Graphen/Metalloxid-basierte Triple-Gate Heterostrukturen zur elektrostatischen Dotierung von 2D-Materialien

von der
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der
Technischen Universität Dortmund
genehmigte

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Master der Ingenieurswissenschaften (Master of Science)

vorgelegt von

Adeline Martin

1. Prüfer: *Prof. Dr.-Ing. Stefan Tappertzhofen*
2. Prüfer: *Prof. Dr.-Ing. Dirk Schulz*
Betreuer: *Leon Becker, M. Sc.*

Vorgelegt am: 26.07.2026

Kurzfassung

Für zukünftige elektronische Bauelemente werden neue Konzepte benötigt, die auch bei sehr kleinen Strukturgrößen eine hohe Leistungsfähigkeit ermöglichen. Eine Möglichkeit stellen Tunnel-Feldeffekttransistoren mit Buried-Triple-Gate-Strukturen dar, bei denen dünne und hochwertige Gateoxide eine entscheidende Rolle für die elektrischen Eigenschaften des Bauelements spielen. Aluminiumoxid eignet sich aufgrund seiner hohen relativen Permittivität und seiner guten Isolationseigenschaften als mögliches Gateoxid für diese Anwendung. Eine besondere Herausforderung stellt jedoch die direkte Abscheidung dünner und homogener Aluminiumoxid-Schichten auf Graphen dar, da die fehlenden funktionellen Oberflächengruppen das Schichtwachstum beeinflussen können. In dieser Arbeit wurden mittels ALD abgeschiedene Al_2O_3-Schichten hinsichtlich ihrer Eignung als Gateoxid untersucht. Dazu wurden die elektrischen Eigenschaften verschiedener Al_2O_3-Schichten charakterisiert, der Abscheideprozess optimiert und die Übertragung auf Graphen untersucht. Dabei konnte die Schichtqualität verbessert und eine Grundlage für die weitere Entwicklung von Al_2O_3-basierten Gateoxiden für graphenbasierte Bauelemente geschaffen werden.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis III

Tabellenverzeichnis IV

Abkürzungsverzeichnis V

Chemische Formeln VI

1. Einleitung 1

2. Theoretische Grundlagen 2

2.1. Atomlagendeposition . . . 2
2.1.1. Grundprinzip der ALD . . . 2
2.1.2. Funktionsprinzip . . . 3
2.1.3. Kenngrößen der ALD . . . 6
2.2. Aluminiumoxid mittels ALD . . . 8
2.2.1. Abscheidung von Aluminiumoxid . . . 8
2.2.2. Materialeigenschaften von Aluminiumoxid . . . 10
2.3. Buried-Triple-Gate Strukturen . . . 11
2.3.1. Feldeffekttransistoren . . . 12
2.3.2. Aufbau und Funktionsprinzip der BTG-Struktur . . . 12
2.3.3. Tunnel-Feldeffekttransistoren . . . 14
2.3.4. Graphen als Elektrodenmaterial . . . 15
2.3.5. Anforderungen an das Gate-Dielektrikum . . . 15
2.4. Prozesstechnik . . . 15
2.4.1. Sputterdeposition . . . 16
2.4.2. Lithografie . . . 17
2.4.3. Ätztechnik . . . 18
2.5. Analysemethoden . . . 20
2.5.1. Atomic Force Microscope . . . 20
2.5.2. Raman-Spektroskopie . . . 22
2.5.3. Ellipsometer . . . 24

3. Durchführung 26

3.1. Charakterisierung von Graphen unter thermischer und elektrischer Belastung . . . 26
3.1.1. Ramanspektrum von Graphen unter thermischer Belastung . . . 26
3.1.2. Ramanspektrum von Graphen unter elektrischer Belastung . . . 30

3.2. Charakterisierung von ALD-abgeschiedenem Aluminiumoxid 32
3.2.1. Bestimmung der Wachstumsrate und der Rauigkeit 32
3.2.2. Bestimmung der Permittivität 36
3.2.3. Bestimmung der Durchbruchspannung 48
3.2.4. Prozessoptimierung und Charakterisierung von ALD-abgeschiedenen Al_2O_3 50
3.3. Charakterisierung einer Aluminiumoxid-Graphen-Struktur 53

4. Zusammenfassung und Ausblick **59**

A. Anhang **61**

Literaturverzeichnis **78**

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematische Darstellung eines vollständigen ALD-Zyklus zur Abscheidung von Al_2O_3 mit Trimethylaluminium und Wasser [11]. 9
2.2. Aufbau einer BTG-Struktur im Querschnitt, nicht maßstabsgetreu [21] 13
2.3. Banddiagramm eines TFET [25] 14
2.4. Schematisches Aufbau einer RIE-Ätzanlage [30] 19
2.5. Schematisches Funktionsprinzip einer AFM-Messung [36] 21
2.6. Schematische Darstellung eines Raman-Spektrums von einer Monolage Graphen mit den charakteristischen D-, G- und 2D-Peaks [42]. 23
2.7. Schematischer Aufbau eines Ellipsometers [30] 24

3.1. Temperaturabhängige Raman-Spektren von Graphen mit vergrößerter Darstellung der G- und 2D-Peaks mit Entfernung des Offsets. 28
3.2. Temperaturabhängige Verschiebung der 2D-Peakposition von Graphen mit linearer Regression. 29
3.3. Spannungsabhängige Raman-Spektren von Graphen mit vergrößerter Darstellung des G-Peaks 31
3.4. Schichtdicke der abgeschiedenen Al_2O_3-Schichten in Abhängigkeit von der Anzahl der ALD-Zyklen mit linearer Regression zur Bestimmung der Wachstumsrate (GPC). 34
3.5. Maskenlayout für die Strukturierung der Elektroden 37
3.6. Schematischer Querschnitt der ersten Messstruktur mit Al-Rückseitenmetallisierung 37
3.7. Gemessener Impedanz- und Phasenverlauf einer Kondensatorstruktur in Abhängigkeit von der Frequenz. 38
3.8. Maskenlayout für die Strukturierung von Al_2O_3 für MIM-Strukturen 39
3.9. Schematischer Querschnitt der MIM-Messstruktur 40
3.10. frequenzabhängige Impedanzmessungen einer funktionierenden (oben) und einer kurzgeschlossenen (unten) MIM-Struktur 42
3.11. Spannungsabhängiger Verlauf von Impedanz und Phase einer funktionierenden MIM-Struktur bei der aus dem Frequenzverlauf ausgewählten Messfrequenz von 10 kHz. 43
3.12. AFM-Aufnahme einer gesputterten TiN-Schicht und Line-Scan einer Erhebung aus der Aufnahme 45
3.13. Exemplarische Strom-Spannungskennlinie einer MIM-Struktur zur Bestimmung der elektrischen Durchbruchspannung einer 20,18 nm Al_2O_3-Schicht. 49
3.14. Durchbruchspannung und Durchbruchfeldstärke der verschiedenen Al_2O_3-Schichtdicken, dargestellt in einem Boxplot 49

3.15. Exemplarische Strom-Spannungskennlinie einer MIM-Struktur zur Bestimmung der elektrischen Durchbruchspannung einer 19,89 nm Al_2O_3-Schicht. 51
3.16. Durchbruchspannung der mittels dem 150 °C-ALD-Prozess abgeschiedenen Al_2O_3-Schichtdicke von 19,89 nm , dargestellt in einem Boxplot 52
3.17. Vergleich des Raman-Spektrums von Graphen vor und nach der Abscheidung von Al_2O_3. 55
3.18. Mittels AFM aufgenommenes Höhenprofil einer 4 nm dicken Al_2O_3-Struktur auf Graphen. 55
3.19. frequenzabhängige Impedanzmessung einer Kondensatorstruktur mit dem Schichtaufbau TiN/Al_2O_3/Graphen 56

A.1. REM-Aufnahme des Querschnitts einer gesputterten TiN-Schicht 61
A.2. REM-Aufnahme des Querschnitts einer gesputterten Ti-Schicht 61
A.3. Ausschnitt eines Maskenlayouts der Maske V1424 Btg V7 für die Strukturierung der Elektroden des in Abschnitt 3.1.2 beschrieben Versuchs 77

Tabellenverzeichnis

3.1. Parameter des ALD-Prozesses 33
3.2. Vergleich der erwarteten und mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken unter Verwendung zweier Modelle. 34
3.3. Gegenüberstellung der bestimmten Schichtdicken und der gemittelten Oberflächenrauigkeiten der untersuchten Proben. 35
3.4. Prozessparameter der Fotolithografie zur Strukturierung der Aluminiumelektroden mit dem Umkehrfotolack AZ5214E 36
3.5. Parameter eines Sputterprozesses für TiN 39
3.6. Prozessparameter des ICP-RIE-Ätzprozesses zur Strukturierung der Al_2O_3-Schichten. 41
3.7. Auswertung der funktionsfähigen MIM-Strukturen für eine Al_2O_3-Schichtdicke von 20,18 nm. 44
3.8. Parameter eines Sputterprozesses für Ti 46
3.9. Verwendete Ätzdauern sowie der mittels AFM bestimmte Titanabtrag im Zentrum und am Rand der Probe für die Strukturierung der verschiedenen Al_2O_3-Schichten. 47
3.10. Zusammenfassung der bestimmten relativen Permittivität für verschiedene Al_2O_3-Schichtdicken. 47
3.11. Parameter des ALD-Prozesses mit Ozon und TMA 57

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscope
ALD	Atomic Layer Deposition
BTBT	Band-to-Band Tunneln
BTG	Buried-Triple-Gate
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CVD	Chemical Vapor Deposition
DI-Wasser	Deionisiertes Wasser
DNQ	Diazonaphthochinon
FinFET	Fin Field-Effect-Transistor
GPC	Growth per Cycle
HF	Hochfrequenz
HMDS	Hexamethyldisilazan
ICP	Inductive Coupled Plasma
ICP-RIE	Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching
IPA	Isopropanylalkohol
MIM	Metall-Isolator-Metall
MOS	Metall Oxide Semiconductor
MOSFET	Metall Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
MSE	Mean Squared Error
PID	Proportional-Integral-Differential
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVD	Physical Vapor Deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIE	Reactive Ion Etching
RMS	Root Mean Square
TFET	Tunnel-Feldeffekttransistor

Chemische Formeln

Al	Aluminium
Al_2O_3	Aluminiumoxid
HF(aq)	Fluorwasserstoffsäure
H_2O	Wasser
KOH	Kaliumhydroxid
Si	Silizium
SiCl4	Siliziumtetrachlorid
SiO_2	Siliziumdioxid
Ti	Titan
TiN	Titannitrid
$Al(CH_3)_3$	Trimethylaluminium (TMA)

1. Einleitung

Mit der fortschreitenden Miniaturisierung konventioneller Halbleiterbauelemente stoßen klassische MOSFET-Strukturen zunehmend an physikalische Grenzen. Insbesondere Leckströme und steigende Leisttungsdichten erschweren die weitere Skalierung. Daher rücken alternative Bauelementkonzepte wie Triple-Gate Heterostrukturen zunehmend in den Fokus aktueller Forschung. Eine mögliche Umsetzung solcher Konzepte bieten Tunnel-Feldeffekttransistor (TFET), bei denen der Ladungsträgertransport durch quantenmechanisches Tunneln erfolgt. Durch die besondere Strukturierung können diese Bauelemente eine hohe elektrostatische Kontrolle des Kanals ermöglichen und dadurch für zukünftige energieeffiziente Anwendungen interessant sein. Insbesondere Buried-Triple-Gate (BTG)-Strukturen stellen hierbei einen vielversprechenden Ansatz dar. Für die Realisierung solcher Strukturen sind dünne und hochwertige Gateoxide erforderlich, da diese die elektrischen Eigenschaften des Bauelements beeinflussen. Aluminiumoxid (Al_2O_3) eignet sich aufgrund seiner hohen relativen Permittivität, seiner guten Isolationseigenschaften und seiner hohen Durchbruchfeldstärke als mögliches Gateoxid für diese Anwendung. Zur Herstellung solcher dünnen Oxidschichten bietet die Atomic Layer Deposition (ALD) entscheidende Vorteile, da durch das selbstlimitierende Wachstum eine präzise Kontrolle der Schichtdicke im Nanometerbereich und eine hohe Homogenität erreicht werden können. Die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten hängen jedoch stark von den Prozessparametern sowie der Oberfläche des verwendeten Substrats ab. Eine besondere Herausforderung stellt die direkte Abscheidung dünner und homogener Al_2O_3-Schichten auf Graphen dar. Aufgrund der chemisch inerten Oberfläche des Graphens stehen nur wenige Reaktionsstellen für das anfängliche Wachstum während des ALD-Prozesses zur Verfügung. Dadurch kann die Ausbildung einer geschlossenen Oxidschicht erschwert werden, was die elektrischen Eigenschaften zukünftiger graphenbasierter Bauelemente beeinflussen kann.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung und Optimierung von mittels ALD abgeschiedenen Al_2O_3-Schichten hinsichtlich ihrer Eignung als Gateoxid für zukünftige graphenbasierte BTG-Strukturen. Hierzu wird zunächst Graphen als potenzielles Elektrodenmaterial unter für die Herstellung und den Betrieb relevanten thermischen und elektrischen Belastungen untersucht. Anschließend werden Al_2O_3-Schichten unterschiedlicher Dicke hergestellt und mithilfe von MIM-Strukturen hinsichtlich ihrer strukturellen und elektrischen Eigenschaften charakterisiert. Dabei werden insbesondere die Oberflächenbeschaffenheit, die relative Permittivität sowie die elektrische Durchbruchspannung bestimmt. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wird der ALD-Prozess zur Verbesserung der Schichtqualität optimiert und anschließend auf Graphen übertragen. Die abgeschiedenen Graphen/Al_2O_3-Strukturen werden hinsichtlich ihres Schichtwachstums und ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht, um die Herausforderungen bei der Herstellung dünner Gateoxide auf Graphen zu bewerten.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Prozesse, Anlagen und Bauelemente erklärt. Da der Schwerpunkt der Arbeit auf der Charakterisierung eines mittels ALD abgeschiedenen Gate-Oxids liegt, wird zunächst das Funktionsprinzip der ALD erläutert. Anschließend werden der Prozessablauf der Aluminiumoxid-Abscheidung sowie die relevanten Materialeigenschaften von Aluminiumoxid beschrieben. Zur Einordnung der Verwendung von Aluminiumoxid in dieser Arbeit werden ein innovatives Transistorkonzept sowie dessen Anwendung in Tunnel-Feldeffekt-Transistoren vorgestellt. Abschließend werden die für die Probenherstellung und -charakterisierung eingesetzten Prozess- und Analysemethoden erläutert.

2.1. Atomlagendeposition

Für die Realisierung der in dieser Arbeit untersuchten Triple-Gate-Heterostrukturen ist die Herstellung dünner und homogener dielektrischer Schichten von zentraler Bedeutung [1,2]. Insbesondere das Gate-Dielektrikum muss bei gleichzeitig geringer Schichtdicke zur Gewährleistung einer effektiven Gate-Kontrollierbarkeit eine hohe elektrische Qualität, eine geringe Defektdichte sowie eine möglichst niedrige Leckstromrate aufweisen [3, 4]. Konventionelle Beschichtungsverfahren stoßen hierbei aufgrund begrenzter Schichtdickenkontrolle und eingeschränkter Konformität zunehmend an ihre Grenzen [5]. Ein etabliertes Verfahren zur Abscheidung solcher Dünnschichten ist die ALD, die aufgrund der hohen Anforderungen an Konformität und Schichtqualität in nanoskaligen Halbleiterbauelementen insbesondere in der Herstellung moderner Gate-Dielektrika in Feldeffekttransistoren Anwendung findet [4,5]. Durch den selbstlimitierenden Wachstumsmechanismus ermöglicht ALD die Herstellung hochkonformer und präzise kontrollierbarer Oxidschichten im Nanometerbereich [5,6].

Im Folgenden werden zunächst die grundlegenden Prinzipien der ALD erläutert. Da im Rahmen dieser Arbeit Aluminiumoxidschichten abgeschieden werden, wird anschließend insbesondere auf die Abscheidung dieser sowie die zugrundeliegenden chemischen Reaktionsmechanismen eingegangen.

2.1.1. Grundprinzip der ALD

Die ALD ist ein gasphasenbasiertes Verfahren zur Abscheidung ultradünner und hochkonformer Materialschichten. Das Verfahren basiert auf sequentiell ablaufenden, selbstlimitierenden Oberflächenreaktionen [7]. Während bei der Chemical Vapor Deposition (CVD) kontinuierliche

chemische Reaktionen und bei der Physical Vapor Deposition (PVD) physikalische Transportprozesse die Schichtbildung bestimmen, wird die Materialabscheidung bei der ALD durch die Reaktivität der Oberfläche gesteuert. Aus dieser oberflächenkontrollierten Reaktivität ergibt sich der Einsatz sogenannter Precurser als chemische Ausgangsstoffe der ALD. Dabei handelt es sich um gasförmige, chemisch reaktive Moleküle, die gezielt so ausgewählt werden, dass sie spezifisch mit funktionellen Gruppen der Substratoberfläche reagieren können. Diese fungieren als Oberflächenreaktionszentren und stellen die chemisch aktiven Bindungsstellen dar, an denen die Adsorption und Reaktion der Precursormoleküle erfolgt. In der Regel werden mindestens zwei komplementäre Precurser eingesetzt, die gemeinsam das gewünschte Materialsystem bilden. Der erste Precursor reagiert mit den aktiven Zentren auf der Oberfläche und bereitet diese für den nächsten Prozessschritt vor. Anschließend reagiert der zweite Precursor mit der Oberfläche und bildet die gewünschte Materialschicht. Das Schichtwachstum wird dabei durch die Anzahl der verfügbaren Reaktionszentren begrenzt. Sind alle Reaktionszentren besetzt, stoppt die Reaktion von selbst. Dadurch kann das Schichtwachstum sehr genau kontrolliert werden, was zu einer hohen Reproduzierbarkeit der abgeschiedenen Schichten führt. Ein weiterer Vorteil der oberflächenlimitierten Reaktion ist, dass auch komplexe Strukturen gleichmäßig und nahezu konform beschichtet werden können [5].

2.1.2. Funktionsprinzip

Ligandenaustauschreaktionen

Ligandenaustauschreaktionen bilden die Grundlage vieler ALD-Prozesse und stellen einen wesentlichen Mechanismus der selbstlimitierenden Oberflächenchemie dar [8]. Als Liganden werden Atome oder Atomgruppen bezeichnet, die an das Zentralatom eines Precursormoleküls gebunden sind und dessen chemische Eigenschaften bestimmen. Sie beeinflussen die Flüchtigkeit, thermische Stabilität und Reaktivität des Precursors und ermöglichen dadurch dessen Einsatz in der Gasphase. Ohne geeignete Liganden würden viele der für die ALD eingesetzten Metalle oder Halbmetalle keine ausreichend flüchtigen Verbindungen bilden, um kontrolliert in die Reaktionskammer transportiert werden zu können [8].

Während eines ALD-Halbzyklus adsorbieren die Precursormoleküle an der Substratoberfläche und reagieren mit dort vorhandenen funktionellen Gruppen, beispielsweise Hydroxylgruppen. Dabei werden einzelne Liganden des Precursors schrittweise durch Atome oder funktionelle Gruppen der Oberfläche ersetzt. Dieser Vorgang wird als Ligandenaustausch bezeichnet. Die chemische Reaktion beruht auf der Bildung energetisch günstiger Bindungen zwischen dem abgeschiedenen Material und der Oberfläche. Gleichzeitig werden die abgespaltenen Liganden in flüchtige Reaktionsprodukte umgewandelt, die anschließend aus der Reaktionskammer abgeführt werden können [8, 9].

Der Ligandenaustausch führt zum charakteristischen selbstlimitierenden Wachstum der ALD. Da die Reaktion ausschließlich an vorhandenen Oberflächenreaktionszentren stattfinden kann, ist die Anzahl möglicher Reaktionen durch die Anzahl dieser Zentren begrenzt. Sobald alle verfügbaren Oberflächenplätze besetzt sind, können keine weiteren Precursormoleküle mehr chemisch

reagieren. Zusätzliche Moleküle verbleiben daher nicht dauerhaft auf der Oberfläche und werden während der anschließenden Spülphase aus der Reaktionskammer entfernt. Die Materialabscheidung endet somit selbstständig nach Erreichen der Sättigungsbedeckung, unabhängig von einer weiteren Erhöhung der Precursordosis [5, 8]. Die gebildete Schicht entspricht dabei idealerweise einer Monolage, bei der keine zusätzlichen Moleküle mehr an der Oberfläche adsorbiert werden können. Der Übergang von einer reaktiven zu einer gesättigten Oberfläche ist charakteristisch für die selbstlimitierenden Reaktionskinetik der ALD und bildet die Grundlage für die präzise Kontrolle der Schichtdicke [8]. Eine wichtige Voraussetzung hierfür ist die Bildung flüchtiger Reaktionsprodukte. Die beim Ligandenaustausch entstehenden Nebenprodukte müssen ausreichend flüchtig sein, damit sie die Reaktionszone verlassen und während der Spülphase entfernt werden können. Verbleiben diese Produkte auf der Oberfläche, können sie aktive Reaktionsstellen blockieren, die Oberflächenchemie beeinflussen oder unerwünschte Nebenreaktionen auslösen. Daher werden ALD-Precursoren so ausgewählt, dass ihre Liganden während der Oberflächenreaktionen in gasförmige und leicht entfernbare Verbindungen überführt werden können [8]. Die Kombination aus Ligandenaustausch, Sättigungsbedeckung und der Bildung flüchtiger Nebenprodukte bildet die Grundlage für die hohe Schichtdickenkontrolle und Reproduzierbarkeit der Atomlagendeposition.

Prozesszyklus

Um die selbstlimitierende Reaktionscharakteristik gezielt auszunutzen und gleichzeitig unerwünschte Gasphasenreaktionen zwischen den Precursormolekülen zu vermeiden, werden die Reaktanten zeitlich voneinander getrennt in die Reaktionskammer eingeleitet. Durch diese sequentielle Prozessführung wird sichergestellt, dass jede Teilreaktion vollständig abgeschlossen ist, bevor der nachfolgende Reaktionsschritt beginnt [9]. Das Schichtwachstum beruht somit auf einer Abfolge von Oberflächenreaktionen und erfolgt schrittweise durch den Aufbau einzelner Molekularschichten. Durch die periodische Wiederholung dieser Reaktionssequenz entsteht ein dünner Film des gewünschten Materials, dessen Dicke präzise über die Anzahl der durchlaufenen Zyklen eingestellt werden kann [5].

Die einfachste und am häufigsten verwendete Form der ALD basiert auf zwei komplementären Precursoren und wird als AB-Zyklus bezeichnet. Ein vollständiger ALD-Zyklus setzt sich dabei aus vier aufeinanderfolgenden Prozessschritten zusammen: der Einleitung des ersten Precursors, einer anschließenden Spülphase, der Einleitung des zweiten Precursors sowie einer weiteren Spülphase. Die Dauer eines vollständigen Zyklus ergibt sich aus der Summe der jeweiligen Puls- und Spülzeiten. [8, 9]. Zu Beginn des Zyklus wird der erste Precursor in die Reaktionskammer eingeleitet und der Substratoberfläche ausgesetzt. Die Precursor-Moleküle adsorbieren zunächst physikalisch an der Oberfläche und reagieren anschließend chemisch mit den aktiven Oberflächenzentren. Die Reaktion verläuft dabei selbstlimitierend und endet, sobald alle verfügbaren Reaktionsplätze auf der Oberfläche besetzt sind. Nach Abschluss der Reaktion folgt eine Spülphase mit einem Inertgas wie Stickstoff oder Argon, um überschüssige Precursoren sowie Reaktionsprodukte aus der Reaktionskammer zu entfernen. Dieser Prozessschritt verhindert direkte Reaktionen der beiden Precursoren in der Gasphase und stellt sicher, dass die nachfol-

gende Reaktion ausschließlich an der Oberfläche stattfindet [8, 9]. Im zweiten Halbzyklus wird anschließend der komplementäre Precursor eingeleitet, welcher mit der zuvor funktionalisierten Oberfläche reagiert. Auch dieser Reaktionsschritt ist selbstlimitierend und endet nach Umsetzung aller verfügbaren Oberflächenreaktionszentren. Eine anschließende zweite Spülphase entfernt überschüssigen Precursor sowie entstandene Nebenprodukte und schließt den ALD-Zyklus ab. Durch die wiederholte Abfolge dieser beiden Halbzyklen entsteht schrittweise eine homogene Schicht, deren Dicke durch die Anzahl der ALD-Zyklen kontrolliert wird [5].

Sättigung und Selbstlimitierung

Das charakteristische Wachstum der Atomlagendeposition beruht auf der Selbstlimitierung der beiden Oberflächenreaktionen. Diese ergibt sich aus der endlichen Anzahl verfügbarer Reaktionszentren auf der Substratoberfläche sowie der spezifischen Reaktivität der eingesetzten Precursoren gegenüber den Oberflächenreaktionszentren. Darüber hinaus wird das Erreichen der Sättigung auch durch Prozessparameter wie Reaktorkonfiguration, Druck, Temperatur sowie die Gastransportbedingungen in der Reaktionskammer beeinflusst [8]. Für ein konstantes und reproduzierbares Schichtwachstum ist daher eine ausreichende Versorgung beider Reaktanten sowie eine geeignete Wahl der Prozessparameter, insbesondere der Pulszeiten, erforderlich. Nur wenn in beiden Halbzyklen eine vollständige Sättigungsbedeckung der verfügbaren Oberflächenreaktionszentren erreicht wird, wird das charakteristische selbstlimitierende Wachstum erreicht. Wird hingegen einer der Precursor unzureichend dosiert oder ist die Pulsdauer zu kurz gewählt, bleiben reaktive Oberflächenplätze unbesetzt, was zu einer reduzierten Wachstumsrate pro Zyklus und zu Abweichungen von der idealen Schichtzusammensetzung führen kann [8]. Eine gleichzeitige Dosierung beider Precursoren würde die zeitliche Trennung der Halbreaktionen aufheben und direkte Gasphasenreaktionen ermöglichen. Dadurch ginge der selbstlimitierende Charakter des Prozesses verloren und das Wachstum würde zunehmend dem einer Chemical Vapor Deposition ähneln [8, 9].

Sättigungskurven

Die selbstlimitierende Charakteristik eines ALD-Prozesses lässt sich experimentell durch sogenannte Sättigungskurven nachweisen. Hierbei wird die Wachstumsrate pro Zyklus als Funktion der Precursordosis beziehungsweise der Pulsdauer untersucht. Bei kurzen Pulszeiten stehen nicht genügend Precursor-Moleküle zur Verfügung, um sämtliche reaktiven Oberflächenzentren zu besetzen. Infolgedessen steigt die Wachstumsrate zunächst mit zunehmender Dosierung an [8]. Wird die Precursorzufuhr weiter erhöht, nähert sich die Oberfläche zunehmend der vollständigen Bedeckung an. Nach Erreichen der Sättigungsbedeckung führt eine weitere Erhöhung der Dosis zu keiner zusätzlichen Materialabscheidung mehr, sodass die Wachstumsrate in ein Plateau übergeht. Dieses Plateau gilt als charakteristisches Merkmal eines selbstlimitierenden ALD-Prozesses und dient häufig zur Bestimmung geeigneter Prozessparameter [8, 9]. Sättigungsmessungen werden üblicherweise sowohl für den Metallprecursor als auch für das Oxidations- beziehungsweise Reduktionsmittel durchgeführt. Nur wenn beide Halbreaktionen ein ausgeprägtes Sättigungsverhalten zeigen, kann von einem idealen ALD-Prozess ausgegangen werden. Die

Bestimmung der Sättigungskurven stellt daher einen wichtigen Bestandteil der Prozessentwicklung und -optimierung dar [8].

2.1.3. Kenngrößen der ALD

Eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung des Schichtwachstums bei der Atomlagendeposition ist das Wachstum pro Zyklus (GPC). Dieser Wert beschreibt die mittlere Zunahme der Schichtdicke nach einem vollständigen ALD-Zyklus und ermöglicht die quantitative Bewertung des ALD-Prozesses. Aufgrund der selbstlimitierenden Oberflächenreaktionen wird häufig von einer konstanten Wachstumsrate ausgegangen, sodass die resultierende Schichtdicke direkt über die Anzahl der durchgeführten ALD-Zyklen eingestellt werden kann [5, 9].

Die GPC ergibt sich aus dem Verhältnis der abgeschiedenen Schichtdicke d zur Anzahl der durchlaufenen ALD-Zyklen N:

$$\mathrm{GPC} = \frac{d}{N}. \tag{2.1}$$

Die Angabe erfolgt üblicherweise in Å pro Zyklus oder nm pro Zyklus. Unter idealen Bedingungen führt jeder ALD-Zyklus zur Abscheidung einer definierten Materialmenge, sodass ein linearer Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Anzahl der Zyklen besteht [5]. In der Praxis stellt diese Annahme jedoch eine Vereinfachung dar, da die effektive Wachstumsrate während der Abscheidung nicht über den gesamten Prozess konstant bleibt. Der Grund dafür liegt in der sich verändernden Oberflächenchemie während des Schichtwachstums. Zu Beginn der Abscheidung findet das Wachstum auf der ursprünglichen Substratoberfläche statt, deren chemische Eigenschaften sich von denen der später gebildeten Schicht unterscheiden können. Da die Anzahl und die Art der verfügbaren Reaktionsstellen einen direkten Einfluss auf die Adsorption der Precursoren haben, kann es insbesondere in der Anfangsphase zu Abweichungen vom typischen stationären Wachstumsverhalten kommen [8]. Dieser Bereich wird als Nukleations- oder Keimbildungsphase bezeichnet und kann sowohl ein verzögertes als auch ein erhöhtes Anfangswachstum zeigen. Dabei bilden sich zunächst einzelne Adsorbatinseln an geeigneten Keimbildungsstellen, die im weiteren Verlauf zusammenwachsen und schließlich eine geschlossene Schicht bilden. Ein wichtiger Einflussfaktor auf die Nukleation ist die Substrattemperatur. Mit zunehmender Temperatur kann die Anzahl stabiler Keimbildungsstellen abnehmen, da schwächer gebundene Adsorbate häufiger von der Oberfläche desorbieren und die Verweilzeit der Precursoren verkürzt wird. Dadurch verringert sich die Wahrscheinlichkeit für erfolgreiche Oberflächenreaktionen, wodurch sich die Nukleationsphase verlängern kann [5, 9]. Auch die Beschaffenheit des Substrats spielt eine entscheidende Rolle für das Anfangswachstum. Auf reaktiveren Oberflächen kann eine erhöhte Anfangswachstumsrate auftreten, während chemisch weniger aktive Oberflächen zunächst ein langsameres Wachstum zeigen. In solchen Fällen können Oberflächenvorbehandlungen oder die Abscheidung einer dünnen Seed-Layer notwendig sein, um eine gleichmäßige Schichtbildung zu erreichen [5]. Erst nach der Ausbildung einer geschlossenen Schicht stellt sich das für das jeweilige Material typische stationäre Wachstum ein [5,8]. Die aus der Schichtdicke und der Anzahl der Zyklen bestimmte GPC stellt daher einen

über den gesamten Abscheidungsprozess gemittelten Wert dar. Der Einfluss von Nukleationseffekten ist besonders bei sehr dünnen Schichten relevant, da die anfänglichen Abweichungen im Wachstum einen größeren Anteil an der Gesamtschichtdicke ausmachen. Mit zunehmender Schichtdicke wird dieser Einfluss geringer und die gemittelte GPC nähert sich dem stationären Wachstumswert an [5, 8].

Neben der GPC ist das sogenannte ALD-Fenster eine weitere wichtige Kenngröße zur Bewertung eines ALD-Prozesses. Es beschreibt den Temperaturbereich, in dem die Oberflächenreaktionen selbstlimitierend ablaufen und eine annähernd konstante Wachstumsrate pro Zyklus erreicht wird [5, 9]. Die Ausprägung des ALD-Fensters hängt dabei stark von der temperaturabhängigen Oberflächenchemie der verwendeten Precursoren ab. Bei Temperaturen unterhalb des ALD-Fensters können Kondensationseffekte oder unvollständige Reaktionen auftreten, da die Precursoren nicht ausreichend aktiviert werden. Dies kann zu erhöhten oder schwankenden Wachstumsraten führen [8]. Innerhalb des ALD-Fensters reagieren die Precursoren gezielt mit den verfügbaren Oberflächenreaktionsstellen, bis eine Sättigung der Oberfläche erreicht ist. Dadurch bleibt die Wachstumsrate pro Zyklus nahezu konstant [5, 8]. Bei höheren Temperaturen oberhalb des ALD-Fensters können hingegen verstärkt Desorptionsprozesse oder eine thermische Zersetzung der Precursoren auftreten. Dadurch geht der selbstlimitierende Charakter der Reaktion zunehmend verloren und der Prozess kann sich dem Wachstum einer CVD annähern [8,9].

Sättigung und Selbstlimitierung

Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, kann die Nukleationsphase zu Beginn eines ALD-Prozesses das weitere Schichtwachstum maßgeblich beeinflussen. Besonders bei Substraten mit einer geringen Anzahl geeigneter Reaktionsstellen kann die Ausbildung einer geschlossenen Schicht verzögert ablaufen [5]. Um diesen Einfluss der ursprünglichen Substratoberfläche zu verringern und ein gleichmäßigeres Wachstum zu ermöglichen, können Oberflächen vor der eigentlichen Abscheidung modifiziert werden.

Eine Möglichkeit besteht darin, eine dünne Seed-Layer abzuscheiden, die eine geeignete Wachstumsoberfläche für die nachfolgenden ALD-Zyklen bereitstellt. Die weitere Abscheidung findet dann nicht mehr direkt auf dem ursprünglichen Substrat, sondern auf dieser vorbereiteten Oberfläche statt. Dadurch kann die Nukleationsphase verkürzt und eine homogenere Schichtbildung unterstützt werden [10].

Eine weitere Möglichkeit, die anfängliche Schichtbildung zu verbessern, ist der Einsatz von reaktiven Reaktanten wie Ozon (O_3). Im Gegensatz zu einer Seed-Layer wird dabei keine zusätzliche Schicht auf dem Substrat abgeschieden. Stattdessen beeinflusst Ozon direkt die Oberflächenreaktionen und kann dadurch die Oberfläche für die nachfolgenden ALD-Zyklen reaktiver machen. Ozon wird häufig bei der Abscheidung oxidischer Materialien eingesetzt, da es aufgrund seiner hohen Reaktivität organische Liganden der Precursoren entfernen und Sauerstoff in die abgeschiedene Schicht einbringen kann [8]. Je nach verwendetem Precursor kann Ozon unterschiedliche Reaktionen eingehen. Es kann beispielsweise das Metallzentrum oxidieren oder hauptsächlich zur Entfernung der organischen Bestandteile des Precursors beitragen. Welche Reaktionen dabei

genau ablaufen, hängt von den jeweiligen Prozessbedingungen und dem verwendeten Materialsystem ab. Faktoren wie Temperatur, Druck und die Zusammensetzung der Gasphase beeinflussen die Oberflächenchemie und damit auch das Wachstumsverhalten der Schicht [8].

2.2. Aluminiumoxid mittels ALD

Da im Rahmen dieser Arbeit Aluminiumoxid als Gate-Dielektrikum für Triple-Gate-Heterostrukturen untersucht wird, soll im Folgenden die Abscheidung von Al_2O_3 mittels ALD näher betrachtet werden. Aluminiumoxid zählt zu den am häufigsten abgeschiedenen Materialien in der ALD und hat sich aufgrund seiner hohen chemischen Stabilität, guten elektrischen Isolationseigenschaften sowie der Prozesskontrollierbarkeit als Standardmaterial für viele Anwendungen in der Mikro- und Nanoelektronik etabliert [5, 8]. Insbesondere für Gate-Dielektrika ist Al_2O_3 aufgrund seiner vergleichsweise hohen relativen Dielektrizitätskonstante und seiner hohen Durchbruchfeldstärke von besonderem Interesse [3, 4]. Im Folgenden werden zunächst die Abscheidung von Aluminiumoxid mittels ALD sowie anschließend die charakteristischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten beschrieben.

2.2.1. Abscheidung von Aluminiumoxid

Die ALD-Abscheidung von Aluminiumoxid erfolgt üblicherweise unter Verwendung von Trimethylaluminium (TMA) als Aluminiumquelle und Wasser als Oxidationsmittel [8, 9]. Die hohe Flüchtigkeit des TMA, seine hohe Reaktivität gegenüber Hydroxylgruppen sowie die energetisch günstige Bildung von Aluminiumoxid ermöglichen eine zuverlässige und reproduzierbare Schichtabscheidung bereits bei vergleichsweise niedrigen Prozesstemperaturen [5, 8].

Das Schichtwachstum beruht auf einer zyklischen Abfolge zweier selbstlimitierender Oberflächenreaktionen. Voraussetzung für den Prozess ist eine mit Hydroxylgruppen bedeckte Substratoberfläche, wobei die Hydroxylgruppen die Oberflächenreaktionszentren für die Adsorption des ersten Precursors bilden. Das Wachstum von Aluminiumoxid erfolgt dabei über die zuvor beschriebenen Ligandenaustauschreaktionen, bei denen die Methylgruppen des Trimethylaluminiums schrittweise durch Sauerstoff- beziehungsweise Hydroxylgruppen der Oberfläche ersetzt werden. Dabei entstehen stabile Al–O-Bindungen, während flüchtige Reaktionsprodukte abgeführt werden [8].

Im ersten Halbzyklus wird Trimethylaluminium in die Reaktionskammer eingeleitet und reagiert mit den vorhandenen Hydroxylgruppen der Oberfläche. Dabei werden Methylgruppen des TMA durch Sauerstoffatome der Oberfläche substituiert, wobei Methan als gasförmiges Nebenprodukt freigesetzt wird [8, 9]. Die Reaktion kann vereinfacht durch

$$\mathrm{Al{-}OH^{*}} + \mathrm{Al(CH_3)_3} \rightarrow \mathrm{Al{-}O{-}Al(CH_3)_2^{*}} + \mathrm{CH_4} \tag{2.2}$$

beschrieben werden. Sobald alle verfügbaren Hydroxylgruppen umgesetzt wurden, endet die Reaktion selbstlimitierend. Überschüssiges TMA sowie entstandene Reaktionsprodukte werden

anschließend durch eine Spülphase aus der Reaktionskammer entfernt. Im darauffolgenden Halbzyklus wird Wasser eingeleitet, welches mit den verbleibenden Methylgruppen der adsorbierten Aluminiumspezies reagiert. Hierdurch werden erneut Hydroxylgruppen gebildet und gleichzeitig Al–O–Al-Bindungen ausgebildet, die zum Wachstum des Aluminiumoxidnetzwerks beitragen [8, 9]. Die entsprechende Oberflächenreaktion lässt sich vereinfacht als

$$\mathrm{Al{-}CH_3^* + H_2O \rightarrow Al{-}OH^* + CH_4} \tag{2.3}$$

darstellen. Durch die Regeneration der Hydroxylgruppen liegt nach Abschluss des Zyklus erneut eine reaktive Oberfläche vor, sodass der Prozess beliebig oft wiederholt werden kann. Die Gesamtreaktion ergibt sich zu

$$\mathrm{2\,Al(CH_3)_3 + 3\,H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6\,CH_4} \tag{2.4}$$

Der schematische Ablauf eines vollständigen ALD-Zyklus zur Abscheidung von$\mathrm{Al_2O_3}$ mittels TMA und Wasser ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

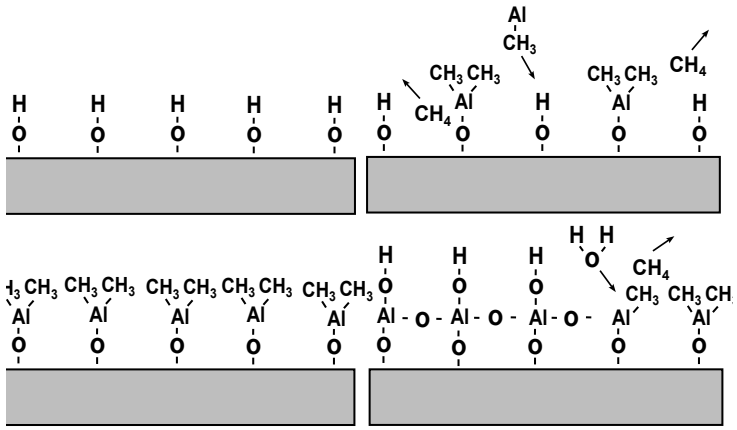


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung eines vollständigen ALD-Zyklus zur Abscheidung von $\mathrm{Al_2O_3}$ mit Trimethylaluminium und Wasser [11].

Aufgrund der Selbstlimitierung beider Halbreaktionen erfolgt das Schichtwachstum mit einer nahezu konstanten GPC. Für den TMA/$\mathrm{H_2O}$-Prozess liegt der GPC in der Literatur bei etwa 1Å pro Zyklus, wobei die genaue Wachstumsrate von den gewählten Prozessparametern wie Temperatur, Pulsdauer und Reaktordesign abhängt [5, 9, 12].

Ozon-basierte Abscheidung von $\mathrm{Al_2O_3}$

Neben Wasser kann auch Ozon ($\mathrm{O_3}$) als sauerstoffhaltiger Reaktant für die Abscheidung von Aluminiumoxid verwendet werden. Aufgrund seiner höheren Reaktivität bietet Ozon eine alternative Möglichkeit zum klassischen Trimethylaluminium (TMA)/$\mathrm{H_2O}$-Prozess. Besonders bei Oberflächen, auf denen die Anzahl geeigneter Reaktionsstellen begrenzt ist, kann die erhöhte

Reaktivität von Ozon die ablaufenden Oberflächenreaktionen beeinflussen und das Schichtwachstum unterstützen [8].

Die Reaktionen an der Oberfläche unterscheiden sich dabei von der Abscheidung mit Wasser. Während Wasser hauptsächlich zur Bildung und Regeneration von Hydroxylgruppen beiträgt, kann Ozon direkt mit der Oberfläche reagieren oder reaktive Sauerstoffspezies bilden. Diese reagieren mit den verbleibenden Methylgruppen des TMA und führen zur Entfernung der organischen Liganden. Dabei entstehen flüchtige Nebenprodukte, während die Oberfläche für den nächsten Reaktionsschritt vorbereitet wird. Die hohe Reaktivität von Ozon führt jedoch auch zu einer komplexeren Oberflächenchemie. Abhängig von den Prozessbedingungen wie Temperatur, Druck und Ozonkonzentration können unterschiedliche Reaktionswege auftreten. Dadurch unterscheidet sich die Oberflächenzusammensetzung nach einem Ozon-Puls von der eines Wasser-basierten Prozesses, was wiederum das weitere Schichtwachstum beeinflusst [8]. Darüber hinaus beeinflusst der Einsatz von Ozon auch die Zusammensetzung der abgeschiedenen Al_2O_3-Schicht. Im Vergleich zum wasserbasierten ALD-Prozess können unter bestimmten Prozessbedingungen höhere Kohlenstoffverunreinigungen in der Schicht auftreten, wenn die Methylgruppen des TMA während der Oxidationsreaktion nicht vollständig entfernt werden. Dadurch können Kohlenstoffreste in der abgeschiedenen Schicht verbleiben. Zudem können sich die Dichte, der Brechungsindex sowie die Wachstumsrate der Schicht gegenüber dem klassischen TMA/H_2O-Prozess unterscheiden. Die tatsächlich erzielten Schichteigenschaften hängen dabei wesentlich von den gewählten Prozessparametern wie der Abscheidetemperatur, der Ozon-Pulszeit und der Ozonkonzentration ab [8, 13].

2.2.2. Materialeigenschaften von Aluminiumoxid

Die mittels ALD abgeschiedenen Aluminiumoxid-Schichten weisen eine Reihe von Eigenschaften auf, die sie für den Einsatz als Gate-Dielektrikum attraktiv machen. Aufgrund des selbstlimitierenden Wachstums entstehen dichte und homogene Schichten mit geringer Oberflächenrauheit und guter Schichtdickenkontrolle [5, 8]. Die für diese Arbeit relevanten Materialeigenschaften werden im Folgenden näher betrachtet.

Struktur und Oberflächenmorphologie

Bei Aluminiumoxid, das mittels ALD bei typischen Prozesstemperaturen im Bereich von etwa 100–300 °C abgeschieden wird, handelt es sich in der Regel um ein amorphes Material. Dies ist auf die vergleichsweise niedrigen Abscheidetemperaturen zurückzuführen, die für die Ausbildung einer kristallinen Struktur nicht ausreichen [5,12]. Die amorphe Struktur führt zu einer homogenen Materialeigenschaft ohne kristallographische Korngrenzen, was insbesondere für die elektrische Stabilität vorteilhaft ist. Korngrenzen, die in poly- oder einkristallinen Dielektrika häufig als bevorzugte Pfade für Leckströme wirken, treten in ALD-abgeschiedenem Al_2O_3 typischerweise nicht auf [4]. Ein weiterer wesentlicher Vorteil der ALD-Abscheidung ist die geringe Oberflächenrauigkeit der resultierenden Schichten. Typische RMS-Rauheiten liegen im Sub-Nanometer-Bereich und sind damit deutlich geringer als bei vielen physikalischen Abscheideverfahren. Die

glatten Oberflächen verringern lokale Feldverstärkungen und verbessern dadurch das elektrische Durchbruchverhalten. Außerdem können mit ALD-Prozessen auch komplexe Strukturen gleichmäßig beschichtet werden. Das ist insbesondere für Fin Field-Effect-Transistor (FinFET)- und Triple-Gate-Transistoren von zentraler Bedeutung [3, 5].

Dielektrische Eigenschaften

Aluminiumoxid weist eine relative Dielektrizitätskonstante ε_r im Bereich von etwa 7 bis 9 auf und liegt damit deutlich über thermisch gewachsenem Siliziumdioxid ($\varepsilon_r \approx 3{,}9$) [3, 4]. Diese erhöhte Permittivität ermöglicht eine höhere Gate-Kapazität bei gleicher physikalischer Schichtdicke oder alternativ eine größere effektive Oxiddicke bei vergleichbarer Kapazität. Für die Skalierung von Metall Oxide Semiconductor (MOS)-Strukturen ist dies insbesondere relevant, da durch den Einsatz von High-k-Dielektrika wie Al_2O_3 die Tunnelströme reduziert werden können, während die elektrische Steuerbarkeit des Kanals erhalten bleibt. Bei dünnen, mittels ALD abgeschiedenen Schichten kann die effektive Dielektrizitätskonstante jedoch aufgrund von Grenzflächeneffekten und Schichtinhomogenitäten geringer ausfallen [4].

Durchbruchverhalten

Ein zentrales Kriterium für die Eignung als Gate-Dielektrikum ist die Durchbruchfeldstärke. Für ALD-abgeschiedenes Aluminiumoxid werden typischerweise Werte im Bereich von etwa 5 bis 10 MV/cm angegeben, wobei der genaue Wert von Prozessparametern, Schichtdicke und Materialqualität abhängt [3, 5]. Mit zunehmender Schichtdicke steigt in der Regel die Durchbruchspannung, während die Durchbruchfeldstärke häufig leicht abnimmt oder einen Sättigungsbereich erreicht. Dies zeigt, dass das Durchbruchverhalten nicht ausschließlich durch die Materialeigenschaften bestimmt wird, sondern auch durch vorhandene Defekte in der Schicht beeinflusst wird [3].

2.3. Buried-Triple-Gate Strukturen

Die kontinuierliche Skalierung von Halbleiterbauelementen stößt zunehmend an physikalische und technologische Grenzen. Insbesondere Kurzkanaleffekte und steigende Leckströme führen zu Einschränkungen hinsichtlich der Leistungsfähigkeit und der Energieeffizienz konventioneller Transistoren [14, 15]. Um diese Limitierungen zu bewältigen, wurden neuartige Transistorarchitekturen entwickelt. Eine vielversprechende Architektur stellen BTG-Strukturen dar. Durch die Anordnung mehrerer Gate-Elektroden kann die elektrostatische Kontrolle des Kanals verbessert und die Kurzkanaleffekte unterdrückt werden. Somit eignen sich solche Strukturen für zukünftige Bauelemente im Nanometerbereich [16, 17]. Darüber hinaus lassen sich die Gates unabhängig voneinander ansteuern, wodurch das elektrostatische Potenzial in den einzelnen Bereichen angepasst werden kann [18]. Dadurch können Herstellungstoleranzen kompensiert werden. In Kombination mit alternativen Transistorkonzepten sowie neuartige Kanalmaterialien ergeben

sich zusätzliche Möglichkeiten zur Reduzierung des Energieverbrauchs und zur Verbesserung der Bauelementeigenschaften [14, 15].

Im Folgenden werden zunächst kurz die Grundlagen konventioneller Feldeffekttransistoren sowie die daraus resultierenden Skalierungsgrenzen erläutert. Anschließend werden Aufbau und Funktionsweise von BTG-Strukturen vorgestellt und deren Einsatz in Tunnelfeldeffekt-Transistoren beschrieben. Darauf aufbauend werden die Eigenschaften von Graphen als potenzielles Elektrodenmaterial diskutiert und die Anforderungen an geeignete Gate-Dielektrika dargestellt.

2.3.1. Feldeffekttransistoren

Der Metall Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET) stellt die grundlegende Bauelementarchitektur moderner Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS)-Schaltungen dar. Seine Funktionsweise basiert auf der elektrischen Steuerung eines leitfähigen Kanals zwischen Source und Drain durch eine am Gate angelegte Spannung. Überschreitet die Spannung zwischen Source und Gate die sogenannte Schwellspannung U_{th}, bildet sich an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Gateoxid ein Inversionskanal aus, der den Transport von Ladungsträgern zwischen Source und Drain ermöglicht. Durch die angelegte Spannung kann die Leitfähigkeit des Kanals und damit der Stromfluss gezielt gesteuert werden [19]. Unterhalb der Schwellspannung befindet sich das Bauelement im sogenannten Subthreshold-Bereich. In diesem Betriebsbereich ist der Kanal noch nicht vollständig ausgebildet, dennoch fließt aufgrund thermisch angeregter Ladungsträger ein exponentiell ansteigender Strom zwischen Source und Drain [20]. Zur Charakterisierung des Schaltverhaltens wird der Subthreshold Swing (SS) verwendet. Er beschreibt die Änderung der Gate-Spannung, die erforderlich ist, um den Drainstrom um eine Größenordnung zu erhöhen. Mathematisch wird er definiert als

$$SS = \left(\frac{\mathrm{d} \log_{10}(I_D)}{\mathrm{d}V_G} \right)^{-1} . \tag{2.5}$$

Der Subthreshold Swing wird üblicherweise in mV/dec angegeben. Kleine Werte entsprechen dabei einem steilen Übergang zwischen Aus- und Einschaltzustand und sind daher für energieeffiziente Bauelemente wünschenswert. Für MOSFETs ist der minimale Subthreshold Swing bei Raumtemperatur durch die thermische Energie der Ladungsträger begrenzt. Unter idealen Bedingungen ergibt sich eine theoretische Untergrenze von etwa 60 mV/dec [14, 15]. Diese fundamentale Grenze erschwert eine weitere Absenkung der Betriebsspannung moderner CMOS-Schaltungen und stellt eine wesentliche Herausforderung zukünftiger Transistorgenerationen dar.

2.3.2. Aufbau und Funktionsprinzip der BTG-Struktur

Buried-Triple-Gate-Strukturen (BTG) zählen zu den Multi-Gate-Architekturen, die eine verbesserte elektrostatische Kontrolle des Halbleiterkanals gegenüber konventionellen planaren Transistorstrukturen ermöglichen.

Der prinzipielle Aufbau einer BTG-Struktur ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Sie besteht aus einem zentralen Gate (Haupt-Gate), das den Kanal steuert, sowie zwei seitlich angeordneten Gates (Side-Gates), die unabhängig voneinander kontaktiert und angesteuert werden können. Die drei Gate-Elektroden sind durch ein Gate-Dielektrikum vom Kanalmaterial getrennt und befinden sich unterhalb des Halbleiterkanals [2, 18].

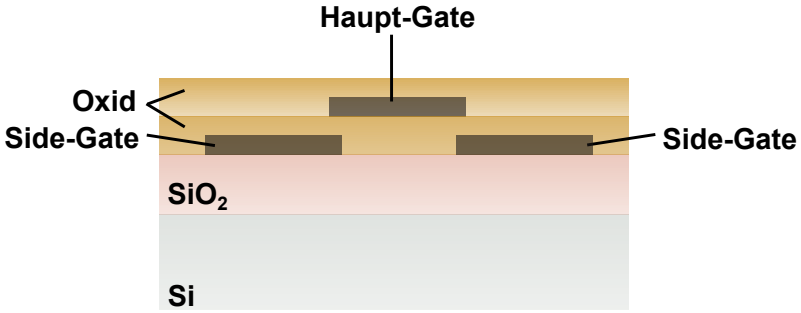


Abbildung 2.2.: Aufbau einer BTG-Struktur im Querschnitt, nicht maßstabsgetreu [21]

Durch die räumliche Erweiterung der Gate-Elektroden wird das elektrische Potential im Kanal aus mehreren Richtungen beeinflusst, wodurch eine deutlich stärkere Gate-Kanal-Kopplung erzielt und Kurzkanaleffekten entgegengewirkt werden kann [1, 2]. Darüber hinaus können die Side-Gates unabhängig angesteuert werden, sodass sich das elektrostatische Potential in den Source- und Drainbereichen gezielt einstellen lässt. Dies ermöglicht eine flexible Anpassung der elektrischen Eigenschaften [18].

Insbesondere beim Einsatz von ein- und zweidimensionalen Kanalmaterialien bietet dieses Konzept einen wesentlichen Vorteil. Aufgrund ihrer geringen Materialdicke ist eine konventionelle Dotierung, beispielsweise durch Ionenimplantation, nicht möglich, da die erforderlichen Dotierprofile nicht erreicht werden können. Stattdessen können die Source- und Drainbereiche mithilfe der Side-Gates elektrostatisch dotiert werden. Die Dotierung erfolgt dabei ausschließlich durch das angelegte elektrische Feld und kann hinsichtlich Polarität und Ladungsträgerkonzentration während des Betriebs angepasst werden. Dadurch lassen sich sowohl n- als auch p-dotierte Bereiche in einem intrinsischen Kanalmaterial realisieren, ohne zusätzliche Dotierprozesse durchführen zu müssen [22, 23].

Diese Eigenschaften sind insbesondere für neuartige Transistorkonzepte wie Tunnel-Feldeffekttransistoren (TFETs) von zentraler Bedeutung, da deren Funktionsprinzip eine präzise Einstellung der Bandstruktur sowie der Dotierungsprofile in Source, Kanal und Drain erfordert [14, 24]. Die elektrostatische Steuerung des Kanals ermöglicht den Einsatz von BTG-Strukturen für neuartige Transistorkonzepte mit dünnen Kanalmaterialien.

Mit zunehmender Miniaturisierung steigen die Anforderungen an die Qualität des Gate-Dielektrikums. Bereits kleine Inhomogenitäten, eine unvollständige Bedeckung oder raue Grenzflächen können zu lokalen Feldverstärkungen führen. Dadurch können sich die elektrischen Eigenschaften der Struktur verändern, was wiederum die Tunnelwahrscheinlichkeit und die Leistungsfähigkeit des Bauelements beeinflusst [3, 4]. Vor diesem Hintergrund ergeben sich spezifische Anforderungen an das Gate-Dielektrikum, die im letzten Abschnitt dieses Kapitels näher erläutert werden.

2.3.3. Tunnel-Feldeffekttransistoren

TFETs stellen einen alternativen Transistortyp zu konventionellen MOSFETs dar. Während der Stromtransport im MOSFETs durch die thermisch aktivierte Überwindung einer Potentialbarriere erfolgt, basiert das Schaltprinzip eines TFETs auf dem quantenmechanischen Band-to-Band Tunneln (BTBT) von Ladungsträgern [14, 15].

Abbildung 2.3 zeigt schematisch das Funktionsprinzip eines TFETs. Ein n-Kanal-TFETs besitzt typischerweise eine p-dotierten Source-Bereich, einen intrinsischen oder schwach dotierten Kanal sowie einen n-dotierte Drain-Bereich, wodurch sich eine p-i-n-Struktur ergibt. Im ausgeschalteten Zustand sind das Valenzband der Source und das Leitungsband des Kanals energetisch voneinander getrennt, sodass kein signifikanter Tunnelstrom fließen kann. Wird eine ausreichend hohe Gate-Spannung angelegt, verschiebt sich die Bandstruktur des Kanals, bis sich das Valenzband der Source und das Leitungsband des Kanals überlappen. Dadurch entsteht ein Tunnelpfad, über den Elektronen durch Band-zu-Band-Tunneln (BTBT) von der Source in den Kanal gelangen und anschließend zur Drain transportiert werden. Im Gegensatz zum MOSFET erfolgt der Stromtransport somit nicht durch das Überwinden einer Potentialbarriere, sondern durch quantenmechanisches Tunneln der Ladungsträger [14, 15, 24].

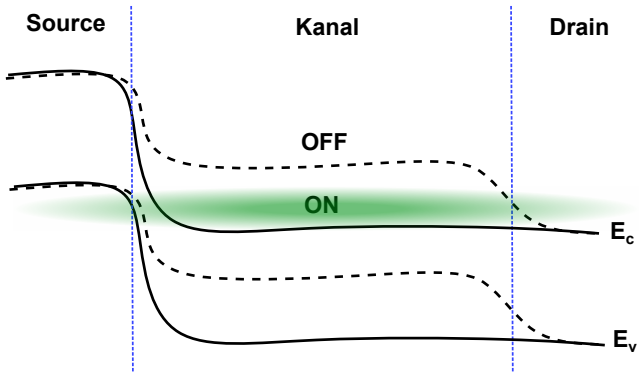


Abbildung 2.3.: Banddiagramm eines TFET [25]

Eine vielversprechende Realisierung von TFETs stellen BTGs dar. Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, ermöglichen die Side-Gates eine elektrostatische Dotierung des Kanals. Darüber hinaus ist durch dieses Konzept ein ambipolares Betriebsverhalten des Transistors realisierbar. Durch geeignete Wahl der an den Side-Gates angelegten Spannungen können sowohl Elektronen als auch Löcher als Majoritätsladungsträger eingestellt werden, sodass derselbe Transistor wahlweise als n-Typ- oder p-Typ-TFET betrieben werden kann. Dadurch lassen sich die elektrischen Eigenschaften des Transistors gezielt an die jeweilige Anwendung anpassen, was einen wesentlichen Vorteil von BTG-basierten TFETs darstellt [18, 22].

Da der Stromtransport nicht durch die thermische Verteilung der Ladungsträger bestimmt wird, können TFETs prinzipiell Subthreshold-Swings unterhalb der thermischen Grenze von 60 mV/dec erreichen. Dadurch lassen sich niedrigere Betriebsspannungen und ein reduzierter Energieverbrauch realisieren [14, 15].

2.3.4. Graphen als Elektrodenmaterial

Graphen eignet sich aufgrund seiner atomaren Schichtdicke besonders gut als Elektrodenmaterial für vergrabene Gate-Strukturen. Da die Elektroden innerhalb der BTG-Architektur eingebettet sind, ist die Schichtdicke entscheidend, um eine planare Struktur ohne zusätzliche Prozessschritte wie Chemical Mechanical Polishing (CMP) zu ermöglichen. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von ein- und zweidimensionalen Kanalmaterialien relevant. Diese werden aufgrund der steilen Bandübergänge und der daraus resultierenden hohen Tunnelwahrscheinlichkeiten in BTG-Strukturen eingesetzt. Wegen ihrer geringen Materialdicke ist jedoch eine möglichst planare Gate-Struktur erforderlich, um eine gleichmäßige elektrische Ansteuerung des Kanals zu ermöglichen. Durch seine einlagige Struktur erfüllt Graphen diese Anforderungen als Elektrodenmaterial. Zusätzlich zeigen Graphen-Elektroden eine stabile elektrische Kopplung zu gängigen Gate-Dielektrika wie beispielsweise zum in der Arbeit verwendeten Al_2O_3 [26, 27].

2.3.5. Anforderungen an das Gate-Dielektrikum

Das elektrische Feld in Buried-Triple-Gate-Strukturen wird durch die Geometrie sowie die Materialeigenschaften des Gate-Dielektrikums bestimmt. Inhomogene oder nicht-konforme Schichten können zu lokalen Feldverzerrungen führen und dadurch die Tunnelwahrscheinlichkeit sowie die Bauelementperformance negativ beeinflussen. Neben einer hohen Konformität ist insbesondere die Schichtdicke des Gate-Oxids von zentraler Bedeutung. Für Tunnel-Feldeffekttransistoren ist ein möglichst dünnes Gate-Dielektrikum erforderlich, da die Stärke des elektrischen Feldes und damit die Steuerung der Bandstruktur direkt von der Oxiddicke abhängt. Nur bei ausreichend geringen Schichtdicken ist die Bandverbiegung im Kanal stark genug, um ein BTBT zu erreichen. Gleichzeitig führt eine weitere Reduktion der Oxiddicke zu einer effizienteren Steuerung des Kanals durch die Gatespannung, wodurch das Schaltverhalten verbessert wird [3, 4]. Zusätzlich sind eine geringe Defektdichte, eine hohe dielektrische Durchbruchfeldstärke sowie eine homogene Grenzfläche zum Halbleiterkanal entscheidend, um Leckströme zu minimieren und eine langfristige elektrische Stabilität zu gewährleisten [4, 28]. Aufgrund dieser Anforderungen stellt die ALD ein geeignetes Verfahren zur Herstellung konformer und dünner Gate-Dielektrika im Nanometerbereich dar, insbesondere für komplexe dreidimensionale Strukturen wie Buried-Triple-Gate-Architekturen [5, 29].

2.4. Prozesstechnik

Für die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Proben werden zusätzlich zur Abscheidung mttels ALD auch weitere Verfahren der Mikrostrukturierung eingesetzt. Diese Prozesse dienen sowohl der gezielten Abscheidung als auch dem selektiven Abtrag von Materialien und ermöglichen die Realisierung definierter Strukturen. Zu den verwendeten Verfahren zählen die Sputterdeposition zur Schichtabscheidung sowie verschiedene Ätztechniken zur Strukturierung der abgeschiedenen Schichten. Die hierfür erforderlichen Strukturmasken werden mithilfe von

Fotolithografie hergestellt. Im Folgenden werden die Grundlagen und die Funktionsweise dieser Prozesstechniken erläutert.

2.4.1. Sputterdeposition

Während die Abscheidung von Al_2O_3 in dieser Arbeit mittels ALD erfolgt, wird für Metallschichten die Sputterdeposition, oder auch Kathodenzerstäubung genannt, eingesetzt. Dabei handelt es sich um ein Verfahren der physikalisches Gasphasenabscheidung (PVD) zur Herstellung dünner Schichten. Hierbei entsteht das abgeschiedene Material durch den Beschuss eines Targets mit geladenen Ionen. In der Regel wird dazu ein inertes Gas, meist Argon, in einen Rezipienten eingeleitet und durch Anlegen einer elektrischen Spannung im Vakuum ionisiert. Die positiv geladenen Argon-Ionen werden im elektrischen Feld auf das Target beschleunigt und übertragen beim Auftreffen ihre kinetische Energie auf dessen Oberfläche. Dadurch werden Atome aus dem Target herausgelöst. Die Target-Atome lagern sich dann auf dem Substrat ab.

Der Sputter-Prozess findet im Hochvakuum statt, um Verunreinigungen durch Restgase zu reduzieren. Gleichzeitig sorgt der niedrige Druck dafür, dass die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen ausreichend groß ist, sodass die beschleunigten Elektronen genügend Energie zwischen den Stößen aufnehmen können. Dadurch wird eine Ionisation des Prozessgases ermöglicht und das für den Sputterprozess benötigte Plasma kann aufrechterhalten werden. Zudem sind diese Bedingungen für einen stoßfreien Transport der Target-Atome notwendig. Außerdem sorgt die größere mittlere freie Weglänge dafür, dass die aus dem Target herausgelösten Atome das Substrat ohne Stöße mit Gasatomen erreichen. Dadurch wird eine gleichmäßige und gut kontrollierbare Schichtbildung erreicht. Zusätzlich zum Trägergas kann ein reaktives Gas in den Rezipienten eingeleitet werden. Das sogenannte reaktive Sputtern ermöglicht es während der Abscheidung chemische Verbindungen zu bilden. Auf diese Weise können Oxide und Nitride abgeschieden werden, indem Sauerstoff oder Stickstoff eingebracht wird. Zur Erzeugung des Plasmas und zur Beschleunigung der Ionen stehen unterschiedliche elektrische Anregungsarten zur Verfügung. Beim DC-Sputtern wird eine konstante Gleichspannung zwischen Target (Kathode) und Substrat (Anode) angelegt. Die positiv geladenen Ionen werden dadurch in Richtung des Targets beschleunigt und lösen dort durch Impulsübertrag Target-Atome heraus. Dieses Verfahren ist jedoch auf elektrisch leitfähige Targetmaterialien beschränkt. Bei isolierenden Materialien kann sich während des Sputterprozesses eine elektrische Ladung auf der Targetoberfläche aufbauen, die nicht abgeleitet werden kann. Dadurch entsteht ein Gegenfeld, welches die weitere Beschleunigung der Ionen zunehmend abschwächt und den Sputterprozess beendet. Aus diesem Grund wird für nichtleitende Materialien das RF-Sputtern eingesetzt. Dabei wird eine hochfrequente Wechselspannung mit typischerweise 13,56 MHz angelegt. Aufgrund der unterschiedlichen Trägheit von Elektronen und Ionen können die leichten Elektronen dem schnellen Wechsel des elektrischen Feldes folgen, während die deutlich schwereren Ionen dieser Feldänderung nicht folgen können. Während der positiven Halbwelle der Wechselspannung wird die Targetoberfläche durch Elektronen neutralisiert. In der negativen Halbwelle können diese das Target nicht verlassen, da die Energie nicht ausreicht, um die Austrittsarbeit der Elektronen zu überwinden. Durch diese Ladungstrennung stellt sich im zeitlichen Mittel eine Gleichspannung (Bias-Spannung) ein. Diese bewirkt, dass

die positiv geladenen Ionen in Richtung Target beschleunigt werden und der Sputterprozess aufrechterhalten bleibt.

Eine Steigerung der Sputterrate kann zusätzlich durch den Einsatz eines Magnetfeldes erreicht werden. Das Magnetfeld lenkt die freien Elektronen im Plasma auf kreisförmige Bahnen, wodurch deren Aufenthaltszeit erhöht wird. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit für Ionisationsprozesse, was zu einer erhöhen Abtragsrate des Targets führt [11, 30],

2.4.2. Lithografie

Zur Herstellung von Mikrostrukturen auf einer Schicht wird zunächst ein Lithografieprozess durchgeführt. Hierfür stehen verschiedene Lithografieverfahren zur Verfügung, darunter die Fotolithografie, die Röntgenstrahllithografie sowie die Elektronenstrahllithografie. Da im Rahmen dieser Arbeit die klassische Fotolithografie eingesetzt wird, wird im Folgenden ausschließlich dieses Verfahren näher beschrieben.

Vor Beginn des Lithografieprozesses wird das Substrat gereinigt, um organische Verunreinigungen zu entfernen. Hierzu erfolgt zunächst eine Reinigung mit Aceton, gefolgt von einem Spülschritt mit Isopropanylalkohol (IPA). Durch die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit bilden sich auf der Substratoberfläche Hydroxylgruppen (OH-Gruppen), wodurch die Oberfläche hydrophile Eigenschaften aufweist. Um diese zu entfernen, wird ein Temperaturschritt durchgeführt. Anschließend wird ein Haftvermittler, üblicherweise Hexamethyldisilazan (HMDS), aufgebracht. Das Ausheizen der Probe und die Behandlung mit HMDS führen zu einer hydrophoben Oberfläche und verbessern dadurch die Haftung des Fotolacks auf dem Substrat. Eine gute Haftung ist Voraussetzung für eine präzise Strukturübertragung und verhindert ein Ablösen des Fotolacks während der nachfolgenden Prozessschritte [30]. Nach der Vorbereitung des Substrats wird der Fotolack mittels Spin-Coating gleichmäßig auf der Oberfläche aufgetragen. Die Schichtdicke des Fotolacks hängt dabei von der Drehzahl, der Beschleunigung, der Rotationsdauer sowie der Viskosität des verwendeten Fotolacks ab. Grundsätzlich wird zwischen Positiv- und Negativlacken unterschieden. Diese bestehen im Wesentlichen aus einem Matrixmaterial (ca. 20 %), einem lichtempfindlichen Bestandteil (ca. 10 %) sowie einem Lösungsmittel (ca. 70 %). Bei den häufig verwendeten Positivlacken besteht die Matrix aus einem Novolakharz, während Diazonaphthochinon (DNQ) als lichtempfindliche Komponente dient. Nach Auftragen des Fotolacks erfolgt ein Softbake, bei dem ein Teil des im Fotolack enthaltenen Lösungsmittels verdampft. Dadurch wird die Haftung des Fotolacks verbessert und eine gleichmäßige Belichtung ermöglicht. Im nächsten Prozessschritt wird die Probe belichtet. Für den Belichtungsprozess ist die Wahl des verwendeten Fotolacks von entscheidender Bedeutung. Bei einem Positivlack wird die UV-Belichtung DNQ in eine hydrophile Carbonsäure umgewandelt. Dadurch steigt die Löslichkeit der belichteten Bereiche im alkalischen Entwickler, sodass diese während der Entwicklung entfernt werden. Die unbelichteten Bereiche bleiben hingegen erhalten. Dadurch entspricht die auf dem Substrat verbleibende Lackstruktur der Chromstruktur der verwendeten Fotomaske. Im Gegensatz dazu vernetzen die belichteten Bereiche eines Negativlacks während der UV-Belichtung und härten aus. Dadurch werden sie gegenüber dem Entwickler unlöslich und

verbleiben auf dem Substrat, während die unbelichteten Bereiche entfernt werden. Die resultierende Lackstruktur stellt somit das Negativ der Maskenstruktur dar. Häufig sind zusätzliche Prozessschritte, wie ein Post-Exposure-Bake, erforderlich, um eine vollständige Vernetzung des Fotolacks sicherzustellen [30].

In der Praxis kommen überwiegend Positivlacke zum Einsatz, da sie eine hohe Strukturauflösung sowie eine gute Reproduzierbarkeit ermöglichen. Allerdings weisen sie im Vergleich zu Negativlacken eine geringere thermische Stabilität auf. Negativlacke hingegen bieten zwar eine höhere Temperaturbeständigkeit, gehen jedoch häufig mit Einschränkungen in der Strukturgenauigkeit einher, beispielsweise durch ein Aufquellen des Fotolacks während der Prozessierung. Eine Sonderform stellt der Umkehrlack dar. Diese können sowohl als Positivlack als auch als Negativlack eingesetzt werden. Für die Verwednung als Negativlack wird der Fotoack nach der Belichtung einem Post-Exposure-Bake unterzogen. Dabei vernetzen die belichteten Bereiche thermisch und werden gegenüber dem Entwickler unlöslich. Nach einer Flutbelichtung ohne Fotomaske werden die zuvor unbelichteten Bereiche löslich und können im Entwicklungsschritt entfernt werden. Die resultierende Lackstruktur entspricht somit ebenfalls dem Negativ der Maskenstruktur. Ein Vorteil des Umkehrlacks ist die Ausbildung einer unterschnittenen Lackstruktur. Diese verhindert, dass sich die auf dem Fotolack abgeschiedene Materialschicht mit der auf dem Substrat abgeschiedenen Schicht verbindet. Dadurch lässt sich der Fotolack im anschließenden Lift-off-Prozess zusammen mit der darauf befindlichen Materialschicht entfernen [31].

Bei der optischen Lithografie wird der Fotolack typischerweise mit UV-Licht bei Wellenlängen von 365 nm oder 405 nm belichtet. Dabei wird zwischen Kontakt- und Abstandsbelichtung unterschieden. In dieser Arbeit kommt ausschließlich die Kontaktbelichtung zum Einsatz, bei der Maske und Probe direkt miteinander in Kontakt stehen. Dies ermöglicht eine hohe Auflösung, da Beugungseffekte im Vergleich zur Abstandsbelichtung stark reduziert werden. Durch die Einstellung des Anpressdrucks wird zwischen Hard- und Soft-Contact unterschieden. Hard Contact ermöglicht eine höhere Auflösung sowie steilere Lackkanten, während bei Soft Contact eine reduzierte Auflösung und ein geringerer Kontrast auftreten. Im Anschluss an die Belichtung erfolgt der Entwicklungsschritt, bei dem je nach Verwendung von Positivlack oder Negativlack die belichteten oder unbelichteten Bereiche entfernt. Hierbei wird das Substrat in eine Entwicklerlösung getaucht. Die Entwicklungszeit sowie die Konzentration des Entwicklers haben dabei einen wesentlichen Einfluss auf die Strukturqualität. Der Entwicklungsschritt wird üblicherweise durch einen Spülvorgang mit deionisiertem Wasser gestoppt, um ein Nachentwickeln zu verhinder. Anschließend wird das Substrat getrocknet und durch einen abschließenden Temperaturschritt, den sogenannten Hard-Bake, ausgehärtet, sodass die erzeugte Fotolackstruktur für nachfolgende Prozessschritte beständig ist [11].

2.4.3. Ätztechnik

Nach der Strukturierung der Fotolackmaske erfolgt de Übertragung dieser in die darunterliegende Schicht durch einen Ätzprozess. Dabei wird durch die Lackmaske das Material geschützt, während das freiliegende Material gezielt entfernt wird. Auf diese Weise wird die Struktur der

Maske in die darunterliegende Schicht übertragen. Grundsätzlich werden zwei Verfahren für den Materialabtrag unterschieden: das Nasschemische Ätzen und das Trockenätzen.

Beim nasschemischen Ätzen erfolgt der Materialabtrag durch den Einsatz einer chemischen Lösung, die mit dem abzutragenden Material reagiert und ihn in lösliche Reaktionsprodukte umwandelt. Diese Reaktionen laufen in der Regel isotrop ab. Das bedeutet, dass das Material richtungsunabhängig geätzt wird, sodass es zu Unterätzungen unter der Fotomaske kommen kann. Diese Unterätzung kann insbesondere bei kleinen Strukturen zu einer deutlichen Ungenauigkeiten führen. Vorteile dieses Verfahrens liegen jedoch in den vergleichsweise hohen Ätzraten, der einfachen Umsetzung und einer hohen Selektivität. Zudem ist das Verfahren oft kostengünstig und gut für großflächige Prozesse geeignet, bei denen eine hohe Strukturgenauigkeit nicht im Vordergrund steht.

Beim Trockenätzverfahren werden reaktive Gase eingesetzt, die in einem Plasma ionisiert und angeregt werden. Dabei entstehen reaktive Ionen und Radikale, die mit der Oberfläche des Materials reagieren. Die Ionen werden durch ein elektrisches Feld in Richtung des Substrats beschleunigt. Dadurch treffen diese senkrecht auf die Oberfläche, wodurch ein anisotroper Materialabtrag ermöglicht wird. Somit lassen sich sehr steile Seitenwände realisieren, was insbesondere für die Herstellung von hochintegrierten Mikrostrukturen mit kleinen Strukturbreiten entscheidend ist. Grundsätzlich lassen sich Trockenätzverfahren nach der Art des Materialabtrags unterscheiden. Dieser kann rein chemisch, rein physikalisch oder durch eine Kombination beider erfolgen. Ein häufig eingesetztes Verfahren ist das Reactive Ion Etching (RIE). Der schematische Aufbau einer RIE-Ätzanlage ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

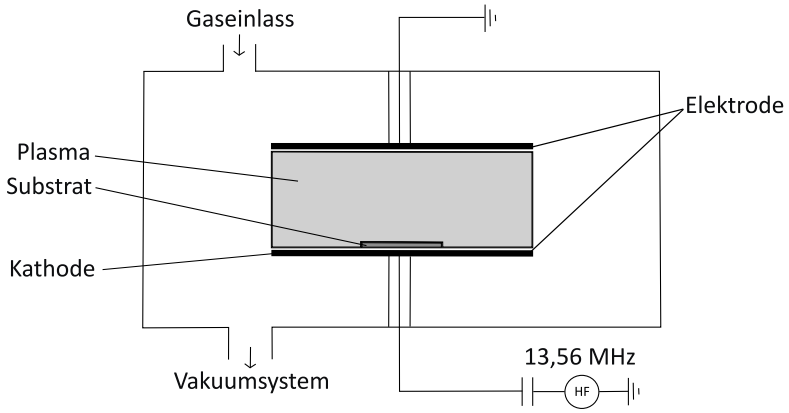


Abbildung 2.4.: Schematisches Aufbau einer RIE-Ätzanlage [30]

Hierbei befindet sich das Substrat in einer evakuierten Prozesskammer zwischen zwei Elektroden. Durch eine kapazitiv gekoppelte Hochfrequenzspannung wird ein Plasma erzeugt, in dem die Prozessgase ionisiert werden. Die entstehenden positiven Ionen werden durch die resultierende Bias-Spannung in Richtung des Substrats beschleunigt und übertragen durch ihren Impuls Energie auf die Oberfläche. Dadurch werden Atome aus dem Material gelöst, wodurch ein physikalischer Ätzanteil entsteht. Gleichzeitig reagieren reaktive Radikale aus dem Plasma chemisch mit der Oberfläche und unterstützen den Materialabtrag. Die Kombination dieser

beiden Mechanismen ermöglicht eine gezielte Einstellung des Ätzprozesses. Die Ätzrate, Selektivität und Anisotropie können durch Prozessparameter wie Druck, Gasfluss, Prozessgase und Hochfrequenzleistung beeinflusst werden [11,30]. Eine Erweiterung des RIE-Verfahrens stellt das induktiv gekoppelte Plasmaätzen (Inductively Coupled Plasma Reactive Ion Etching (ICP-RIE)) dar. Hierbei wird durch eine zusätzliche induktive Spule ein elektromagnetisches Feld erzeugt, wodurch Elektronen länger im Plasma gehalten werden [32]. Dadurch kann eine höhere Plasmadichte und gleichzeitig eine geringe Teilchenenergie bei geringem Druck erreicht werden [33]. Die reduzierte Ionenenergie führt zu einer verbesserten Selektivität, während durch die unabhängig einstellbare Bias-Spannung weiterhin ein stark anisotroper Ätzprozess ermöglicht wird. Dieses Verfahren zeichnet sich somit durch eine hohe Prozesskontrolle und gute Reproduzierbarkeit aus, ist jedoch mit einem komplexeren Anlagenaufbau verbunden [11].

2.5. Analysemethoden

Die Charakterisierung der hergestellten Schichten erfolgt in dieser Arbeit mithilfe verschiedener material- und oberflächenanalytischer Methoden. Diese ermöglichen die Untersuchung der strukturellen, morphologischen und optischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten und dienen der Bewertung ihrer Qualität. In dieser Arbeit wurden hierfür die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscope (AFM)), die Raman-Spektroskopie sowie die Ellipsometrie verwendet. Im Folgenden werden die grundlegenden Funktionsprinzipien dieser Methoden sowie die Relevanz für die vorliegende Arbeit erläutert.

2.5.1. Atomic Force Microscope

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) ist ein Rastersondenmikroskopverfahren zur hochauflösenden Bestimmung der Oberflächenmorphologie im Nanometerbereich. Dabei wird eine scharfe Messspitze über die Probenoberfläche geführt, wobei Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe zur Erfassung der topographischen Höheninformation genutzt werden [34, 35]. Das AFM besteht aus einer mikromechanischer Feder, dem Cantilever, an dessen Ende sich eine Messspitze befindet. Die Spitze besteht typischerweise aus Silizium oder Siliziumnitrid, da sich damit Spitzenradien im Nanometerbereich herstellen lassen. Die Abmessungen der Spitze sind entscheidend für die minimal erreichbare laterale Auflösung der Messung. Weitere Komponenten des AFM sind das optische Detektionssystem sowie Piezoelemente für die Positionierung der Probe.

Während einer Messung wird die Spitze rasterartig über die Probenoberfläche geführt. Dabei wirken zwischen Spitze und Oberfläche Wechselwirkungskräfte, welche eine Auslenkung des Cantilevers verursachen. Diese Auslenkung wird mithilfe eines Laserstrahls erfasst, indem dieser auf den Cantilever fokussiert und auf eine Photodiode reflektiert wird. Bei Höhenänderungen verändert sich durch die wirkenden Kräfte auch die Auslenkung des Cantilevers und somit auch die Position des reflektierten Lasers auf der Photodiode. Diese Verschiebung wird in ein elektrisches Signal umgewandelt. Das erhaltene Signal dient je nach Betriebsmodus als Eingangsgröße für

einen Regelkreis, dessen Ausgangssignal die Grundlage für die Rekonstruktion der Oberflächentopographie bildet. Das schematische Funktionsprinzip einer AFM-Messung ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

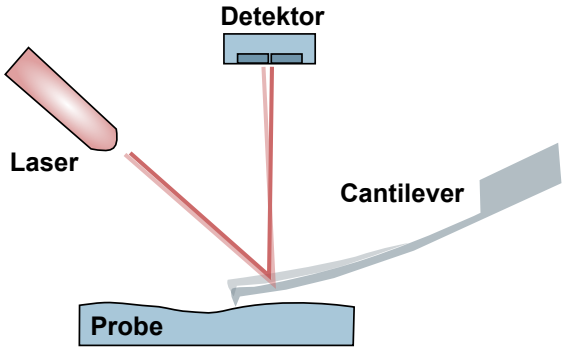


Abbildung 2.5.: Schematisches Funktionsprinzip einer AFM-Messung [36]

AFM-Messungen können in unterschiedlichen Betriebsmodi durchgeführt werden. Zu den wichtigsten gehören der Contact-Mode, der Non-Contact-Mode und der Tapping Mode. Da sämtliche Messungen im Rahmen dieser Arbeit im Contact-Mode durchgeführt werden, wird dieser im Folgenden näher erläutert. Im Contact-Mode ist die Spitze während der Messung im kontinuierlichen Kontakt mit der Oberfläche der Probe. Die auf den Cantilever wirkende Kraft führt zu einer Auslenkung, welche als Regelgröße dient. Ziel der Regelung ist es, die Cantileverauslenkung und damit die Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe konstant zu halten. Hierzu wird die gemessene Auslenkung kontinuierlich mit einem vorgegebenen Sollwert verglichen. Die daraus resultierende Regelabweichung dient als Eingangsgröße eines Proportional-Integral-Differential (PID)-Reglers, welcher ein Stellsignal berechnet. Der proportionale Anteil reagiert unmittelbar auf die aktuelle Regelabweichung, der integrale Anteil kompensiert verbleibende stationäre Fehler und der differentielle Anteil berücksichtigt die zeitliche Änderung der Regelabweichung. Das resultierende Stellsignal wird zur Ansteuerung der Piezoelemente verwendet, sodass die Cantileverauslenkung und damit die Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe während des Scanvorgangs konstant gehalten werden. Die zur Erhaltung des Sollwerts notwendigen Auslenkungen des Piezoelements werden aufgezeichnet und entsprechen der lokalen Oberflächenhöhe. Aus diesen Daten kann die Topografie der Oberfläche rekonstruiert werden [36, 37].

Die aus der Topografie gewonnenen Höhenwerte können anschließend zur Beschreibung der Oberflächenrauigkeit verwenden werden. Dazu werden die Höheninformationen statistisch ausgewertet. Eine zentrale Kenngröße ist Q_s,die Root Mean Square (RMS)-Rauheit, welche der Standardabweichung der Höhenwerte h(x,y) entspricht und definiert wird als

$$Q_s = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(h(x,y) - \bar{h}\right)^2}. \tag{2.6}$$

mit $\bar{h}$ als Mittelwert der Höhenverteilung und N als Anzahl der Messpunkte der AFM-Topographie [36].

2.5.2. Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist ein zerstörungsfreies spektroskopisches Verfahren zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie. Sie ermöglicht die Identifizierung von Materialien sowie die Untersuchung ihrer Struktur [38]. Im Folgenden werden zunächst die physikalischen Grundlagen und das Funktionsprinzip der Raman-Spektroskopie erläutert. Anschließend wird auf die Anwendung des Verfahrens zur Charakterisierung von Graphen eingegangen, da dieses als Elektrodenmaterial für die künftige BTGs verwendet wird.

Trifft monochromatisches Licht auf eine Probe, wird ein Großteil der Photonen elastisch, also mit der gleichen Wellenlänge wie das einfallende Licht, gestreut. Dieser Prozess wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Ein kleiner Teil der Photonen wird hingegen mit einer veränderten Wellenlänge gestreut. Grund dafür ist ein Energieaustausch zwischen Photonen und den Gitterschwingungen (Phononen) des Materials durch Wechselwirkungen. Dieser Vorgang wird als Raman-Streuung bezeichnet und bildet die Grundlage der Raman-Spektroskopie. Da die Rayleigh-Streuung intensiver ist als die Raman-Streuung, muss sie im experimentellen Aufbau gezielt unterdrückt werden, um das schwache Raman-Signal detektieren zu können. Dies erfolgt üblicherweise durch optische Filter oder dispersive Elemente wie Monochromatoren, die die elastisch gestreute Strahlung von der inelastisch gestreuten Raman-Strahlung trennen [39].

Ein wichtiges Bauteil des Spektrometers ist das Beugungsgitter, welches zur Auftrennung des Raman-Signals in seine einzelnen Wellenlängenbereiche dient. Dabei wird die Strahlung abhängig von ihrer Wellenlänge unterschiedlich stark abgelenkt, wodurch die einzelnen Raman-Banden getrennt detektiert werden können. Die spektrale Auflösung des Raman-Systems hängt dabei wesentlich von der Wahl des Gitters ab. Eine höhere Anzahl an Gitterlinien pro Millimeter führt zu einer besseren Auflösung und ermöglicht die Unterscheidung näher beieinanderliegender Raman-Banden. Gleichzeitig verringert sich jedoch der erfassbare Spektralbereich. Gitter mit einer geringeren Linienzahl ermöglichen hingegen die Aufnahme eines größeren Bereichs, besitzen aber eine geringere Auflösung. Die Wahl des geeigneten Beugungsgitters richtet sich daher nach den Anwendungen und stellt einen Kompromiss zwischen Auflösung und Messbereich dar [39].

Durch die Wechselwirkung entstehenden Energieänderungen entsprechen Übergängen zwischen diskreten Energieniveaus des Systems. In Abhängigkeit der Art dieser Anregungszustände lassen sich die möglichen Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie in elektronische, Schwingungs- und Rotationsübergänge einteilen [39]. Die für die Raman-Spektroskopie relevanten Schwingungsübergänge sind materialspezifisch. Sie resultieren aus quantisierten Gitterschwingungen, deren Frequenzen durch Bindungsstärken, Massen der Atome sowie die Kristallsymmetrie bestimmt werden. Dadurch besitzt jedes Material ein charakteristisches Raman-Spektrum, das als materialspezifischer Fingerabdruck dient. Bereits geringe strukturelle Veränderungen, wie Defekte, unterschiedliche Schichtanzahlen oder mechanische Spannungen, führen zu messbaren Änderungen im Raman-Spektrum und ermöglichen somit eine

detaillierte Analyse des Materialzustands [39, 40]. Die Raman-Verschiebung ist dabei als Differenz zwischen der Energie bzw. Wellenzahl der eingestrahlten und der gestreuten Strahlung definiert. Für die experimentelle Bestimmung dieser spektralen Verschiebung ist es essenziell, einen monochromatischen Laser als Anregungsquelle zu verwenden, da nur eine schmalbandige Lichtquelle eine eindeutige Referenzenergie für die Bestimmung der Raman-Shift gewährleistet. Zudem liegen Raman-Verschiebungen typischerweise im Bereich weniger Wellenzahlen cm^{-1}, weshalb eine hohe spektrale Auflösung der Anregungsquelle erforderlich ist [38].

Abhängig von der Richtung des Energieaustauschs entstehen unterschiedliche Raman-Verschiebungen im Spektrum. Wird Energie durch einen Schwingungsübergang vom Photon auf das Material übertragen, resultiert dies in einem sogenannten Stokes-Shift, bei dem das gestreute Photon eine geringere Energie bzw. größere Wellenlänge aufweist. Erfolgt der Energieaustausch in umgekehrter Richtung, spricht man von einem Anti-Stokes-Shift, bei dem das gestreute Photon eine höhere Energie bzw. kleinere Wellenlänge besitzt. Da bei Raumtemperatur die Grundzustände der Schwingungsmoden überwiegend besetzt sind, ist der Stokes-Shift im Raman-Spektrum deutlich intensiver und wird daher bevorzugt zur materialwissenschaftlichen Analyse verwendet [39,41].

Raman-Spektrum von Graphen

Jedes Material besitzt aufgrund seiner spezifischen Gitterschwingungen ein charakteristisches Raman-Spektrum, welches als materialspezifischer Fingerabdruck dient. Das Spektrum dient jedoch nicht nur der Identifizierung des Materials. Wegen der zweidimensionalen hexagonalen Kristallstruktur von Graphen und der besonderen elektronischen Bandstruktur reagieren die charakteristischen Raman-Peaks empfindlich auf Veränderungen der Materialeigenschaften. Änderungen der Peakpositionen, -intensitäten und -linienformen ermöglichen daher Rückschlüsse auf die Defektdichte, die Anzahl der Graphenschichten sowie auf mechanische Spannungen und Ladungsträgerdotierungen [40]. Für diese Charakterisierung sind insbesondere der D-, G- und 2D-Peak von Bedeutung. Diese sind in Abbildung 2.6 schematisch in einem Raman-Spektrum einer Monolage Graphen dargestellt.

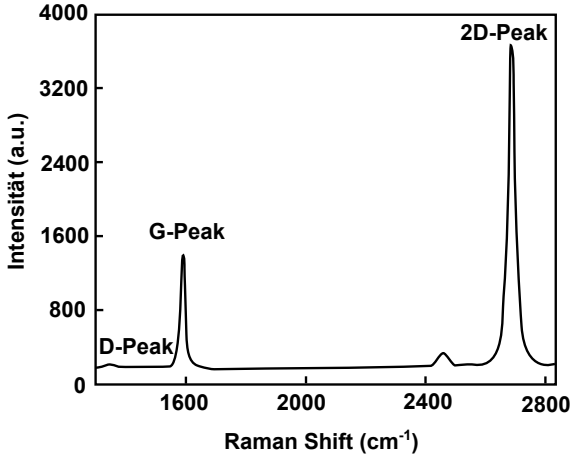


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung eines Raman-Spektrums von einer Monolage Graphen mit den charakteristischen D-, G- und 2D-Peaks [42].

Der G-Peak tritt im Spektrum bei etwa 1580 cm^{-1} auf und entsteht durch Phononen am Γ-Punkt der Brillouin-Zone. Der D-Peak erscheint bei etwa 1350 cm^{-1} und wird durch Defekte, Gitterkanten oder andere Symmetriebrechungen aktiviert. Seine Intensität steigt daher mit zunehmender Defektdichte [43, 44]. Der 2D-Peak bei etwa 2700 cm^{-1} entsteht durch einen Zwei-Phononen-Doppelresonanzprozess. Seine genaue Position, Form und Intensität hängen von der elektronischen Bandstruktur ab und reagieren empfindlich auf die verwendete Anregungsenergie. Dadurch können sich sowohl D- als auch 2D-Peak bei unterschiedlicher Laserenergie verschieben. Gleichzeitig verändert sich der 2D-Peak mit der Anzahl der Graphenschichten. Während monolagiges Graphen einen einzelnen, schmalen 2D-Peak zeigt, wird dieser bei zunehmender Schichtanzahl breiter und teilt sich in mehrere Komponenten auf, die aus der Aufspaltung der elektronischen Bänder in mehrlagigen Systemen resultieren. Entsprechend nimmt auch die Intensität des 2D-Peaks gegenüber dem G-Peak mit steigender Schichtzahl ab, weshalb häufig das Intensitätsverhältnis I_{2D}/I_G zur Abschätzung der Schichtdicke verwendet wird [40,45]. Darüber hinaus reagieren sowohl der G- als auch der 2D-Peak empfindlich auf mechanische Spannungen und Ladungsträgerdotierung. Beide Effekte führen zu Verschiebungen der Peakpositionen, die sich durch eine kombinierte Auswertung der spektralen Änderungen voneinander unterscheiden lassen [46, 47].

2.5.3. Ellipsometer

Zur ergänzenden Charakterisierung der Proben kommt die spektroskopische Ellipsometrie zum Einsatz. Diese stellt ein etabliertes, zerstörungsfreies Verfahren zur Bestimmung optischer und geometrischer Schichtparameter dar und basiert auf der Analyse des Polarisationszustands von Licht [30, 48]. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

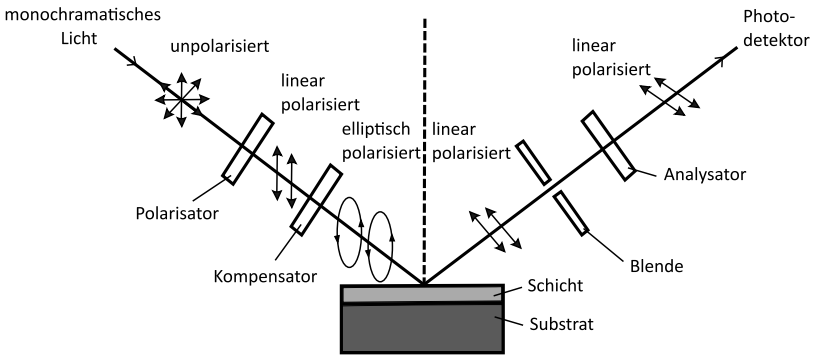


Abbildung 2.7.: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers [30]

Zunächst erzeugt eine Lichtquelle monochromatisches, unpolarisiertes Licht, das anschließend durch einen Polarisator in einen linear polarisierten Zustand überführt wird. Die dabei entstehenden elektrischen Feldkomponenten sind orthogonal zueinander orientiert und weisen keine Phasenverschiebung auf. Im weiteren Verlauf wird das Licht durch einen Kompensator geleitet, wodurch eine elliptische Polarisation erzeugt wird. In diesem Zustand besitzen die orthogonalen

Feldkomponenten sowohl eine definierte Phasenverschiebung als auch unterschiedliche Amplituden.

Beim Auftreffen auf die Probenoberfläche verändert sich der Polarisationszustand des Lichts infolge von Reflexion und Transmission, wobei diese Änderungen direkt von den optischen Eigenschaften der untersuchten Schicht abhängen. Der Analysator erfasst diese Veränderungen der Polarisation, welche anschließend über einen Photodetektor in ein elektrisches Signal umgesetzt werden. Die Auswertung erfolgt durch den Vergleich der gemessenen Daten mit einem optischen Schichtmodell der Probe. Durch eine iterative Anpassung der Modellparameter wird der mittlere quadratische Fehler (Mean Squared Error, MSE) minimiert, welcher als Gütekriterium für die Übereinstimmung zwischen Messung und Modell dient. Ein geringer MSE deutet auf eine hohe Konsistenz des Modells mit den experimentellen Daten hin [30, 48]. Für eine zuverlässige Auswertung ist es erforderlich, dass die Materialparameter der Schichtstruktur bekannt sind. Zudem eignet sich die Methode insbesondere für dünne Schichten im Submikrometer- bis unteren Mikrometerbereich und setzt voraus, dass die untersuchten Materialien im relevanten Spektralbereich nur eine geringe Absorption aufweisen [48].

3. Durchführung

Dieses Kapitel beschreibt die experimentelle Durchführung der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Dabei werden zunächst die Eigenschaften von Graphen unter verschiedenen thermischen und elektrischen Belastungen untersucht, da Graphen aufgrund seiner geringen Schichtdicke als Elektrodenmaterial für zukünftige Buried-Triple-Gate-Strukturen verwendet werden soll. Anschließend wird der verwendete Atomic Layer Deposition-Prozess zur Abscheidung von Aluminiumoxid-Schichten charakterisiert und hinsichtlich der Schichtdicke, der Oberflächenqualität sowie der elektrischen Eigenschaften untersucht. Zusätzlich wird der Einfluss der Abscheidetemperatur betrachtet, um den Prozess für unterschiedliche Schichtdicken weiter zu optimieren. Abschließend wird die direkte Abscheidung von Aluminiumoxid auf Graphen untersucht, da für die Realisierung zukünftiger Buried-Triple-Gate-Strukturen eine homogene und elektrisch geeignete Gateoxidschicht direkt auf dem Graphen erforderlich ist. Dabei wird die abgeschiedene Aluminiumoxid-Schicht hinsichtlich ihrer Schichtqualität und ihrer Eignung für diese Anwendung bewertet.

3.1. Charakterisierung von Graphen unter thermischer und elektrischer Belastung

Für die Realisierung von BTG-Strukturen ist die Verwendung dünner Elektrodenmaterialien von besonderer Bedeutung, um die Planarität der Struktur trotz vergrabener Gate-Elektroden zu gewährleisten. In diesem Zusammenhang wird Graphen aufgrund seiner atomaren Schichtdicke als Elektrodenmaterial verwendet.

Während der Herstellung der BTG-Strukturen durchläuft das Graphen verschiedene Prozessschritte, bei denen es thermischen Belastungen ausgesetzt wird. Zusätzlich wird das Material bei der späteren Anwendung als Elektrode elektrisch kontaktiert und durch angelegte Spannungen belastet. Diese Einflüsse können die strukturellen Eigenschaften des Graphens verändern. Daher werden in diesem Kapitel die Auswirkungen von Temperatur- und Spannungseinflüssen auf die Raman-Spektren von Graphen untersucht. Ziel ist es, mögliche Veränderungen der Materialeigenschaften unter für die Herstellung und den Betrieb von BTG-Strukturen relevanten Bedingungen zu erfassen.

3.1.1. Ramanspektrum von Graphen unter thermischer Belastung

Zur Untersuchung der temperaturabhängigen Veränderungen des Graphens werden Raman-Messungen in einem definierten Temperaturbereich durchgeführt. Die Messungen erfolgen an

Graphenproben, die auf ein Siliziumsubstrat mit einer 270 nm dicken Siliziumdioxid (SiO_2)-Schicht transferiert werden. Diese Substratstruktur wird gewählt, da Graphen auf einer SiO_2-Schicht dieser Dicke aufgrund des hohen optischen Kontrasts besonders gut sichtbar ist. Dadurch können geeignete Graphenbereiche auf dem Substrat identifiziert und für die Raman-Messungen ausgewählt werden [27].

Die temperaturabhängigen Raman-Messungen werden mithilfe einer Linkam Heiz- und Kühlkammer (Modell HFS600) durchgeführt. Die Temperaturregelung der Messkammer erfolgt durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff sowie durch eine integrierte Heizung. Vor Beginn der Messungen wird die Messkammer mit Stickstoff gespült, um die in der Kammer vorhandene Luft und Feuchtigkeit zu reduzieren. Dadurch wird die Bildung von Kondensat beziehungsweise Eis bei den niedrigen Messtemperaturen vermieden. Zusätzlich wird durch die Verwendung von Stickstoff als inertem Spülgas verhindert, dass das Graphen während der Messung durch mögliche Wechselwirkungen mit der Umgebungsatmosphäre beeinflusst wird. Die Untersuchungen werden in einem Temperaturbereich von −175 °C bis 400 °C durchgeführt. Die untere Temperaturgrenze wird durch die maximale Kühlleistung der verwendeten Heiz- und Kühlstufe begrenzt, sodass Temperaturen unterhalb des Siedepunkts von flüssigem Stickstoff nicht erreicht werden können. Daher wird anstelle von −200 °C eine Starttemperatur von −175 °C gewählt. Ausgehend von dieser Temperatur werden weitere Messpunkte ab −125 °C in Schritten von 75 °C aufgenommen. Zusätzlich wird eine Messung bei 0 °C als Zwischenpunkt durchgeführt. Die vollständige Messreihe umfasst somit Temperaturen von −175 °C, −125 °C, −50 °C, 0 °C, 25 °C, 100 °C, 175 °C, 250 °C, 325 °C und 400 °C.

Nach Erreichen der jeweiligen Zieltemperatur werden die Raman-Spektren aufgenommen. Die Raman-Messungen werden mit einem WITec alpha300 RA Raman-AFM-Mikroskop durchgeführt. Als Anregungsquelle wird ein Laser mit einer Wellenlänge von 488 nm verwendet. Die Laserleistung wird auf 10 mW eingestellt, um ein ausreichend starkes Raman-Signal zu erhalten und gleichzeitig eine mögliche lokale Erwärmung der Graphenprobe durch den Laser zu vermeiden. Zur spektralen Auflösung des Raman-Signals wird in dem verwendeten Spektrometer ein Beugungsgitter eingesetzt. WITec-Systeme ermöglichen je nach verwendetem Gitter unterschiedliche Einstellungen zwischen einem großen Messbereich und einer hohen spektralen Auflösung. Ein Gitter mit einer höheren Linienanzahl ermöglicht dabei eine bessere Trennung benachbarter Raman-Banden, wodurch kleinere Verschiebungen der Peakpositionen genauer bestimmt werden können. Gleichzeitig verringert sich jedoch der erfassbare Spektralbereich [39]. Für die Messungen wird das Gitter G2 mit einer Zentrierung des Messbereichs bei 2200 cm^{-1} relativer Wellenzahl verwendet. Diese Einstellung wird gewählt, da dadurch die für Graphen charakteristischen G- und 2D-Banden mit einer höheren Auflösung erfasst werden können. Da in der Literatur insbesondere die Verschiebungen dieser beiden Peaks zur Untersuchung temperaturabhängiger Veränderungen von Graphen betrachtet werden, wird der Messbereich gezielt auf diese Raman-Banden abgestimmt [49]. Dadurch wird eine genauere Auswertung der Peakpositionen ermöglicht. Der Nachteil dieser Einstellung besteht darin, dass der D-Peak aufgrund des begrenzten Messbereichs nicht vollständig erfasst wird. Die Integrationszeit wird auf 2 Sekunden eingestellt und jedes Spektrum wird aus 20 Akkumulationen zusammengesetzt. Durch die Mittelung mehrerer Einzelmessungen wird Rauschen unterdrückt und das Signal verstärkt.

Die aufgenommenen Raman-Spektren der Graphenproben bei den verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Spektren ohne vertikalen Intensitätsoffset dargestellt, sodass sie direkt übereinanderliegen und temperaturbedingte Verschiebungen der Peakpositionen leichter erkannt werden können. Für eine Übersicht werden die beiden charakteristischen Raman-Banden von Graphen, der G- und der 2D-Peak, zusätzlich vergrößert dargestellt. Dadurch können die temperaturabhängigen Verschiebungen der Peakpositionen genauer miteinander verglichen werden.

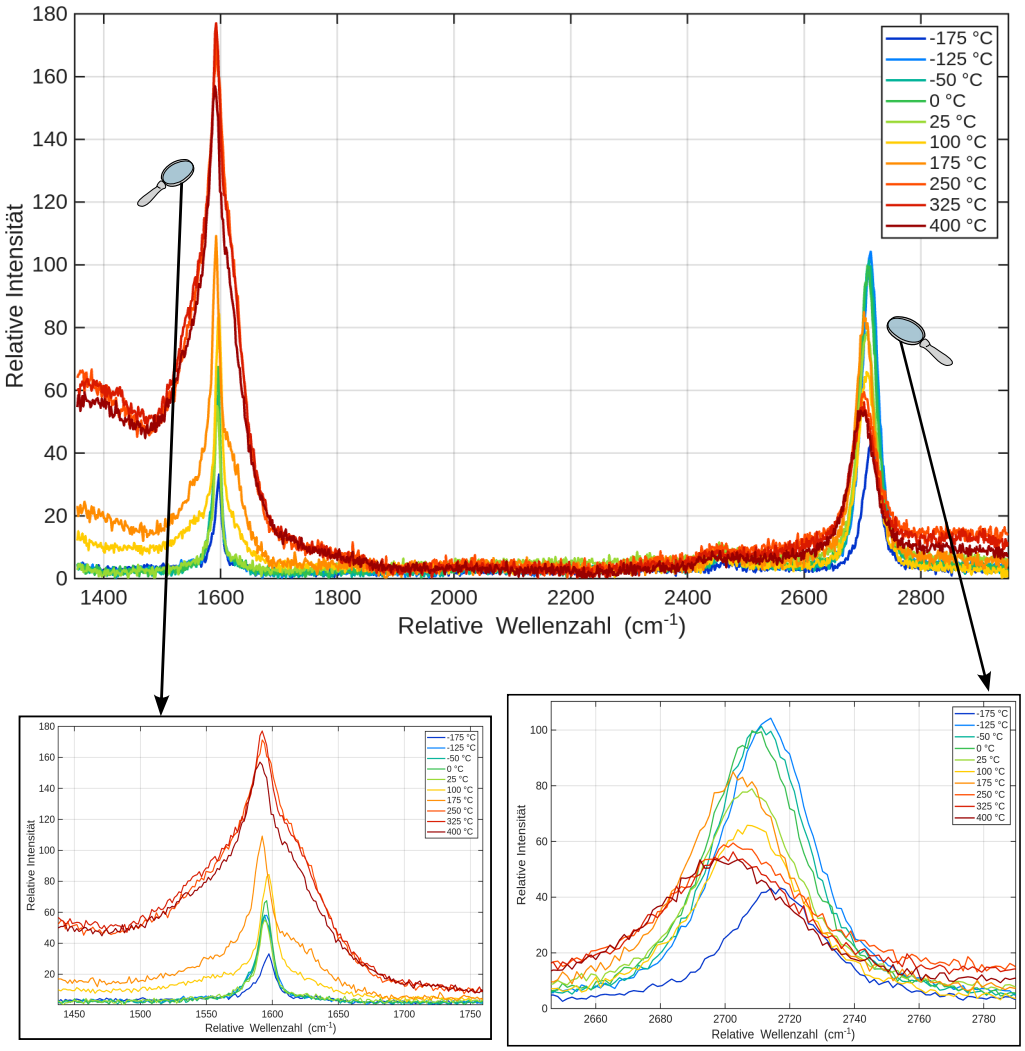


Abbildung 3.1.: Temperaturabhängige Raman-Spektren von Graphen mit vergrößerter Darstellung der G- und 2D-Peaks mit Entfernung des Offsets.

Der G-Peak bei etwa 1580 cm^{-1} sowie der 2D-Peak bei etwa 2700 cm^{-1} sind über den gesamten untersuchten Temperaturbereich deutlich erkennbar. Dies zeigt, dass die charakteristischen Raman-Signale des Graphens auch bei erhöhten Temperaturen erhalten bleiben. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität des G-Peaks ab, während sich die Bande gleichzeitig verbreitert. Auch der 2D-Peak zeigt eine Abnahme der Intensität bei höheren Temperaturen und weist zudem eine leichte Verbreiterung auf. Zusätzlich verschiebt sich die Position des 2D-Peaks mit steigender Temperatur in Richtung kleinerer Wellenzahlen. Die beobachteten Veränderungen der Peakintensitäten, -breiten und -positionen zeigen, dass die Temperatur einen Einfluss auf

die Raman-Eigenschaften des Graphens hat. Die Verschiebung der Raman-Banden zu kleineren Wellenzahlen kann durch Veränderungen der Phononenenergien aufgrund der Temperaturen erklärt werden. Durch die thermische Ausdehnung des Graphengitters verändern sich die Abstände und Bindungsverhältnisse zwischen den Kohlenstoffatomen, wodurch sich die Schwingungsfrequenzen und somit die Positionen der Raman-Peaks verändern. Die zunehmende Verbreiterung der Raman-Banden bei höheren Temperaturen kann durch verstärkte Wechselwirkungen zwischen den Phononen erklärt werden, wodurch sich die Lebensdauer der Schwingungszustände verringert [49].

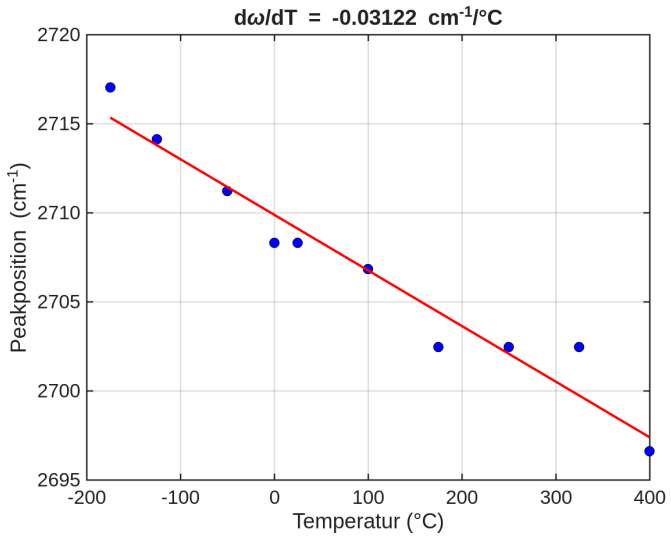


Abbildung 3.2.: Temperaturabhängige Verschiebung der 2D-Peakposition von Graphen mit linearer Regression.

Zur genaueren Untersuchung der temperaturabhängigen Verschiebung des 2D-Peaks wurden die Peakpositionen der einzelnen Spektren bestimmt und in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen (siehe Abbildung 3.2). Dabei ist eine Verschiebung des 2D-Peaks von $2717{,}1\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei $-175\,°\mathrm{C}$ auf $2696{,}6\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei $400\,°\mathrm{C}$ zu erkennen. Aus der linearen Regression der Messwerte ergibt sich ein Temperaturkoeffizient von $-0{,}031\,\mathrm{cm}^{-1}/°\mathrm{C}$. Dieser Wert beschreibt die temperaturabhängige Änderung der Peakposition und bestätigt die beobachtete Verschiebung des 2D-Peaks zu kleineren Wellenzahlen bei steigender Temperatur. Die Messpunkte folgen dabei dem allgemeinen Trend der linearen Anpassung, weisen jedoch leichte Abweichungen von der Geraden auf. Diese Abweichungen können durch Messunsicherheiten oder durch Wechselwirkungen zwischen Graphen und Substrat verursacht werden. Zusätzlich können mechanische Spannungen im Graphen einen Einfluss auf die Peakposition haben und dadurch zu einer Abweichung vom rein temperaturabhängigen Verhalten führen. Die Verschiebung des 2D-Peaks in Abhängigkeit der Temperatur zeigt, dass die Raman-Spektroskopie grundsätzlich zur Bestimmung der Graphentemperatur geeignet ist. Dabei kann die Änderung der Peakposition zur Abschätzung der Temperaturänderung genutzt werden. Die Genauigkeit dieser Bestimmung wird jedoch durch weitere Einflüsse wie mechanische Spannungen oder Wechselwirkungen zwischen Graphen und Substrat beeinflusst, da diese ebenfalls die Position des Raman-Peaks verändern können.

3.1.2. Ramanspektrum von Graphen unter elektrischer Belastung

Neben thermischen Einflüssen können auch elektrische Belastungen die Eigenschaften von Graphen beeinflussen. Da Graphen in den BTG-Strukturen als Elektrodenmaterial eingesetzt wird, ist es während des Betriebs elektrischen Spannungen ausgesetzt. Durch angelegte Spannungen können sich die elektronischen Eigenschaften des Materials verändern, was sich unter bestimmten Bedingungen auch in den Raman-Spektren durch Verschiebungen und Intensitätsänderungen zeigen kann. Dies wird nachfolgend untersucht.

Hierfür wird Graphen zunächst, wie bei den temperaturabhängigen Messungen, auf ein Siliziumsubstrat mit einer 270 nm dicken SiO_2-Schicht transferiert. Um das darunterliegende Siliziumsubstrat später als Massekontakt nutzen zu können, wird das Graphen zunächst mit einem Schutzlack bedeckt. Anschließend wird die SiO_2-Schicht in Flusssäure für etwa 5 min geätzt. Der Schutzlack verhindert dabei, dass das Graphen während des Ätzprozesses direkt mit der Flusssäure in Kontakt kommt und beschädigt wird. Nach dem Ätzschritt wird der Schutzlack mit Aceton entfernt. Da Graphen aufgrund seiner geringen Schichtdicke beim direkten Kontaktieren leicht beschädigt werden kann, erfolgt die elektrische Kontaktierung über Metallelektroden. Die Herstellung dieser Elektroden wird mittels eines Lift-off-Prozesses durchgeführt. Zu Beginn wird die Probe zunächst ausgehärtet, um mögliche Feuchtigkeit von der Oberfläche zu entfernen und eine optimale Haftung der nachfolgenden Schichten zu gewährleisten. Anschließend wird HMDS auf die Probenoberfläche aufgebracht. HMDS dient als Haftvermittler zwischen der Substratoberfläche und dem Fotolack und verbessert die Stabilität der Lackschicht während der weiteren Prozessschritte. Im nächsten Schritt wird der Umkehrlack AZ 5214E auf die Probe bei 4400 U/min für 45 s aufgeschleudert. Der aufgebrachte Fotolack wird anschließend durch einen Softbake bei 90 °C für fünf Minuten getrocknet, wodurch Lösungsmittel aus dem Lack entfernt wird. Die Strukturierung des Fotolacks erfolgt mithilfe einer Maske, welche die gewünschten quadratischen Elektrodenstrukturen enthält. Die Probe wird dabei für 22 Sekunden belichtet. Anschließend erfolgt ein Post-Exposure-Bake bei 115 °C für 120 Sekunden. Durch eine Flutbelichtung für 45 Sekunden, werden die Löslichkeitseigenschaften des belichteten Fotolacks umgekehrt. Die Entwicklung des Fotolacks erfolgt anschließend in einer Lösung aus AZ-Entwickler und Deionisiertes Wasser im Verhältnis 2:1 für 45 Sekunden. Dadurch werden die löslichen Lackbereiche entfernt und die strukturierten Lacköffnungen für die spätere Metallabscheidung erzeugt. Nach Abschluss der Lithografie wird eine 100 nm dicke TiN-Schicht mittels eines Sputterprozesses abgeschieden. Das Metall bedeckt dabei sowohl die freiliegenden Bereiche der Probe als auch di Lackstruktur. Durch den anschließenden Lift-off-Prozess wird der Fotolack zusammen mit der darauf abgeschiedenen TiN-Schicht entfernt. Auf der Probe verbleiben somit ausschließlich die definierten Elektrodenstrukturen, welche eine elektrische Kontaktierung des Graphens ermöglichen. Im folgenden Schritt wird die Probe in die Linkam Kammer eingebracht und eine der hergestellten Elektroden sowie das Si-Substrat kontaktiert.

Die Raman-Messungen unter elektrischer Belastung werden bei Raumtemperatur durch das Anlegen verschiedener Spannungen im Bereich zwischen 0 V und 20 V durchgeführt. Die Messungen erfolgen mit denselben Einstellungen wie bei den temperaturabhängigen Untersuchungen. Hierzu wird erneut das WITec alpha300 RA Raman-AFM-Mikroskop mit einer Laserwellenlän-

ge von 488nm, einer Laserleistung von 10 mW, einer Integrationszeit von 2 Sekunden und 20 Akkumulationen verwendet. Bei den Messungen bei Raumtemperatur zeigen sich keine deutlichen Veränderungen der Raman-Spektren mit steigender angelegter Spannung. Insbesondere sind keine eindeutigen Verschiebungen der G- oder 2D-Bande erkennbar. Die beobachtbaren Änderungen der Peakpositionen zwischen verschiedenen Messpunkten liegen teilweise in einer ähnlichen Größenordnung wie die Verschiebungen, die bereits ohne angelegte Spannung an unterschiedlichen Positionen der Probe auftreten können. Dadurch ist eine eindeutige Zuordnung einer möglichen spannungsbedingten Peakverschiebung aufgrund der begrenzten spektralen Auflösung nicht möglich.

Um mögliche spannungsbedingte Veränderungen besser erkennen zu können, werden zusätzlich Messungen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Durch die Verringerung thermischer Einflüsse und die Verwendung höherer angelegter Spannungen könnten Veränderungen im Spektrum besser erkennbar sein. Die Messungen werden bei einer Temperatur von -175 °C durchgeführt. Die angelegten Spannungen werden dabei auf 0 V, 10 V, 30 V, 50 V, 70 V und 90 V erhöht und jeweils eine Raman-Messung in Nähe der Kontaktstelle aufgenommen. Die aufgenommenen Raman-Spektren bei den verschiedenen angelegten Spannungen sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

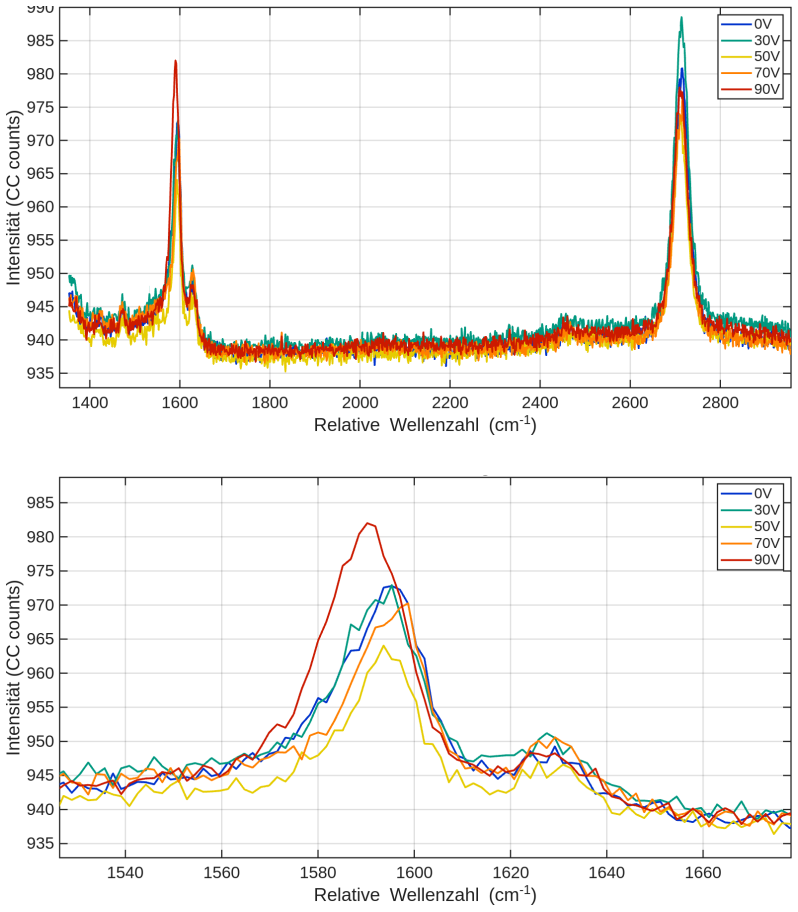


Abbildung 3.3.: Spannungsabhängige Raman-Spektren von Graphen mit vergrößerter Darstellung des G-Peaks

Der charakteristische G- und 2D-Peak von Graphen ist in allen Spektren deutlich erkennbar. Da insbesondere der G-Peak in der Literatur häufig zur Untersuchung elektrischer Einflüsse auf Graphen betrachtet wird, ist dieser Bereich zusätzlich vergrößert dargestellt. Dadurch können mögliche spannungsbedingte Veränderungen der Peakposition und Form des G-Peaks besser beurteilt werden. Dabei sind zwar Veränderungen der Peakpositionen und Intensitäten sichtbar, jedoch zeigen diese keinen klaren Zusammenhang mit der angelegten Spannung. Der G-Peak verschiebt sich beispielsweise zunächst mit steigender Spannung in eine Richtung, bei höheren Spannungen tritt jedoch wieder eine Verschiebung in die entgegengesetzte Richtung auf. Auch die Intensität des Peaks zeigt keine systematische Abhängigkeit von der Spannung, da beispielsweise bei 30 V eine höhere Intensität als bei 50 V oder 90 V beobachtet wird. Vergleichbare Untersuchungen aus der Literatur zeigen ebenfalls nur sehr geringe Verschiebungen der Raman-Peaks bei elektrischer Belastung, wobei diese Messungen teilweise bei deutlich niedrigeren Temperaturen im Bereich von 1 K durchgeführt wurden. Aufgrund der begrenzten Kühlleistung der verwendeten Stickstoffkühlung konnten diese Temperaturen in der vorliegenden Untersuchung nicht erreicht werden [50]. Die beobachteten Änderungen des G-Peaks lassen daher keinen eindeutigen Zusammenhang mit der angelegten Spannung erkennen und können nicht auf eine spannungsinduzierte Veränderung des Graphens zurückgeführt werden.

3.2. Charakterisierung von ALD-abgeschiedenem Aluminiumoxid

In diesem Kapitel wird ein bereits am Lehrstuhl etablierter ALD-Prozess zur Abscheidung von Al_2O_3-Schichten untersucht. Ziel der Versuchsreihe ist es, dünne Al_2O_3-Schichten im Nanometerbereich hinsichtlich ihrer Anwendung als Gateoxid in BTG-Strukturen zu charakterisieren. Aufgrund der hohen Anforderungen, die dünne Gateoxide insbesondere hinsichtlich der Schichtkontrolle, der Grenzflächenqualität und der elektrischen Eigenschaften stellen, liegt der Fokus auf einer zuverlässigen Übertragbarkeit des Prozesses auf sehr geringe Schichtdicken. Die untersuchten Proben umfassen Schichtdicken von 4 nm, 6 nm, 8 nm, 10 nm, 12 nm, 20 nm sowie 45 nm. Diese werden durch Variation der ALD-Zyklusanzahl realisiert, wodurch die Bestimmung der Wachstumsrate pro Zyklus, Growth per Cycle (GPC), ermöglicht wird. Im ersten Schritt werden dazu die Schichtdicken mittels Ellipsometrie bestimmt, um daraus die mittlere Abscheiderate zu ermitteln und dessen Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

Darauf aufbauend erfolgt die strukturelle Charakterisierung mittels AFM, um die Oberflächenrauigkeit der Al_2O_3-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke zu analysieren. Anschließend werden elektrische Messungen durchgeführt. Dazu zählen insbesondere Impedanzmessungen zur Bestimmung der effektiven Permittivität des Oxids sowie Strom-Spannungs-Messungen zur Ermittlung der Durchbruchspannung und damit der Belastbarkeit der Al_2O_3-Schichten.

3.2.1. Bestimmung der Wachstumsrate und der Rauigkeit

Um das Aluminiumoxid zu charakterisieren werden zunächst Al_2O_3-Schichten mittels eines bereits am Lehrstuhl etablierten ALD-Prozesses auf Siliziumproben abgeschieden. Die Abscheidung

erfolgt in einer ALD-Anlage des Herstellers Picosun (Modell:R200). Dabei werden gezielt unterschiedliche Schichtdicken im Nanometerbereich durch Variation der Anzahl der ALD-Zyklen realisiert. Die wesentlichen Prozessparameter des verwendeten ALD-Verfahrens sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1.: Parameter des ALD-Prozesses

Prozessparameter	Wert
Temperatur der Probe	300 °C
Temperatur am Reaktor	500 °C
Stabilisierungszeit	15 min
TMA Gasfluss	150 sccm
TMA Pulszeit	0.1 s
TMA Spülzeit	3 s
H_2O Gasfluss	200 sccm
H_2O Pulszeit	0.1 s
H_2O Spülzeit	4 s

Die Auswahl der untersuchten Schichtdicken basiert sowohl an den Anforderungen der späteren Anwendung als Gate-Dielektrikum in BTG-Strukturen als auch auf Erkenntnissen aus früheren Arbeiten am Lehrstuhl. Als Referenz dient ein zuvor bestimmter Zusammenhang zwischen Zyklusanzahl und Schichtdicke, nach dem bei 500 Zyklen eine Schichtdicke von etwa 45 nm erreicht wird. Auf Grundlage dieses Zusammenhangs werden die erforderlichen Zykluszahlen für die Zielschichtdicken von 20 nm, 12 nm, 10 nm, 8 nm, 6 nm und 4 nm proportional abgeleitet. Die 20-nm-Schicht erweitert den Bereich größerer Schichtdicken und dient zusätzlicher dazu, die Wachstumsrate zu bestimmen sowie die Linearität des Prozesses zu prüfen. Der Fokus liegt dabei jedoch auf Schichtdicken zwischen 4 nm und 12 nm, da diese im Hinblick auf die Anwendung als Gate-Dielektrikum in BTG-Strukturen relevant sind. Dünne Oxidschichten verbessern die Kontrolle des Kanals durch die Gate-Elektrode und sind zudem für eine planare Strukturgeometrie erforderlich. Darüber hinaus wird in einer früheren Arbeit am Lehrstuhl die Hypothese aufgestellt, dass mit dem verwendeten ALD-Prozess abgeschiedenes Al_2O_3 bei Schichtdicken unterhalb von etwa 10 nm ein erhöhtes Leckstromverhalten aufweist [51]. Durch die Untersuchung mehrerer Schichtdicken ober- und unterhalb dieses Bereichs soll diese Hypothese experimentell überprüft werden. Auf die Herstellung von Schichten mit Dicken unterhalb von 4 nm wird verzichtet, da mit abnehmender Oxiddicke die Wahrscheinlichkeit für direktes Quantentunneln deutlich zunimmt und dadurch erhöhte Gate-Leckströme zu erwarten sind. In diesem Fall würden die elektrischen Eigenschaften durch Tunneleffekte und nicht mehr ausschließlich durch die Materialeigenschaften des Dielektrikums bestimmt [52].

Zur experimentellen Bestimmung der abgeschiedenen Schichtdicken werden anschließend alle Proben mittels Ellipsometer vermessen. Für die Auswertung der Messdaten wird zunächst ein einfaches Modell für Al_2O_3 verwendet. Die Anzahl der Zyklen sowie die erwartenden Schichtdicken sind den gemessenen Schichten in Tabelle 3.2 gegenübergestellt. Zusätzlich ist für jede Auswertung der mittlere quadratische Fehler (MSE) angegeben, um die Abweichung zwischen Modell und Messdaten zu bewerten. Dabei zeigt sich, dass der MSE vergleichsweise hoch ausfällt. Aus diesem Grund wird ein alternatives Modell, das Codylor Modell für Al_2O_3, zur Auswertung der Messdaten herangezogen, wodurch eine bessere Übereinstimmung zwischen Messung

und Modell erzielt wird und der MSE entsprechend reduziert ist. Durch das geänderte Modell ergeben sich jedoch geringfügige Unterschiede bei den ermittelten Schichtdicken. Die Ergebnisse beider Modelle, mit den jeweiligen Schichtdicken und MSE-Werten, sind ebenfalls der Tabelle 3.2 zu entnehmen.

Tabelle 3.2.: Vergleich der erwarteten und mittels Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken unter Verwendung zweier Modelle.

			Modell 1		Modell 2	
Probe	**Zyklen**	**Erwartete Schichtdicke [nm]**	**Schichtdicke [nm]**	**MSE**	**Schichtdicke [nm]**	**MSE**
P1	500	45	43.40	12.86	45.50	1.80
P2	223	20	19.51	2.79	20.18	1.27
P3	136	12	11.23	1.82	12.74	1.24
P4	112	10	10.13	1.63	10.46	1.26
P5	89	8	7.88	1.47	8.17	1.16
P6	67	6	6.13	1.25	6.25	1.20
P7	45	4	4.17	1.16	4.32	1.17

Auf Grundlage der bestimmten Schichtdicken kann anschließend die Wachstumsrate des ALD-Prozesses in nm pro Zyklus bestimmt werden. Hierzu sind die gemessenen Schichtdicken in Abhängigkeit von der Anzahl der Zyklen in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Wachstumsrate, der GPC, ergibt sich aus der Steigung der Beziehung zwischen Schichtdicke und Zyklusanzahl und beträgt für den untersuchten Al_2O_3-Prozess etwa 0,09 nm pro Zyklus (0,89 Å/Zyklus). Dieser Wert stellt eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung des Prozesses dar [8].

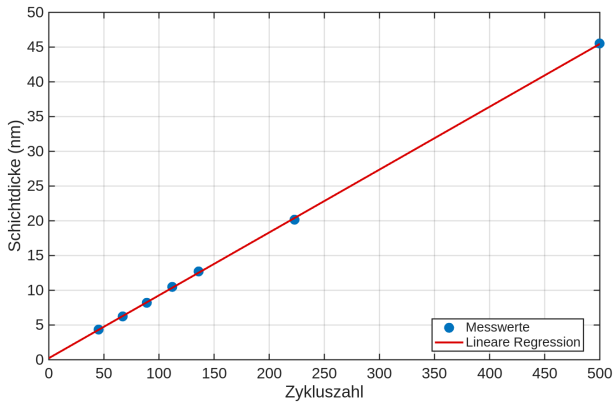


Abbildung 3.4.: Schichtdicke der abgeschiedenen Al_2O_3-Schichten in Abhängigkeit von der Anzahl der ALD-Zyklen mit linearer Regression zur Bestimmung der Wachstumsrate (GPC).

Anhand der Abbildung 3.4 ist zudem zu erkennen, dass die Schichtdicke im untersuchten Bereich nahezu linear mit der Zyklusanzahl zunimmt. Die lineare Regression verläuft nahezu durch den Ursprung könnte einen Hinweis darauf liefern, dass keine verzögerte Nukleation stattfindet. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass bereits zu Beginn des Prozesses ausreichend reaktive Oberflächenzentren vorhanden sind somit nach dem ersten Zyklus ein kontinuierliches Schichtwachstum beginnt. Um diese Vermutungen zu validieren, müssten mehrere Messpunkte im Bereich geringerer Zykluszahlen aufgenommen und ausgewertet werden. Trotzdessen deutet der

lineare Verlauf auf ein gleichmäßiges und reproduzierbares Wachstum des Al_2O_3 während des Prozesses hin.

Zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit werden an allen hergestellten Proben AFM-Messungen durchgeführt. Um die Rauigkeit der gesamte Probenoberfläche möglichst repräsentativ zu erfassen, werden pro Probe drei Messungen an unterschiedlichen Positionen aufgenommen. Die Messbereiche befinden sich jeweils im oberen linken Bereich, in der Mitte sowie im unteren rechten Bereich der Probe. Für jede untersuchte Schichtdicke werden zwei unabhängig hergestellte Proben vermessen. Somit ergeben sich pro Schichtdicke insgesamt sechs Messungen, aus denen anschließend die mittlere Oberflächenrauigkeit bestimmt wird. Jede Messung wird auf einer Scanfläche von $5\,\mu m \times 5\,\mu m$ durchgeführt. Für die einzelnen Messbereich wird der entsprechende Rauigkeitswert aus den aufgenommenen AFM-Daten bestimmt. Zur Auswertung einer Probe wird zunächst der Mittelwert aus den drei Einzelmessungen gebildet. Anschließend werden die Mittelwerte der beiden unabhängig hergestellten Proben für jede Schichtdicke zusammengeführt. Durch dieses Vorgehen können lokale Schwankungen der Oberflächenrauigkeit berücksichtigt werden. Die gemittelten Rauigkeitswerte sind den zuvor mittels Ellipsometer bestimmten Schichtdicken zugeordnet und in Tabelle 3.3 dargestellt. Dadurch kann der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Oberflächenrauigkeit für alle untersuchten Proben analysiert werden.

Tabelle 3.3.: Gegenüberstellung der bestimmten Schichtdicken und der gemittelten Oberflächenrauigkeiten der untersuchten Proben.

Schichtdicke d (nm)	**Gemittelte Rauigkeit R_a (nm)**
45.50	0.35
20.18	0.41
12.74	0.38
10.46	0.39
8.17	0.38
6.25	0.38
4.32	0.41

Zur Einordnung der Messergebnisse wurde zunächst die Oberflächenrauigkeit eines unbeschichteten Siliziumsubstrats bestimmt. Hierbei ergibt sich eine mittlere Rauigkeit von $Q_s = 0{,}46\,nm$. Im Vergleich zur Referenz weisen alle mit Al_2O_3 beschichteten Proben geringere Rauigkeitswerte zwischen 0,35 nm und 0,41 nm auf. Die Abscheidung der Al_2O_3-Schichten führt somit zu einer leichten Verringerung der Oberflächenrauigkeit des Siliziumsubstrats. Dieses Verhalten lässt sich durch das charakteristische Wachstumsverhalten von ALD-Prozessen erklären. Aufgrund der selbstlimitierenden Oberflächenreaktionen erfolgt die Abscheidung gleichmäßig und konform auf dem Substrat, wodurch die ursprüngliche Oberflächenstruktur des Siliziums übernommen wird oder sogar kleinere Unebenheiten auf der Oberfläche durch die Beschichtung teilweise ausgeglichen werden, was zu einer Verringerung der Oberflächenrauigkeit führen kann [53]. Die in Tabelle 3.3 dargestellten Ergebnisse zeigen zudem, dass innerhalb des untersuchten Schichtdickenbereichs von 4,17 nm bis 43,4 nm kein Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Rauigkeit erkennbar ist. Die Unterschiede sind gering und lassen keinen Anstieg oder Abfall der Oberflächenrauigkeit mit zunehmender Schichtdicke erkennen. Insgesamt weisen alle Proben eine geringe Rauigkeit auf, was auf eine gleichmäßige und homogene Abscheidung schließen lässt.

3.2.2. Bestimmung der Permittivität

Zur Bestimmung der relativen Permittivität der abgeschiedenen Al_2O_3-Schichten sowie der anschließenden Strom-Spannungs-Messung wird zunächst eine geeignete Messstruktur entwickelt. Dafür werden zuerst die bereits für die strukturelle Charakterisierung hergestellten Si/Al_2O_3-Proben aller untersuchten Al_2O_3-Schichtdicken als Ausgangsbasis verwendet und durch die Herstellung von Elektrodenstrukturen zu Kondensatorstrukturen weiterentwickelt.

Hierzu wird zunächst die Rückseite des Siliziumsubstrats vollständig mit einer Aluminiumschicht metallisiert, welche als rückseitiger elektrischer Kontakt dient. Die Abscheidung des Aluminiums erfolgt mittels Sputtern. Um einen niederohmigen Kontakt zwischen der Aluminiumschicht und dem Siliziumsubstrat sicherzustellen, wird die native SiO_2-Schicht vor der Metallisierung durch nasschemisches Ätzen mit Fluorwasserstoffsäure (HF(aq)) entfernt. Da die auf der Vorderseite abgeschiedene Al_2O_3-Schicht gegenüber HF(aq) ebenfalls empfindlich ist, wird diese während des Ätzprozesses durch einen Schutzlack geschützt. Nach der Entfernung der nativen Oxidschicht wird der Schutzlack mit Aceton entfernt. Die Strukturierung der oberen Aluminiumelektroden erfolgt anschließend mittels Fotolithografie unter Verwendung des Umkehrfotolacks AZ5214E. Die wesentlichen Prozessschritte der Lithografie sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Das verwendete Maskenlayout ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Tabelle 3.4.: Prozessparameter der Fotolithografie zur Strukturierung der Aluminiumelektroden mit dem Umkehrfotolack AZ5214E

Prozessschritt	**Beschreibung**
Ausheizen im Ofen	45 min bei 150 °C
Auftragen des Haftvermittlers	10 min HMDS
Fotolack auftragen	300 µl AZ 5214E bei 4400 U/min für 45 s
Soft-Bake auf der Hotplate	5 min bei 90 °C
UV Belichtung	65 mJ/cm^2 Soft-Kontaktierung
Post-Exposure-Bake auf der Hotplate	120 s bei 115 °C
Flutbelichtung	45 s
Entwickeln des Fotolacks	AZ Dev (2:1) DI-Wasser für 45 s mit Entwicklungsstopp in DI-Wasser für 30 s

Die Maske enthält 22 kreisförmige Elektroden mit unterschiedlich Fläche, wodurch mehrere unabhängige Kondensatorstrukturen auf einer Probe realisiert werden können. Nach der Strukturierung des Fotolacks wird eine 230 nm dicke Aluminiumschicht mittels Sputtern abgeschieden. Dabei wird das Aluminium sowohl auf den freiliegenden Bereichen der Probe als auch auf der Oberfläche des strukturierten Fotolacks abgeschieden. Im anschließenden Lift-off-Prozess in Aceton wird der Fotolack zusammen mit der darauf befindlichen Aluminiumschicht entfernt. Durch das Ablösen des Fotolacks verbleibt das Aluminium ausschließlich in den zuvor definierten Bereichen und bildet die durch das Maskenlayout vorgegebenen oberen Elektroden der Kondensatorstrukturen. Dadurch entstehen mehrere MIM-Strukturen mit unterschiedlichen Elektrodenflächen, die anschließend für die elektrische Charakterisierung der Al_2O_3-Schichten verwendet werden können.

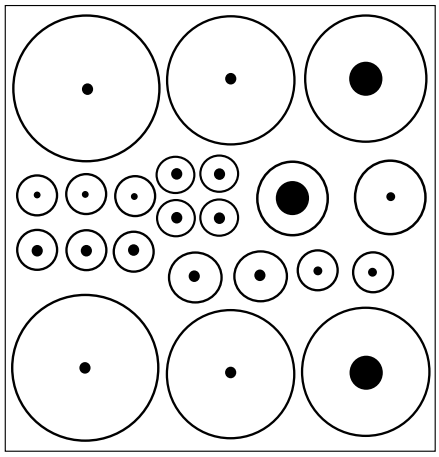


Abbildung 3.5.: Maskenlayout für die Strukturierung der Elektroden

Die resultierende Schichtfolge $Al/Al_2O_3/Si/Al$ bildet eine Kondensatorstruktur. Ein schematischer Querschnitt der Messstruktur ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die Al_2O_3-Schicht dient dabei als Dielektrikum zwischen der oberen Aluminiumelektrode und dem metallisierten Siliziumsubstrat. Für die elektrischen Messungen wird der obere Kontakt auf der jeweiligen Aluminiumelektrode und der untere Kontakt auf der rückseitigen Aluminiumschicht kontaktiert. Die 22 Elektroden ermöglichen mehrere unabhängige Messungen auf derselben Probe, wodurch die elektrischen Kenngrößen statistisch erfasst und ausgewertet werden können.

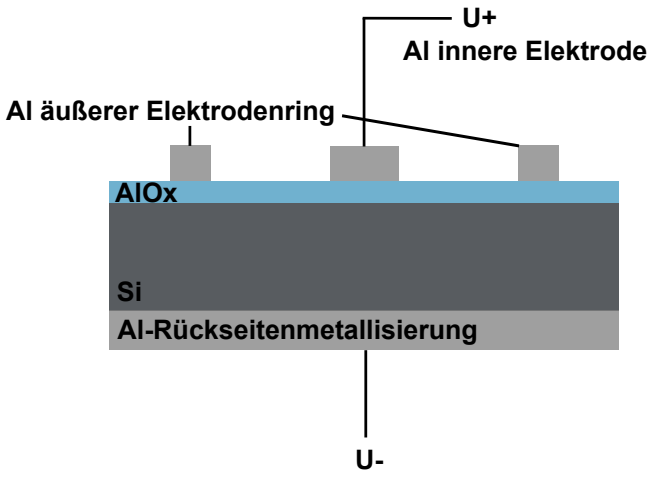


Abbildung 3.6.: Schematischer Querschnitt der ersten Messstruktur mit Al-Rückseitenmetallisierung

Die elektrische Charakterisierung der hergestellten Kondensatorstrukturen erfolgt zunächst mittels Impedanzmessungen nach Betrag und Phase mithilfe des MFIA Impedanzmessgeräts von Zurich Instruments. Dabei werden Betrag und Phase der komplexen Impedanz über einen definierten Frequenzbereich erfasst, um das elektrische Verhalten der Al_2O_3-Schichten zu untersuchen. Die gewonnen Messdaten dienen dabei zur Bewertung der kapazitiven Eigenschaften der Strukturen und bilden die Grundlage für die anschließende Bestimmung der relativen Permittivität.

Die ersten Messungen zeigen jedoch, dass die hergestellte Struktur nicht für eine zuverlässige Bestimmung der Permittivität der Al_2O_3-Schichten geeignet ist. Obwohl die frequenzabhängige Impedanzmessung ein kapazitives Verhalten der Kondensatorstruktur erkennen lässt, treten im gesamten Frequenzbereich hohe Impedanzwerte im Mega- bis Gigaohm-Bereich auf. Abbildung 3.7 zeigt exemplarisch die Impedanz- und Phasenverläufe einer Elektrode, wobei vergleichbare Verläufe auch für die übrigen Elektroden beobachtet werden. Aufgrund der hohen Impedanz ergeben sich geringe Kapazitäten und damit deutlich niedrigere Permittivitätswerte der Al_2O_3-Schichten. Diese Werte liegen außerhalb des erwarteten Bereichs für Aluminiumoxid und können daher nicht zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften verwendet werden.

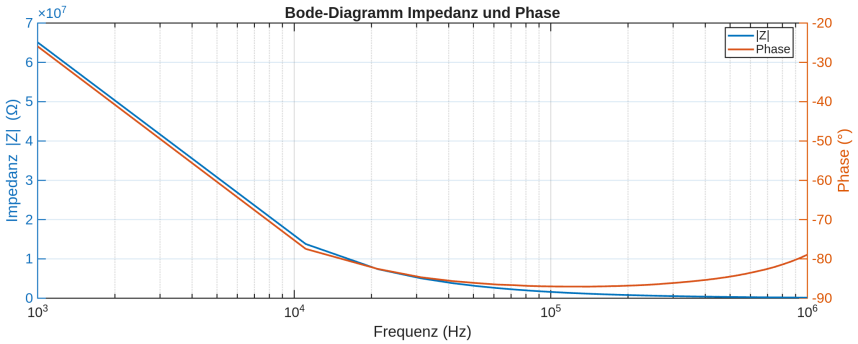


Abbildung 3.7.: Gemessener Impedanz- und Phasenverlauf einer Kondensatorstruktur in Abhängigkeit von der Frequenz.

Als mögliche Ursachen für die erhöhten Impedanzwerte werden die Eigenschaften des verwendeten Schichtaufbaus und der Kontaktierung betrachtet. Aufgrund der geringen Dotierung des Siliziumsubstrats ist dessen elektrische Leitfähigkeit begrenzt. Dadurch entsteht ein zusätzlicher Serienwiderstand, der die gemessene Impedanz beeinflusst [54]. Zudem zeigen die Strom-Spannungs-Messungen ein schottkyartiges Verhalten an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche. Die dabei entstehende Barriere kann zusätzliche Sperrschicht- und Widerstandsanteile verursachen und ebenfalls das gemessene Impedanzverhalten beeinflussen [20,55]. Durch die Kombination aus dem Substratwiderstand und den nicht-idealen Kontakteigenschaften wird die gemessene Impedanz nicht nur durch die kapazitiven Eigenschaften der Al_2O_3-Schicht bestimmt. Eine zuverlässige Bestimmung der relativen Permittivität ist mit dieser Messstruktur daher nicht möglich. Aus diesem Grund wird im nächsten Schritt eine alternative Messstruktur entwickelt.

Durch die Verwendung einer Metall-Isolator-Metall (MIM)-Struktur können die Einflüsse des Halbleitersubstrats auf die elektrische Charakterisierung der Al_2O_3-Schichten vermieden werden. Da sich das Dielektrikum hierbei direkt zwischen zwei Metallelektroden befindet, wird die Messung nicht durch elektrische Eigenschaften des Siliziumsubstrats beeinflusst. Für die Herstellung der MIM-Strukturen wird zunächst eine ganzflächige TiN-Schicht auf einem Siliziumsubstrat abgeschieden. Die Abscheidung erfolgt mittels eines bereits etablierten Sputterprozesses, dessen Prozessparameter in Tabelle 3.5 zusammengefasst sind. Durch die gewählte Prozessdauer von 8 min und 20 s wird eine TiN-Schichtdicke von 100 nm angestrebt. Da die Dicke der Metallelektrode im Vergleich zur Al_2O_3-Schicht keinen Einfluss auf die Impedanzmessung hat, wird die tatsächlich abgeschiedene TiN-Schichtdicke nicht bestimmt. Die ganzflächige TiN-Schicht dient im späteren Aufbau als untere Metallelektrode und sorgt dafür, dass die Messung elektrisch

vom Siliziumsubstrat entkoppelt ist. Dadurch wird der Einfluss der geringen Leitfähigkeit des Halbleiters auf die elektrische Charakterisierung der Al_2O_3-Schichten vermieden.

Tabelle 3.5.: Parameter eines Sputterprozesses für TiN

Prozessparameter	Wert
Druck	4.4 mTorr
Argon Gasfluss	43 sccm
Stickstoff Gasfluss	7 sccm
Leistung	2000 W

Anschließend wird die Al_2O_3-Schicht mittels des ALD-Prozesses aus Tabelle 3.1 auf der TiN-Elektrode abgeschieden. Um den Einfluss unterschiedlicher Schichtdicken auf die elektrischen Eigenschaften des Aluminiumoxids untersuchen zu können, werden mehrere Proben mit den bereits eingeführten unterschiedlichen Al_2O_3-Schichtdicken hergestellt. Die nachfolgende Strukturierung wird für jede dieser Schichtdicken identisch durchgeführt. Nach der Abscheidung der Al_2O_3-Schicht ist die untere TiN-Elektrode vollständig vom Aluminiumoxid bedeckt und für eine elektrische Kontaktierung nicht zugänglich. Daher muss die Al_2O_3-Schicht in definierten Bereichen lokal entfernt werden, um einen direkten elektrischen Kontakt zur unteren Elektrode herzustellen. Hierzu wird eine Fotolithografie mit dem Umkehrfotolack AZ5214E durchgeführt. Die verwendeten Prozessschritte entsprechen grundsätzlich denen des bereits beschriebenen Lithografieprozesses aus Tabelle 3.4. Da der Lack in diesem Prozess jedoch als Positivlack eingesetzt wird, entfallen der Post-Exposure-Bake sowie die anschließende Flutbelichtung. Die Strukturierung erfolgt somit direkt durch Belichtung und Entwicklung der nicht geschützten Bereiche. Für diesen Strukturierungsschritt wird das Maskenlayout aus Abbildung 3.8 verwendet.

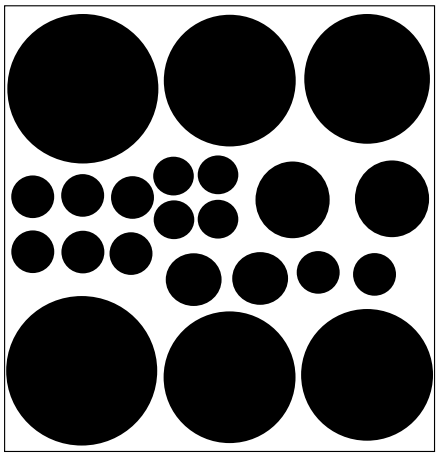


Abbildung 3.8.: Maskenlayout für die Strukturierung von Al_2O_3 für MIM-Strukturen

Dieser Bereich enthält größere kreisförmige Chromstrukturen, die festlegen, an welchen Stellen der Fotolack nach der Belichtung erhalten bleibt. Dadurch wird die darunterliegende Al_2O_3-Schicht während des anschließenden Ätzprozesses geschützt. Die nicht von Chrom bedeckten Bereiche werden belichtet, entwickelt und anschließend geätzt, um die darunterliegende TiN-Elektrode lokal freizulegen. Die größeren kreisförmigen Chromstrukturen der Maske sorgen dafür, dass nach der Strukturierung ausreichend Al_2O_3 unterhalb der späteren oberen TiN-

Elektroden erhalten bleibt. Dadurch bleibt die Al_2O_3-Schicht zwischen den beiden Metallelektroden bestehen und es entsteht die gewünschte MIM-Struktur. Die Freilegung der unteren TiN-Elektrode erfolgt zunächst durch einen nasschemischen Ätzprozess mit TechniEtch Al80, bei dem die nicht durch den Fotolack geschützten Al_2O_3-Bereiche entfernt werden. Nach Abschluss des Ätzprozesses und Entfernung des Fotolacks mit Aceton liegen definierte Bereiche der unteren TiN-Elektrode frei, während die übrigen Bereiche der Al_2O_3-Schicht als elektrisches Dielektrikum erhalten bleiben. Im Anschluss werden die oberen TiN-Elektroden mittels der Umkehrfotolithografie und einem anschließenden Lift-off-Prozess hergestellt. Hierzu wird zunächst eine Lackstruktur erzeugt, welche die Position der oberen Elektroden definiert. Anschließend wird eine 100 nm dicke TiN-Schicht ganzflächig mittels Sputtern abgeschieden. Für diesen Abscheideschritt werden die gleichen Prozessparameter wie bei der Herstellung der unteren TiN-Elektrode verwendet. Durch den anschließenden Lift-off-Prozess wird der Fotolack zusammen mit der darauf abgeschiedenen TiN-Schicht entfernt, sodass ausschließlich die oberen Elektroden auf den verbleibenden Al_2O_3-Bereichen zurückbleiben. Nach Abschluss der Strukturierung entstehen einzelne MIM-Kondensatoren mit definierter Elektrodenfläche auf der Probe. Der schematische Querschnitt einer solchen Struktur ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

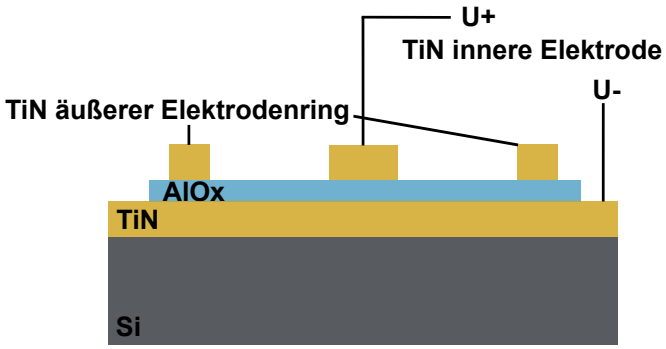


Abbildung 3.9.: Schematischer Querschnitt der MIM-Messstruktur

Die anschließenden Impedanzmessungen zeigen weiterhin die erwartete kapazitive Charakteristik der hergestellten MIM-Strukturen. Allerdings treten erneut deutlich erhöhte Impedanzwerte auf, wodurch die aus den Messdaten bestimmte Kapazität gering ist. Eine zuverlässige Berechnung der relativen Permittivität der Al_2O_3-Schicht ist somit auch mit diesen hergestellten Proben nicht möglich. Als mögliche Ursache für die erhöhten Impedanzwerte wird eine Veränderung der unteren TiN-Elektrode während des nasschemischen Ätzprozesses zur Freilegung der Elektrode betrachtet. Die verwendete Ätzlösung zur Strukturierung der Al_2O_3-Schicht basiert auf einer phosphorsäurehaltigen Aluminium-Ätzlösung, welche Phosphorsäure, Salpetersäure und Essigsäure enthält. In der Literatur wurde gezeigt, dass nasschemische Ätzprozesse zu Veränderungen der TiN-Oberfläche führen können. Dabei wurden unter anderem Oxidationsprozesse und Veränderungen der Oberflächenstruktur beobachtet [56]. Diese Effekte können die elektrische Leitfähigkeit der TiN-Elektrode lokal beeinflussen und zusätzliche Widerstandsanteile in der Messstruktur verursachen. Zur Überprüfung dieser Vermutung wird zusätzlich eine weitere Messung durchgeführt, bei der beide Messspitzen direkt auf die freiliegende untere TiN-Elektrode

kontaktiert werden. Die dabei durchgeführte Durchgangsmessung zeigt einen Widerstand im Bereich mehrerer Megaohm, obwohl für eine metallische Elektrode ein deutlich geringerer Widerstand erwartet wird. Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme, dass die elektrische Leitfähigkeit der unteren TiN-Elektrode durch den nasschemischen Ätzprozess deutlich reduziert wird.

Aufgrund des vermuteten Einflusses des nasschemischen Ätzprozesses auf die untere TiN-Elektrode wird der Strukturierungsprozess der Al_2O_3-Schicht angepasst. Der bisher verwendete nasschemische Ätzprozess wird durch ein trockenchemisches Verfahren mittels ICP-RIE ersetzt. Da für die Strukturierung der Al_2O_3-Schicht bisher kein geeigneter ICP-RIE-Ätzprozess vorhanden ist, wird zunächst ein entsprechender Prozess entwickelt. Hierzu werden verschiedene Prozessparameter variiert, um eine kontrollierte Entfernung der Al_2O_3-Schicht zu ermöglichen und gleichzeitig die darunterliegende TiN-Elektrode möglichst wenig zu beeinflussen. Der Fokus liegt dabei nicht auf einer vollständigen Optimierung des Ätzprozesses, sondern auf der Entwicklung eines geeigneten Prozesses für die Herstellung der MIM-Strukturen sowie einer ersten Abschätzung der Ätzrate. Für die weitere Prozessierung werden die in Tabelle 3.6 zusammengefassten Prozessparameter verwendet. Mit diesen Parametern wird eine Al_2O_3-Ätzrate von etwa 1,5 nm/min bei geringer Ätzdauer bestimmt. Es zeigt sich jedoch, dass die Ätzrate bei längeren Ätzzeiten zunimmt und kein lineares Verhalten aufweist. Eine genaue Bestimmung der erforderlichen Ätzdauer für unterschiedliche Al_2O_3-Schichtdicken ist daher ohne eine detailliertere Untersuchung des Ätzprozesses nicht möglich.

Tabelle 3.6.: Prozessparameter des ICP-RIE-Ätzprozesses zur Strukturierung der Al_2O_3-Schichten.

Parameter	Wert
SiCl4-Fluss	20 sccm
Prozessdruck	40 mTorr
HF-Leistung	80 W
ICP-Leistung	150 W

Zusätzlich wird untersucht, welchen Einfluss der ICP-RIE-Ätzprozess auf die darunterliegende TiN-Schicht hat. Dabei zeigt sich, dass TiN zwar ebenfalls durch den Ätzprozess abgetragen wird, die elektrischen Eigenschaften der Schicht jedoch erhalten bleiben. Aufgrund des nichtlinearen Ätzverhaltens von Al_2O_3 kann die tatsächliche Ätzdauer länger ausfallen als zunächst abgeschätzt. Um einen möglichen Abtrag der unteren Elektrode während des Ätzprozesses zu berücksichtigen, wird die Dicke der unteren TiN-Schicht auf 200 nm erhöht. Dadurch steht mehr Material zur Verfügung, sodass ein gewisser Abtrag der TiN-Schicht während des Ätzprozesses unkritisch ist. Da die elektrischen Eigenschaften der TiN-Elektrode trotz des Abtrags erhalten bleiben, kann der entwickelte Prozess für die Herstellung der MIM-Strukturen eingesetzt werden.

Auf Grundlage der ermittelten Prozessparameter werden anschließend die MIM-Strukturen mit den unterschiedlichen Al_2O_3-Schichtdicken erneut hergestellt. Dabei wird die Al_2O_3-Schicht nun mittels Inductive Coupled Plasma (ICP) strukturiert, während die übrigen Prozessschritte unverändert bleiben. Zur ersten Überprüfung des entwickelten Strukturierungsprozesses werden zunächst zwei unabhängig hergestellte MIM-Proben mit einer 20,18 nm dicken Al_2O_3-Schicht

elektrisch charakterisiert. Die anschließenden frequenzabhängigen Impedanzmessungen zeigen, dass bei beiden Proben jeweils nur vier der insgesamt 22 Strukturen ein kapazitives Verhalten aufweisen. Für diese liegt die Phase der Impedanz bei niedrigen Frequenzen im Bereich von etwa $-90°$ und steigt mit zunehmender Frequenz an, was dem typischen Verhalten einer Kondensatorstruktur entspricht. Die übrigen MIM-Strukturen zeigen dagegen ein abweichendes Verhalten. Hier beträgt die Phase bereits bei niedrigen Frequenzen etwa $0°$, während die Impedanz nur wenige Ohm beträgt. Mit steigender Frequenz geht das Verhalten teilweise in einen induktives über. Dies deutet auf einen Kurzschluss innerhalb der Struktur hin, sodass die kapazitiven Eigenschaften der Al_2O_3-Schicht nicht mehr erfasst werden können. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 3.10 exemplarisch die Impedanzverläufe einer funktionierenden sowie einer kurzgeschlossenen MIM-Struktur dargestellt.

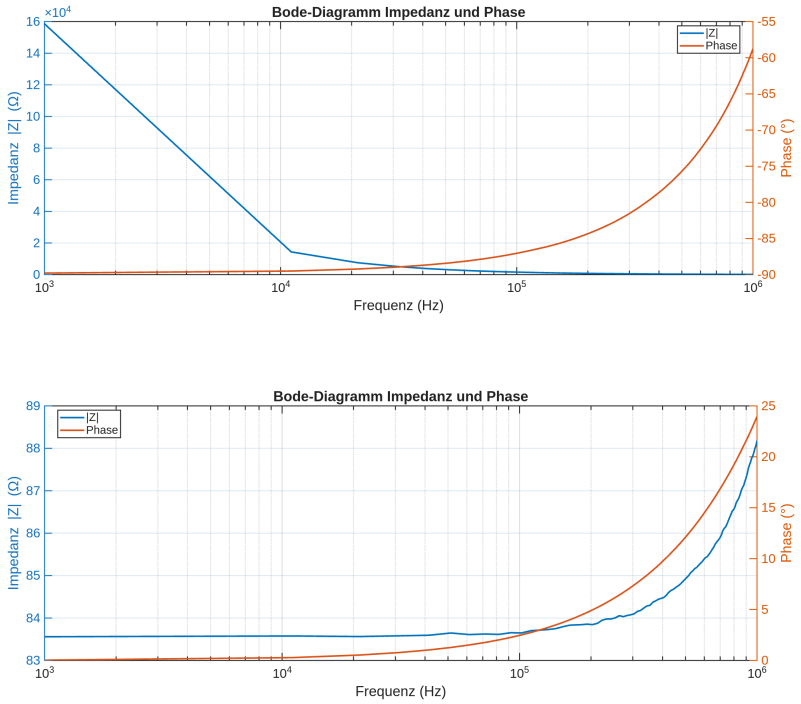


Abbildung 3.10.: frequenzabhängige Impedanzmessungen einer funktionierenden (oben) und einer kurzgeschlossenen (unten) MIM-Struktur

Auffällig ist außerdem, dass die funktionsfähigen MIM-Strukturen auf den beiden Proben unterschiedlich verteilt sind. Ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten des kapazitiven Verhaltens und der Position auf der Probe oder der Größe der oberen Elektrode ist nicht erkennbar. Für die weitere Auswertung werden ausschließlich die MIM-Strukturen mit kapazitivem Verhalten betrachtet. Hierzu wird zunächst der Frequenzverlauf der Impedanzphase betrachtet. Für jede Struktur wird anschließend eine Messfrequenz gewählt, bei der die Phase möglichst nahe bei $-90°$ liegt. Für alle ausgewerteten Strukturen der beiden Proben mit einer Al_2O_3-Schichtdicke von 19,51 nm liegt diese Frequenz bei 10kHz. In diesem Frequenzbereich verhält sich die Struktur nahezu ideal kapazitiv, sodass die gemessene Impedanz im Wesentlichen durch die Kapazität der MIM-Struktur bestimmt wird. Bei der gewählten Frequenz wird anschließend ein Spannungssweep im Bereich von -2V bis 2V durchgeführt. Die Spannungsgrenzen werden bewusst niedrig

gewählt, da die Durchbruchspannung der Al_2O_3-Schichten zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt ist. Dadurch wird vermieden, dass die Oxidschicht bereits während der Impedanzmessung beschädigt wird.

Die Untersuchung der Durchbruchspannung erfolgt erst nach der Impedanzmessung. Während des Spannungssweeps werden die Impedanzwerte für alle Spannungen zwischen -2 V und 2 V aufgenommen. Die Messpunkte im Bereich um 0 V werden bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt, da aufgrund der dort sehr kleinen Messströme abweichenden Impedanzwerte auftreten. Aus den verbleibenden Messwerten wird die mittlere Impedanz $\bar{Z}$ der jeweiligen Struktur berechnet. Abbildung 3.11 zeigt die spannungsabhängige Impedanz- und Phasenmessung derselben MIM-Struktur bei der aus Abbildung 3.10 bestimmten Messfrequenz.

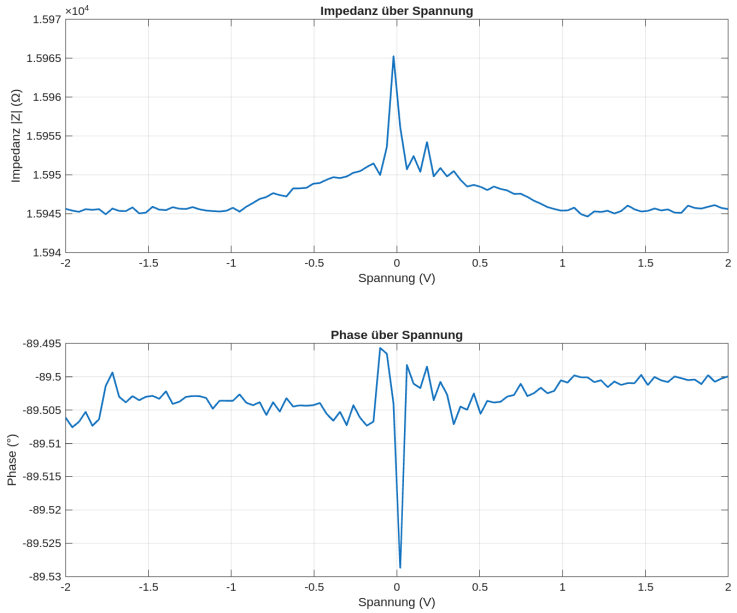


Abbildung 3.11.: Spannungsabhängiger Verlauf von Impedanz und Phase einer funktionierenden MIM-Struktur bei der aus dem Frequenzverlauf ausgewählten Messfrequenz von 10 kHz.

Für die Berechnung der Kapazität wird angenommen, dass sich die MIM-Struktur näherungsweise wie ein idealer Kondensator mit einer Impedanzphase von $-90°$ verhält. Obwohl die gemessene Phase leicht von diesem Wert abweicht, zeigen die Strukturen weiterhin ein überwiegend kapazitives Verhalten, sodass diese Annahme für weitere Auswertungen getroffen wird. Damit entspricht der Betrag der gemessenen Impedanz $\bar{Z}$ dem kapazitiven Blindwiderstand X_C. Die Kapazität der MIM-Struktur kann somit aus der gemittelten Impedanz nach Gleichung (3.1) bestimmt werden [57]:

$$C = \frac{1}{2\pi f \bar{Z}} \tag{3.1}$$

Dabei bezeichnet f die Messfrequenz und $\bar{Z}$ den aus dem Spannungssweep bestimmten Mittelwert des Impedanzbetrags. Anschließend wird aus der berechneten Kapazität die relative Permittivität der Al_2O_3-Schicht mit Gleichung (3.2) bestimmt:

$$\varepsilon_r = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot A} \tag{3.2}$$

Dabei beschreibt d die Dicke der Al_2O_3-Schicht, A die Fläche der oberen Elektrode und ε_0 die Permittivität des Vakuums mit einem Wert von $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{F/m}$. Dieses Vorgehen wird für alle funktionsfähigen MIM-Strukturen durchgeführt. Anschließend wird aus den einzelnen Werten der Mittelwert der relativen Permittivität für die jeweilige Schichtdicke bestimmt [57].

Für die beiden Proben mit einer Al_2O_3-Schichtdicke von 20,18 nm werden insgesamt acht funktionsfähige MIM-Strukturen ausgewertet. Da sich die Elektrodenflächen der einzelnen Strukturen unterscheiden, ergeben sich unterschiedliche Impedanzen und Kapazitäten. Die vollständige Auswertung der einzelnen Strukturen mit den jeweiligen Elektrodenflächen, gemittelten Impedanzen, berechneten Kapazitäten und bestimmten relativen Permittivitäten ist in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Aus den einzelnen Werten der relativen Permittivität wird anschließend der Mittelwert für die untersuchte Schichtdicke berechnet. Für die Al_2O_3-Schicht mit einer Dicke von 20,18 nm ergibt sich eine mittlere relative Permittivität von $\overline{\varepsilon_r} = 8{,}1$.

Tabelle 3.7.: Auswertung der funktionsfähigen MIM-Strukturen für eine Al_2O_3-Schichtdicke von 20,18 nm.

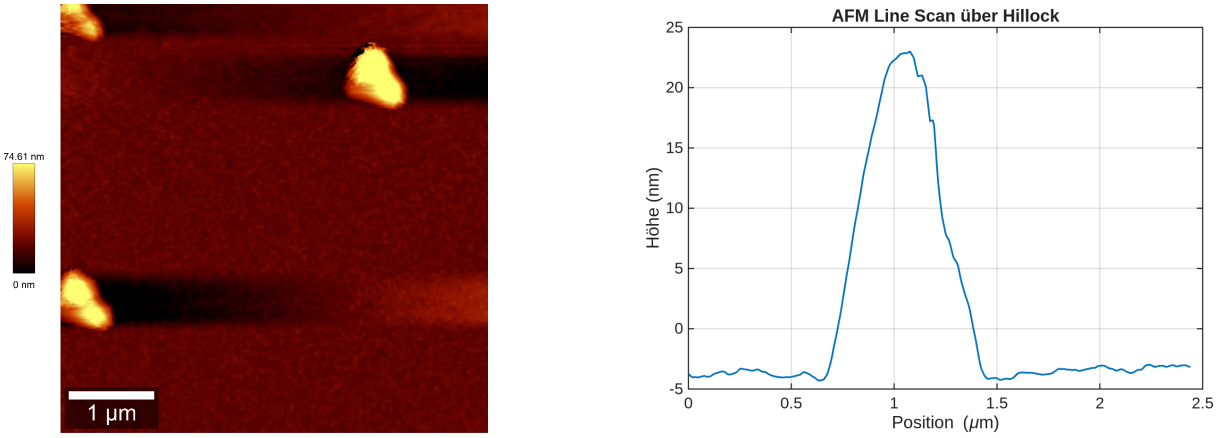
Probe	Struktur	A [μm^2]	$\bar{Z}$ [kΩ]	C [nF]	ε_r
1	5.3	$\pi \cdot (287)^2$	17.345	0.917	8.08
1	7.1	$\pi \cdot (300)^2$	15.841	1.005	8.10
1	7.2	$\pi \cdot (300)^2$	15.797	1.007	8.12
1	12	$\pi \cdot (300)^2$	15.946	0.998	8.05
2	5.2	$\pi \cdot (287)^2$	17.359	0.917	8.08
2	6.1	$\pi \cdot (300)^2$	15.649	1.017	8.20
2	6.3	$\pi \cdot (300)^2$	15.726	1.012	8.16
2	10.1	$\pi \cdot (195)^2$	75.750	0.429	8.00
				Mittelwert:	$\overline{\varepsilon_r} = 8.1$

Das zuvor beschriebene Vorgehen zur Bestimmung der relativen Permittivität wird auf alle MIM-Proben mit den relevanten Al_2O_3-Schichtdicken übertragen. Die Herstellung der Strukturen für jede Probe erfolgt dabei mit den bereits zuvor beschriebenen identischen Prozessparametern. Lediglich die Ätzdauer des ICP-RIE-Prozesses wird entsprechend der jeweiligen Al_2O_3-Schichtdicke angepasst, um die Bereiche zwischen den einzelnen Strukturen zu entfernen.

Für jede hergestellte Probe werden zunächst alle vorhandenen MIM-Strukturen mittels Impedanzmessungen charakterisiert. Anschließend werden die Strukturen mit einem kapazitiven Verhalten für die weitere Auswertung ausgewählt. Aus den jeweiligen Messdaten wird nach dem zuvor beschriebenen Verfahren die Kapazität und daraus die relative Permittivität der Al_2O_3-Schicht bestimmt. Allerdings zeigen nur die Proben mit einer Al_2O_3-Schichtdicke von 12,74 nm beziehungsweise 45,50 nm funktionsfähige MIM-Strukturen, sodass nur für diese die relative Permittivität bestimmt werden kann. Für die Probe mit einer Schichtdicke von 12,74 nm werden sieben Strukturen ausgewertet. Daraus ergibt sich eine mittlere relative Permittivität von

$\overline{\varepsilon_r} = 8{,}59$. Für die Probe mit einer Al_2O_3-Schichtdicke von 45,50 nm können vier Strukturen ausgewertet werden. Hier beträgt die mittlere relative Permittivität $\overline{\varepsilon_r} = 8{,}25$.

Für die Proben mit Al_2O_3-Schichtdicken von 10 nm, 8 nm, 6 nm und 4 nm konnte keine funktionsfähige MIM-Struktur mit kapazitivem Verhalten festgestellt werden. Die gemessenen Strukturen zeigen stattdessen ein Kurzschlussverhalten, weshalb für diese Schichtdicken zunächst keine Auswertung der Kapazität und der relativen Permittivität durchgeführt werden konnte. Zusätzlich weisen einzelne Strukturen mit größeren Al_2O_3-Schichtdicken ebenfalls ein Kurzschlussverhalten auf, sodass die Ursache nicht ausschließlich in der reduzierten Schichtdicke vermutet werden kann. Als mögliche Ursache wird die verwendete untere TiN-Elektrode untersucht, da deren Oberflächenbeschaffenheit einen Einfluss auf die elektrische Eigenschaften der darüberliegenden Al_2O_3-Schicht haben kann. Daher wird zunächst die Morphologie der TiN-Schicht betrachtet. Hierzu wird eine TiN-Schicht auf einem Si-Substrat durch den bereits eingeführten Sputter-Prozess mit den Parametern aus Tabelle 3.5 abgeschieden. Anschließend wird die Probe gebrochen und der Querschnitt der Schicht mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die REM-Aufnahme zeigt ein säulenartiges Wachstum der TiN-Schicht (siehe Abbildung A.1). Dieses Wachstumsverhalten kann zu einer erhöhten Oberflächenrauigkeit führen, da sich durch die einzelnen Säulen eine ungleichmäßige Oberfläche ausbilden kann. Zur weiteren Untersuchung der Oberflächenstruktur wird eine zusätzliche TiN-Schicht auf einem Si-Substrat mittels AFM analysiert. Die Bestimmung der Oberflächenrauigkeit erfolgt analog zur Untersuchung der Al_2O_3-Schichten. Hierzu werden drei AFM-Scans mit einer Größe von jeweils 5 µm ×5 µm aufgenommen und anschließend gemittelt.



(a) AFM-Aufnahme (b) Höhenprofil

Abbildung 3.12.: AFM-Aufnahme einer gesputterten TiN-Schicht und Line-Scan einer Erhebung aus der Aufnahme

Die Messungen ergeben eine mittlere Oberflächenrauigkeit von etwa 11,7 nm. Ursache für die erhöhte Rauigkeit sind lokale Erhebungen, sogenannte Hillocks, die über die Oberfläche verteilt auftreten. Eine beispielhafte AFM-Aufnahme ist links in Abbildung 3.12 dargestellt. Zur Veranschaulichung der Höhenunterschiede wurde zusätzlich ein Line-Scan durch eine Struktur gelegt. Das zugehörige Höhenprofil ist rechts in der Abbildung dargestellt. Da die Hillocks innerhalb des vermessenen Bereichs von 5 µm × 5 µm häufig auftreten, gehen sie in die Bestimmung der mittleren Oberflächenrauigkeit mit ein. Diese Erhebungen können zu Schwachstellen in der

darüberliegenden Al_2O_3-Schicht führen. Die ausgeprägten Hillocks stellen daher eine mögliche Erklärung für die beobachteten Kurzschlüsse dar.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird für die Untersuchung dünnerer Al_2O_3-Schichten ein alternatives Material für die untere Elektrode betrachtet. Eine mögliche Alternative stellt hierbei Titan (Ti) dar, dessen Oberflächenstruktur im nächsten Schritt untersucht wird. Hierfür wird eine Titanschicht auf einem Si-Substrat mittels Sputtern abgeschieden. Für die Abscheidung wird ein bereits etablierter Prozess des Lehrstuhls für Mikro- und Nanoelektronik verwendet. Die verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst. Mit einer Abscheiderate von 11 nm/min und einer Prozessdauer von 18 min und 10 s wird eine Ti-Schicht mit einer Dicke von 200 nm abgeschieden.

Tabelle 3.8.: Parameter eines Sputterprozesses für Ti

Prozessparameter	Wert
Druck	2.4 mTorr
Argon Gasfluss	20 sccm
Leistung	2500 W

Zur Untersuchung der Morphologie wird die abgeschiedene Titanschicht ebenfalls mittels REM im Querschnitt betrachtet. Die REM-Aufnahme zeigt ein anderes Wachstumsverhalten als bei der zuvor untersuchten TiN-Schicht (siehe Anhang). Die Titanschicht weist kein ausgeprägtes säulenartiges Wachstum auf, wodurch eine geringere Oberflächenrauigkeit erwartet wird. Diese Annahme wird durch die anschließende Untersuchung mittels AFM bestätigt, bei der sich eine mittlere Oberflächenrauigkeit von 2,11 nm bestimmt wird. Im Vergleich zur untersuchten TiN-Schicht mit einer Rauigkeit von 11 nm zeigt die Titanschicht somit eine deutlich homogenere Oberfläche. Aufgrund dieser Ergebnisse wird Titan als untere Elektrode für die weitere Charakterisierung von Al_2O_3-Schichten mit Schichtdicken unterhalb von 10 nm verwendet. Vor der Herstellung der Kondensatorstrukturen wird jedoch zunächst das Verhalten von Titan während des verwendeten Ätzprozesses untersucht. Hierzu wird eine mit Titan beschichtete Probe mittels ICP-RIE für unterschiedliche Ätzdauern von 15 s, 30 s, 45 s und 60 s geätzt. Die Untersuchungen zeigen, dass bereits nach einer Ätzdauer von 15 s eine deutliche Entfernung der Titanschicht am Rand der Probe auftritt. Dabei verbleibt nur noch eine geringe Fläche der Titanschicht auf der Probe. Nach einer Ätzdauer von 30 s ist die Titanschicht durch den Ätzprozess vollständig entfernt. Dieses Verhalten erschwert die weitere Probenherstellung, da der verwendete Ätzprozess für Al_2O_3 bisher nicht ausreichend charakterisiert ist und kein linearer Zusammenhang zwischen Ätzdauer und Materialabtrag angenommen werden kann. Dadurch ist eine gezielte Entfernung der Al_2O_3-Schicht unter gleichzeitigem Erhalt der Titanschicht schwierig. Trotz des beobachteten Materialabtrags bleiben die elektrischen Eigenschaften der verbleibenden Titanschicht erhalten. Eine Durchgangsmessung nach dem Ätzprozess zeigt weiterhin einen geringen Widerstand im Bereich von einigen 10 Ω. Somit weist die verbleibende Titanschicht weiterhin eine elektrische Leitfähigkeit auf. Trotz der Herausforderungen während des Ätzprozesses wird Titan als untere Elektrode für die weiteren Untersuchungen verwendet. Der entscheidende Vorteil gegenüber TiN liegt in der geringeren Oberflächenrauigkeit. Gerade für die Untersuchung dünner Al_2O_3-Schichten ist eine möglichst homogene Elektrodenoberfläche wichtig, da lokale Erhebungen die elektrische Charakterisierung beeinflussen können.

Daher werden im nächsten Schritt die MIM-Strukturen zur Charakterisierung der 10 nm-, 8 nm-, 6 nm- und 4 nm-Al_2O_3-Schichten unter Verwendung einer 200 nm dicken Ti-Schicht als untere Elektrode hergestellt. Der grundlegende Herstellungsprozess entspricht dabei den zuvor beschriebenen Prozessschritten. Aufgrund der unterschiedlichen Ätzeigenschaften von Titan im Vergleich zur zuvor verwendeten TiN-Elektrode wird die Ätzdauer entsprechend der jeweiligen Al_2O_3-Schichtdicke angepasst. Da während des Ätzprozesses neben der Strukturierung der Al_2O_3-Schicht auch ein Abtrag der Titanschicht auftritt, wird vor der elektrischen Charakterisierung eine Höhenmessung mittels AFM durchgeführt. Unter Berücksichtigung der bekannten Al_2O_3-Schichtdicke kann der während des Ätzprozesses entfernte Anteil der Titanschicht bestimmt werden. Dadurch wird überprüft, ob die Titanschicht während des Ätzprozesses vollständig entfernt wurde oder weiterhin als leitfähige Elektrode vorhanden ist. Die verwendeten Ätzzeiten für die jeweiligen Al_2O_3-Schichten sowie der daraus resultierende Titanabtrag sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

Tabelle 3.9.: Verwendete Ätzdauern sowie der mittels AFM bestimmte Titanabtrag im Zentrum und am Rand der Probe für die Strukturierung der verschiedenen Al_2O_3-Schichten.

Al_2O_3-Schichtdicke (nm)	**Ätzdauer (min:s)**	**Ti-Abtrag Mitte (nm)**	**Ti-Abtrag Rand (nm)**
10	6:45	75	130
8	5:30	41	79
6	4:15	71	113
4	2:30	93	167

Nach der Herstellung der MIM-Strukturen erfolgt auch hier die elektrische Charakterisierung gemäß dem zuvor beschriebenen Messverfahren. Trotz der Wahl von Titan als Material für die untere Elektrode zeigen vereinzelt Strukturen auf einer Probe weiterhin ein Kurzschlussverhalten. Im Vergleich zu den zuvor untersuchten Strukturen mit TiN-Elektrode stellt dies jedoch eine deutliche Verbesserung dar, da bei Verwendung von TiN für Al_2O_3-Schichtdicken unterhalb von 10 nm keine funktionsfähigen Strukturen hergestellt werden konnten. Die Ergebnisse zeigen somit, dass die Verwendung einer Ti-Elektrode die Herstellungsqualität der MIM-Strukturen deutlich verbessert, das Auftreten einzelner Kurzschlüsse jedoch nicht vollständig verhindert. Die für alle untersuchten Al_2O_3-Schichtdicken bestimmten Werte der relativen Permittivität sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst.

Tabelle 3.10.: Zusammenfassung der bestimmten relativen Permittivität für verschiedene Al_2O_3-Schichtdicken.

Al_2O_3-Schichtdicke	$\overline{\varepsilon_r}$
45.50 nm	8.25
20.18	8.1
12.74 nm	8.59
10.46	9.9
8.17	8,14
6.25	8.05
4.32	7.95

Die bestimmten relativen Permittivitäten zeigen über den gesamten untersuchten Schichtdickenbereich ein vergleichbares Verhalten. Für die Al_2O_3-Schichten ergibt sich für alle Schichtdicke

eine mittlere relative Permittivität von 8,43. Dies stimmt mit den für Aluminiumoxid erwarteten Werten überein. Die leicht unterschiedlichen Permittivitäten zwischen den einzelnen Schichtdicken können durch Messunsicherheiten, Schwankungen der tatsächlichen Schichtdicke sowie lokale Unterschiede innerhalb der Kondensatorstrukturen entstehen. Die Ergebnisse zeigen, dass die hergestellten MIM-Strukturen eine zuverlässige Bestimmung der relativen Permittivität von Al_2O_3 ermöglichen. Die bestimmten Werte dienen im weiteren Verlauf als Grundlage für die Bewertung der elektrischen Eigenschaften von Al_2O_3 im Hinblick auf die Verwendung als Gateoxid in BTG-Strukturen.

3.2.3. Bestimmung der Durchbruchspannung

Neben der relativen Permittivität stellt die elektrische Durchbruchspannung eine weitere wichtige Kenngröße zur Charakterisierung von Al_2O_3 dar. Zur Bestimmung der Durchbruchspannung werden die hergestellten MIM-Strukturen mit unterschiedlichen Al_2O_3-Schichtdicken untersucht. Hierzu werden nur die funktionsfähigen Strukturen der jeweiligen Schichtdicken berücksichtigt. Für die Messung wird die untere Elektrode der MIM-Struktur als Massekontakt (GND) verwendet, während an die obere Elektrode eine positive Spannung angelegt wird. Die angelegte Spannung wird schrittweise in 100 mV-Schritten bis zu einer maximalen Spannung von 30 V erhöht. Gleichzeitig wird der fließende Strom aufgezeichnet. Um eine Beschädigung der Messstruktur sowie der Messtechnik nach dem Einsetzen des elektrischen Durchbruchs zu vermeiden, wird der Strom während der Messung auf 10 mA begrenzt. Die Durchbruchspannung wird anhand des Einsetzen eines stark ansteigenden Stromflusses bei zunehmender angelegter Spannung bestimmt. Die ermittelten Werte geben Aufschluss über die elektrische Belastbarkeit der Al_2O_3-Schichten und dienen somit zur weiteren Bewertung ihrer Eignung für den Einsatz als Gateoxid in BTG-Strukturen.

Abbildung 3.13 zeigt exemplarisch eine Strom-Spannungskennlinie einer MIM-Struktur mit einer Al_2O_3-Schichtdicke von 20,18 nm. Alle untersuchten Strukturen zeigen einen vergleichbaren Verlauf, wobei sich die Kennlinien hauptsächlich durch die jeweilige Durchbruchspannung unterscheiden.

Bei kleinen Spannungen im mV-Bereich fließt zunächst nur ein geringer Leckstrom. Mit steigender Spannung nimmt dieser jedoch zu, bevor er bei einer charakteristischen Spannung sprunghaft um mehrere Größenordnungen ansteigt. Dieser starke Anstieg kennzeichnet den elektrischen Durchbruch der Al_2O_3-Schicht, welcher hier bei einer Spannung von 6,3 V eintritt. Nach dem Durchbruch erreicht der Strom das eingestellte Stromlimit von 10 mA, wodurch die Kennlinie in einen konstanten Bereich übergeht. Auffällig ist hierbei, dass bereits vor dem eigentlichen Durchbruch ein deutlich hoher Leckstrom auftritt. Dieses Verhalten konnte bei allen untersuchen Al_2O_3-Schichten beobachtet werden. Darüber hinaus schwankt die Durchbruchspannung zwischen den einzelnen MIM-Strukturen auf derselben Probe um einige Volt. Um diese Streuungen übersichtlich darzustellen und die verschiedenen Schichtdicken miteinander zu vergleichen, sind die gemessenen Durchbruchspannungen als Boxplot in Abbildung 3.14 dargestellt. Dadurch wird sowohl die Streuung der Messwerte innerhalb einer Schichtdicke als auch der Vergleich der Durchbruchspannungen zwischen den unterschiedlichen Schichtdicken erleichtert. Zusätzlich ist

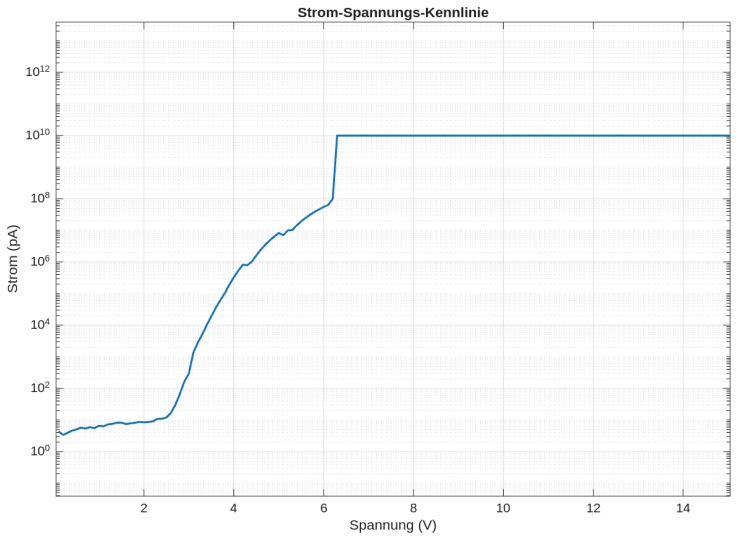


Abbildung 3.13.: Exemplarische Strom-Spannungskennlinie einer MIM-Struktur zur Bestimmung der elektrischen Durchbruchspannung einer 20,18 nm Al_2O_3-Schicht.

in Abbildung 3.14 die Verteilung der Durchbruchfeldstärken für die verschiedenen Schichtdicken als Boxplot dargestellt. Dadurch kann neben der absoluten Durchbruchspannung auch die elektrische Belastbarkeit der Al_2O_3-Schichten unter Berücksichtigung der jeweiligen Schichtdicke verglichen werden.

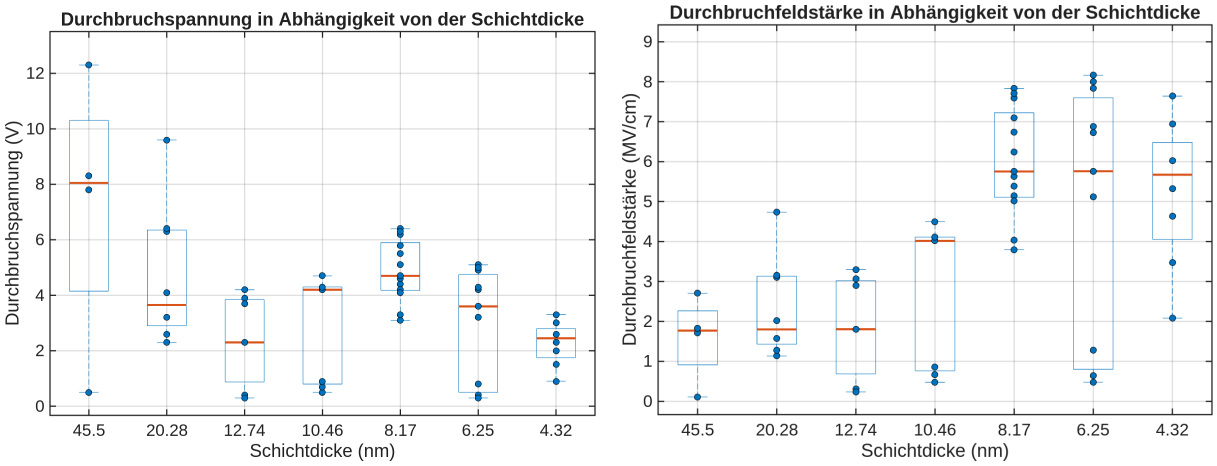


Abbildung 3.14.: Durchbruchspannung und Durchbruchfeldstärke der verschiedenen Al_2O_3-Schichtdicken, dargestellt in einem Boxplot

Die elektrischen Messungen der hergestellten MIM-Strukturen zeigen, dass neben erhöhten Leckströmen auch vereinzelt Kurzschlussverhalten auftreten. Da diese Effekte unabhängig von der untersuchten Schichtdicke beobachtet werden, wird vermutet, dass die Ursache in der Qualität der abgeschiedenen Al_2O_3-Schichten liegt. Eine mögliche Ursache kann dabei in den verwendeten ALD-Prozessparametern liegen. Zur Untersuchung dieses Einflusses und zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der Al_2O_3-Schichten wird im folgenden Kapitel eine Optimierung des ALD-Prozesses durchgeführt. Zur weiteren Bewertung der elektrischen Eigenschaften wird zusätzlich die Durchbruchfeldstärke nach Gleichung

$$E = \frac{U_\mathrm{b}}{d} \tag{3.3}$$

für die verschiedenen Al_2O_3-Schichtdicken berechnet [57]. Dabei zeigt sich, dass die Durchbruchfeldstärke mit abnehmender Schichtdicke zunimmt. Für die Schichtdicken von 45,5 nm, 20,28 nm und 12,74 nm ergeben sich Durchbruchfeldstärken von etwa 1,77 MV/cm bis 1,8 MV/cm. Bei einer Schichtdicke von 10,46 nm steigt der Wert auf etwa 4,2 MV/cm. Für die dünnsten untersuchten Schichten mit 6,25 nm und 4,32 nm wird eine mittlere Durchbruchfeldstärke von etwa 5,72 MV/cm erreicht. Der höhere Wert der Durchbruchfeldstärke bei den dünneren Schichten kann mit der Verwendung von Ti als untere Elektrode zusammenhängen, da für Schichtdicken unterhalb von 10 nm Ti anstelle von TiN eingesetzt wird. Der Wechsel des Elektrodenmaterials kann somit einen Einfluss auf die gemessenen elektrischen Eigenschaften der MIM-Strukturen haben. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass mit den dünneren Schichten höhere Durchbruchfeldstärken erreicht werden.

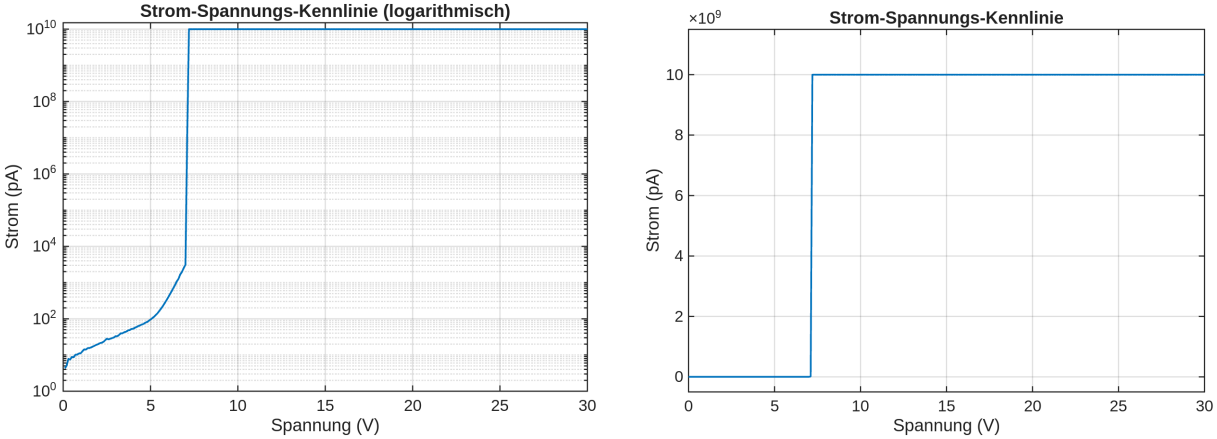
3.2.4. Prozessoptimierung und Charakterisierung von ALD-abgeschiedenen Al_2O_3

Aufbauend auf den Ergebnissen des vorherigen Kapitels wird im Folgenden der Einfluss der ALD-Prozessparameter auf die Eigenschaften der abgeschiedenen Al_2O_3-Schichten untersucht. Der Fokus liegt hierbei auf der Abscheidetemperatur, da diese einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität und Defektdichte der erzeugten Oxidschichten haben kann.

In der Literatur werden für die Abscheidung von Al_2O_3 mittels ALD häufig Prozesstemperaturen im Bereich von 150 °C bis 250 °C verwendet. Höhere Abscheidetemperaturen können hingegen zu einer thermischen Zersetzung der eingesetzten Precursoren führen. Dies kann eine unvollständige oder veränderte Oberflächenreaktion während des ALD-Prozesses verursachen und somit die Bildung von Defekten innerhalb der Al_2O_3-Schicht begünstigen [8, 9]. Diese Defekte können sich negativ auf die elektrischen Eigenschaften der Schicht auswirken und beispielsweise zu erhöhten Leckströmen oder einer verringerten Durchbruchfestigkeit führen [58]. Daher wird der bestehende ALD-Prozess aus Tabelle 3.6 hinsichtlich der Abscheidetemperatur angepasst und bei einer reduzierten Temperatur von 150 °C durchgeführt. Die daraus resultierenden Al_2O_3-Schichten werden anschließend hinsichtlich ihrer strukturellen und elektrischen Eigenschaften charakterisiert und mit den zuvor hergestellten Schichten verglichen.

Zunächst wird der angepasste ALD-Prozess auf einem Siliziumsubstrat mit einer Abscheidung von 223 Zyklen untersucht. Die resultierende Al_2O_3-Schichtdicke wird anschließend mittels Ellipsometrie bestimmt. Die bestimmte Schichtdicke von 19,89 nm zeigt, dass bei identischer Zykluszahl eine mit dem bisherigen 300 °C-Prozess vergleichbare Schichtdicke erreicht wird. Auch die mittels AFM bestimmte mittlere Oberflächenrauigkeit liegt mit 0,47 nm im vergleichbaren Bereich. Die geringe Abweichung gegenüber dem bei 300 °C abgeschiedenen Al_2O_3 kann durch die Messunsicherheit, Verschleiß der Messspitzen oder weitere messtechnische Einflüsse entstehen. Insgesamt zeigt die Reduzierung der Abscheidetemperatur keinen erkennbaren Einfluss auf die Schichtdicke sowie die Oberflächenrauigkeit der abgeschiedenen Al_2O_3-Schicht. Anschließend wird der optimierte ALD-Prozess mit einer Zyklusanzahl von 223 sowohl auf Titan- als

auch auf Titannitrid für die Herstellung der MIM-Strukturen abgeschieden. Dadurch kann der Einfluss des Elektrodenmaterials auf die Eigenschaften der Al_2O_3-Schichten untersucht werden. Die Abscheidung auf TiN dient zudem als Referenz, da die zuvor charakterisierten 20 nm dicken Al_2O_3-Schichten des 300 °C-Prozesses ebenfalls auf TiN hergestellt wurden. Somit wird ein direkter Vergleich der Al_2O_3-Schichten ermöglicht, sodass der Einfluss der reduzierten Abscheidetemperatur unabhängig vom Material der unteren Elektrode bewertet werden kann. Da der Herstellungsprozess sowie die darauffolgende elektrische Charakterisierung identisch zu den zuvor beschriebenen Verfahren durchgeführt, wird auf eine erneute Beschreibung verzichtet. Die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung zeigen, dass alle Strukturen sowohl auf der TiN- als auch auf der Ti-Elektrode ein kapazitives Verhalten aufweisen. Im Gegensatz zu den mit dem 300 °C-Prozess hergestellten Strukturen treten keine Kurzschlüsse auf. Die aus der frequenzabhängigen Impedanzmessung bestimmten mittleren Permittivität ergibt sich bei den Ti/Al_2O_3TiN-Strukturen zu 8,29 und bei den TiN/Al_2O_3/TiN-Strukturen zu 7,24. Beide Werte liegen im für mittels ALD abgeschiedenes Al_2O_3 typischen Bereich. Die höhere Permittivität der auf Titan abgeschiedenes Aluminiumoxid deutet darauf hin, dass das Material der unteren Elektrode einen Einfluss auf die Eigenschaften der Al_2O_3-Schicht besitzt. Eine mögliche Ursache ist die unterschiedliche Grenzflächenchemie zwischen der Elektrode und der abgeschiedenen Al_2O_3-Schicht. Da die ersten ALD-Zyklen von den chemischen Eigenschaften der Substratoberfläche beeinflusst werden, kann das anfängliche Schichtwachstum auf Titan und Titannitrid unterschiedlich verlaufen [9]. Dies kann zu Unterschieden in der Grenzflächenqualität und damit in den elektrischen Eigenschaften der MIM-Strukturen führen [59]. Gleichzeitig zeigt das kapazitive Verhalten sämtlicher Strukturen sowie das Ausbleiben von Kurzschlüssen, dass die Reduzierung der Abscheidetemperatur zu einer Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften der Al_2O_3-Schicht geführt hat.



(a) Logarithmische Darstellung

(b) Lineare Darstellung

Abbildung 3.15.: Exemplarische Strom-Spannungskennlinie einer MIM-Struktur zur Bestimmung der elektrischen Durchbruchspannung einer 19,89 nm Al_2O_3-Schicht.

Nach der Betrachtung der Permittivität wird im Folgenden das Durchbruchsverhalten der hergestellten MIM-Strukturen untersucht. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der auf Ti und TiN abgeschiedenen Al_2O_3-Schichten zeigen dabei einen vergleichbaren Verlauf. Unterschiede treten hauptsächlich beim Erreichen der Durchbruchspannung auf, da der Durchbruch bei den beiden Elektrodenmaterialien bei unterschiedlichen Spannungen einsetzt. Aus diesem Grund ist

exemplarisch jeweils nur ein typischer Verlauf für beide Proben in logarithmischer und linearer Darstellung in Abbildung 3.15 dargestellt. Im Vergleich zu den mit dem 300 °C-Prozess hergestellten Strukturen zeigen die Proben des 150 °C-Prozesses deutlich geringere Leckströme vor dem Durchbruch. Dies deutet auf eine verbesserte Qualität der abgeschiedenen Al_2O_3-Schichten hin. Gleichzeitig zeigen die Messungen, dass das Elektrodenmaterial einen Einfluss auf die erzielte Durchbruchspannung besitzt, während der grundlegende Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien unabhängig von der verwendeten Elektrode ähnlich bleibt. Die gemessenen Durchbruchspannungen sind in Abbildung 3.16 als Boxplot dargestellt. Zusätzlich ist der Boxplot der TiN/Al_2O_3/TiN-Strukturen des 300 °C-Prozesses mit einer vergleichbaren Schichtdicke von 20,18 nm zur besseren Vergleichbarkeit ausgegraut dargestellt.

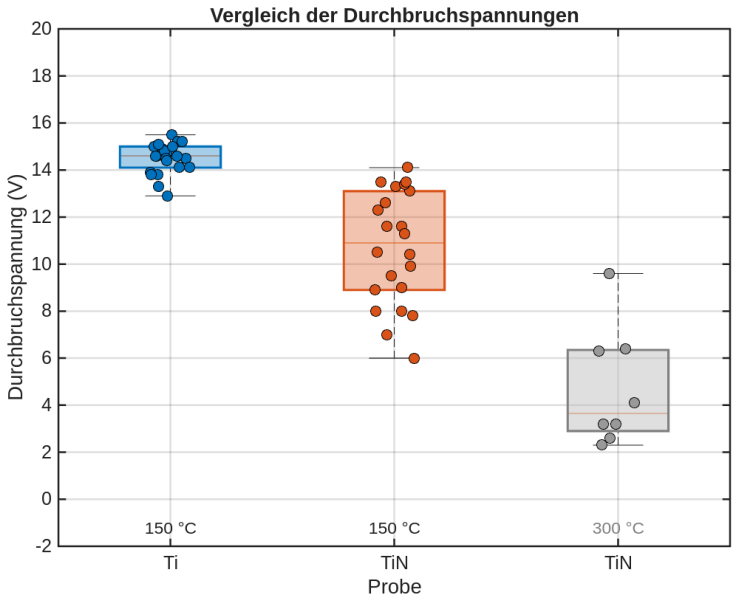


Abbildung 3.16.: Durchbruchspannung der mittels dem 150 °C-ALD-Prozess abgeschiedenen Al_2O_3-Schichtdicke von 19,89 nm , dargestellt in einem Boxplot

Dabei zeigt sich, dass die bei 150 °C hergestellten Strukturen eine geringere Streuung der Durchbruchspannungen aufweisen. Dies spricht für eine homogenere Schichtqualität und eine verbesserte Reproduzierbarkeit des optimierten Prozesses. Die Unterschiede zwischen den Ti- und TiN-Elektroden bleiben jedoch bestehen und bestätigen, dass die untere Elektrode einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Al_2O_3-Schicht hat.

Um zu untersuchen, ob der optimierte ALD-Prozess auch für dünne Al_2O_3-Schichten geeignet ist, wird die Zykluszahl auf 45 reduziert. Diese Zykluszahl wurde bereits beim 300 °C-Prozess für die kleinste untersuchte Schichtdicke verwendet und ermöglicht daher einen direkten Vergleich der beiden Prozesse. Zunächst wird der Prozess mit einer Zykluszahl von 45 auf einem Siliziumsubstrat durchgeführt. Bei der Schichtdickenmessung ergibt sich eine Schichtdicke von 4,11 nm bei einem MSE von 1,21. Die mittels AFM bestimmte mittlere Oberflächenrauigkeit beträgt 0,56 nm und liegt damit leicht über den zuvor bestimmten Werten. Die abgeschiedene Al_2O_3-Schicht wird anschließend elektrisch charakterisiert. Hierzu werden unter den gleichen Prozessbedingungen MIM-Strukturen hergestellt und untersucht. Wie bereits bei der 19,89 nm dicken Al_2O_3-Schicht zeigen alle Strukturen ein kapazitives Verhalten. Aus der frequenzabhängigen Impedanzmessung ergibt sich eine mittlere Permittivität von 8,14. Dieser Wert liegt in

einem ähnlichen Bereich wie die zuvor bestimmten Permittivitäten und entspricht ebenfalls den typischen Werten für mittels ALD abgeschiedenes Al_2O_3. Die anschließende Untersuchung des Durchbruchsverhaltens ergibt eine mittlere Durchbruchspannung von 3,2 V. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinien zeigt dabei ein ähnliches Verhalten wie bei der 19,89 nm dicken Schicht. Dabei treten auch hier vor dem eigentlichen Durchbruch keine erhöhten Leckströme auf. Damit zeigt die 4,11 nm dicke Al_2O_3-Schichte ebenfalls gute dielektrische Eigenschaften. Zur Bewertung der Spannungsfestigkeit wird zusätzlich die Durchbruchfeldstärke nach Gleichung 3.3 berechnet. Für die 19,89 nm dicke Al_2O_3-Schicht ergibt sich bei einer mittleren Durchbruchspannung von 14,6 V eine Durchbruchfeldstärke von 7,34 MV/cm. Für die 4,11 nm dicke Schicht beträgt bei einer mittleren Durchbruchspannung von 3,2 V die Durchbruchfeldstärke 7,79 MV/cm. Beide Werte liegen innerhalb des für ALD-abgeschiedenes Al_2O_3 typischen Bereichs von etwa 5 MV/cm bis 10 MV/cm. Die ähnlichen Durchbruchfeldstärken zeigen, dass die Durchbruchspannung annähernd proportional mit der Schichtdicke zunimmt. Zusammen mit den ähnlichen Permittivitäten und den geringen Leckströmen vor dem Durchbruch zeigt dies, dass der 150 °C-Prozess sowohl für dünnere als auch für dickere Al_2O_3-Schichten vergleichbare dielektrische Eigenschaften aufweist.

3.3. Charakterisierung einer Aluminiumoxid-Graphen-Struktur

Für die Anwendung von Graphen als Elektrodenmaterial in BTG-Strukturen ist die direkte Abscheidung einer dünnen Al_2O_3-Schicht auf Graphen erforderlich. Daher wird in diesem Kapitel die mittels des in Abschnitt 3.2.4 beschriebenen ALD-Prozesses auf Graphen abgeschiedene Al_2O_3-Schicht untersucht und hinsichtlich ihrer Eignung in zukünftige BTG-Strukturen charakterisiert. Da ein dünnes Gateoxid für diese von Vorteil ist, wird eine Al_2O_3-Schichtdicke von etwa 4 nm gewählt. Diese Schichtdicke konnte bereits auf Siliziumsubstraten erfolgreich abgeschieden werden und wird im Folgenden auf Graphen untersucht.

Zur Probenherstellung werden thermisch oxidierte Siliziumwafer mit einer SiO_2-Schichtdicke von 270 nm verwendet. Diese Oxiddicke wird gewählt, da Graphen auf einer 270 nm dicken SiO_2-Schicht einen hohen Kontrast aufweist. Die Oxidschicht erscheint dabei violett, wodurch die Graphenbereiche gut sichtbar sind. Das Graphen wird mithilfe eines zuvor am Lehrstuhl etablierten Bubble-Transfer-Verfahrens von einer Graphen-Kupferfolie auf das SiO_2-Substrat übertragen. Dazu wird zunächst ein entsprechendes Stück der Graphen-Kupferfolie ausgeschnitten und auf einem Glasträger fixiert. Anschließend wird Polymethylmethacrylat (PMMA) mittels Spin-Coating aufgebracht und durch einen Temperaturschritt ausgehärtet. Die PMMA-Schicht dient dabei als mechanische Stützschicht, da Graphen mit seiner geringen Schichtdicke während des Transferprozesses nicht ausreichend stabil wäre und leicht reißen oder Falten bilden könnte. Nach dem Aushärten wird die Graphen-Kupferfolie vom Glasträger entfernt und in eine Kaliumhydroxid (KOH)-Lösung eingebracht. Die KOH-Lösung dient dabei als Elektrolyt, um das Graphen elektrochemisch von der Kupferfolie zu lösen. Die Kupferfolie wird als Kathode kontaktiert, während ein Draht in der Lösung als Anode dient. Durch Anlegen einer Spannung bilden sich an der Oberfläche der Kupferfolie Wasserstoffblasen. Diese Gasblasen wachsen an der Grenzfläche zwischen Kupfer und Graphen und lösen das Graphen zusammen mit der

PMMA-Schicht von der Kupferfolie ab. Das abgelöste Graphen schwimmt anschließend auf der Oberfläche der KOH-Lösung. Im nächsten Schritt wird das Graphen mithilfe eines Glasträgers aus der Lösung aufgenommen und in ein Wasserbad gebracht. Dieser Spülvorgang wird mehrmals wiederholt, um Rückstände der KOH-Lösung möglichst vollständig zu entfernen [60,61]. Dies ist notwendig, da insbesondere Kaliumionen nicht CMOS-Kompatibel sind und die Eigenschaften späterer Bauelemente negativ beeinflussen können. Als letzter Schritt wird das Graphen aus dem Wasserbad auf das SiO_2-Substrat übertragen und getrocknet. Nach dem Transfer befindet sich das Graphen auf der SiO_2-Oberfläche und bildet die Grundlage für die anschließende Abscheidung der Al_2O_3-Schicht mittels ALD. Nach dem Transfer des Graphens auf das SiO_2-Substrat wird zunächst die Oberfläche mittels einer AFM-Messung untersucht. Dadurch soll die Rauigkeit des Graphens auf dem Substrat vor der Al_2O_3-Abscheidung bestimmt werden. Der Mittelwert der Rauigkeit wird aus drei Messungen berechnet und beträgt 2,1 nm. Um einen Vergleichswert für das verwendete Substrat zu erhalten, wird zusätzlich eine unbeschichtete SiO_2-Probe vermessen. Diese weist mit einer mittleren Rauigkeit von 0,7 nm eine deutlich glattere Oberfläche auf. Zusätzlich wird eine Raman-Messung des übertragenen Graphens durchgeführt, um den Ausgangszustand vor der Al_2O_3-Abscheidung aufzunehmen und mögliche Veränderungen zu erkennen. Anschließend wird eine Al_2O_3-Schicht mittels ALD auf dem Graphen abgeschieden. Der verwendete ALD-Prozess mit einer Prozesstemperatur von 150 °C wurde bereits in Kapitel 3.2.4 hinsichtlich des Schichtwachstums charakterisiert. Für eine Zykluszahl von 45 wurde dabei eine Schichtdicke von 4,11 nm bestimmt. Daher wird dieser Prozess auch für die Abscheidung auf Graphen verwendet. Nach der Abscheidung wird die Oberfläche erneut mittels AFM untersucht, um die Veränderung der Oberflächenstruktur durch die Al_2O_3-Schicht zu bestimmen. Dabei ergibt sich für die Graphen/Al_2O_3-Struktur eine mittlere Rauigkeit von 5,8 nm. Im Vergleich zur ursprünglichen Graphen/SiO_2-Struktur ist somit eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit nach der Oxidabscheidung festzustellen. Zusätzlich wird eine Raman-Messung der Graphen/Al_2O_3-Struktur durchgeführt. Da die abgeschiedene Al_2O_3-Schicht mit einer Dicke von etwa 4 nm im sichtbaren Bereich nahezu transparent ist und nur wenig Licht absorbiert, können Raman-Signale des darunterliegenden Graphens weiterhin aufgenommen werden. Die aufgenommenen Raman-Spektren des Graphens vor und nach der Al_2O_3-Abscheidung sind in Abbildung 3.17 gegenübergestellt. Nach der Abscheidung ist eine Verschiebung des G- und des 2D-Peaks zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass sich durch die Al_2O_3-Abscheidung die Ladungsträgerdichte oder die mechanische Spannung im Graphen verändert hat. Außerdem haben die Peaks nach der Abscheidung eine geringere Intensität. Da eine etwa 4 nm dicke Al_2O_3-Schicht im sichtbaren Wellenlängenbereich nahezu transparent ist, ist ein Einfluss der Oxidschicht auf die Signalintensität jedoch nicht zu erwarten. Die geringeren Intensitäten sind daher wahrscheinlich auf eine leicht veränderten Messposition oder kleine Unterschiede bei der Fokussierung während der Messung zurückzuführen.

Im nächsten Schritt wird untersucht, ob die auf Graphen abgeschiedene Schicht ein vergleichbares elektrisches Verhalten wie die zuvor auf Si-Substraten charakterisierte Al_2O_3-Schicht zeigt. Dazu werden die in Kapitel 3.2 beschriebenen MIM-Strukturen auch auf der Graphen/Al_2O_3-Probe hergestellt, wobei hier das Graphen als untere Elektrode dient. Die weiteren Prozessschritte entsprechen grundsätzlich dem bereits beschriebenen Ablauf. Vor der Strukturierung der Al_2O_3-Schicht muss jedoch überprüft werden, ob der bisher verwendete ICP-Ätzprozess für die

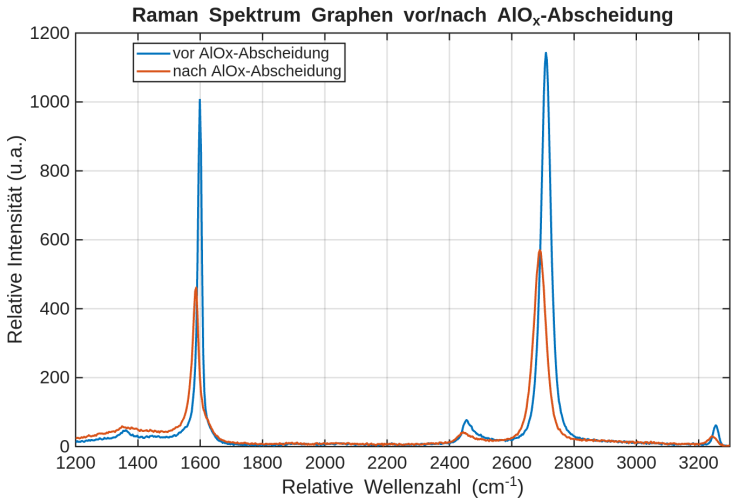


Abbildung 3.17.: Vergleich des Raman-Spektrums von Graphen vor und nach der Abscheidung von Al_2O_3.

Graphenprobe geeignet ist. Bei den bisherigen Untersuchungen konnte aufgrund des noch nicht vollständig charakterisierten Ätzprozesses nicht ausgeschlossen werden, dass neben der Al_2O_3-Schicht auch das darunterliegende Material angegriffen wird. Dies ist insbesondere bei Graphen kritisch, da die Graphenschicht nur eine Atomlage dick ist. Bereits ein geringes Überätzen kann das Graphen vollständig entfernen. Die Versuche mit dem verwendeten ICP-Ätzprozess zeigen, dass das Graphen dabei vollständig geätzt wird. Daher wird für die Strukturierung der Al_2O_3-Schicht auf Graphen ein nasschemischer Ätzprozess mit einer Phosphorsäurelösung (H_3PO_4:DI-Wasser = 1:2) verwendet. Die Ätzdauer wird entsprechend einer vorherigen Arbeit auf 1 min 10 s festgelegt [27]. Nach der Strukturierung wird die Oberfläche erneut mittels AFM untersucht. Das aufgenommene Höhenprofil ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Neben der etwa 4 nm hohen Stufe der Al_2O_3-Schicht sind auf der Schichtoberfläche lokale Erhebungen im Bereich von etwa 2 nm bis 4 nm zu erkennen.

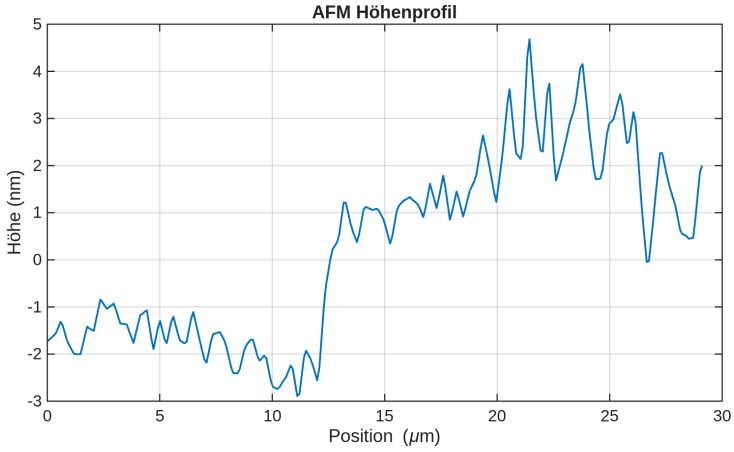


Abbildung 3.18.: Mittels AFM aufgenommenes Höhenprofil einer 4 nm dicken Al_2O_3-Struktur auf Graphen.

Nach der vollständigen Strukturierung wird die Kontaktierung des Graphens für die elektrische Messung hergestellt. Dieser Schritt ist notwendig, da das Graphen in den Kondensatorstrukturen

als untere Elektrode verwendet wird, eine direkte Kontaktierung aufgrund der geringen Dicke einer einzelnen Graphenlage jedoch nicht möglich ist. Daher wird zusätzlich eine 100 nm dicke Ti-Schicht auf einen Teilbereich des Graphens außerhalb der Kondensatorstrukturen aufgesputtert. Diese dient als Kontaktfläche für das Graphen und ermöglicht die anschließende Durchführung der Impedanzmessungen. Da beim Transfer nur ein kleinerer Bereich des Graphens auf das SiO_2-Substrat transferiert wurde, liegen insgesamt nur vier der hergestellten Kondensatorstrukturen vollständig auf der Graphenfläche. Die frequenzabhängigen Impedanzmessungen dieser vier Strukturen zeigen über den gesamten Messbereich sehr geringe Impedanzwerte im Bereich von einem kΩ. Die Phase der Impedanz beginnt im betrachteten Frequenzbereich bei etwa 0° und fällt zunächst leicht auf einen Wert von ungefähr −13° ab. Anschließend steigt sie wieder an und nähert sich erneut 0° an. Der Verlauf für den Betrag und die Phase der Impedanz einer Kondensatorstruktur ist in Abbildung 3.19 veranschaulicht.

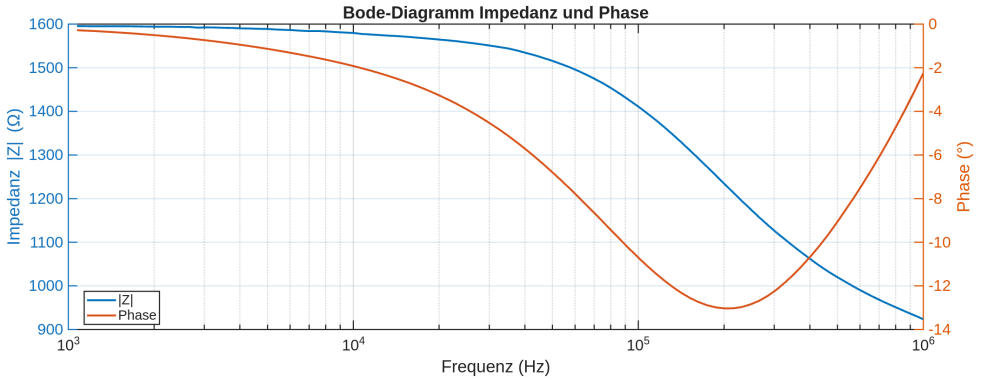


Abbildung 3.19.: frequenzabhängige Impedanzmessung einer Kondensatorstruktur mit dem Schichtaufbau TiN/Al_2O_3/Graphen

Das gemessene Verhalten entspricht nicht dem erwarteten Verhalten einer Kondensatorstruktur mit einer isolierenden Al_2O_3-Schicht. Für eine funktionierende Kondensatorstruktur wäre ein deutlich höherer Impedanzwert sowie eine negative Phasenverschiebung im Bereich von etwa −90° zu erwarten. Die gemessenen Impedanzwerte im Bereich von wenigen kΩ deuten daher auf eine leitende Verbindung zwischen den beiden Elektroden hin. Die Ursache für die beobachtete fehlerhafte Isolation der Kondensatorstrukturen kann verschiedene Gründe haben. Ein möglicher Einfluss ist die Oberflächenbeschaffenheit der abgeschiedenen Al_2O_3-Schicht. Bereits nach der Abscheidung zeigen die AFM-Messungen eine deutliche Streuung der ermittelten Rauigkeitswerte. Während zwei Messungen Werte von 7 nm und 7,8 nm ergeben, liegt ein weiterer Messwert mit 2 nm deutlich darunter. Dies deutet auf lokale Unterschiede in der Oberflächenstruktur hin. Auch das nach der Strukturierung aufgenommene Höhenprofil zeigt neben der erwarteten Stufe der etwa 4 nm dicken Al_2O_3-Schicht einzelne Erhebungen mit Höhen von etwa 3 nm bis 5 nm auf der Schichtoberfläche. Die beobachteten lokalen Erhebungen deuten auf eine inhomogene Oberflächenstruktur der abgeschiedenen Al_2O_3-Schicht hin. Bei einer nur wenige Nanometer dicken Oxidschicht können solche Inhomogenitäten die Schichtqualität beeinflussen und auf mögliche Defektstellen hinweisen. Diese Defekte können dazu führen, dass zwischen der oberen TiN-Elektrode und der Graphenschicht lokal leitende Pfade entstehen und dadurch die geringe Impedanz der Kondensatorstrukturen verursacht wird. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete inhomogene Schichtstruktur liegt in der Abscheidung von Al_2O_3 auf Gra-

phen. Der zuvor charakterisierte ALD-Prozess wurde auf Si-Substraten untersucht, bei denen die Oberfläche bessere Bedingungen für das anfängliche Schichtwachstum bietet. Graphen besitzt dagegen keine funktionellen Oberflächengruppen, die als Ansatzpunkte für den ALD-Prozess dienen können. Dadurch kann der Beginn des Schichtwachstums erschwert sein, wodurch sich die Al_2O_3-Schicht möglicherweise nicht gleichmäßig ausbildet. Dies kann dazu führen, dass keine vollständig geschlossene und homogene Oxidschicht auf dem Graphen entsteht.

Um dieses Problem zu umgehen, wird im nächsten Schritt ein Ozon-basierter ALD-Prozess untersucht. Durch den Einsatz von Ozon soll die anfängliche Schichtbildung verbessert und dadurch ein gleichmäßigeres Wachstum der Al_2O_3-Schicht ermöglicht werden. Der zuvor verwendete Prozess wurde auf Si-Substraten mit 45 Zyklen charakterisiert und führte dort zu einer Schichtdicke von etwa 4 nm. Da sich der Prozess durch den Einsatz von Ozon jedoch verändert, lässt sich die resultierende Schichtdicke bei gleicher Zykluszahl nicht abschätzen. Deshalb wird der Ozon basierte Prozess zunächst auf einem Si-Substrat mit 223 Zyklen untersucht, um zunächst das Schichtwachstum und die daraus resultierende Schichtdicke zu bestimmen. Anschließend kann die erforderliche Zykluszahl für eine Al_2O_3-Schichtdicke von etwa 4 nm festgelegt werden, bevor der Prozess auf Graphen übertragen wird. Die Prozessparameter des Ozon-basierten ALD-Prozesses sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst.

Tabelle 3.11.: Parameter des ALD-Prozesses mit Ozon und TMA

Prozessparameter	Wert
Temperatur der Probe	150 °C
Temperatur am Reaktor	300 °C
Stabilisierungszeit	15 min
Ozon Gasfluss	200 sccm
Ozon Pulszeit	0.1 s
Ozon Spülzeit	5 s
TMA Gasfluss	150 sccm
TMA Pulszeit	0.1 s
TMA Spülzeit	3 s

Die Schichtdicke des abgeschiedenen Al_2O_3 beträgt 9,47 nm. Damit ist die abgeschiedene Schicht nur etwa halb so dick wie die zuvor mit dem TMA/H_2O-Prozess hergestellte Schicht mit einer Dicke von etwa 20 nm. Dies zeigt, dass der Ozon-basierte Prozess ein deutlich geringeres Schichtwachstum pro Zyklus aufweist.

Um eine Al_2O_3-Schicht mit einer Dicke von etwa 4 nm bei möglichst geringer Zykluszahl herstellen zu können, wird ein kombinierter ALD-Prozess untersucht. Dabei werden zunächst mehrere Zyklen mit TMA/Ozon durchgeführt, um das anfängliche Schichtwachstum auf der Oberfläche zu verbessern. Anschließend erfolgt die weitere Abscheidung mit dem etablierten TMA/H_2O-Prozess, der eine höhere Wachstumsrate pro Zyklus aufweist. Auf Grundlage der zuvor bestimmten Schichtdicken werden die Zykluszahlen beider Teilprozesse für eine erwartete Al_2O_3-Schichtdicke von etwa 4 nm abgeschätzt. Hierfür werden 23 Zyklen mit TMA/Ozon und anschließend 34 Zyklen mit TMA/H_2O gewählt. Zur Überprüfung wird der kombinierte Prozess zunächst erneut auf einem Si-Substrat durchgeführt. Die Schichtdickenmessung mittels Ellipsometer ergibt dabei einen Wert von 4,45 nm und stimmt damit gut mit der angestreb-

ten Schichtdicke überein. Anschließend wird die Oberfläche mittels AFM charakterisiert. Aus drei Messungen ergibt sich eine mittlere Oberflächenrauigkeit von 0,60 nm. Damit weist die abgeschiedene Al_2O_3-Schicht eine Oberfläche mit einer geringen Oberflächenrauigkeit auf und ist mit dem zuvor charakterisierten Prozess vergleichbar. Da mit dem kombinierten Prozess die gewünschte Schichtdicke und eine geringe Oberflächenrauigkeit erreicht werden, erfolgt im nächsten Schritt erneut die Herstellung und elektrische Charakterisierung der Kondensatorstrukturen mit den bereits bekannten Verfahren zunächst auf Silizium. Die Messungen zeigen jedoch, dass keine der hergestellten Kondensatorstrukturen ein kapazitives Verhalten aufweist. Stattdessen zeigen alle Strukturen das bereits in Abbildung 3.10 beschriebene Kurzschlussverhalten. Der Betrag der Impedanz steigt über den gesamten Messbereich nur geringfügig von etwa 66 Ω auf 74 Ω an. Die Phase liegt bei niedrigen Frequenzen zunächst in der Nähe von 0° und steigt bei höheren Frequenzen auf etwa 30° an. Da der kombinierte ALD-Prozess mit Ozon und H_2O bereits auf dem Siliziumsubstrat keine isolierende Al_2O_3-Schicht für diese Kondensatorstrukturen erzeugt, wird auf eine Übertragung des Prozesses auf Graphen zur Herstellung von Kondensatorstrukturen verzichtet. Eine Untersuchung des Prozesses auf Graphen hinsichtlich seiner Eignung für zukünftige BTG-Strukturen ist nicht sinnvoll, solange keine funktionierenden Kondensatorstrukturen auf dem Referenzsubstrat Si hergestellt werden können. Unabhängig davon wird der Prozess zur Abscheidung von Aluminiumoxid auf Graphen abgeschieden, um den Einfluss des Ozons auf das Schichtwachstum und die Oberflächenstruktur zu untersuchen. Hierzu wird die abgeschiedene Al_2O_3-Schicht mittels AFM charakterisiert und mit der zuvor untersuchten Graphen/Al_2O_3-Struktur des TMA/H_2O-Prozesses verglichen. Die ermittelten Rauigkeitswerte betragen 3,65 nm, 3,75 nm und 3,1 nm, woraus sich eine mittlere Oberflächenrauigkeit von 3,5 nm ergibt. Im Vergleich zur zuvor bestimmten mittleren Rauigkeit von 5,8 nm zeigt sich eine deutliche Verringerung der Oberflächenrauigkeit. Zusätzlich zeigen die einzelnen Messungen eine geringere Streuung im Vergleich zum zuvor verwendeten TMA/H_2O-Prozess ohne Ozon, was auf eine homogenere Schichtstruktur hindeutet. Die Ergebnisse deuten somit darauf hin, dass der kombinierte Prozess das Schichtwachstum auf Graphen verbessern kann. Damit stellt dieser Prozess eine mögliche Grundlage für weitere Optimierungen dar, um zukünftig elektrisch funktionierende Al_2O_3-Schichten auf Graphen herzustellen und hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu charakterisieren.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels ALD abgeschiedene Al_2O_3-Schichten hinsichtlich ihrer Eignung als Gateoxid für zukünftige graphenbasierte BTG-Strukturen untersucht. Dabei wurden sowohl die Eigenschaften des verwendeten Elektrodenmaterials Graphen unter thermischen und elektrischen Belastungen als auch die strukturellen und elektrischen Eigenschaften der abgeschiedenen Al_2O_3-Schichten betrachtet.

Zu Beginn wurde Graphen hinsichtlich möglicher Veränderungen durch für die Herstellung und den Betrieb von BTG-Strukturen relevante Belastungen untersucht. Die temperaturabhängigen Raman-Messungen zeigten, dass die charakteristischen Eigenschaften des Graphens auch nach thermischen Belastungen bis 400 °C erhalten bleiben. Die Untersuchung unter elektrischer Belastung zeigte hingegen keine eindeutigen Veränderungen der Raman-Spektren, sodass innerhalb des untersuchten Spannungsbereichs keine Beeinflussung des Graphens festgestellt werden konnte. Anschließend wurden Al_2O_3-Schichten unterschiedlicher Dicke mithilfe von MIM-Strukturen charakterisiert. Dabei wurde für den bei 300 °C abgeschiedenen ALD-Prozess eine mittlere relative Permittivität von 8,43 ermittelt. Die Durchbruchfeldstärken der Schichten schwankten zwischen 0,1 MV/cm und 8,2 MV/cm. Der zunächst verwendete ALD-Prozess zeigte erhöhte Leckströme und vereinzelt auftretende Kurzschlüsse. Durch die Reduzierung der Abscheidetemperatur von 300 °C auf 150 °C konnte die Qualität der abgeschiedenen Al_2O_3-Schichten verbessert werden. Für diesen Prozess wurden Schichtdicken von 19,89 nm und 4,11 nm untersucht, aus denen sich eine mittlere relative Permittivität von 8,22 sowie eine gemittelte Durchbruchfeldstärke von 7,6 MV/cm ergaben. Die optimierten Schichten zeigten geringere Leckströme, keine Kurzschlussstrukturen sowie eine verbesserte Reproduzierbarkeit der elektrischen Eigenschaften. Zudem konnte gezeigt werden, dass die ermittelten Permittivitäten und Durchbruchfeldstärken im typischen Bereich für mittels ALD abgeschiedenes Al_2O_3 liegen. Darüber hinaus wurden zwei unterschiedliche Bottom-Elektrodenmaterialien, TiN und Ti, untersucht. Für TiN zeigte sich, dass durch den verwendeten Sputterprozess Hillocks entstehen. Dadurch sind Al_2O_3-Schichten mit einer Dicke von weniger als 12 nm aufgrund der Erhebungen nicht elektrisch isolierend. Dieses Verhalten wurde bereits in vorherigen Arbeiten beobachtet. Für zukünftige Arbeiten sollte daher der TiN-Sputterprozess weiter optimiert werden. Im nächsten Schritt wurde der optimierte ALD-Prozess auf Graphen übertragen. Dabei zeigte sich, dass der auf Siliziumsubstraten etablierte Prozess auf Graphen keine ausreichend homogene und elektrisch isolierende Al_2O_3-Schicht erzeugt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Graphenoberfläche keine geeigneten funktionellen Gruppen für das anfängliche Schichtwachstum während des ALD-Prozesses besitzt, wodurch die Ausbildung einer gleichmäßigen Al_2O_3-Schicht erschwert wird. Durch die Untersuchung eines Ozon-basierten Prozesses als Seed-Layer konnte jedoch eine Verringerung der Oberflächenrauigkeit der abgeschiedenen Al_2O_3-Schicht auf Graphen erreicht werden, was

auf ein gleichmäßigeres Schichtwachstum hindeutet. Obwohl damit noch keine funktionierenden Kondensatorstrukturen hergestellt werden konnten, zeigen die Ergebnisse einen möglichen Ansatz zur weiteren Verbesserung des Schichtwachstums auf Graphen. Für zukünftige Arbeiten sollte insbesondere die direkte Abscheidung von Al_2O_3 auf Graphen weiter optimiert werden. Hierbei bieten Ozon-basierte oder kombinierte ALD-Prozesse einen möglichen Ansatz, um ein gleichmäßigeres Schichtwachstum auf der Graphenoberfläche zu erreichen. Darüber hinaus sollte der Einfluss weiterer Prozessparameter wie Vorbehandlung, Pulszeiten und Abscheidetemperatur untersucht werden. Ziel ist es, eine homogene und elektrisch isolierende Al_2O_3-Schicht auf Graphen herzustellen, die anschließend in vollständige BTG-Strukturen integriert und hinsichtlich ihrer Funktionalität bewertet werden kann.

A. Anhang

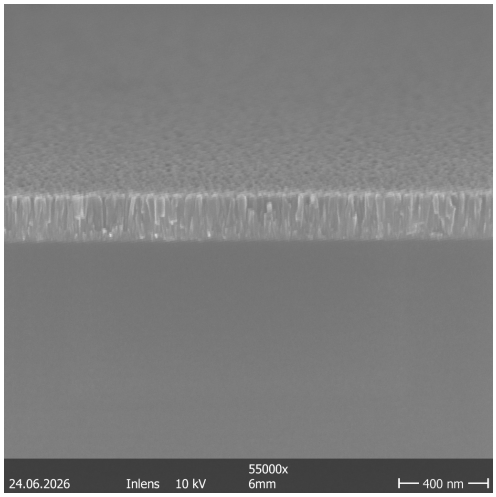


Abbildung A.1.: REM-Aufnahme des Querschnitts einer gesputterten TiN-Schicht

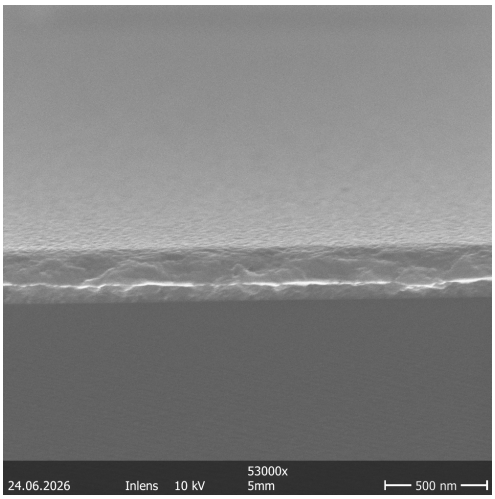


Abbildung A.2.: REM-Aufnahme des Querschnitts einer gesputterten Ti-Schicht

Versuch: V1530 **Maskensatz: V1424 BTG V7** **Start: 09.02.2026**

Ziel: Untersuchung von Graphen unter Einfluss von Spannung

Anwender: Adeline Martin

	Anzahl	Notiz
Substrat: thermisch oxidierter Siliziumwafer (270nm SiO2)	6	
Graphen Transfer	6	
Freilegung des SiO2 für die Kontaktierung	6	
Schutzlack nur auf Graphen aufbringen und trocknen bei RT für 24‘		
Ätzen mit HF für 5‘ und Pülen mit VE-Wasser		
Schutzlack in Aceton entfernen		
Abscheidung und Strukturierung Top-Elektrode:	6	
Ausheizen 150°C, 45’		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10’		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5’		
Umkehrfototechnik Elektrodenringe: 22“		
Post-Exposure-Bake auf der Hotplate: 115°C für 2’		
Flutbelichtung für 45“		
Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
Sputtern TiN		
Targetclean: 1‘, 1750 W, 40 sccm Ar, 5,4 mTorr		
Abscheidung: 8‘ 20“, 2000 W, 43 sccm Ar, 7 sccm N2, 4,4 mTorr		
Liftoff in Aceton		
Raman-Messung bei verschiedenen Spannungen	6	

Versuch: V1530.1 **Maskensatz:** Pseudo-MOSFET **Start: 09.02.2026**

Ziel: elektrische Charakterisierung von Aluminiumoxid 300°C-ALD-Prozess

Anwender: Adeline Martin

	Anzahl	Notiz
Substrat: Silizumwafer	14	
Entfernen des natives Oxids auf dem Substrat	14	
Ätzen mit HF für 15“		
Abscheidung Aluminium Bottom-Elektrode (Oxford):	14	
Targetclean: 1‘, 1750 W, 40 sccm Ar, 5 mTorr		
Abscheidung: 10‘, 2000 W, 25 sccm Ar, 2 mTorr		
Abscheidung Aluminiumoxid mittels ALD mit verschiedenen Schichtdicken	14	
Prozesstemperatur: 300°C		
Stabilisierungsszeit 15‘		
TMA: 150 sccm 0,1“, Spülzeit: 3“		
H2O: 200 sccm, 0,1“, Spülzeit: 4“		
Zyklusanzahl: 500, 223, 136, 112, 89, 67, 45 je 2 Proben		
Ellipsometer	14	
Schichtdickenmessung		
AFM-Messung		
Bestimmung der Oberflächenrauigkeit		
Abscheidung und Strukturierung Top-Elektrode:	14	
Ausheizen 150°C, 45‘		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10‘		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5‘		
Umkehrfototechnik Elektrodenringe: 22“		
Post-Exposure-Bake auf der Hotplate: 115°C für 2‘		
Flutbelichtung für 45“		
Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
Sputtern: Aluminium in Oxford (siehe oben)		
Liftoff in Aceton		

Impedanzmessung	14	
Bestimmung der Permittivität		

Versuch: V1530.1 **Maskensatz:** Pseudo-MOSFET **Start: 02.03.2026**

Ziel: elektrische Charakterisierung von Aluminiumoxid 300°C-ALD-Prozess

Anwender: Adeline Martin

	Anzahl	Notiz
Substrat: Silizumwafer	2	
Abscheidung TiN Bottom-Elektrode (Oxford):	2	
Targetclean: 1‘, 1750 W, 40 sccm Ar, 5,5 mTorr		
Abscheidung: 8‘ 20“, 2000 W, 43 sccm Ar, 7 sccm N2, 4,4 mTorr		
Abscheidung Aluminiumoxid mittels ALD	2	
Prozesstemperatur: 300°C		
Stabilisierungsszeit 15‘		
TMA: 150 sccm 0,1“, Spülzeit: 3“		
H2O: 200 sccm, 0,1“, Spülzeit: 4“		
Zyklusanzahl: 500		
Strukturierung Aluminiumoxid-Schicht	2	
Ausheizen 150°C, 45’		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10’		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5’		
Fototechnik MESA: 22“		
Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
Aluminiumoxid ätzen in Aluminiumätze		
Spülen in VE-Wasser		
Entfernen des Lacks in Aceton, Spülen mit IPA		
Abscheidung und Strukturierung Top-Elektrode:	2	
Ausheizen 150°C, 45’		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10’		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5’		
Umkehrfototechnik Elektrodenringe: 22“		
Post-Exposure-Bake auf der Hotplate: 115°C für 2’		
Flutbelichtung für 45“		
Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
Sputtern: TiN 8‘ 20“ (siehe oben)		
Liftoff in Aceton		

Impedanzmessung	2	
Bestimmung der Permittivität		

Versuch: V1530.1 **Maskensatz:** Pseudo-MOSFET **Start: 20.04.2026**

Ziel: elektrische Charakterisierung von Aluminiumoxid 300°C-ALD-Prozess

Anwender: Adeline Martin

	Anzahl	Notiz
Substrat: Silizumwafer	14	
Abscheidung TiN Bottom-Elektrode (Oxford):	14	
Targetclean: 1‘, 1750 W, 40 sccm Ar, 5,5 mTorr		
Abscheidung: 16‘ 40“, 2000 W, 43 sccm Ar, 7 sccm N2, 4,4 mTorr		
Abscheidung Aluminiumoxid mittels ALD mit verschiedenen Schichtdicken	14	
Prozesstemperatur: 300°C		
Stabilisierungsszeit 15‘		
TMA: 150 sccm 0,1“, Spülzeit: 3“		
H2O: 200 sccm, 0,1“, Spülzeit: 4“		
Zyklusanzahl: 500, 223, 136, 112, 89, 67, 45		
Strukturierung Aluminiumoxid-Schicht	14	
Ausheizen 150°C, 45’		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10’		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5’		
Fototechnik MESA: 22“		
Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
ICP-RIE: 40 mTorr, 20 sccm SiCl4, 80 W HF-Leistung, 150W ICP-Leistung zum Ätzen von Aluminiumoxid Zeit: 30‘, 13‘ 15“ (2x), 8‘ 15“, 6‘ 45“, 5‘ 30“, 4‘ 15“, 2‘ 45“	8	
Spülen in VE-Wasser		
Entfernen des Lacks in Aceton, Spülen mit IPA		
Abscheidung und Strukturierung Top-Elektrode:	8	
Ausheizen 150°C, 45’		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10’		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5’		
Umkehrfototechnik Elektrodenringe: 22“		
Post-Exposure-Bake auf der Hotplate: 115°C für 2’		
Flutbelichtung für 45“		

Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
Sputtern: TiN 8‘ 20“ (siehe oben)		
Liftoff in Aceton		
Elektrische Messungen	8	
Impedanzmessung		
2-Punkt-Messung		

Versuch: V1530.1 **Maskensatz:** Pseudo-MOSFET **Start: 18.05.2026**

Ziel: elektrische Charakterisierung von Aluminiumoxid 300°C-ALD-Prozess

Anwender: Adeline Martin

	Anzahl	Notiz
Substrat: Silizumwafer	8	
Abscheidung Ti Bottom-Elektrode mittels Sputtern (Oxford):	8	
Targetclean: 1‘ 20“, 1750 W, 35 sccm Ar, 5,4 mTorr		
Abscheidung: 18‘ 10“, 2500 W, 20 sccm Ar, 2,4 mTorr		
Abscheidung Aluminiumoxid mittels ALD mit verschiedenen Schichtdicken	8	
Prozesstemperatur: 300°C		
Stabilisierungsszeit 15‘		
TMA: 150 sccm 0,1“, Spülzeit: 3“		
H2O: 200 sccm, 0,1“, Spülzeit: 4“		
Zyklusanzahl: 112, 89, 67, 45 je 2 Proben		
Strukturierung Aluminiumoxid-Schicht	8	
Ausheizen 150°C, 45’		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10’		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5’		
Fototechnik MESA: 22“		
Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
ICP-RIE: 40 mTorr, 20 sccm SiCl4, 80 W HF-Leistung, 150W ICP-Leistung zum Ätzen von Aluminiumoxid Zeit: 6‘ 30“, 5‘ 10“, 4‘, 2‘ 15“	4	
Spülen in VE-Wasser		
Entfernen des Lacks in Aceton, Spülen mit IPA		
Abscheidung und Strukturierung Top-Elektrode:	2	
Ausheizen 150°C, 45’		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10’		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5’		
Umkehrfototechnik Elektrodenringe: 22“		
Post-Exposure-Bake auf der Hotplate: 115°C für 2’		
Flutbelichtung für 45“		

Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
Sputtern TiN:	2	
Targetclean: 1‘, 1750 W, 40 sccm Ar, 5,5 mTorr		
Abscheidung: 8‘ 20“, 2000 W, 43 sccm Ar, 7 sccm N2, 4,4 mTorr		
Liftoff in Aceton		
Elektrische Messungen	2	
Impedanzmessung		
2-Punkt-Messung		

Versuch: V1530.4 **Maskensatz:** Pseudo-MOSFET **Start: 06.07.2026**

Ziel: elektrische Charakterisierung von Aluminiumoxid 150°C-ALD-Prozess

Anwender: Adeline Martin

	Anzahl	Notiz
Substrat: Silizumwafer	8	
Abscheidung Ti Bottom-Elektrode mittels Sputtern (Oxford):	8	
Targetclean: 1‘ 20“, 1750 W, 35 sccm Ar, 5,4 mTorr		
Abscheidung: 18‘ 10“, 2500 W, 20 sccm Ar, 2,4 mTorr		
Abscheidung Aluminiumoxid mittels ALD mit verschiedenen Schichtdicken	8	
Prozesstemperatur: 150°C		
Stabilisierungsszeit 15‘		
TMA: 150 sccm 0,1“, Spülzeit: 3“		
H2O: 200 sccm, 0,1“, Spülzeit: 4“		
Zyklusanzahl: 223, 45 je 4 Proben		
Strukturierung Aluminiumoxid-Schicht	8	
Ausheizen 150°C, 45’		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10’		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5’		
Fototechnik MESA: 22“		
Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
ICP-RIE: 40 mTorr, 20 sccm SiCl4, 80 W HF-Leistung, 150W ICP-Leistung zum Ätzen von Aluminiumoxid Zeit: 10‘ 40“ & 10‘ für 223 Zyklen, 2‘ und 1‘ 30“ für 45 Zyklen	4	
Spülen in VE-Wasser		
Entfernen des Lacks in Aceton, Spülen mit IPA		
Abscheidung und Strukturierung Top-Elektrode:	2	
Ausheizen 150°C, 45’		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10’		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5’		
Umkehrfototechnik Elektrodenringe: 22“		
Post-Exposure-Bake auf der Hotplate: 115°C für 2’		
Flutbelichtung für 45“		

Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
Sputtern TiN:	2	
Targetclean: 1‘, 1750 W, 40 sccm Ar, 5,5 mTorr		
Abscheidung: 8‘ 20“, 2000 W, 43 sccm Ar, 7 sccm N2, 4,4 mTorr		
Liftoff in Aceton		
Impedanzmessung	2	
Bestimmung der Permittivität		

Versuch: V1530.3 **Maskensatz:** Pseudo-MOSFET **Start: 13.07.2026**

Ziel: elektrische Charakterisierung von Aluminiumoxid 150°C-ALD-Prozess auf Graphen

Anwender: Adeline Martin

	Anzahl	Notiz
Substrat: thermisch oxidierter Siliziumwafer (270nm SiO2)	1	
Graphen Transfer	1	
PMMA auf Graphenkupferfolie auftragen & trocknen		
Bubble Transfer des Graphens von Graphenkupferfolie auf SiO2		
PMMA in Aceton entfernen & mit IPA spülen		
Abscheidung Aluminiumoxid mittels ALD	1	
Prozesstemperatur: 150°C		
Stabilisierungsszeit 15‘		
TMA: 150 sccm 0,1“, Spülzeit: 3“		
H2O: 200 sccm, 0,1“, Spülzeit: 4“		
Zyklusanzahl: 45		
Strukturierung Aluminiumoxid-Schicht	1	
Ausheizen 150°C, 45’		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10’		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5’		
Fototechnik MESA: 22“		
Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
Ätzen in H3PO4 2:1 VE-Wasser 1‘ 10“ bei 50°C		
Spülen in VE-Wasser		
Entfernen des Lacks in Aceton, Spülen mit IPA		
Abscheidung und Strukturierung Top-Elektrode:	1	
Ausheizen 150°C, 45’		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10’		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5’		
Umkehrfototechnik Elektrodenringe: 22“		
Post-Exposure-Bake auf der Hotplate: 115°C für 2’		
Flutbelichtung für 45“		
Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
Sputtern TiN:	1	

Targetclean: 1‘, 1750 W, 40 sccm Ar, 5,5 mTorr		
Abscheidung: 8‘ 20“, 2000 W, 43 sccm Ar, 7 sccm N2, 4,4 mTorr		
Liftoff in Aceton		
Kontaktierung von Graphen	1	
Sputtern Ti (kleiner Bereich von Graphen):		
Targetclean: 1‘ 20“, 1750 W, 35 sccm Ar, 5,4 mTorr		
Abscheidung: 18‘ 10“, 2500 W, 20 sccm Ar, 2,4 mTorr		
Impedanzmessung	1	
Bestimmung der Permittivität		

Versuch: V1530.3 **Maskensatz:** Pseudo-MOSFET **Start: 13.07.2026**

Ziel: elektrische Charakterisierung von Aluminiumoxid 150°C-ALD-Prozess auf Graphen

Anwender: Adeline Martin

	Anzahl	Notiz
Substrat: Silizumwafer	4	
Abscheidung Ti Bottom-Elektrode mittels Sputtern (Oxford):	4	
Targetclean: 1‘ 20“, 1750 W, 35 sccm Ar, 5,4 mTorr		
Abscheidung: 18‘ 10“, 2500 W, 20 sccm Ar, 2,4 mTorr		
Abscheidung Aluminiumoxid mittels ALD mit verschiedenen Schichtdicken	4	
Prozesstemperatur: 150°C		
Stabilisierungsszeit 15‘		
Ozon: 200 sccm 0.1“, Spülzeit: 5“		
TMA: 150 sccm 0,1“, Spülzeit: 3“		
H2O: 200 sccm, 0,1“, Spülzeit: 4“		
TMA: 150 sccm 0,1“, Spülzeit: 3“		
Zyklusanzahl TMA/Ozon: 23		
Zyklusanzahl TMA/H20: 34		
Strukturierung Aluminiumoxid-Schicht	4	
Ausheizen 150°C, 45‘		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10‘		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5‘		
Fototechnik MESA: 22“		
Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
ICP-RIE: 40 mTorr, 20 sccm SiCl4, 80 W HF-Leistung, 150W ICP-Leistung zum Ätzen von Aluminiumoxid Zeit: 50“	1	3 Proben zur Variation der Ätzzeit
Spülen in VE-Wasser		
Entfernen des Lacks in Aceton, Spülen mit IPA		
Abscheidung und Strukturierung Top-Elektrode:	1	
Ausheizen 150°C, 45‘		
Haftvermittler: HMDS-Kammer, 10‘		
Belackung: AZ 5214E, 4400 U/min, 30“, Dosierung: 300 µl		
Pre-Bake auf der Hotplate: 90°C für 5‘		

Umkehrfototechnik Elektrodenringe: 22“		
Post-Exposure-Bake auf der Hotplate: 115°C für 2’		
Flutbelichtung für 45“		
Entwicklung in AZ-Developer (2:1) für 45“		
Sputtern TiN:	1	
Targetclean: 1‘, 1750 W, 40 sccm Ar, 5,5 mTorr		
Abscheidung: 8‘ 20“, 2000 W, 43 sccm Ar, 7 sccm N2, 4,4 mTorr		
Liftoff in Aceton		
Elektrische Messungen	1	
Impedanzmessung		
2-Punkt-Messung		

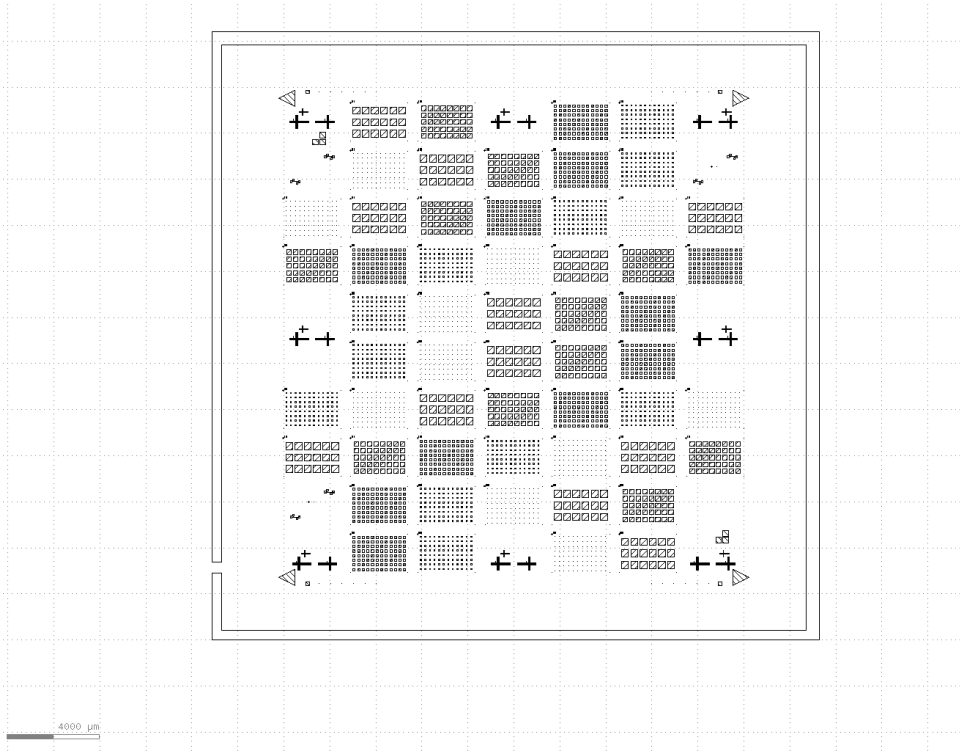


Abbildung A.3.: Ausschnitt eines Maskenlayouts der Maske V1424 Btg V7 für die Strukturierung der Elektroden des in Abschnitt 3.1.2 beschrieben Versuchs

Literaturverzeichnis

[1] S. Takagi, M. Takenaka, and T. Takahashi, "Advanced cmos devices based on finfets and gate-all-around structures," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 55, p. 04EA08, 2016.

[2] J.-P. Colinge, *FinFETs and Other Multi-Gate Transistors*. Springer, 2010.

[3] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, "High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations," *Journal of Applied Physics*, 2001.

[4] J. Robertson, "High dielectric constant oxides," *Reports on Progress in Physics*, 2006.

[5] S. M. George, "Atomic layer deposition: An overview," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 111–131, 2010.

[6] M. Leskelä and M. Ritala, "Atomic layer deposition (ald): from precursors to thin film structures," *Thin Solid Films*, 2002.

[7] R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, "A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications," *Materials Today*, vol. 17, no. 5, pp. 236–246, 2014.

[8] S. T. Barry, *Chemistry of Atomic Layer Deposition*. Berlin, Boston: De Gruyter, 2021.

[9] R. L. Puurunen, "Surface chemistry of atomic layer deposition:a case study for the trimethylaluminium/water process," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 12, pp. 121–301, 2005.

[10] S. J. A. Zaidi, J. C. Park, J. W. Han, J. H. Choi, M. A. Ali, M. A. Basit, and T. J. Park, "Interfaces in atomic layer deposited films: Opportunities and challenges," *Small Science*, vol. 3, no. 10, p. 2300060, 2023.

[11] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie: Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, 3rd ed. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014.

[12] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, and R. L. Puurunen, "Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: An overview," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 2, p. 021301, 2013.

[13] Y. Bao, M. Laitinen, T. Sajavaara, and H. Savin, "Ozone-based atomic layer deposition of al_2o_3 from dimethylaluminum chloride and its impact on silicon surface passivation," *Advanced Electronic Materials*, vol. 3, no. 6, p. 1600491, 2017.

[14] A. M. Ionescu and H. Riel, "Tunnel field-effect transistors as energy-efficient electronic switches," *Nature*, vol. 479, no. 7373, pp. 329–337, 2011.

[15] A. Seabaugh and Q. Zhang, "Low-voltage tunnel transistors for beyond cmos logic," *Proceedings of the IEEE*, vol. 98, no. 12, pp. 2095–2110, 2010.

[16] J.-P. Colinge, "Multiple-gate soi mosfets," *Solid-State Electronics*, vol. 48, no. 6, pp. 897–905, 2004.

[17] D. Hisamoto, W.-C. Lee, J. Kedzierski, H. Takeuchi, K. Asano, C. Kuo, E. Anderson, T.-J. King, J. Bokor, and C. Hu, "Finfet—a self-aligned double-gate mosfet scalable to 20 nm," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 47, no. 12, pp. 2320–2325, 2000.

[18] M. R. Müller, A. Gumprich, F. Schütte, K. Kallis, U. Künzelmann, S. Engels, C. Stampfer, N. Wilck, and J. Knoch, "Buried triple-gate structures for advanced field-effect transistor devices," *Microelectronic Engineering*, vol. 119, pp. 95–99, 2014.

[19] Y. Taur and T. H. Ning, *Fundamentals of Modern VLSI Devices*, 3rd ed. Cambridge University Press, 2021.

[20] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007.

[21] J. Liedtke, "Design und herstellung vergrabener graphen-triple-gate-substrate zur charakterisierung von tunnel-fets aus 1d- und 2d-nanomaterialien," Master's thesis, Technische Universität Dortmund, März 2022.

[22] M. R. Müller, R. Salazar, S. Fathipour, H. Xu, K. Kallis, U. Künzelmann, A. Seabaugh, J. Appenzeller, and J. Knoch, "Gate-controlled wse_2 transistors using a buried triple-gate structure," *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, p. 512, 2016.

[23] Y. Wu, D. Li, C.-L. Wu, H. Y. Hwang, and Y. Cui, "Electrostatic gating and intercalation in 2d materials," *Nature Reviews Materials*, vol. 8, pp. 41–53, 2023.

[24] K. Boucart and A. M. Ionescu, "Double-gate tunnel fet with high-k gate dielectric," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 54, no. 7, pp. 1725–1733, 2007.

[25] J. Cao, "Tunnel field effect transistors based on two-dimensional material van-der-waals heterostructures," in *Integrated Circuits/Microchips*, K. H. Yeap and J. J. Sayago Hoyos, Eds. IntechOpen, July 2020.

[26] X. Wang *et al.*, "Interface engineering of graphene for electronics," *Nano Letters*, vol. 11, pp. 3510–3514, 2011.

[27] A. B. Gumprich, "Fabrication of steep slope carbon nanotube transistors on novel multi-gate substrates," Dissertation, Technische Universität Dortmund, Dortmund, 2023, fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik.

[28] D. G. Schlom and J. H. Haeni, "A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectrics," *MRS Bulletin*, vol. 33, no. 10, pp. 1017–1023, 2008.

[29] S. Kanungo *et al.*, "2d materials-based nanoscale tunneling field-effect transistors: current developments and future prospects," *npj 2D Materials and Applications*, vol. 6, no. 83, 2022.

[30] S. Globisch and R. Bandorf, *Lehrbuch Mikrotechnologie: Für Ausbildung, Studium und Weiterbildung.* München: Hanser, 2011.

[31] MicroChemicals GmbH, *Grundlagen der Mikrostrukturierung: Umkehrlacke und ihre Prozessierung*, MicroChemicals GmbH, 2025, abruf am 21.07.2026. [Online]. Available: https://www.microchemicals.com/dokumente/anwendungshinweise/umkehrlacke.pdf

[32] T. Schäfer, "Herstellung anwendungsbezogener sio2-grabenstrukturen im sub-μm-bereich durch RIE und ICP-prozesse," Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, 2006. [Online]. Available: https://monarch.qucosa.de/api/qucosa%3A18535/attachment/ATT-0/

[33] A. B. M. K. Alam, "Etching process development of SiO2 etching using inductively coupled plasma," Masterarbeit, University of Eastern Finland, Kuopio, Finland, 2015. [Online]. Available: https://erepo.uef.fi/bitstream/handle/123456789/16214/urn_nbn_fi_uef-20151111.pdf

[34] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic force microscope," *Physical Review Letters*, vol. 56, pp. 930–933, 1986.

[35] F. J. Giessibl, "Advances in atomic force microscopy," *Reviews of Modern Physics*, vol. 75, pp. 949–983, 2003.

[36] B. Voigtländer, *Atomic Force Microscopy*, 2nd ed. Springer, 2019.

[37] P. W. Hawkes and J. C. H. Spence, Eds., *Springer Handbook of Microscopy.* Springer, 2019.

[38] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2019.

[39] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press, 2003.

[40] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," *Nature Nanotechnology*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013.

[41] G. Keresztury, "Raman spectroscopy: Theory," in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, 1st ed., J. M. Chalmers and P. R. Griffiths, Eds. Wiley, 2001.

[42] X. Wang, L. Wu, H. Chen, and W. Wang, "Frequency-reconfigurable microstrip patch antenna based on graphene film," *Electronics*, vol. 12, no. 10, p. 2307, 2023.

[43] F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Raman spectrum of graphite," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 3, pp. 1126–1130, 1970.

[44] L. G. Cançado *et al.*, "Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies," *Nano Letters*, vol. 11, no. 8, pp. 3190–3196, 2011.

[45] A. C. Ferrari *et al.*, "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 18, p. 187401, 2006.

[46] A. Das *et al.*, "Monitoring dopants by raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, pp. 210–215, 2008.

[47] J. E. Lee *et al.*, "Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene," *Nature Communications*, vol. 3, p. 1024, 2012.

[48] T. Wagner, "Kleine einführung: Ellipsometrie," Quantum Design Europe, zugriff: 17.05.2026. [Online]. Available: https://qd-europe.com/de/de/produkt/kleine-einfuehrung-ellipsometrie/

[49] K. T. Nguyen, D. Abdula, C.-L. Tsai, and M. Shim, "Temperature and gate voltage dependent raman spectra of single-layer graphene," *ACS Nano*, vol. 8, no. 8, pp. 7892–7899, 2014.

[50] J. Yan, E. A. Henriksen, P. Kim, and A. Pinczuk, "Observation of anomalous phonon softening in bilayer graphene," *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 13, p. 136804, 2008.

[51] N. Kolks, "Numerische modellierung und experimentelle charakterisierung von supraleitenden metall/isolator/metall-strukturen," Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, Sep. 2024.

[52] A. Bouazra, S. A.-B. Nasrallah, M. Said, and A. Poncet, "Current tunnelling in mos devices with Al_2O_3/SiO_2 gate dielectric," *Physics Research International*, vol. 2008, p. 286546, 2008.

[53] T. J. Myers, J. A. Throckmorton, R. A. Borrelli, M. O'Sullivan, T. Hatwar, and S. M. George, "Smoothing surface roughness using al_2o_3 atomic layer deposition," *Applied Surface Science*, vol. 569, p. 150878, 2021.

[54] E. H. Nicollian and A. Goetzberger, "The si-sio_2 interface—electrical properties as determined by the metal-insulator-silicon conductance technique," *Bell System Technical Journal*, vol. 46, no. 6, pp. 1055–1133, 1967.

[55] C. Yim, Y. Kim *et al.*, "Investigation of the interfaces in schottky diodes using equivalent circuit models," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, pp. 11 711–11 717, 2013.

[56] S. Foucaud *et al.*, "Investigation of the tin/photoresist interface degradation during a wet etch," *Microelectronic Engineering*, vol. 135, pp. 7–12, 2015.

[57] R. Pregla, *Grundlagen der Elektrotechnik*. Berlin: VDE Verlag, 2006.

[58] S. Gieraltowska, D. Sztenkiel, E. Guziewicz, M. Godlewski, G. Luka, B. S. Witkowski, L. Wachnicki, E. Lusakowska, T. Dietl, and M. Sawicki, "Properties and characterization of ald grown dielectric oxides for mis structures," *Acta Physica Polonica A*, vol. 119, no. 5, pp. 692–695, 2011.

[59] A. Klein, "Interface properties of dielectric oxides," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, no. 2, pp. 369–387, 2016.

[60] S. Ben Salk, R. R. Pandey, P. H. Q. Pham, D. Zhou, W. Wei, G. Cochez, D. Vignaud, E. Pallecchi, P. J. Burke, and H. Happy, "Physical and electrical characterization of synthesized millimeter size single crystal graphene, using controlled bubbling transfer," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 10, p. 2528, 2021.

[61] L. Becker, "Herstellung und optimierung von vergrabenen graphenbasierten triple-gate substraten zur charakterisierung von steep-slope transistoren," Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund, April 2024, fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik.

Eidesstattliche Versicherung
(Affidavit)

Martin, Adeline

Name, Vorname
(Last name, first name)

[redacted]

Matrikelnr.
(Enrollment number)

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit/Masterarbeit* mit dem folgenden Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

I declare in lieu of oath that I have completed the present Bachelor's/Master's* thesis with the following title independently and without any unauthorized assistance. I have not used any other sources or aids than the ones listed and have documented quotations and paraphrases as such. The thesis in its current or similar version has not been submitted to an auditing institution.

Titel der ~~Bachelor~~-/Masterarbeit*:
(Title of the ~~Bachelor's~~/ Master's* thesis):

Graphen/Metalloxid-basierte Triple-Gate Heterostrukturen zur elektrostatischen Dotierung von 2D-Materialien

*Nichtzutreffendes bitte streichen
(Please choose the appropriate)

Dortmund, 26.07.2026

Ort, Datum
(Place, date)

[redacted]

Unterschrift
(Signature)

Belehrung:
Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden. (§ 63 Abs. 5 Hochschulgesetz - HG -).

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt wird mit Freiheitsstrafe bis zu 3 Jahren oder mit Geldstrafe bestraft.

Die Technische Universität Dortmund wird gfls. elektronische Vergleichswerkzeuge (wie z.B. die Software „turnitin") zur Überprüfung von Ordnungswidrigkeiten in Prüfungsverfahren nutzen.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:
Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offense can be punished with a fine of up to €50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offenses of this type is the chancellor of TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the examinee can also be unenrolled, section 63, subsection 5 of the North Rhine-Westphalia Higher Education Act (*Hochschulgesetz*).

The submission of a false affidavit will be punished with a prison sentence of up to three years or a fine.

As may be necessary, TU Dortmund will make use of electronic plagiarism-prevention tools (e.g. the "turnitin" service) in order to monitor violations during the examination procedures.

I have taken note of the above official notification:**

Dortmund, 26.07.2026

Ort, Datum
(Place, date)

[redacted]

Unterschrift
(Signature)

**Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the Bachelor's/ Master's thesis is the official and legally binding version.

Ergänzung zur eidesstattlichen Versicherung
Transparenz zur Nutzung von KI

Erklärung zur Nutzung von KI-gestützten Formulierungshilfen

Ich erkläre, dass ich bei der Erstellung dieser Masterarbeit KI-gestützte Formulierungshilfen (DeepL Write und ChatGPT) ausschließlich zur sprachlichen Überarbeitung und zur Verbesserung von Formulierungen genutzt habe. Die Inhalte der Arbeit, die Durchführung der wissenschaftlichen Untersuchungen, die Auswertung der Ergebnisse sowie deren Interpretation wurden von mir selbstständig erarbeitet.

Dortmund, 26.07.2026
Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)