn van dat de eerste met de cascadeboogtechnologie vervaardigde producten deze zomer uit de pilotlijn zullen lopen.

Een ander recent resultaat is de succesvolle implementatie van snel gegroeid amorf silicium in een dunnefilmzonnecel. Deze cel, vervaardigd in de zogenaamde CASCADE-opstelling die onderdeel is van de vruchtbare samenwerking tussen de TU Delft en de TU/e, is gedeponerd met een aangroeisnelheid die ongeveer een factor tien hoger is dan gebruikelijk bij de conventionele techniek. De efficiëntie van de zonnecel blijft nog achter bij zonnecellen gedeponerd met de conventionele plasma-depositietechniek. Dit is waarschijnlijk toe te schrijven aan een nog niet optimaal zonnecelontwerp en een slechte controle bij de eerste aangroei van de intrinsieke amorf siliciumlaag. Er zijn geen principiële problemen die een hogere efficiëntie in de weg staan bij de genoemde depositiesnelheden. De technologie heeft gedemonstreerde potentie en in het najaar van 2001 heeft de joint venture AKZO-NOBEL/Shell Solar een deellicentie genomen op het patent. Bij gebleken geschiktheid van het depositieproces is het een van de opties voor de grootschalige productie van flexibele dunnefilmzonnecellen.



Een dunne laag van siliciumnitride is het materiaal dat de multi-kristallijn siliciumzonnecel zijn prachtige blauwe kleur geeft. De laatste jaren is het marktaandeel van de multi-kristallijn siliciumzonneceltechnologie aan het toenemen en staat de grootschalige introductie voor de deur. Het dunne laagje siliciumnitride fungeert naast antireflectielag – om zoveel mogelijk licht in de cel in te vangen – ook als passivatielaag voor de defecten in en op het multi-kristallijn silicium [10]. Het laagje wordt het beste aangebracht met behulp van een plasmadepositieproces; de depositiesnelheden met conventionele plasmatechnologie zijn echter meestal laag. Recentelijk heeft onze onderzoeksgroep in samenwerking met het Eindhovense bedrijf OTB een op het Eindhovense patent gebaseerd depositieproces ontwikkeld dat een depositiesnelheid heeft die ongeveer een factor tien hoger is dan tot nu toe commercieel werd gebruikt. Hierbij is dankbaar gebruik gemaakt van de opgedane kennis in het EET-Sunovation project (een samenwerking tussen Shell Solar, ECN en TNO en de TU/e). Ook OTB heeft inmiddels een deellicentie genomen op het Eindhovense patent om de snelle depositietechnologie te implementeren in een volledig geïntegreerde in-line zonnecel-productiemachine.

Plasmatechnologie op micro- en nanoschaal

Ik heb reeds geschetst hoe de plasmatechnologie aan de wieg stond van de verregaande miniaturisering van IC-technologie. Zijn er wat dat betreft grenzen aan de kleinste schaal die bereikt kan worden met de plasmatechnologie? Volgens de *roadmap* van de IC-technologie wordt deze grens waarschijnlijk bereikt in 2005 wanneer de afmetingen van de structuren in het IC zo ongeveer 80 nanometer zullen zijn [11]. Je kunt je afvragen of manipulatie op de nanoschaal mogelijk is door gebruik te maken van de reeds besproken specifieke eigenschappen van plasma's zoals de synergie van ionen en radicalen of van chemische radicalen. Ook de intrinsieke aanwezigheid van lading op het oppervlak in contact met het plasma, mits op een eenvoudige wijze te manipuleren, zou het plasmamedium bij uitstek geschikt maken voor nano- of micromanipulatie door middel van *ion-steering* of door ladingsinjectie in chemische bindingen aan het oppervlak. Voorbeelden van opkomende technologie op de nano- op microschaal zijn gemakkelijk te geven, zoals de MEMS-technologie (MEMS: Micro ElectroMechanische Systeem). Een voorbeeld betreft het een onderdeel dat ervoor zorgt dat uw airbag in uw auto bij een botsing opengaat. Dit systeem wordt gemaakt met behulp van de IC-technologie en de reeds besproken plasmatechnologie. Alhoewel de afmetingen van dit MEMS-onderdeel nog op de micrometerschaal zijn, is een verdergaande verkleining van dit soort systeempjes onder andere voorzien voor biologische toepassingen. Men dient zich hierbij af te vragen of er misschien specifieke plasmabronnen ontwikkeld moeten worden om dit soort nano- en micro-engineering voor elkaar te krijgen. Een aan de MEMS-technologie gerelateerd voorbeeld vinden we in de fotonica, een technologie die sterk in opkomst is en de telecommunicatie zal revolutionaliseren door het gebruik van licht als drager van de informatie. Hierbij maakt men gebruik van bijvoorbeeld golfgeleiders en optische schakelaars op een siliciumplak gedeponneerd en geëët door middel van plasma's. De golfgeleiders worden meestal gemaakt uit silica, zeg maar glas. Om de verliezen in deze golfgeleiders te minimaliseren is een extreem glad oppervlak nodig en is een goede controle over de plasmaprocessen van belang, niet in de laatste plaats omdat dit soort

structuren ook in III-V-materialen dienen te worden geëetst. Een wezenlijk onderscheidend aspect van de nanotechnologie in vergelijking met conventionele technologie is de bottom-up benadering die controle mogelijk maakt tot op de atomaire schaal. Een voorbeeld van zo'n bottom-up benadering die sterk in opkomst is, is *Atomic Layer Deposition* (afgekort met ALD) oftewel atomaire epitaxie [12]. Een bekend voorbeeld van een ALD-proces is de depositie van aluminiumoxide vanuit water en trimethylaluminium. Een mogelijke toepassing van dit soort laagjes is als een barrièrelaag in een *spintronics device* van twee gesandwichte supergeleiders. Op dit moment werken we samen met de groep van collega De Jonge aan het nog conventionele sputterdepositieproces van dezebarrièrelaagjes. In het ALD-proces is elke atomaire monolaag die gedeponerd wordt, zelf-limiterend. Dit betekent bijvoorbeeld dat door sequentieel water en trimethylaluminium toe te voeren de aluminiumoxide laag bij laag wordt opgebouwd. Er is dus atomaire controle over de laagdikte en structuur en conforme depositie in een sleuf met een hoge aspect ratio is met behulp van ALD intrinsiek mogelijk (figuur 9).

figuur 9

De conforme depositie in een sleuf door middel van 'Atomic layer deposition'

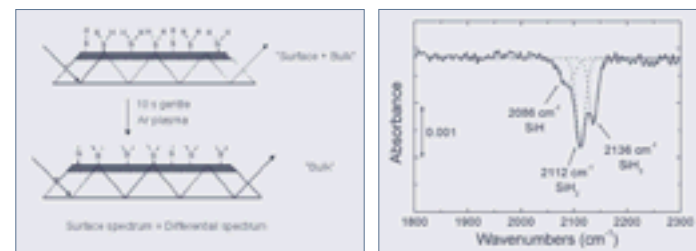


Er kleven enkele nadelen aan de puur chemische ALD-processen. Zo is er slechts een beperkt aantal processen bekend omdat alléén de oppervlaktechemie een rol speelt. Verder zijn deze processen vaak langzaam. Op dit moment hebben we ver uitgewerkte plannen om ook daar de plasmatechnologie te introduceren en de ALD-technologie verder uit te bouwen tot een plasmageassisteerde ALD. Men zou dan kunnen denken aan het specifieke gebruik van ionen om een bepaald oppervlak weer reactief te maken na een zelf-limiterende stap. In samenwerking met de groep van Eray Aydil van de universiteit van

Santa Barbara in de VS hebben we deze stap reeds aangetoond in de ontwikkeling van een techniek om chemisch het oppervlak van een plasma gedeponerde film te karakteriseren [13] (figuur 10).

figuur 10

De meting van oppervlaktebindingen tijdens de groei van amorf silicium door middel van de ATR techniek [13]



Nieuwe functionele materialen

Tengevolge van de specifieke reactiviteit in de gasfase bieden plasma's ongekende mogelijkheden om nieuwe materialen te ontwerpen. Het is waarschijnlijk dat plasma's een grote rol gaan spelen in de vervaardiging van materialen voor witlicht toepassing [14], van transparant geleidende lagen met intrinsieke oppervlaktestructurering [15], of van nano- of microgestructureerde materialen door de inbouw van kleine in het plasma gemaakte nano- of microdeeltjes. In al deze gevallen biedt plasma het voordeel dat redelijk substraatonafhankelijk gewerkt kan worden en de temperatuur van het substraat laag kan zijn. Ook zullen plasma's in de beginfase van de fotonica een grote rol spelen in de vervaardiging van zogenaamde fotonische bandafstandmaterialen voor frequentieselectie en verliesvrije golfgeleiding vanwege de mogelijkheid structuren selectief te etsen en te deponeren. Andere vergezichten betreffen de manipulatie en selectie van bepaalde chemische radicalen zodat de structuur van koolstoflagen gecontroleerd kan worden zodat ze geleidend worden en toch een dichte structuur hebben of om de stabiliteit te verbeteren van amorf silicium door selectieve eliminatie van waterstof.

Over de grens

Dames en heren, het zal uit de keuze van mijn voorbeelden ter illustratie van de uitdagingen die voor ons liggen, duidelijk zijn dat mijn werkerrein zich bevindt op de grens van plasma, met dien verstande dat de discipline plasmafysica mijn vertrekpunt is. Veelvuldig begeeft het onderzoek zich echter over de grens van plasma. Het is evident dat de relatie tussen plasmafysica enerzijds en de oppervlaktechemie anderzijds als een rode draad door de genoemde uitdagingen loopt. Een verbeterde kennis van de processen aan het oppervlak dat blootgesteld is aan plasma is mijns inziens essentieel en behoeft verdieping. In het laatste gedeelte van mijn introereerde zal ik nader ingaan op dit aspect omdat het mijn overtuiging is dat de verdieping van dit facet van het onderzoeksgebied plasmafysica de basis zal vormen voor de geschetste nieuwe ontwikkelingen in de plasmatechnologie. Ik realiseer me dat dit een ambitieuze doelstelling is. Om dit te bereiken zullen telkens grenzen gepasseerd en verlegd moeten worden tussen de verschillende disciplines van de plasmafysica, van de oppervlaktechemie en van de materiaalkunde. Op basis van de resultaten uit het verleden en de huidige infrastructuur meen ik dat er een gereede kans is dat we hierin zullen slagen. Een korte illustratie van het depositie-onderzoek in onze groep is daarom op zijn plaats. Het onderzoek is ruwweg te verdelen in een drietal facetten:

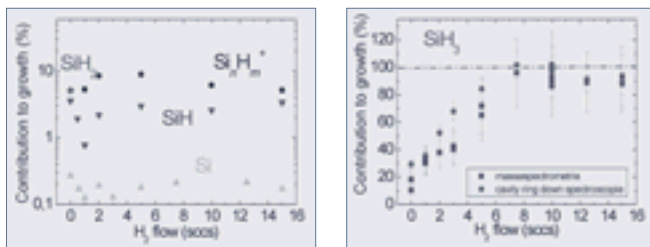
- Plasmaonderzoek
- Het onderzoek van de processen aan het oppervlak
- De karakterisering van de materiaaleigenschappen van de aangroeiende film

Ik zal hier slechts de eerste twee facetten bespreken.

Plasmaonderzoek

Het onderzoek aan plasma's kenmerkt zich doorgaans door het karakteriseren van plasmaproductie en transport, wat geschiedt door het meten van dichtheden, van temperaturen en van snelheden van de verschillende deeltjes in het plasma. Aangezien de reactiviteit, of in het algemeen de chemie van een plasma bepaald wordt door de aanwezige radicalen, ionen (zowel negatieve als positieve) en de elektronen, zijn de metingen met name gericht op deze deeltjes. Reactieve deeltjes hebben een korte levensduur en een lage dichtheid in het plasma. Meting van deze deeltjes vereist een gevoelige techniek die voor de verschillende deeltjes selectief is. In de afgelopen jaren zijn in onze groep tal van zogenaamde plasmadiagnostieken nieuw ontwikkeld en verder verfijnd. In de meeste gevallen betreft het laserspectroscopische technieken, met een hoge gevoeligheid, een goede selectiviteit, een hoge plaatsoplossing en hoge tijdsresolutie. Enkele technieken waarover we in Eindhoven onder andere de beschikking hebben zijn: Thomson-Rayleighverstrooiing, lasergeïnduceerde fluorescentie, *cavity ring down*-spectroscopie en massaspectrometrie. Deze infrastructuur stelt ons in staat om verschillende soorten plasma's nauwkeurig en gedetailleerd door te meten. Hieronder ziet u een meting van de verschillende radicalen die voor kunnen komen in een expansie van een argonwaterstof-silaanplasma (figuur 11). Zoals u kunt zien is door middel van een tweetal technieken, *cavity ring down*-spectroscopie en massaspectrometrie, vastgesteld dat in een dergelijk plasma het silylradicaal, bestaande uit drie waterstofatomen en één silicium-

figuur 11

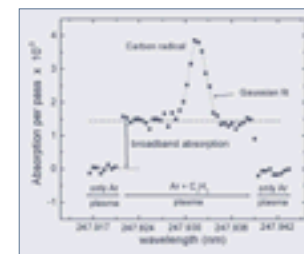


Het aandeel van het silylradicaal en het aandeel van een aantal andere silicium-radicalen in de aangroei van amorf siliciumfilms [17]

atoom, dominant wordt geproduceerd [16,17]. Door dit soort metingen is de belangrijkste chemie in dit type plasma aangetoond.

figuur 12

De meting van het koolstofradicaal op een breedbandige achtergrond



Verder is vastgesteld dat de hoge depositiesnelheid van het gedeponeerde amorf silicium – ongeveer een factor vijftig hoger dan met de meeste conventionele technieken – met name het gevolg is van de hoge dichtheid van het silylradicaal in het plasma [18].

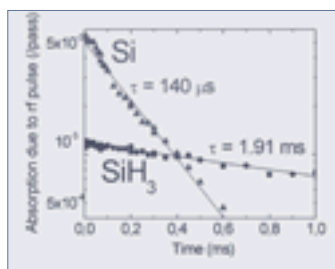
Een belangrijk aspect in dit type studie is de kennis van de (laser)spectroscopie van radicalen en andere kortlevende deeltjes. Vaak is de identificatie van een bepaald deeltje, of een cluster van deeltjes, niet bekend. Een voorbeeld is de meting van koolstof en koolstofwaterstofradicalen in een acetyleen-plasma door middel van *cavity ring down*-absorptiespectroscopie (figuur 12). In een bepaald spectraal golflengtegebied wordt een breedbandige absorptie gemeten, onder een verder goed gedefinieerde spectrale handtekening van het koolstofatoom [19]. Het vermoeden bestaat dat de deeltjes verantwoordelijk voor de absorptie erg heet zijn ten gevolge van de productie in de plasma-omgeving, waardoor de spectrale signatuur vertroebelt. In dit specifieke geval betekent dit onverwachte verschijnsel dat, in samenwerking met spectroscopisten, gezocht wordt naar potentiële kandidaten van reactieve deeltjes. Mogelijke implicaties voor de ongeïdentificeerde breedbandige absorpties, gemeten met op de sterrenhemel gerichte telescopen, zijn niet geheel onwaarschijnlijk.

De besproken precieze metingen in het plasma vragen om modellering. Ik vertel u hier helemaal niets over hoe de verschillende radicalen gevormd worden: de zogenaamde productieprocessen. De modellering van een expanderend plasma, inclusief schokgolven en additionele plasma-chemie, is geen sinecure. Het is een voorbeeld van een zeer complex stromingsprobleem, inclusief elektrische en magnetische velden en

chemie. De aanwezigheid van verschillende lengte- en tijdschalen compliceert het probleem nog meer. Toch lijkt er op korte termijn het een en ander tot stand te komen om ook dit soort complexe plasma's te modelleren in samenwerking met de groepen van collega's Kroesen en Mattheij van de faculteit Wiskunde en Informatica. Ook het initiatief vanuit TNO-TPD, op de TU/e-campus gevestigd, om de modellering van depositie-plasma's ter hand te nemen in samenwerking met de groep van Kleijn van de TU Delft verdient hier vermeld te worden. Om het belang van het oppervlak dat in contact is met het plasma te illustreren dienen we een stapje verder te gaan. Daartoe bekijken we weer de meting van het silylradicaal, echter nu op een dynamische tijdsafhankelijke manier. Om te beginnen vertelt de gemeten dichtheid van het silylradicaal in de gasfase nog niets: de dichtheid hangt immers af van de mate waarin het deeltje wordt geproduceerd en van de grootte van de verliesprocessen. Dus wanneer de levensduur van het silylradicaal bekend is, kan ook bepaald worden of het silylradicaal een rol speelt in de oppervlakchemie of in de depositie van de dunne laag amorf silicium. In onderstaande figuur (figuur 13) is een dergelijke meting van de levensduur van het silylradicaal en het siliciumatoom geïllustreerd [20]. Deze dynamische meting is verricht door in het plasma een kleine verstoring in de dichtheid van deze twee radicalen aan te brengen door een korte vermogenspuls. Zoals u kunt zien is de levensduur van het siliciumatoom ongeveer een factor tien korter dan de levensduur van het silylradicaal. Uit dit soort metingen is bepaald dat het silylradicaal met name aan het oppervlak verloren gaat terwijl het siliciumatoom met name in de gasfase reageert met het nog aanwezige silaangas. Verder valt uit deze tijdsafhankelijke meting de kans te bepalen waarmee het silylradicaal reageert met het oppervlak van de groeiende film.

figuur 13

Tijdsafhankelijke meting van het silicium- en silylradicaal

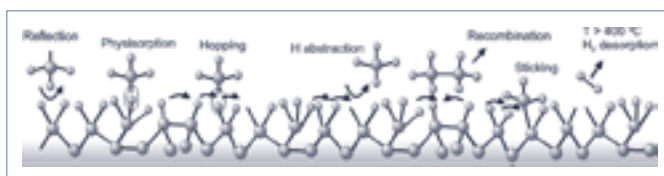


Deze blijkt ongeveer 30% te zijn.

Het geschetste dynamische experiment demonstreert de invloed van het oppervlak in contact met het plasma: de deeltjesdichtheid in het plasma is het resultaat van de productieprocessen en van de verliezen in de gasfase en aan het oppervlak. Deze zijn onlosmakelijk met elkaar verbonden. Alhoewel het dynamische experiment het belang van de processen aan de grens demonstreert, zegt het eigenlijk nog steeds niets over de gedetailleerde moleculaire processen op de grens: aan het oppervlak in contact met het plasma. Daartoe moeten we nog een stap verder, de plasmagrens over.

Oppervlak in contact met plasma

Het fascinerende van onderzoek aan het front van de wetenschap is de realisering dat een verschijnsel toch anders in elkaar zit dan van tevoren bedacht was. Het gaat dan dikwijls om details die, gedemonstreerd aan een modelsysteem, generieke implicaties bezitten voor andere, niet onderzochte systemen. Wat dat betreft zijn er duidelijke parallellen van het geschetste plasmadepositie-onderzoek met het hier aan de TU/e verrichte katalyse-onderzoek aan de faculteit Scheikunde Technologie. Laten we nog even terugkeren bij het door ons uitvoerig bestudeerde modelsysteem van de plasmadepositie van amorf silicium door middel van silylradicalen. De niet alleen door ons, maar ook door anderen gemeten reactiekans van het silylradicaal is ongeveer 30%. Maar wat gebeurt er precies aan het oppervlak? Ik vestig er de aandacht op dat we slechts de reactiekans kunnen bepalen waarbij het silylradicaal als radicaal verdwijnt: het silylradicaal kan dus in de film inbouwen via een lege plek op het oppervlak of het kan een waterstofatoom van het oppervlak wegnemen en weer een silaanmolecuul vormen [21] (figuur 14).



Het groeimodel van amorf silicium

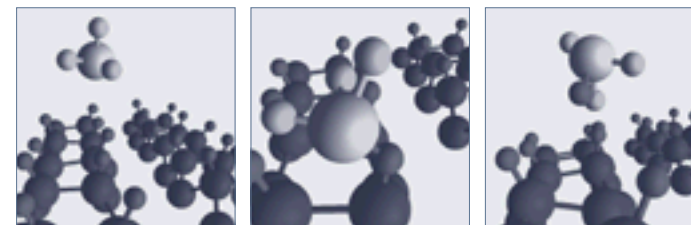
figuur 14

Daarnaast zijn exotischer scenario's zoals de vorming van disilanen en trisilanen ook mogelijk vanuit een zogenaamde zwak of fysisch geadsorbeerde toestand. Met behulp van moleculaire dynamica-simulaties, die uitgevoerd worden in de groep van Dimitrie Maroudas en Eray Aydil in Santa Barbara, is inzicht te verkrijgen in wat er mogelijk aan het oppervlak van de aangroeiende film gebeurt. Hiernaast zijn een aantal snapshots afgebeeld van het waterstofabstractie-proces door middel van een silylradicaal op een kristallijn silicium oppervlak [22] (figuur 15). Door middel van dit soort simulaties kunnen belangrijke parameters zoals de activatie-energie en de reactiekans van het

genoemde proces worden bepaald, welke dan weer kunnen worden vergeleken met gedetailleerde experimenten [23].

figuur 15

Snapshots van een moleculaire-dynamica-simulatie van de abstractie van H op kristallijn silicium door middel van het silylradicaal [22]



Een andere constatering is dat het silylradicaal 75% waterstof bevat en amorf silicium, dat tijdens het depositieproces opgebouwd wordt uit silylradicalen, slechts 10%. Men kan zich hierbij de volgende vragen stellen.

- Hoe verdwijnt het waterstof uit de film, is dit een oppervlakteproces of spelen hier andere deeltjes uit het plasma, zoals ionen of atomair waterstof, een rol?
- In welke vorm verlaat het waterstof het oppervlak? Is dit als moleculair waterstof of in de vorm van silaanachtige gassen?
- Zijn deze desorberende producten intern aangeslagen of in de grondtoestand?

Dit laatste heeft natuurlijk implicaties voor het plasma en de productie van secundaire producten. U begrijpt dat dit complexe vragen zijn die een impact kunnen hebben op het gedrag van het plasma maar die ook intrinsiek de kwaliteit van de gedeponeerde film kunnen beïnvloeden. De waterstofeliminatie is van essentieel belang met betrekking tot de materiaaleigenschappen. Dit blijkt onder meer uit het feit dat waterstof in amorf silicium waarschijnlijk verantwoordelijk is voor het Staebler-Wronski-effect, het verschijnsel dat dunnefilmzonnecel langzaam degradeert in zonlicht.

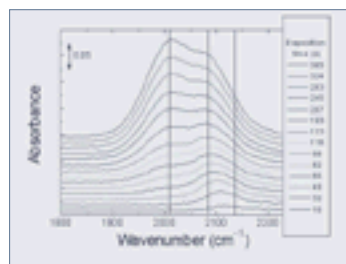
De oppervlakteprocessen zijn afhankelijk van de eigenschappen van de reactieve deeltjes uit het plasma maar daarnaast ook van de chemische en fysische toestand van het oppervlak. Het is derhalve belangrijk om het oppervlak goed te kennen en wel onder de eigenlijke plasmacondities. Om dit te kunnen, zijn geavanceerde zogenaamde *in situ* diagnostieken nodig van het oppervlak. Voor de chemische toestand gebruiken we met name infrarood absorptie. Door het toepassen van de 'attenuated total

internal reflection' techniek hebben we, naast film- of bulkgevoeligheid ook oppervlaktegevoeligheid tijdens depositie, en wel tot op een fractie van een atomaire laag! De filmdepositie is in de tijd te volgen door middel van deze techniek zoals geïllustreerd in onderstaande figuur (figuur 16). Hier ziet u dat tijdens depositie van amorf silicium eerst SiH₃- en SiH₂-bindingen op het oppervlak ontstaan waarna de bulk aangroeit en de SiH-binding de dominante absorptiepiek wordt. Een belangrijke constatering is dat in de initiële fase van de groei van dit soort films het oppervlak wordt opgebouwd en de chemische toestand kan worden gedefinieerd.

figuur 16

De tijdsafhankelijke meting van silicium-waterstofbindingen rond 2000-2100 cm⁻¹ tijdens de groei van amorf silicium. De piek rond 2000 cm⁻¹

correspondeert met SiH en de piek rond 2100 cm⁻¹ met SiH₂ en SiH₃.



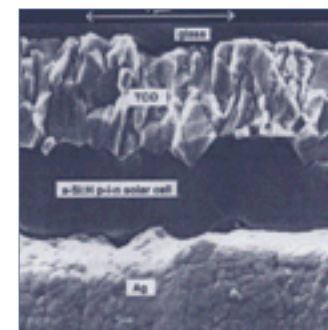
Naast de chemische aspecten zijn ook de fysische eigenschappen van een aangroeiende film, maar ook van een kristal dat geëtsd wordt, van belang. Een uiterst gevoelige techniek om de fysische eigenschappen te bepalen met submonolaag gevoeligheid is spectroscopische ellipsometrie. Deze optische techniek maakt gebruik van de eigenschap dat de polarisatie van een invallende lichtbundel verandert bij reflectie aan een oppervlak. Met behulp van deze techniek, en van een optisch model, is bijvoorbeeld de ontwikkeling van de oppervlakteruwheid van de groeiende film te achterhalen. Deze ruwheid geeft inzicht in de oppervlakteprocessen, zoals oppervlaktediffusie, die tijdens de aangroei van de film optreden [24]. De relevantie van deze kennis kan geïllustreerd worden aan de hand van een tweetal voorbeelden. Het eerste voorbeeld betreft een dunne-filmzonnecel (figuur 17). Hier zijn de oppervlakken met opzet ruw om het licht dat in de cel geabsorbeerd moet worden, te verstrooien. Het andere voorbeeld betreft een sleuf van submicron afmetingen in kristallijn silicium met een conforme depositie (figuur 9). Ruwheid is hier uit den boze omdat het dunne laagje slechts een barrièrelaag is voor de verdere vulling van de sleuf door een ander materiaal. Beide

voorbeelden illustreren de controle die nodig zal zijn van de ruwheid op de micro- en nanoschaal.

In het begin van mijn rede heb ik u reeds kennis laten maken met de specifieke bundelexperimenten, met goed gecontroleerde en gekarakteriseerde deeltjesbundels. Om de verschillende oppervlakteprocessen bloot te leggen is dit een noodzakelijkheid.

figuur 17

Dwarsdoorsnede van een amorf siliciumzonnecel



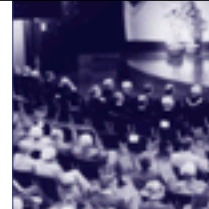
Ik heb u reeds gewezen op de parallel met katalysatoronderzoek. Ook in onze groep werken we nu aan een *dedicated* bundelexperiment om depositie-experimenten te simuleren. Met dit soort experimenten is het bijvoorbeeld mogelijk precies bloot te leggen hoe het silylradicaal reageert met het oppervlak. De uitdaging is hier de toepassing van niet-lineaire optische technieken zoals tweede harmonische- en som-frequentie-generatie op subpicoseconde tijdschaal, om de beweging van moleculen *real time* te volgen. Aangevuld met de meting van zogenaamde *dangling bonds*, open bindingen op het oppervlak, door middel van een door onze groep ontwikkelde nieuwe gevoelige oppervlakte-techniek gebaseerd op *cavity ring down* principe, maakt een bijna volledige chemische karakterisatie van het oppervlak tijdens bijvoorbeeld depositie mogelijk. In een directe vergelijking met moleculaire-dynamica simulaties van onze Amerikaanse collega's zijn dan waarschijnlijk de gedetailleerde oppervlakteprocessen bloot te leggen. In de nabije toekomst komt uit de groep van collega Beijerinck het bundelexperiment, dat het plasma-ets-proces simuleert, onze groep verder versterken. In een FOM-TFF project wordt er samengewerkt met de groep van Niemantsverdriet van de TU/e en de groep van Kleyn van de Universiteit van Leiden, twee vooraanstaande oppervlaktechemie-groepen.

Positionering: onderzoek en onderwijs

Dames en heren,

Voor u staat iemand die vertrouwen heeft in de toekomst van de discipline Plasmafysica. Het onderzoeksklimaat is goed, en over de uitdagingen heb ik u verteld. Het is mijn overtuiging dat de relatief schone plasmatechnologie nog steeds een sleuteltechnologie voor de toekomst is. Bij veel toepassingen zal gebruik gemaakt worden van plasma's: ik heb u een groot aantal voorbeelden getoond. Onderzoek blijft echter nodig vanwege het grote gebied waar we plasma's zullen tegenkomen en vanwege de nieuwe vraagstellingen die daardoor ontstaan.

Hopelijk heb ik u ook overtuigd van de noodzaak grenzen te verleggen in het hedendaagse plasmafysica-onderzoek. Dit betekent ook dat er grenzen moeten worden overschreden, en dat er samenwerking moet worden gezocht met andere disciplines. Het is de overtuiging van beleidsmakers dat nieuwe ontwikkelingen ontstaan als twee of meerdere disciplines elkaar ontmoeten [25]. Deze zienswijze wordt onderschreven in een recente studie naar de rol van de plasmatechnologie uitgevoerd in opdracht van de National Research Council van de VS [26]. Ik wil hierbij de kanttekening maken dat multidisciplinair onderzoek slechts mogelijk is als er disciplines zijn. In mijn visie dienen disciplines dan ook te worden verankerd in onderzoekscholen; in ons geval is dat de onderzoekschool op het gebied van de Plasmafysica, het CPS. Echter het is buiten kijf dat grensverkenning vruchtbaar en noodzakelijk is. Een verdere samenwerking hier in Eindhoven in de richting van de onderzoekscholen Burgers-Centrum, COBRA maar ook het Dutch Polymer Institute ligt tevens voor de hand. De uitwerking van een structurele samenwerking met TNO, de overbuurman van onze faculteit, staat hoog op de agenda. Een mogelijke verdergaande samenwerking met het FOM-instituut Rijnhuizen – hetzij via een virtueel instituut op bilocatie of door een verhuizing van het plasmadeel naar Eindhoven – is iets dat naar de toekomst toe verder dient te worden uitgewerkt. In onze groep heeft veel van het onderzoek langs de succesvolle lijn van snelle plasmadepositie plaatsgevonden. Het onderzoek is 'inhoud gedreven' waarbij we ons gerealiseerd hebben dat we meer moeten



weten van de oppervlakteprocessen. Door middel van een veelvoud van projecten is dit meer 'inhoud gedreven' goed gefinancierd door FOM, waarbij ik de financiering van mijn 'dakpanplaats' met nadruk wil noemen.

Hierbij zij aangetekend dat de financiering voor de plasmatechnologische projecten tot nu uitstekend is geweest, zodat er een grote infrastructurele vernieuwing heeft plaatsgevonden, ook mede dankzij de bekwame ondersteuning van de Gemeenschappelijke Technische Dienst hier van de TU/e. De staf van de beide plasmafysica-onderzoeksgroepen is relatief jong en heeft frisse en vernieuwende ideeën. De opening van het nieuwe technologiegebouw zo'n vijf dagen geleden is een verdere versterking van de toch al uitstekende infrastructuur. Kortom de plasmafysica in Eindhoven staat er goed voor.

Het plasmafysica-onderwijs zit goed verankerd in Eindhoven door een aantal succesvolle colleges over bijna de gehele plasmafysica. Er gaan zelfs stemmen op om het een verplicht vak te maken: iets wat logisch lijkt in het licht van de recente onderwijsvisitatie die het focussen op een beperkt aantal disciplines aan elke opleiding Natuurkunde in Nederland bepleit. Een verdere verankering van de discipline plasmafysica zal moeten plaatsvinden door middel van het onderwijs, daarbij gesteund door de onderzoekschool CPS. Ook de instelling van een masteropleiding met de signatuur Plasmafysica en Stralingstechnologie zal de verdere verankering van de plasmafysica bevorderen. Hierbij noem ik ook de succesvolle Erasmus-Socrates Plasma-zomerschool, die jaren hier aan de TU/e heeft plaatsgehad, en die recent is verplaatst naar de Univeriteit in Bochum. Verder leveren de Eindhovense groepen een groot aantal docenten aan andere zomerscholen in de wereld. De frequente uitwisseling van studenten met andere plasmagroepen van vooraanstaande universiteiten in Europa, de VS, Japan en Australië, vaak financieel ondersteund door de plasmagroepen, en externe stages bij het bedrijfsleven, is een visitekaartje voor de TU/e. Een initiatief dat in de toekomst zal worden voortgezet en waar nodig versterkt.

Dankwoord

Allereerst gaat mijn dank uit naar het College van Bestuur en het bestuur van de faculteit Technische Natuurkunde voor hun slagvaardige wijze waarop ze mijn benoeming gerealiseerd hebben. Het is een duidelijke keuze voor een belangrijke richting binnen de faculteit Technische Natuurkunde welke een grote verantwoordelijkheid met zich meebrengt. Ook de stichting Fundamenteel Onderzoek der Materie wil ik bedanken voor het beschikbaar stellen van een dakpanpositie in de Plasmafysica.

Vanaf deze plaats wil ik mijn dank betuigen aan alle medewerkers binnen de groep Evenwicht en Transport in Plasma's. Ries van de Sande, Herman de Jong, Bertus Hüsken, Jo Jansen en Jeanne Loonen zijn onmisbare schakels in het bijna feilloos en succesvol functioneren van onze groep. De vele stagiairs, afstudeerders, promovendi en post-docs dank ik voor hun tomeloze inzet, nieuwe ideeën en uiterst plezierige en stimulerende samenwerking. De tijd ontbreekt om iedereen met name te noemen maar veel van het onderzoek in onze groep zou onmogelijk zijn geweest zonder jullie bijdragen.

Mijn collega's in binnen- en buitenland dank ik voor de inspiratie die ik kreeg na elk bezoek aan jullie lab of discussie op een conferentie. Ik zie er naar uit om deze samenwerking te continueren en te intensiveren. Zeergeleerde Richard Engeln en Erwin Kessels dank ik voor hun collegialiteit en inzet voor onze groep. Ik zie met genoeg uit naar de toekomst om de genoemde uitdagingen samen met jullie aan te gaan. Een erg belangrijk persoon in mijn ontwikkeling als wetenschapper is Daan Schram. Waarde Daan, de samenwerking met jou kan ik het beste beschrijven als erg inspirerend. Het vertrouwen dat je me al vroeg gaf in het opzetten van het onderzoek en de vele dagelijkse adviezen hebben mij als wetenschapper gevormd. Je zakelijke benadering van vaak moeilijke en gevoelige kwesties zijn een voorbeeld voor mij. Daarnaast ben je een warme persoonlijkheid met een groot verantwoordelijkheidsgevoel, beide eigenschappen waaraan ik me zou willen spiegelen. Ik herinner me een gesprek met Charles Kruger van de Stanford Universiteit in de VS. Toen ter sprake kwam dat ik je opvolger was maakte Kruger slechts een korte opmerking terwijl hij me doordringend



aankeek: "You've got big shoes to fill". Het illustreert de betekenis die je hebt en hebt gehad voor de plasmafysica zowel nationaal als internationaal. Ik hoop nog vele jaren op je steun te kunnen rekenen.

Ten slotte maar zeker niet op de laatste plaats het thuisfront. Mijn ouders en schoonouders en verdere familie en vrienden dank ik voor hun interesse en onvoorwaardelijke steun door de jaren heen. Het is jammer dat de beide vaders helaas mijn benoeming niet meer hebben mogen meemaken.

Helma, bedankt voor alle steun en liefde in de achter ons liggende enerverende en drukke jaren. Zonder jou zou mijn leven er anders hebben uitgezien. Dat ik hier nu sta heb ik in grote mate ook aan jou te danken. Onze levenslustige kinderen, Joep, Kees en Hanneke, is waar het in het leven natuurlijk echt omdraait. Ik prijs me dan ook gelukkig een warm thuisfront te hebben waar ik mij dagelijks kan opladen. Vaak zijn jullie het slachtoffer van weer iets dat ik moet opschrijven of afronden in tijd die eigenlijk voor jullie is. Ik wil jullie bedanken voor het geduld dat jullie daarbij kunnen opbrengen en de ontspanning en het vele levensplezier dat jullie aan mij geven.

Mijnheer de Rector, dames en heren, ik heb u een overzicht gegeven van wat er te vertellen is van "Over de grens van plasma". Ik hoop dat u net zo enthousiast over de gekozen richting bent als ik en de overige leden in onze onderzoeksgroep. Ik zie een duidelijke analogie met het op vakantie gaan naar het buitenland.

Elke nieuwe vakantiebestemming is opwindend. Het passeren van de grens geeft een euforisch gevoel: nieuwe ervaringen, nieuwe inzichten, nieuwe vrienden. Thuisgekomen zijn we verrijkt met nieuwe ideeën die ons inspireren en nieuwe richtingen aangeven. En juist daarom gaan we "Over de grens".

Ik heb gezegd.

Met dank aan Annelies Elzas-Nolet voor haar waardevolle correcties en suggesties.

Referenties



- 1 "Technological Plasmas", B. Graham, *Physics World* **14** 31 (March 2001)
- 2 <http://www.nobel.se/chemistry/laureates>
- 3 P.Vankan, T. Rutten, S. Mazzoufre, D.C. Schram and R. Engeln, *Appl. Phys. Lett.* **81**(July 2002)
- 4 G.E. Moore, *Electronics* **38** (8) (1965)
- 5 <http://www-3.ibm.com/chips/gallery>
- 6 J.W. Coburn, H.F. Winters, *J. Appl. Phys.* **50** 3189 (1979)
- 7 A. von Keudell, T. Schwarz-Selinger, M. Meier, W. Jacob, *Appl. Phys. Lett.* **76** 676 (2000)
- 8 Ontleend aan voordracht J. Wilkie (November 2001)
- 9 D.C. Schram, G.M.W. Kroesen, US patent US4871580
- 10 T. Lauinger, J. Moschner, A.G. Aberle, R. Hezel, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 530 (1998)
- 11 <http://public.itrs.net>
- 12 T. Suntola, *Thin Solid Films* **216** 84 (1992)
- 13 W. M. M. Kessels, Denise C. Marra, M. C. M. van de Sanden, and Eray S. Aydil, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 781 (2002)
- 14 "The promise and Challenge of Solid State Lighting", Arpad Bergh, George Craford, Anil Duggal, and Roland Haitz, *Physics Today* **54** (December 2001)

- 15 R. Groenen, J.L. Linden, H.R.M. van Lierop, D.C. Schram, A.D. Kuypers, M.C.M. van de Sanden, *Appl. Surface Sci.* **173** 40 (2001)
- 16 M.G.H. Boogaarts, P.J. Böcker, W.M.M. Kessels, D.C. Schram, M.C.M. van de Sanden, *Chem. Phys. Lett.* **326** 400 (2000)
- 17 W.M.M. Kessels, A. Leroux, M.G.H. Boogaarts, J.P.M. Hoefnagels, M.C.M. van de Sanden, D.C. Schram, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 467 (2001)
- 18 W.M.M. Kessels, R.J. Severens, A.H.M. Smets, B.A. Korevaar, G.J. Adriaenssens, D.C. Schram, M.C.M. van de Sanden, *J. Appl. Phys.* **89** 2404 (2001)
- 19 J. Benedikt, K.G.Y. Letourneur, M. Wisse, D.C. Schram, M.C.M. van de Sanden, *Diamond Relat. Mater.* **11** 989 (2002)
- 20 J.P.M. Hoefnagels, A.A.E. Stevens, M.G.H. Boogaarts, W.M.M. Kessels, M.C.M. van de Sanden, *Chem. Phys. Lett.* **360** 189 (2002)
- 21 J. Perrin, M. Shiratani, P. Kae-Nune, H. Videlot, J. Jolly, J. Guillon, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 278 (1998)
- 22 S. Ramalingam, D. Maroudas, E.S. Aydil, S. P. Walch, *Surf. Sci. Lett.* **418** L8 (1998)
- 23 M.C.M. van de Sanden, W.M.M. Kessels, R.J. Severens, D.C. Schram, *Plasma Phys. Control. Fusion* **41** A365 (1999)
- 24 A.H.M. Smets, D.C. Schram, M.C.M. van de Sanden, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **609** A7.6 (2000)
- 25 "Thema's met Talent" Strategienota 2002-2005, NWO, (2001)
- 26 "Plasma processing and Processing Science", NRL Strategic Series, (National Academy Press, 1995)

Curriculum Vitae

Richard van de Sanden (1964) promoveerde in 1991 aan de faculteit Technische Natuurkunde van de Technische Universiteit Eindhoven op het proefschrift *The expanding plasma jet: experiments and model*, dat handelde over de fundamentele aspecten van expanderende plasma's. Promotoren waren prof.dr.ir. D.C. Schram en prof.dr.ir. P.P.J.M. Schram.

Tussen 1990 en 2000 was Van de Sanden werkzaam als universitair docent aan de faculteit Technische Natuurkunde; hij concentreerde zich met name op het bestuderen van de fysische en chemische processen die plaatsvinden tijdens (snelle) plasmadepositie en etsen van dunne amorfe en kristallijne films, door middel van geavanceerde in situ (laser)-diagnostieken van zowel het plasma als de film. In de periode maart 1992 tot en met maart 1997 was hij tevens aangesteld als KNAW onderzoeker.

Colofon

Productie:

Communicatie Service
Centrum TU/e

Fotografie cover:

Rob Stork, Eindhoven

Ontwerp:

Plaza ontwerpers,
Eindhoven

Druk:

Drukkerij Lecturis,
Eindhoven

ISBN: 90-386-1412-8

Sinds 1993 heeft hij diverse lange en korte verblijven aan buitenlandse laboratoria en universiteiten afgelegd (o.a. AT&T Bell Labs. en University of California in Santa Barbara). In januari 2000 vervolgde hij zijn loopbaan met een hoofddocentschap in de groep Evenwicht en Transport in Plasma's. In mei van datzelfde jaar volgde de benoeming tot voltijdshoogleraar (de eerste vijf jaar gefinancierd door middel van een FOM Dakpanpositie) met als leeropdracht experimentele plasmafysica.