technische universität dortmund

Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik

Technische Universität Dortmund
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik

Herstellung und Optimierung von vergrabenen graphenbasierten Triple-Gate Substraten zur Charakterisierung von Steep-Slope Transistoren

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

vorgelegt von

Leon Becker

Dortmund, 2024

1. Prüfer:	*Prof. Dr.-Ing. Stefan Tappertzhofen*
2. Prüfer:	*Prof. Dr.-Ing. Martin Pfost*
Betreuer:	*Julian Liedtke, M. Sc.*

Vorgelegt am: *24.04.2024*

Abstract

With energy efficiency in mind, the reduction of power dissipation in integrated circuits is of great interest. Due to the thermoionic limit in conventional MOSFETs, a new transistor architecture is required to reduce the operating voltage. One possible realization is a tunnel field-effect transistor. Its performance can be optimized with the use of 2D materials such as graphene or tungsten disulfide (WS_2). Since these materials are grown on a carrier material, they must first be transferred to the desired substrate for processing. In this work, various transfer processes were tested with graphene and the transferred layers were examined and characterized. An electrolytic bubble transfer based on a potassium hydroxide solution was established, which in principle can be used to transfer all 2D materials grown on a conductive substrate. Finally, the growth of aluminum oxide on graphene was tested using Atomic Layer Deposition (ALD). Due to the hydrophobic surface of the graphene, only an inhomogeneous growth could be achieved.

Kurzfassung

Vor dem Hintergrund der Energieeffizienz ist die Reduzierung der Verlustleistung in integrierten Schaltungen von großem Interesse. Auf Grund des thermoionischen Limits in herkömmlichen MOSFETs ist zur Reduzierung der Betriebsspannung eine neue Transistorarchitektur notwendig. Eine mögliche Realisierung ist ein Tunnel Feldeffekttransistor. Seine Performance lässt sich mit der Verwendung von 2D-Materialien wie Graphen oder Wolframdisulfid (WS_2) optimieren. Da diese Materialien auf einem Trägermaterial ausgewachsen werden, müssen sie zunächst zur Prozessierung auf das gewünschte Substrat transferiert werden. In dieser Arbeit wurden dafür verschiedene Transferverfahren mit Graphen getestet und die transferierten Schichten untersucht und charakterisiert. Dabei wurde ein elektrolytischer Bubble Transfer auf Basis einer Kaliumhydroxidlösung etabliert, der sich prinzipiell auf alle 2D-Materialien mit leitfähigem Trägermaterial übertragen lässt. Abschließend wurde das Aufwachsen von Aluminiumoxid auf Graphen mittels Atomic Layer Deposition (ALD) getestet. Dabei konnte auf Grund der hydrophoben Oberfläche des Graphens nur ein inhomogenes Wachstum erreicht werden.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **IV**

Tabellenverzeichnis **VII**

Abkürzungsverzeichnis **VIII**

Chemische Formeln **IX**

1. Einleitung **1**

2. Grundlagen **3**

2.1. Graphen . . . 3
2.2. Tunnel-Feldeffekttransistoren . . . 5
2.2.1. Aufbau und Funktionsweise . . . 6
2.2.2. Buried-Triple-Gate Struktur . . . 8
2.3. Prozesstechnik . . . 9
2.3.1. Thermische Oxidation . . . 9
2.3.2. Sputtern . . . 10
2.3.3. Chemical Vapor Deposition . . . 10
2.3.4. Atomic Layer Deposition . . . 11
2.3.5. Reactive Ion Etching . . . 13
2.4. Analyseverfahren . . . 14
2.4.1. Atomic Force Microscopy . . . 14
2.4.2. Raman Spektroskopie . . . 15

3. Arten des Graphentransfers **19**

3.1. Wet Transfer . . . 20
3.2. Bubble Transfer . . . 22
3.3. Dry Transfer . . . 26

4. Durchführung der Graphentransfers **27**

4.1. Charakterisierung des Ausgangsmaterials . . . 27
4.2. Charakterisierung des bereits etablierten Wet Transfers . . . 29
4.3. Bubble Transfer mit KOH-Lösung . . . 38

4.4. Bubble Transfer mit NH_4OH-Lösung 52

5. Atomic Layer Deposition von Aluminiumoxid auf Graphen **56**

6. Zusammenfassung und Ausblick **59**

A. Laufzettel und Prozessparameter **61**

B. Lithografie Masken **68**

C. Messdaten **69**

Literaturverzeichnis **73**

Abbildungsverzeichnis

2.1. Gitterstruktur von Graphit, hexagonal angeordnete Kohlenstoffverbindungen (Honigwabenstruktur) der einzelnen Basisschichten übereinander, in ABA-Konfiguration gestapelt [11] 4
2.2. Orbitale in sp^2-hybridisierten Kohlenstoffverbindungen [13] 4
2.3. Kegelförmiger Verlauf der Bänder im reziproken Gitter [16] 5
2.4. Schematischer Querschnitt eines n-TFETs (a) und eines herkömmlichen Metall Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET)s (b) [16] 6
2.5. Schematische Darstellung des Banddiagramms eines TFETs im On- und Off-Zustand [4] 7
2.6. Schematischer Querschnitt der BTG-Struktur, nicht maßstabsgetreu [20] . 9
2.7. Schematischer Ablauf eines ALD-Abscheidezyklus am Beispiel von Aluminiumoxid, Spülprozesse zwischen c) und d) sowieso nach d) sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet [15] 12
2.8. Schematischer Verlauf der Kraft zwischen Probe und Nadel [25] 14
2.9. Schematische Darstellung des Messprinzips eines AFMs [25] 14
2.10. Schematischer Vergleich der Spektren einer Mono- und einer Bilage Graphen [8] 17

3.1. Schematischer Ablauf eines Wet Transfers auf Basis einer Eisen-(III)-Chlorid Lösung, nicht maßstabsgetreu 20
3.2. Schematischer Ablauf eines Bubble Transfers mit Hilfe von Elektrochemie auf Basis einer KOH-Lösung, nicht maßstabsgetreu 23
3.3. Schematischer Ablauf eines Bubble Transfers ohne Elektrochemie auf Basis einer NH_4OH-Lösung, nicht maßstabsgetreu 25

4.1. GKF mit Kaptonband auf Glasobjektträger befestigt 27
4.2. Referenzmessung des Raman Spektrums der Graphenmonolage auf der Kupferfolie (10 mW Laserleistung, 15 Messungen, je 0,5 s Integrationszeit) 28
4.3. Optische Untersuchung des ersten Wet Transfers, 100x Vergrößerung . . . 30
4.4. Raman Spektrum des Graphens an einer sauberen Stelle nach dem etablierten Wet Transfer (10 mW Laserleistung, 15·0,5 s) 31
4.5. Übersicht der Haupt-Gate Struktur im Graphen 32

4.6. Raman-Atomic Force Microscope (AFM) Messung und optische Untersuchung nach der Strukturierung des Wet transferierten Graphens 33
4.7. Kupferreste nach dem Wet Transfer, 10x Vergrößerung 34
4.8. Raman Untersuchung des Wet Transfers und Bestimmung der Oberflächenbedeckung 35
4.9. Optische Untersuchung des Wet Transfers mit hochwertiger Folie 36
4.10. Raman Spektrum der Graphenmonolage nach dem Wet Transfer mit der hochwertigen Folie (10 mW Laserleistung, 15·0,5 s) 37
4.11. Fotografien des ersten KOH-Transfers mit 40 mMol/L Konzentration . . . 38
4.12. Fotografien des KOH-Transfers mit 100 mMol/L Konzentration 40
4.13. Optische Untersuchung und Raman Map nach dem KOH-Transfer vor dem Ablösen des PMMAs, Probe mit 100 °C auf der Hotplate ausgehärtetem PMMA 41
4.14. Ablauf des KOH-Transfers mit 50 mMol/L Konzentration 42
4.15. Optische und Ramanunterstützte Untersuchung der transferierten Schicht nach dem Transfer 43
4.16. Raman Spektrum an einem Punkt in der Mitte der transferierten Graphenschicht (10 mW, 15 Messungen mit 0,5 s Integrationszeit) 43
4.17. Mikroskopaufnahmen der strukturierten und kontaktierten Haupt-Gates . 44
4.18. Mikroskopaufnahmen und Raman Maps der Graphenschicht nach der Strukturierung der Haupt-Gates 45
4.19. Mikroskopaufnahmen nach der Herstellung der metallischen Kontaktpads 46
4.20. Raman Untersuchung und Oberflächenbedeckung des 50 mMol/L Kaliumhydroxid (KOH)-Transfers 47
4.21. Raman Spektrum der Graphenmonolage nach dem KOH Trabsfer mit 50 mMol/L Konzentration (10 mW Laserleistung, 15·0,5 s) 48
4.22. Raman Untersuchung und Oberflächenbedeckung des 25 mMol/L und 100 mMol/L Transfers 49
4.23. Histogramm der Löcher nach dem KOH-Transfer mit 25, 50 und 100 mMol/L Konzentration 50
4.24. Raman Messung und optische Untersuchung des ersten NH_4OH-Transfers 53
4.25. Fotografien des Transfers in Ammoniakwasser (NH_4OH)-Lösung 54
4.26. Fotografien zweier Graphen-Kupferfolien nach dem Transfer in NH_4OH-Lösung 55

5.1. Optische Untersuchung des ersten Depositionsversuchs von Al_2O_3 auf Graphen mittels ALD 57
5.2. AFM Messung der Schichtdicke des Aluminiumoxids am Rand eines der Pads 58

B.1. Masken zur Strukturierung von Markerstrukturen (M), Haupt-Gates (H), Kontaktierung der Hauptgates (C-HG) und zur Fensterung des Oxids (W) 68

C.1. Raman Map und Oberflächenbedeckung des Wet Transfers 69
C.2. Raman Map des Wet Transfers mit hochwertiger Folie 70
C.3. Raman Map und Oberflächenbedeckung des KOH Transfers mit 50 mMol/L Konzentration 71
C.4. Raman Spektrum der Probe vor und nach dem ALD Prozess (10 mW Laserleistung, 15 Messungen mit 0,5 s Integrationszeit) 72

Tabellenverzeichnis

4.1. Lithografie Prozessparameter zur Strukturierung der Haupt-Gates in Graphen 31
4.2. Prozessparameter zur Kontaktierung der Haupt-Gates 46
4.3. Prozessparameter zur Belackung der GKF nach Gorantla et al. [49] . . 52

5.1. Prozessparameter zur Abscheidung und Strukturierung von Al_2O_3 mittels ALD 56

A.5. Ablauf und Prozessparameter zur Herstellung der Markerproben 67

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscope
ALD	Atomic Layer Deposition
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
BTBT	Band-to-Band Tunneln
BTG	Buried-Triple-Gate
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CVD	Chemical Vapor Deposition
DI-Wasser	Deionisiertes Wasser
FWHM	Full Width at Half Maximum
GKF	Graphen-Kupfer-Folie
HG	Haupt-Gate
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOPG	Highly Oriented Pyrolitic Graphite
IC	Integrierte Schaltung
ICP	Inductive Coupled Plasma
IPA	Isopropanylalkohol
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
MOSFET	Metall Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
PC	Bisphenol A-Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVA	Polyvinylalkohol

RIE	Reactive Ion Etching
SG	Side-Gate
TFET	Tunnel-Feldeffekttransistor
TRT	Thermal Release Tape

Chemische Formeln

$\mathbf{Al_2O_3}$	Aluminiumoxid
HF	Flourwasserstoff
$\mathbf{H_2O}$	Wasser
$\mathbf{H_2O_2}$	Wasserstoffperoxid
KOH	Kaliumhydroxid
NaOH	Natriumhydroxid
$\mathbf{NH_4OH}$	Ammoniakwasser
$\mathbf{SiO_2}$	Siliziumdioxid
TiN	Titannitrid
$\mathbf{Al(CH_3)_3}$	Trimethylaluminium (TMA)
$\mathbf{WS_2}$	Wolframdisulfid

1. Einleitung

Seit der ersten experimentellen Realisierung des Feldeffekttransistors ist dieser aus dem heutigen Leben nicht mehr weg zu denken. Er bildet die Grundlage integrierter Schaltungen (ICs). Solche ICs sind heutzutage in praktisch allen Haushaltsgeräten inklusive Autos zu finden. 2021 betrug der Umsatz der Branche über 600 Milliarden US-Dollar [1], mehr als eine Billion Chips wurden in diesem Jahr produziert [2]. Auch die digitale Informationsspeicherung basiert auf ICs. Spätestens durch das Internet und die globale Vernetzung ist auch sie von großer Relevanz. 2022 lag allein der Energieverbrauch der Datenzentren weltweit bei schätzungsweise 240-340 TWh. Dies entspricht etwa 1-1,3% des gesamten globalen Energiebedarfs [3]. In Zeiten des Klimawandels und des nachhaltigen Umgangs mit Energie ist es daher von großem Interesse, den Energieverbrauch der ICs zu reduzieren. Eine Möglichkeit dazu ist die Reduzierung der verwendeten Betriebsspannung. Die bisher in der Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS) Technologie verwendete Architektur auf Basis des Metall Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET)s stößt dort allerdings an ihre Grenzen [4]. Durch seine Funktionsweise ist der Anstieg des Strom beim Einschalten des MOSFETs inhärent limitiert. Dieser sogenannte *Subthreshold-Swing* ist durch die thermische Generation der Ladungsträger bei einem idealen MOSFET auf 60 mV/dec begrenzt [4–6]. Die einschaltende Spannung muss also um 60 mV erhöht werden, um die Höhe des Stromflusses um jeweils eine Dekade zu erhöhen. Da zum sicheren Unterscheiden der on- und off-Zustände des Transistors sechs Dekaden Unterschied notwendig sind [7], kann dadurch die verwendete Betriebsspannung nicht beliebig reduziert werden [4–6]. Daher muss eine alternative Transistorarchitektur entwickelt werden, die einen geringeren Subthreshold-Swing aufweist. Solche Transistoren werden als *Steep-Slope Transistoren* bezeichnet [7, 8].
Eine mögliche Realisierung eines solchen Transistors ist ein Tunnel-Feldeffekttransistor (TFET), bei dem der Stromfluss auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt basiert. Bei ihm ist die Tunnelwahrscheinlichkeit der Ladungsträger von besonderer Relevanz. Um sie zu maximieren ist ein möglichst steiler Bandverlauf notwendig. Dafür sollte das Oxid möglichst dünn sein, welches den Gate-Kontakt von dem Kanal trennt. Des Weiteren sollte das Kanalmaterial und das Material, welches als Elektrode verwendet wird, gut an das Oxid binden [5, 6]. Dafür sollte der Aufbau des Transistors möglichst planar gestaltet werden, zum Beispiel mit einer vergrabenen Triple-Gate Struktur (BTG) [8]. Sie

verwendet zweidimensionales Graphen als Elektrodenmaterial. Dies bringt einige technologische Hürden mit sich, da das Graphen auf einem Trägermaterial aufgewachsen wird und zunächst zur Strukturierung auf ein anderes Substrat transferiert werden muss. Um den Transistor möglichst genau über das Gate-Potential zu steuern, bietet sich sich an, auch als Kanalmaterial ein niederdimensionales Material zu verwenden, wie beispielsweise Kohlenstoffnanoröhren als 1D-Material oder Wolframdisulfid (WS_2) als 2D-Material, dessen Verwendung ebenfalls einen Transfer erfordert [5, 6, 8].

In dieser Arbeit soll die Grundlage zu späteren Herstellung von TFETs auf Basis einer BTG-Struktur mit WS_2 als Kanalmaterial geschaffen werden. Die grundlegende Funktionsweise der TFETs wird dafür zunächst in Kapitel 2 erläutert. Daraufhin folgt eine Betrachtung der vergrabenen Gate-Struktur (BTG). Zusätzlich dazu werden die besonderen Eigenschaften von Graphen aufgezeigt. Abschließend befasst sich das Kapitel mit den Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Herstellungs- und Analyseverfahren. Kapitel 3 beschreibt dann zunächst theoretisch die möglichen und in der Literatur verbreiteten Transferverfahren von Graphen. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist es, ein geeignetes Transferverfahren auszuwählen, was auch zur späteren Verwendung von WS_2 genutzt werden kann. Bei den ausgewählten Transferverfahren handelt es sich um einen bereits am Lehrstuhl etablierten Wet Transfer mit Eisen-(III)-Chlorid, einen elektrolytischen Bubble Transfer auf Basis einer Kaliumhydrioxidlösung (KOH) und einen chemischen Bubble Transfer auf Basis von Ammoniakwasser (NH_4OH) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2). Diese Transfers werden in Kapitel 4 experimentell durchgeführt, charakterisiert und gegenübergestellt. Daraufhin folgt in Kapitel 5 testweise das Aufwachsen von Aluminiumoxid auf Graphen, was in Zukunft als Gate-Oxid der TFETs verwendet werden soll. Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst mit einem Ausblick auf mögliche weitere Experimente.

2. Grundlagen

Dieses Kapitel befasst sich zunächst kurz mit den theoretischen Grundlagen von Graphen sowie dem generellen Aufbau von Tunnel-Feldeffekttransistoren (TFETs) und den Eigenschaften einer Triple-Gate-Struktur. Darüber hinaus werden die Vorteile der Verwendung von Graphen für die Triple-Gate-Substrate aufgezeigt, die später als Grundlage der TFETs dienen. Daraufhin folgt eine Erläuterung der Prozess- und Analysetechniken, die in dieser Arbeit Verwendung finden. Dabei liegt der Fokus besonders auf der Raman Spektroskopie und der Atomic Force Mikroskopie (AFM), mit denen die Graphenschichten charakterisiert werden.

2.1. Graphen

Kohlenstoff kann in vielen verschiedenen Verbindungen vorliegen. Eine bekannte Kohlenstoffverbindung ist Graphit. In kristalliner Form sind dort einzelne Atomlagen aufeinander geschichtet, bei denen die Kohlenstoffatome in einem hexagonalen Gitter angeordnet vorliegen. Abbildung 2.1 zeigt die Anordnung der Atome in Graphit. Die hexagonale Struktur einer einzelnen Schicht wird auch *Honigwabenstruktur* genannt. Wird eine dieser Schichten separiert, wird diese als *Graphen* bezeichnet. Graphen ist daher ein zweidimensionales Material, da es nur aus einer einzigen Atomlage mit einer Dicke von etwa 3,4 Å besteht [8]. Allerdings werden auch Schichten aus wenigen Lagen weiterhin als Graphen bezeichnet, zum Beispiel zwei Lagen als Bilage und drei Lagen als Trilage [8]. Die Zweidimensionalität von Graphen bringt einige interessante Eigenschaften mit sich, weshalb es seit seiner Entdeckung enormes Forschungsinteresse geweckt hat. [9–12]
Die Honigwabenstruktur entsteht durch die Bindungswinkel der Kohlenstoffatome. Kohlenstoff liegt sp^2-hybridisiert vor. Dabei bilden die s- und $p_{x,y}$-Orbitale Hybridorbitale. Die Anordnung der Orbitale in einer solchen Hybridisierung ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Hybridorbitale stehen in einem 120°-Winkel zueinander, da der Abstand der Elektronen in dieser Anordnung maximal ist und daher energetisch am günstigsten [13]. Die Orbitale sind für die kovalenten σ-Bindungen verantwortlich [13]. Die Bindungsenergie beträgt dabei 4,3 eV [11], wodurch Graphen eine einzigartige Zugfestigkeit besitzt und zu den stärksten gemessenen Materialien zählt [14]. Das verbleibende p_z Orbital ist senkrecht zu der Schicht ausgerichtet [13]. In Graphit bzw. Multilayer Graphen ist dieses Orbital für die Stapelung der Schichten verantwortlich. Die Elek-

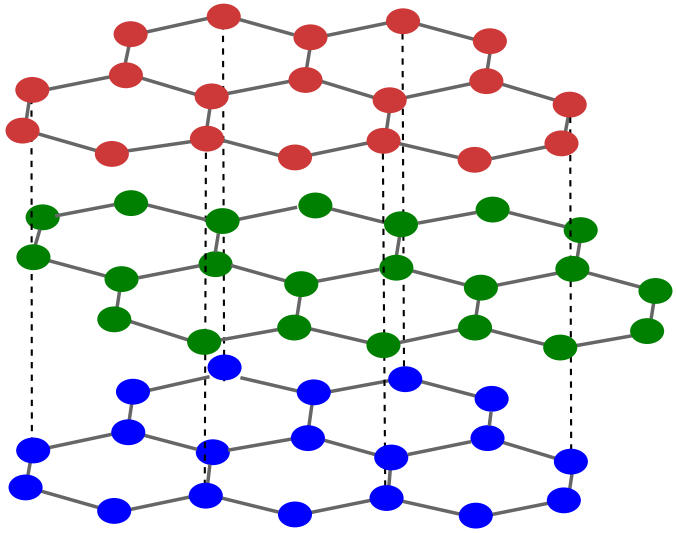


Abbildung 2.1.: Gitterstruktur von Graphit, hexagonal angeordnete Kohlenstoffverbindungen (Honigwabenstruktur) der einzelnen Basisschichten übereinander, in ABA-Konfiguration gestapelt [11]

tronen besitzen nur eine Bindungsenergie von 0,07 eV und liegen delokalisiert als π-Elektron vor [11]. Dadurch ermöglichen sie eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit von über 200 000 cm^2/Vs in freischwebendem Graphen [9, 10, 13] und über 10 000 cm^2/Vs auf Siliziumdioxid (SiO_2) [8]. Bei Silizium liegt die Ladungsträgerbeweglichkeit der Elektronen lediglich bei 1350 cm^2/Vs [15]. Aus diesem Grund ist Graphen besonders für die Halbleitertechnologie interessant. Auch das Banddiagramm von Graphen zeigt die hohe

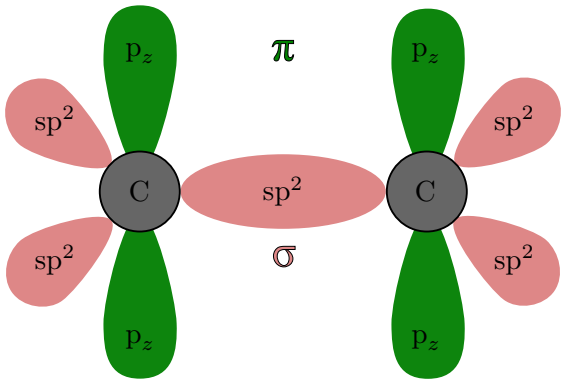


Abbildung 2.2.: Orbitale in sp^2-hybridisierten Kohlenstoffverbindungen [13]

Ladungsträgerbeweglichkeit. Es ist in Abbildung 2.3 für zwei Punkte im Bereich der Fermi-Energie für eine Brillouin-Zone dargestellt. Die beiden Punkte K und K' sind zwei voneinander unabhängige Eckpunkte, mit deren Basisvektoren jedes Atom im reziproken Gitter erreicht werden kann [16]. Graphen besitzt in der ersten Brillouin-Zone insgesamt sechs Dirac-Punkte. Dort ist die Dispersionsrelation linear, das Leitungsband

(π^*-Band) und das Valenzband (π-Band) laufen spitz zueinander [13, 16]. So entsteht ein kegelförmiger Bandverlauf. Das Graphen verhält sich dann wie ein Halbmetall ohne Bandlücke. An der Spitze, an der sich Leitungs- und Valenzband treffen, besitzt ein Elektron theoretisch eine effektive Masse von Null, was mit einer unendlichen Ladungsträgerbeweglichkeit einher geht [8, 13]. Allerdings ist die fehlende Bandlücke nachteilig, da beispielsweise ein Transistor auf Graphenbasis dadurch nicht ausgeschaltet werden kann und die Bandlücke extra implementiert werden muss [8].

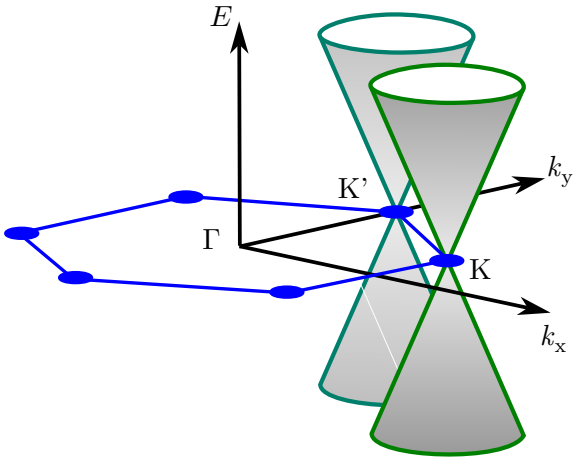


Abbildung 2.3.: Kegelförmiger Verlauf der Bänder im reziproken Gitter [16]

2.2. Tunnel-Feldeffekttransistoren

Die Grundlage der modernen Technologie bildet der klassische Metall Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET). Dabei handelt es sich um einen spannungsgesteuerten Transistor. Durch das Anlegen einer Spannung am sogenannten *Gate* bildet sich eine Inversionsladung, wodurch ein leitfähiger Kanal zwischen dem *Drain*- und dem *Source*-Kontakt entsteht. Für den Stromfluss müssen die Ladungsträger eine Potentialbarriere überwinden. Bei einer Erhöhung der Gate-Spannung steigt der Stromfluss exponentiell an, bis eine bestimmte Schwellspannung erreicht ist [17]. In diesem Unterschwellenbereich beschreibt der *Sub-Threshold-Swing*, welche Spannungserhöhung am Gate nötig ist, um den Drainstrom um eine Dekade zu erhöhen [18, 19]. Bei einem MOSFET werden die Ladungsträger über die Potentialbarriere thermisch injiziert. Aus diesem Grund ist sein Sub-Threshold-Swing bei Raumtemperatur auf etwa 60 mV/dec limiert. Damit limitiert der Sub-Threshold-Swing die Steilheit des Übergangs von dem on- in den off-Zustand. Somit begrenzt er die nötige Betriebsspannung um eine sichere Unterscheidung der on/off Zustände zu gewährleisten [5,6,19]. Daher gilt, je weniger die Spannung erhöht werden muss, um den Strom um eine Dekade zu erhöhen, desto besser.

Der Sub-Threshold-Swing sollte also so weit wie möglich reduziert werden. Die Limitierung entsteht bei einem konventionellen MOSFET durch die thermische Abhängigkeit der Fermi-Dirac-Verteilung. Diese Limitierung kann selbst bei einem perfekten MOSFET ohne parasitäre Kapazitäten nicht unterschritten werden und gilt für alle konventionellen MOSFETs unabhängig von Aufbau und Materialzusammensetzung [5]. Zur Reduzierung des Sub-Threshold-Swings ist also eine neue Transistorarchitektur nötig, deren Ladungsträger nicht thermisch injiziert werden. Solche Transistoren mit einem geringeren Sub-Threshold-Swing als 60 mV/dec werden als *Steep-Slope Transistoren* bezeichnet. Eine dieser möglichen Transistorbauweisen ist der Tunnel-Feldeffekttransistor (TFET). Ein TFET wird auch über ein Gate geschaltet, nutzt allerdings den quantenmechanischen Tunneleffekt für den Stromfluss im Kanal. So lässt sich ein niedrigerer Sub-Threshold-Swing erreichen, was eine Verringerung der Betriebsspannung ermöglicht [4–6, 18, 19]. In diesem Kapitel soll zunächst der allgemeine Aufbau eines TFETs und seine Funktionsweise näher gebracht werden. Darauf aufbauend wird die Notwendigkeit der elektrostatischen Dotierung bei 2D-Materialien erläutert und wie diese mit einer Buried-Triple-Gate (BTG)-Struktur realisiert werden kann.

2.2.1. Aufbau und Funktionsweise

Der Aufbau eines TFETs ähnelt dem eines konventionellen MOSFETs. Ein Vergleich der beiden Querschnitte ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Es existieren drei Kontakte: Gate-, Source- und Drain-Kontakt. Einer der Kontaktgebiete ist im Vergleich zum herkömmlichen MOSFET nicht stark n-dotiert, sondern stark p-dotiert. Sein Dotierprofil ist also asymmetrisch. Der Kanalbereich ist dabei un- oder nur schwach dotiert. Es handelt sich also um einen Aufbau, der dem einer PIN-Diode ähnelt. Bei einem n-TFET befindet sich der Source-Kontakt am stark p-dotierten Gebiet und der Drain-Kontakt am stark n-dotierten Gebiet. Bei einem p-TFET ist es entsprechend umgekehrt. Die Bezeichnungen n-Typ und p-Typ beziehen sich analog zum MOSFET auf die Art der Ladungsträger, die den Kanal bilden. Ähnlich zum MOSFET ist das Kanalgebiet von dem Gate-Kontakt

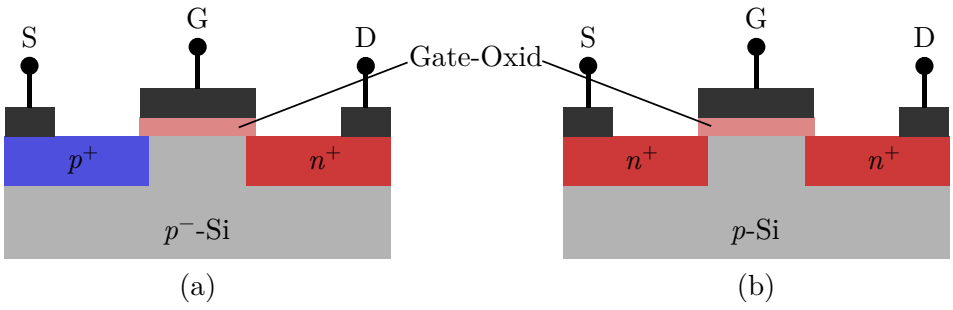


Abbildung 2.4.: Schematischer Querschnitt eines n-TFETs (a) und eines herkömmlichen MOSFETs (b) [16]

elektrisch isoliert. Über den Gate-Kontakt wird der Transistor gesteuert. Sein Schaltmechanismus basiert auf Band-to-Band Tunneln (BTBT) von Elektronen (n-Typ) bzw. Elektronenlöchern (p-Typ). Abbildung 2.5 zeigt das Bandmodell des Schaltvorgangs bei einem n-TFET. Bei einem n-TFET wird eine positive Drain-Source-Spannung U_{DS} angelegt. Dadurch können Elektronen vom Valenzband des Source-Gebiets ins Leitungsband des Kanals tunneln. Ohne angelegte positive Gate-Spannung U_{GS} ist dies nicht möglich, da das Valenzband des Source-Gebiets unterhalb des Leitungsbands des Kanals liegt. Im ausgeschalteten Zustand fließt nur ein kleiner Leckstrom durch den Transistor. Bei Umkehrung der Polarität von U_{DS} handelt es sich um einen p-TFET. Der Strom entsteht dann durch Tunneln von Elektronenlöchern. Der TFET ist also prinzipiell ein ambipolares Bauteil. Um dem entgegenzuwirken, kann das Source-Gebiet stärker dotiert werden als das Drain-Gebiet. So wird der Kanal zwischen Drain- und Kanal-Gebiet flacher und die in Sperrrichtung benötigte Spannung für BTBT erhöht sich. [4, 18, 19]

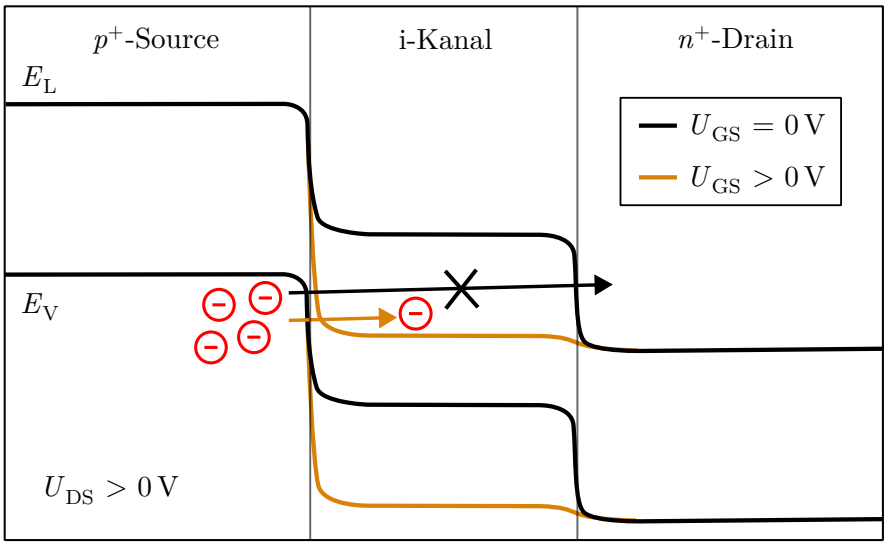


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung des Banddiagramms eines TFETs im On- und Off-Zustand [4]

Durch das BTBT sind die für den Stromfluss verantwortlichen Ladungsträger bei einem TFET nicht thermisch generiert. Stattdessen wirkt die Tunnelbarriere wie eine Art Bandpass, da diejenigen Elektronen eine hohe Tunnelwahrscheinlichkeit aufweisen, deren Energie sich in der Nähe der Fermi-Energie befindet. Höher- und niederenergetische Elektronen werden herausgefiltert [5]. Daher weist der TFET einen potentiell geringeren Sub-Threshold-Swing auf. Ein weiterer Vorteil dieses Filtereffekts ist, dass der Stromfluss unabhängig von der Temperatur ist [5, 6]. Einzig die Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen ist für den Stromfluss relevant. Je näher sie an 1 ist, desto geringer ist der Sub-Threshold-Swing und desto unabhängiger ist er von der angelegten Gate-

Spannung [5, 6]. Für eine hohe Tunnelwahrscheinlichkeit muss besonders der Übergang der Bänder am Source-Kanal-Übergang möglichst steil sein. Dafür muss die Ausdehnung der Raumladungszone im Kanalbereich gering gehalten werden. Dies gelingt bei einer möglichst geringen Schichtdicke des Kanals und des Gate-Oxids. Darüber hinaus sollte die Permittivität des Gate-Oxids möglichst hoch sein. Auch eine kleine Bandlücke erhöht die Tunnelwahrscheinlichkeit, geht jedoch auch mit einem größeren Leckstrom einher. Die Bandlücke sollte also idealerweise nur am Bandkontakt klein sein [5, 6].

2.2.2. Buried-Triple-Gate Struktur

Zur Realisierung von TFETs eignen sich vor allem 2D-Materialien wie Wolframdisulfid (WS_2) oder Kohlenstoffnanoröhren als Kanal. Auf Grund ihrer eindimensionalen Struktur weisen beispielsweise Kohlenstoffnanoröhren eine besonders gute Kontrolle der Energiebänder auf, sowie eine hohe Tunnelwahrscheinlichkeit durch ihre geringe effektive Masse [5–7]. Für einen möglichst steilen Bandverlauf und damit eine optimale Tunnelwahrscheinlichkeit sollte, wie oben erwähnt, das Gate-Oxid so dünn wie möglich sein und der Kanal möglichst planar darauf aufliegen. Die Gate-Elektrode sollte auch eine gute Verbindung zum Gate-Oxid aufweisen. Daher bietet es sich an, Graphen als Elektrodenmaterial zu verwenden. Es verbindet sich gut mit dem Oxid und ist atomar dünn. So kann der Aufbau sehr planar gestaltet werden, und aufwendiges chemisches und mechanisches Polieren der Proben ist nicht nötig. Allerdings bringt die Verwendung von 2D-Materialien als Kanal das Problem mit sich, dass diese nicht wie andere Materialien einfach dotieren lassen. Üblicherweise werden Materialien in der Halbleitertechnologie mit Ionenimplantation dotiert. Dabei werden die gewünschten Ionen auf das Substrat beschleunigt und so in das Material geschossen. Bei der Verwendung von 2D-Materialien ist so eine Dotierung nicht möglich, da dort die Ionen nicht gestoppt werden können und einfach durch das Material hindurch gehen [8]. Die Dotierung ist jedoch für die Funktion eines TFETs essentiell (siehe Unterabschnitt 2.2.1). Daher muss die nötige Dotierung anderweitig erfolgen, zum Beispiel elektrostatisch. Mit Hilfe von elektrostatischen Potentialen lässt sich eine Vorspannung einstellen, die effektiv wie eine Dotierung wirkt. Diese bietet darüber hinaus auch den Vorteil, dass sie im Gegensatz zur herkömmlichen Dotierung in-situ veränderlich ist. Dazu wurde bereits von Müller et al. eine Struktur entwickelt, welche zusätzlich zum Haupt-Gate (HG) für die Steuerung des Bauelements zwei Side-Gates (SGs) zur elektrostatischen Dotierung für Source- und Drain-Gebiete besitzt [8, 20]. Basis dieser Struktur ist thermisch gewachsenes SiO_2. Darauf wird Graphen als Elektrodenmaterial transferiert, strukturiert und mit einer Oxidschicht bedeckt. Dieser Schritt erfolgt jeweils für SGs und HGs. Da diese drei Gates unter dem Gate-Oxid vergraben liegen, wird diese Struktur als *BTG Struktur* bezeichnet [5–7, 20]. In Abbildung 2.6 ist der Aufbau einer solchen Struktur schematisch dargestellt. Die Gates

lassen sich über außenliegende Kontaktpads einzeln ansteuern. Diese BTG-Struktur ist die Grundlage dieser Arbeit. Für ihre Herstellung zu späteren Charakterisierung von TFETs soll der Graphentransfer optimiert werden.

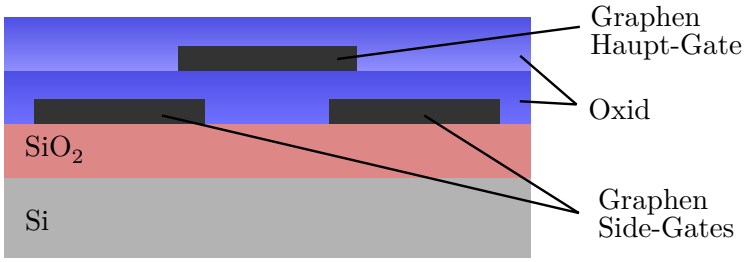


Abbildung 2.6.: Schematischer Querschnitt der BTG-Struktur, nicht maßstabsgetreu [20]

2.3. Prozesstechnik

Dieses Kapitel soll eine kurze Übersicht über die Methoden geben, die zur Herstellung der Strukturen in dieser Arbeit Verwendung finden. Dabei liegt der Fokus auf der chemischen Gasphasenabscheidung zur Herstellung von Graphen und der Atomlagendeposition, die zur Erzeugung dünner Oxidschichten für die Herstellung von Tunnel-Feldeffekttransistoren relevant ist. Da auch die thermische Oxidation sowie das Sputtern in dieser Arbeit verwendet werden, werden auch diese Verfahren kurz erläutert.

2.3.1. Thermische Oxidation

Als Grundlage beinahe aller Strukturen der Halbleitertechnologie dient ein Silizium-Wafer. Auch in dieser Arbeit werden Silizium-Proben verwendet, welche mittels einer Wafersäge aus einem Wafer herausgeschnitten werden. Damit die darauf erzeugten Strukturen elektrisch nicht durch das Silizium verbunden sind, wird auf dem Silizium-Wafer eine Oxidschicht erzeugt. Diese dient auch dazu, die Sichtbarkeit des Graphens auf dem Substrat zu optimieren. Das Graphen ist bei einer darunterliegenden Oxidschichtdicke von etwa 270 nm optimal sichtbar [7]. Zur Erzeugung dieser Oxidschicht wird der Wafer thermisch oxidiert. Dafür wird ein feuchter Oxidationsprozess verwendet, da dieser schneller abläuft als eine trockene Oxidation, bei der nur geringe Wachstumsraten möglich sind. Dafür ist die Qualität des Oxids schlechter, was jedoch für das Substratoxid in dieser Arbeit nicht von Relevanz ist. In einem Bubbler wird Wasser verdampft, welches in einen Rezipienten mit dem Siliziumwafer geleitet wird. Bei dem Rezipienten handelt es sich um ein Quarzglasrohr, um das mehrere Heizwicklungen gewickelt sind. Der Rezipient wird auf über 1000 °C erhitzt. Durch die hohe Temperatur reagiert der Wasserdampf an der Waferoberfläche und das Substrat oxidiert. [15]

2.3.2. Sputtern

Ein grundlegendes Verfahren zur Deposition von Schichten ist das Sputtern. Es basiert auf einer physikalischen Gasphasenabscheidung. In der Halbleitertechnologie wird es hauptsächlich zur Deposition von metallischen Schichten verwendet, so beispielsweise auch in dieser Arbeit für die elektrische Kontaktierung. Das Sputterprinzip basiert auf der Beschleunigung von Ionen auf ein Target aus dem gewünschten Material. Diese Ionen schlagen dort Atome heraus, die sich dann auf dem Substrat ablagern. Als Prozessgas wird üblicherweise Argon verwendet, da es inert ist und günstig verfügbar. Das Argon wird in einem Plasma ionisiert und dann mit einer elektrischen Spannung auf das Target beschleunigt. Um sicherzustellen, dass im Rezipienten fast ausschließlich das Prozessgas vorhanden ist, findet der Prozess unter Vakuum statt, üblicherweise im Druckbereich von wenigen Millitorr. Es besteht die Möglichkeit, noch weitere Prozessgase hinzuzugeben, die mit dem abgeschiedenen Material reagieren. Mit diesem reaktiven Sputtern lassen sich zum Beispiel Metalloxide oder -nitride abscheiden. Die elektrische Spannung zur Beschleunigung kann durch eine Gleichspannung erzeugt werden, die zwischen Target (Kathode) und Probe (Anode) angelegt wird. Dieses Verfahren wird *DC-Sputtern* genannt. Es hat den Nachteil, dass dort nur leitfähige Materialien abgeschieden werden können, da sich isolierende Materialien mit der Zeit durch den Beschuss mit positiv geladenen Argonionen aufladen und so die Spannung immer weiter abnimmt. Beim *RF-Sputtern* hingegen wird eine Wechselspannung angelegt, um das Plasma zu zünden. Auf Grund der unterschiedlichen Beweglichkeiten der Elektronen und Ionen im Plasma wird das Target negativ aufgeladen, wodurch die Ionen darauf beschleunigt werden. So lassen sich auch isolierende Materialien abscheiden. Die Sputterrate kann durch ein Magnetfeld erhöht werden, was die Elektronen auf Kreisbahnen beschleunigt, wodurch das Gas stärker ionisiert wird. [15, 21]

2.3.3. Chemical Vapor Deposition

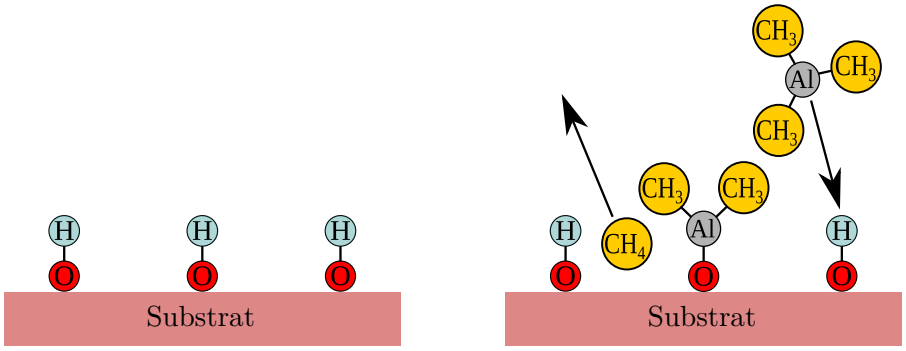
Die Chemical Vapor Deposition (CVD) ist eines der wichtigsten Verfahren der Halbleitertechnologie. Sie basiert auf der Reaktion von chemischen Verbindungen in einer Gasphase, die sich dann auf einem Substrat ablagern. Sie wird häufig zur Erzeugung von Oxidschichten anstelle einer thermischen Oxidation verwendet oder zur Herstellung von amorphen, polykristallinen oder dotierten Siliziumschichten. Darüber hinaus wird heutzutage üblicherweise auch Graphen mit einem CVD-Verfahren auf Kupfer aufgewachsen. Zum Verständnis der später erläuterten Atomic Layer Deposition ist eine Kenntnis der CVD ebenfalls hilfreich. Im Allgemeinen werden die CVD-Verfahren in drei Kategorien eingeteilt, die sich im wesentlichen in Druck und Energiezufuhr unterscheiden. Bei der Atmosphärendruck-CVD (engl. Atmospheric Pressure Chemical Vapor

Deposition (APCVD)) und der Unterdruck-CVD (engl. Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD))liefert die erhöhte Temperatur im Bereich von 400 °C bis 900 °C je nach Reaktion die dafür nötige Energie. Dagegen kann die plasmaunterstützte CVD (engl. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)) bei geringeren Temperaturen von etwa 250 °C bis 400 °C stattfinden, da die Energie dort durch zusätzliche Ionisation des Gases bereitgestellt wird [15, 21]. Üblicherweise wird dieses Plasma in einem Parallelplattenreaktor erzeugt. Dies ist für viele Strukturen hilfreich, bei denen hohe Temperaturen zu unerwünschten Effekten wie Diffusion führen. Bei Einlassen der Gase in die Reaktionskammer reagieren diese und lagern sich an der Oberfläche des Substrats ab. Zur Herstellung von Graphen dienen als Reaktionsgase beispielsweise Methan und Wasserstoff. In diesem Fall ist eine Limitierung der Reaktion erwünscht, damit sich nur eine Monolage ausbildet. Um diese Limitierung zu erreichen wird eine Unterdruck-CVD verwendet [22]. Dabei kann die Nukleation von Graphen weiter zum Beispiel durch Zugabe von Sauerstoff vermindert werden, um eine möglichst große monolagige Schicht zu erzeugen [23]. Als Katalysator der Reaktion wird meist eine Kupferfolie verwendet. Grund dafür ist, dass die Löslichkeit von Kohlenstoff in Kupfer bei den verwendeten Temperaturen sehr gering ist, sodass Graphen dort eher als Monolage aufwachsen kann [24]. Weiterhin entspricht die Kristallstruktur der (111)-Richtung von Kupfer mit einer Abweichung von nur 4% der Honigwabenstruktur von Graphen [12, 23]. Um diese Kristallstruktur an der Oberfläche des Kupfers zu erzeugen, ist ein thermisches Annealing des Kupfersubstrats nahe dem Schmelzpunkt nötig. Selbst dann ist die Korngröße der (111)-Körner ein limitierender Faktor für die Erzeugung von Graphen. Auch Verunreinigungen und Unebenheiten in der Kupferfolie wirken sich nachteilig auf den Prozess aus, diese können mit diversen Ätz- und Polierverfahren vermindert werden [22]. Die Herstellung von Graphen auf Kupfer ist also nicht trivial. Aus diesem Grund wird das in dieser Arbeit verwendete Graphen extern eingekauft.

2.3.4. Atomic Layer Deposition

Für die heutzutage verwendeten Strukturgrößen ist eine genaue Einstellung der abgeschiedenen Schichtdicke unabdingbar. Aus diesem Grund hat sich die Atomic Layer Deposition (ALD) trotz ihrer Komplexität als Verfahren zur Schichterzeugung durchgesetzt. Mit ihr lassen sich einzelne Atomlagen kontrolliert abscheiden. Das ist auch für die Herstellung der TFETs besonders sinnvoll, da dort die Oxiddicke der BTG-Struktur möglichst gering sein muss, damit die Tunnelwahrscheinlichkeit am höchsten ist. Daher findet die Atomic Layer Deposition auch in dieser Arbeit Verwendung und wird in diesem Kapitel kurz grundlegend beschrieben.
Das Prinzip ist ähnlich dem einer CVD. Durch eine chemische Reaktion an der Oberfläche des Substrats wird eine Deposition eines Materials erreicht. Der Unterschied bei

einer Atomic Layer Deposition ist der zyklische Aufbau des Prozesses und die Prozessgase, die ein selbst-terminierendes Schichtwachstum ermöglichen. Für das gewünschte Material sind jeweils spezifische Gaskombinationen nötig. Auch freie OH-Gruppen an der Oberfläche des Substrats müssen vorhanden sein (vgl. Abbildung 2.7a). Das erste Prozessgas wird in den Rezipienten geleitet und bindet an die OH-Gruppen auf der Oberfläche. Bei einer Aluminiumoxidabscheidung zum Beispiel handelt es sich bei dem ersten Prozessgas um Trimethylaluminium ($Al(CH_3)_3$), auch TMA genannt. Dieses reagiert mit den OH-Gruppen zu ($AlO(CH_3)_2$) und spaltet dabei Methan (CH_4) ab (vgl. Abbildung 2.7b). Haben alle OH-Gruppen reagiert, beendet sich der Prozess von selbst. Das noch vorhandene Prozessgas reagiert nicht weiter (vgl. Abbildung 2.7c). Es wird durch einen Spülzyklus zusammen mit dem abgespaltenen Methan entfernt. Daraufhin wird ein weiteres Gas eingelassen, in diesem Fall Wasserdampf. Dieser reagiert mit dem $AlO(CH_3)_2$ an der Oberfläche und ersetzt die noch vorhandenen Methylgruppen (CH_3) mit OH-Gruppen, wobei erneut Methan abgespalten wird (vgl. Abbildung 2.7d). Auch dieser Prozess beendet sich von selbst, wenn alle Methylgruppen ersetzt wurden. Die



(a) Substratoberfläche mit freien OH-Gruppen

(b) Prozessgas 1 ($Al(CH_3)_3$) wird eingelassen und reagiert an der Oberfläche

(c) Alle OH-Gruppen haben reagiert, Oberfläche ist gesättigt

(d) Prozessgas 2 (H_2O) wird eingelassen und reagiert an der Oberfläche

Abbildung 2.7.: Schematischer Ablauf eines ALD-Abscheidezyklus am Beispiel von Aluminiumoxid, Spülprozesse zwischen c) und d) sowieso nach d) sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet [15]

überschüssigen Gase werden erneut mit einem Spülzyklus entfernt. Daraufhin kann der Prozess von vorne beginnen. Auf der Oberfläche befindet sich nun eine Atomlage Aluminiumoxid mit freien OH-Gruppen, an die das erste Prozessgas erneut binden kann. So lässt sich kontrolliert Atomlage für Atomlage abscheiden. Dafür ist es wichtig, die Länge der einzelnen Prozessschritte lang genug zu wählen, damit eine Sättigung der Oberfläche erreicht wird. Auch die Prozesstemperatur ist für die Reaktion kritisch. [15]

2.3.5. Reactive Ion Etching

Reaktives Ionenätzen (engl. Reactive Ion Etching (RIE)) ist ein häufig verwendetes Trockenätzverfahren in der Halbleitertechnologie. Es wird in dieser Arbeit unter anderem für die Strukturierung des Graphens verwendet. Es basiert auf einer Kombination aus physikalischem und chemischem Ätzen. Ähnlich wie beim Sputtern eines Targets wird ein intertes Gas, beispielsweise Argon, mit einer Wechselspannung von 13,56 MHz ionisiert. Zwischen den Elektroden entsteht eine Biasspannung durch die unterschiedliche Beweglichkeit von Elektronen und Argonionen im Plasma. Dadurch lädt sich die Elektrode mit dem Substrat negativ auf. Die positiv geladenen Argonionen werden senkrecht auf das Substrat beschleunigt. Beim Einschlagen der Ionen auf dem Substrat geben diese ihre kinetische Energie ab und lösen einzelne Atome aus ihrem Verbund, so wird das Material langsam abgetragen. Durch den nahezu senkrechten Auftrittswinkel der Ionen erfolgt das Ätzen anisotrop. Steigt jedoch der Druck in der Kammer, ist die mittlere freie Weglänge der Ionen geringer. Nun stoßen sie auch gegeneinander und gegen die Wand des Rezipienten, werden abgelenkt und treffen auch in anderen Winkeln auf das Substrat. So kann die Isotropie des Prozesses erhöht werden. Den chemischen Anteil bilden weitere Prozessgase, die mit dem abgetragene Material reagieren. Die Reaktionsprodukte können abgepumpt werden, dadurch wird eine Redeposition verhindert. Damit kann die Selektivität des Prozesses angepasst werden. Eine Erhöhung der Ätzrate ist am einfachsten über eine höhere Leistung möglich. Es besteht aber auch die Option, die Anlage um eine induktiv gekoppelte Plasmaquelle (engl. Inductive Coupled Plasma (ICP)) zu erweitern. Dabei werden die Elektronen durch eine induktive Kopplung spiralförmig beschleunigt und so länger im Plasma gehalten. Dadurch kann eine höhere Teilchendichte erreicht werden, was für eine höhere Ätzrate sorgt. Darüber hinaus kann eine geringere Bias-Spannung verwendet werden, da die Teilchendichte nun nicht mehr von dieser abhängig ist. Dadurch kann die Teilchenenergie reduziert und damit die Selektivität des Prozesses verbesser werden. [15, 21]

2.4. Analyseverfahren

Dieses Kapitel stellt zwei Analyseverfahren vor, mit denen die in dieser Arbeit hergestellten Proben untersucht und charakterisiert werden. Besonders wichtig für die Analyse von 2D-Materialien im Allgemeinen ist die Atomic Force Mikroskopie, bei der einzelne Atomlagen abgebildet werden können. Auch die Raman Spektroskopie hat sich in der Untersuchung von Graphen als nützlich erwiesen. Daher liegt der Fokus dieses Kapitels auf diesen beiden Analyseverfahren.

2.4.1. Atomic Force Microscopy

Bei der AFM (im Deutschen *Rasterkraftmikroskopie*) handelt es sich um ein Analyseverfahren, mit dem Oberflächen bis auf atomare Ebene untersucht werden können. Sie basiert auf der Auslenkung einer Nadel, die an einer elastischen Feder (im Folgenden *Cantilever* genannt) befestigt ist. Die Nadel wird an die Probe heran geführt, die zwischen Nadel und Probe wirkenden Kräfte lenken den Cantilever aus. Für eine möglichst hohe Sensitivität sollte die Federkonstante des Cantilevers gering sein. Je nach Abstand zur Oberfläche wirken entweder anziehende oder abstoßende Kräfte auf die Nadel (vgl. Abbildung 2.8). Die Auslenkung kann über die Ablenkung eines Lasers gemessen werden und ermöglicht somit Aufschluss über die Oberfläche, wie in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt. Die direkte Interpretation des Lasers erlaubt allerdings nur Messungen von sehr glatten Oberflächen, da bei größeren Höhenunterschieden der Laser schnell außerhalb des Messbereichs abgelenkt wird. Üblicherweise erfolgt die Messung daher im *Constant Height Mode*, wo das Signal des Lasers als Feedback genutzt wird, um den Abstand zwischen Nadel und Probe konstant zu halten. Das Signal zur Änderung der z-Position korrespondiert mit der Oberflächenstruktur der Probe. Idealerweise lassen sich so Auflösungen von $<1\,\mathrm{nm}$ erreichen. Im *Contact Mode* findet die Messung im abstoßenden

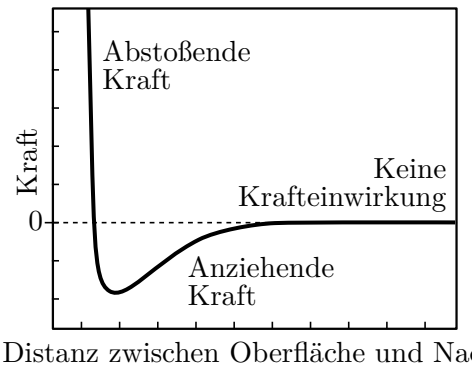


Abbildung 2.8.: Schematischer Verlauf der Kraft zwischen Probe und Nadel [25]

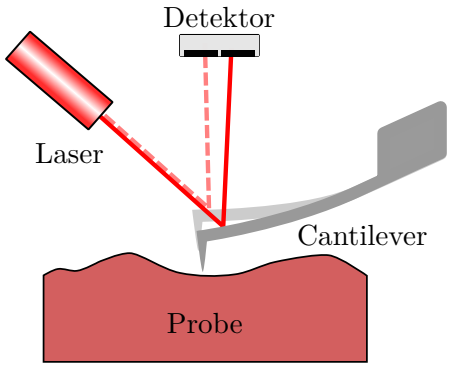


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung des Messprinzips eines AFMs [25]

Bereich der Kräfte zwischen Probe und Nadel statt. Dann besteht ein tatsächlicher Kontakt zwischen den Atomen der Nadel und denen der Oberfläche. Im *Tapping Mode* (auch *Dynamic Mode* genannt) wird der Cantilever in der Nähe seiner Resonanzfrquenz zum Schwingen angeregt. Wird die Nadel in Richtung der Probe bewegt, zieht diese die Nadel an, dadurch ändert sich die Schwingfrequenz des Cantilevers. Diese Änderung kann gemessen werden. Der Vorteil von diesem Messmodus ist, dass dort kein Kontakt zwischen Nadel und Probe stattfindet, was vor allem für weiche Materialien relevant ist, die sich leicht beschädigen lassen. Viele weitere Varianten der AFM Messung sind möglich, beispielsweise kann an dem Cantilever auch eine elektrische Spannung angelegt werden, um eventuelle Potentiale auf der Probe zu detektieren. Allerdings ist zur Messung von Monolagen Graphen und der Bestimmung ihrer Rauheit der Kontaktmodus ausreichend. [25, 26]

2.4.2. Raman Spektroskopie

Die Raman Spektroskopie ist ein nicht-destruktives Analyseverfahren zur Identifikation und Charakterisierung von Materialien. Sie wird häufig zur Untersuchung von Graphen herangezogen. Daher soll in diesem Kapitel zunächst kurz die Funktionsweise der Raman Spektroskopie erläutert werden. Anschließend wird das Raman Spektrum von Graphen genauer beschrieben.
Die Raman Spektroskopie basiert auf dem sogenannten Raman Effekt. Dieser beschreibt die Streuung von Licht durch ein Material. Die Energie eines Photons E ist direkt mit seiner Wellenlänge λ gekoppelt über

$$E = hf = h\frac{c}{\lambda} \tag{2.1}$$

Trifft Licht auf eine Probe, so wird das Licht größtenteils mit der gleichen Wellenlänge des auftreffenden Lichts gestreut. Diese Streuung nennt sich Rayleigh Streuung. Ein kleiner Teil des Lichts wird jedoch mit einer anderen Wellenlänge gestreut. Grund dafür ist eine Interaktion des Photons mit dem Material, wodurch sich seine Energie ändert. Das Photon regt Zustände in dem Molekül an. Dabei sind drei Arten von Anregungen möglich: elektronische Übergänge, Rotationsübergänge und Schwingungsübergänge. Wenn das Photon beispielsweise ein Phonon erzeugt, gibt es Energie ab. Dadurch ist die Energie des gestreutes Photons niedriger als die des anregenden Photons, die Wellenlänge ist also etwas höher ist als die anregende Wellenlänge. Diese Verschiebung der Wellenlänge nach oben wird als *Stokes Shift* bezeichnet. Wenn das angeregte Elektron die Energie eines Phonons aufnimmt, steigt seine Energie. Die Wellenlänge des daraufhin abgegebenen Photons ist dann niedriger als die des anregenden Photons. Die Intensität dieses *Anti-Stokes Shifts* ist allerdings deutlich geringer, da dieser Übergang seltener

ist. Daher wird üblicherweise nur der Stokes-Shift gemessen. Die Interaktion mit akustischen Phononen wird als Brillouin Streuung bezeichnet, die mit optischen Phononen als Raman Streuung. Abhängig von dem Molekül können unterschiedliche Vibrations- und Rotations- sowie Elektronen-Anregungen stattfinden, die charakteristisch für das vorhandene Molekül sind. Das Molekül kann also durch sein individuelles Spektrum identifiziert werden. Aber auch andere äußere Einflüsse, wie zum Beispiel Stress innerhalb der Probe oder die Kristallstruktur des Materials, beeinflussen das Spektrum und können so mit Hilfe der Raman Spektroskopie untersucht werden. Die Abweichung der Wellenlänge des gestreuten Lichts ist sehr gering, daher ist es notwendig, als anregende Wellenlänge einen monochromatischen Laser zu verwenden. Dieser wird auf die Probe fokussiert und das gestreute Licht wird detektiert. Die Intensität der Streuung ist sehr gering und die Intensität der Rayleigh Streuung überwiegt deutlich. Daher muss diese mit Hilfe mehrerer Monochromatoren herausgefiltert werden. Um eine Beschädigung der Probe zu vermeiden, sollte die Leistung des anregenden Lasers möglichst gering gehalten werden. Dies geht allerdings mit einem schwächeren Signal einher. Die Raman Verschiebung wird üblicherweise mit der relativen Wellenzahl in der Einheit cm^{-1} angegeben, da die Wellenzahl direkt mit den Energieniveaus zusammen hängt und die Darstellung so unabhängig von der anregenden Wellenlänge ist. [27, 28]

Raman Spektrum von Graphen

Wie zuvor beschrieben lässt sich ein Material nicht nur mit der Raman Spektroskopie nachweisen, sondern das aufgenommene Raman Spektrum gibt ebenfalls Aufschluss über die Eigenschaften des Materials. Daher soll in diesem Kapitel kurz auf das Raman Spektrum von Graphen eingegangen werden und wie mit dessen Hilfe eine Charakterisierung des Graphens möglich ist.

Das Raman Spektrum von Graphen ähnelt dem von Graphit und geht mit steigender Anzahl von Schichten in dieses über [29, 30]. Es weist im wesentlichen drei charakteristische Peaks auf. Der D-Peak bei etwa $1350\,\mathrm{cm}^{-1}$, der G-Peak bei ca. $1580\,\mathrm{cm}^{-1}$ und der 2D-Peak (historisch: D'-Peak) bei ungefähr $2700\,\mathrm{cm}^{-1}$ [29]. Abbildung 2.10 zeigt schematisch das Spektrum einer Graphenschicht mit einer Lage (Monolage) und zwei Lagen (Bilage). Die Position und Intensität der Peaks ist abhängig von diversen Einflussfaktoren, die sich teilweise überschneiden. Ein wesentlicher Faktor ist die Anregungsenergie des verwendeten Lasers. Da der G-Peak aus Phononen im Zentrum der Brillouin-Zone entsteht, ändert sich seine Position nicht in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Im Gegensatz dazu verschiebt sich die relative Wellenlänge des D- und des 2D-Peaks nach oben bei einer kleineren Laser Wellenlänge, also einer höheren Anregungsenergie. Dabei verschiebt sich die Position des D-Peaks um etwa $38\,\mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{eV}$ bis $51\,\mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{eV}$, die des 2D-Peaks um ca. $74\,\mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{eV}$ bis $95\,\mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{eV}$ [30, 31]. Die Inten-

sität des 2D- und des D-Peaks sinkt dabei mit steigender Laserenergie [31]. Gängige Wellenlängen zur Untersuchung von Graphen sind 488 nm (2,54 eV), 514 nm (2,41 eV) und 633 nm (1,96 eV). Diese liegen alle im Bereich des sichtbaren Lichts, da die π-Zustände der sp^2-hybridisierten Kohlenstofforbitale des Graphens darauf empfindlicher reagieren. Es besteht auch die Möglichkeit, eine Raman Spektroskopie von Graphen mittels eines UV-Lasers mit höheren Energien durchzuführen. Graphen zeigt allerdings im UV-Bereich ein anderes Verhalten als im sichtbaren Bereich, allen voran ist der 2D-Peak kaum vorhanden [30]. Jedoch ist besonders der 2D-Peak für die Charakterisierung des Graphens interessant. Bei einer Monolage besteht er nur aus einem Peak, er teilt sich jedoch schon bei zwei Lagen in vier einzelne Peaks auf, welche sich überlagern. Diese Peaks entstehen, weil sich die Bandstruktur des Graphens bei mehreren Lagen in mehrere Bänder aufteilt, wodurch mehr als nur ein Zustandsübergang möglich wird. Dadurch entsteht im Spektrum eine charakteristische Schulter, mit der sich Mono- und Bilagen gut unterscheiden lassen [29,31]. Diese Schulter ist ebenfalls in Abbildung 2.10 zu erkennen. Mehr Lagen führen zu einer weiteren Verbreiterung des Peaks, jedoch nicht zu einer Erhöhung der Fläche, da die Intensität sinkt [29, 32]. Eine hilfreiche Kenngröße zur Analyse der Schichtanzahl ist daher das Full Width at Half Maximum (FWHM) des 2D-Peaks. Es beschreibt die Breite des Peaks bei der Hälfte seiner Amplitude. Die Intensität des G-Peaks steigt bei steigender Anzahl von Schichten. Dadurch verbreitert sich die unter ihm eingeschlossene Fläche [32]. Die Anzahl der Schichten lässt sich also über die Form, Höhe und Fläche des 2D- und G-Peaks bestimmen. Dafür eignet es sich besonders, den Korrelationskoeffizienten des aufgenommenen Spektrums zu Referenzmessungen zu berechnen, bei denen die Schichtdicke beispielsweise mit einer AFM Messung verifiziert wurden.

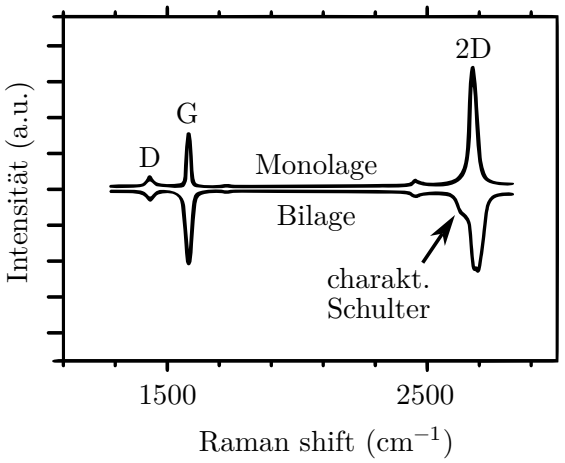


Abbildung 2.10.: Schematischer Vergleich der Spektren einer Mono- und einer Bilage Graphen [8]

Das Substrat, auf dem sich das Graphen befindet, beeinflusst ebenfalls das Spektrum. Allen voran steigt die Intensität des G-Peaks durch Interferenzen mit dem Substrat [33]. Auch mechanischer Stress in der Graphenschicht und eine eventuell vorhandene Dotierung können über das Raman Spektrum untersucht werden. Relevant dafür sind die Positionen des G- und des 2D-Peaks. Abhängig vom Stress und der Dotierung in der

Schicht verschieben sich die Peaks linear, allerdings mit unterschiedlichen Steigungen, sodass die Effekte voneinander trennbar sind [34]. Das Vorhandensein von Defekten in der Graphenschicht hat ebenfalls Auswirkungen auf das Spektrum. Es kann also mit einer Raman Spektroskopie nicht nur eine Aussage über die Anzahl von Schichten, sondern auch über die Qualität des Graphens getroffen werden. Allen voran wird dazu der D-Peak betrachtet. Der Peak tritt im Allgemeinen durch die Streuung an Defekten auf, ist also in einer defektfreien Schicht nicht vorhanden. Vereinfacht gesagt ist die Qualität der Schicht umso schlechter, je ausgeprägter der D-Peak ist [29, 31, 32]. Bei eindimensionalen Defekten hängt die Intensität des D-Peaks direkt mit der Anzahl an Defekten in der Fläche des Laserpunkts zusammen [35].
In diesem Kapitel wird deutlich, dass das Raman Spektrum von Graphen viele Aussagen über die Eigenschaften der Schicht ermöglicht. Sowohl die Laserwellenlänge und die Anzahl an Schichten als auch die Defektdichte, die Art der Defekte, mechanischer Stress in der Schicht und die Dotierung beeinflussen das Spektrum. Durch die Überlagerung dieser Einflussfaktoren auf Position, Höhe und Breite der Peaks ist eine genaue Interpretation des Spektrum erschwert. Häufig werden die Unterschiede nur durch entsprechende Vergleichswerte deutlich. Es lässt sich jedoch festhalten, dass die Ausprägung des D-Peaks eine einfache qualitative Aussage über die Qualität der Schicht gibt. Die Anzahl an Schichten kann über die Ausprägung von G- und 2D-Peak bestimmt werden. Dies gelingt am einfachsten mit einer Datenbank, die eine Korrelation zu Referenzmessungen vornimmt.

3. Arten des Graphentransfers

Graphen hat zwar wie in Abschnitt 2.1 beschrieben einige interessante Eigenschaften, jedoch ist die Verwendung von Graphen in der Technologie nicht einfach. Wie bereits in Unterabschnitt 2.3.3 erwähnt wird Graphen üblicherweise mit Hilfe eines CVD-Verfahrens aufgewachsen [12]. Zur Herstellung der Proben in dieser Arbeit soll eine Schicht Graphen auf einem SiO_2 Substrat erzeugt werden. Das direkte Aufwachsen von Graphen auf dielektrischen Materialien wie SiO_2 ist bisher allerdings nur bedingt möglich, da diese sich nicht eigenständig als Katalysator eignen. Des Weiteren sind zum Aufwachsen sehr hohe Temperaturen jenseits von 800 °C nötig [12]. Diese übersteigen auf Grund von unerwünschten thermischen Effekten wie Diffusion oder mechanischen Spannungen durch Ausdehnung das thermische Budget der Proben. Daher wird das Graphen auf einem Trägermaterial aufgewachsen und dann auf die gewünschte Probe transferiert. Dieser Transfer bringt einige technologische Herausforderungen mit sich. Als Trägermaterial bietet sich besonders Kupfer an. Grund dafür ist seine hohe Übereinstimmung der Kristallstruktur mit Graphen (siehe Unterabschnitt 2.3.3). Das in dieser Arbeit verwendete Graphen wird extern von der Firma *KennedyLabs* als Monolage auf einer 18 µm dicken Kupferfolie der Größe eines 100 mm Wafers aufgewachsen [36]. Ein wichtiger Teil dieser Arbeit ist es, am Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik einen Transfer für Graphen zu etablieren, der auf der Probe eine möglichst geeignete Graphenschicht für die Herstellung von Tunnel-Feldeffekttransistoren erzeugt. Dafür sollte die Graphenschicht für das Triple-Gate eine durchgängige und glatte Oberfläche für eine möglichst planare Struktur aufweisen. Darüber hinaus sollte die Rauheit der Graphenoberfläche gering sein, damit auf ihr das Oxid mittels ALD abgeschieden werden kann. Die elektrischen Eigenschaften des Graphens sind von untergeordneter Relevanz, da das Graphen nur als Elektrode dient und keinen Strom führen muss. Es wird nur auf Grund seiner Planarität und mechanischen Verbindung als Material verwendet. Ein wichtiger Faktor ist, dass der Transfer langfristig auch vergleichsweise einfach auf andere 2D-Materialien übertragbar sein soll, da in Zukunft auch Materialien wie WS_2 am Lehrstuhl verwendet werden sollen. Für den Transfer des Graphens gibt es verschiedene Möglichkeiten, von denen sich nach bisherigem Forschungsstand keine als ideal erwiesen hat [12]. Grundsätzlich werden die Transfermethoden in drei Kategorien eingeteilt, Wet, Bubble und Dry Transfer. Diese werden im Folgenden näher erläutert. Dabei wird der konzeptionelle Ablauf des jeweiligen

Transfers erklärt und seine Vor- und Nachteile betrachtet, um dann anhand der oben erläuterten Kriterien eine fundierte Auswahl zu treffen, welcher Transfer am Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik eingefahren werden soll. Die tatsächliche Durchführung und Charakterisierung der Transfers und die Untersuchung der erzeugten Graphenschichten folgt dann in Kapitel 4.

3.1. Wet Transfer

Der Wet Transfer stellt die einfachste Art des Graphentransfers dar. Sein schematischer Ablauf ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Graphen-Kupfer-Folie (GKF) wird dabei zunächst mit einem Schutzlack versehen und das Trägermaterial des Graphens nasschemisch geätzt. Für Kupfer eignet sich dafür zum Beispiel Eisen(III)-Chlorid. Das Graphen wird danach mit Hilfe eines Glasträgers aus der Ätzlösung herausgefischt und in deionisiertem Wasser (deionisiertem Wasser (DI-Wasser)) gereinigt, um Reste der Ätzlösung und des Trägermaterials zu entfernen. Auf Grund des Schutzlacks schwimmt das Graphen auf der Wasseroberfläche. Nach mehreren Reinigungsschritten wird das Graphen danach erneut über die Methode des Herausfischens auf die Probe transferiert. Daraufhin muss die Probe getrocknet werden, damit sich kein Wasser zwischen der Graphenschicht und

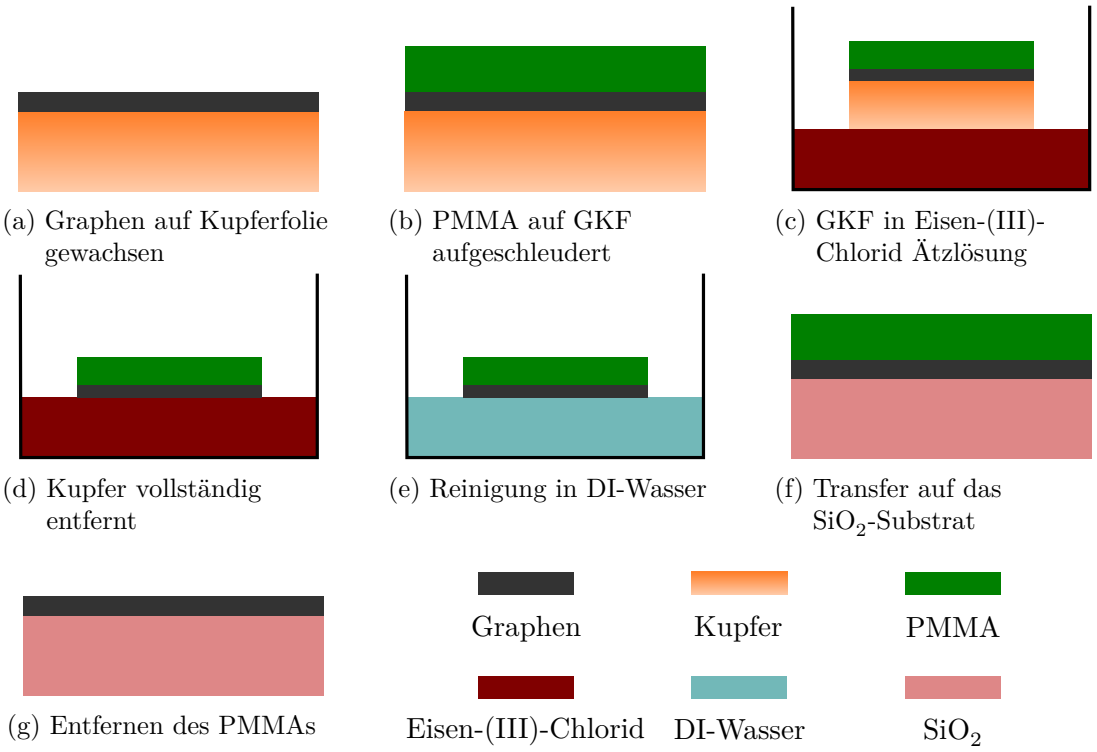


Abbildung 3.1.: Schematischer Ablauf eines Wet Transfers auf Basis einer Eisen-(III)-Chlorid Lösung, nicht maßstabsgetreu

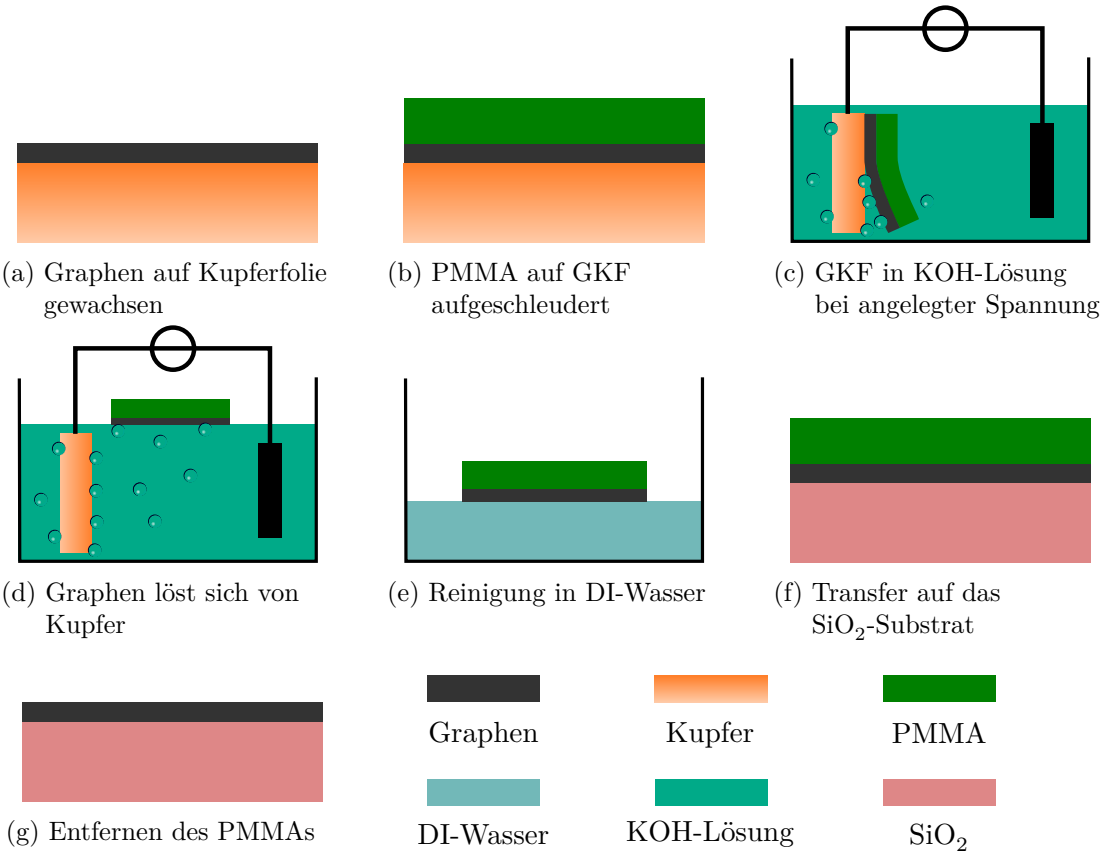
dem Substrat einlagert. Für den Transfer ist es nötig, das Graphen mit einem Schutzlack zu versehen, damit es in der Ätzlösung und im Wasser auf der Oberfläche schwimmt und beim Ablösen vom Trägermaterial nicht zusammen rollt, zerknittert oder reißt [12,37,38]. Der Schutzlack wird nach dem Transfer ebenfalls mit einem geeigneten Lösungsmittel entfernt. Üblicherweise wird als Lack dabei Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet, wie beispielsweise auch in dem zuvor am Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik eingefahrenen Transferprozess [20]. PMMA besitzt gute mechanische Eigenschaften und ist vergleichsweise dünnflüssig, lässt sich also leicht auftragen. Darüber hinaus ist es nach dem Aushärten noch flexibel genug, um das Graphen zu stützen ohne zu zerreißen [39]. Weiterhin hat es den Vorteil, dass es bereits in der CMOS-Technologie zum Beispiel als Fotolack in der Elektronenstrahllithographie verwendet wird seine Prozessierung daher schon etabliert ist. Beim Belacken ist zu beachten, dass ein zu schnelles Aushärten des Lacks nach dem Aufschleudern dazu führen kann, dass das darunter liegende Graphen beschädigt wird und sich Risse oder Falten ausbilden [40]. Zusätzlich dazu hat PMMA den Nachteil, dass es schwierig zu entfernen ist, da das PMMA funktionale Carbonylgruppen beinhaltet, die an das Graphen binden [37, 41]. Das Ablösen kann dann Risse und Defekte in der Graphenschicht hervorrufen. Derartige Beschädigungen des Graphens beeinträchtigen die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Schicht [12,24,37,39,41]. Ein unvollständiges Ablösen des Lacks kann zu Überresten auf der Graphenschicht führen, was für eine Dotierung des Graphens sorgt und auch bei darauf folgenden Prozessschritten Probleme bereiten kann [12,41]. Durch eine Belichtung mit tiefer UV-Strahlung oder mit einem Elektronenstrahl kann das Ablösen vereinfacht werden [39, 42]. Ein Hochtemperatur Annealing Schritt kann ebenfalls das Entfernen erleichtern, beispielsweise auch mit einem Sauerstoffplasma unterstützt. Das Sauerstoffplasma beschädigt allerdings schnell das Graphen oder andere Schichten auf der Probe [24, 41, 43]. Ein Annealing Schritt nach dem Lösen des Lacks kann etwaige Reste entfernen und Falten in dem Graphen ausbessern, die elektrischen Eigenschaften können allerdings unter der hohen Temperatur leiden [39]. Mit einer Zwischenschicht zwischen Graphen und PMMA, zum Beispiel aus Polyvinylalkohol (PVA), lässt sich das Ablösen zwar verbessern, aber auch dort verbleiben PMMA Reste [44]. Es bietet sich daher zur Verbesserung der transferierten Graphenschicht an, anstelle von PMMA einen anderen Schutzlack zu verwenden. Dabei hat sich vor allem Bisphenol A-Polycarbonat (PC) als geeignet herausgestellt, da es sich leicht bei Raumtemperatur mit Chloroform lösen lässt und auch ohne thermisches Annealing wenig Rückstände verbleiben. Dadurch kann eine nahezu intrinsische Dotierung des Graphens erreicht werden. Die Oberflächenrauigkeit des Graphens ist ebenfalls besser, dafür ist die Dichte der Falten höher [41]. Auch andere Polymere wie beispielsweise Polylactide oder AZ-Fotolacke sind als Schutzschicht denkbar, haben sich allerdings in der Forschung wenig bewährt, da sie ebenfalls Rück-

stände hinterlassen [41]. Vielversprechend ist allerdings die Verwendung von Paraffin als Schutzlack. Paraffin kann während des Reinigungsschritts in DI-Wasser leicht erwärmt werden und dehnt sich dadurch aus. Dies führt dazu, dass die Graphenschicht glatt gezogen wird und so Falten beseitigt werden. Darüber hinaus bindet es sehr wenig an das Graphen und lässt sich bei Raumtemperatur leicht mit Hexan restlos entfernen. Dadurch entsteht nahezu intrinsisches Graphen mit guten elektrischen Eigenschaften und einer glatten Oberfläche [37].
Allgemein lässt sich sagen, dass sich der Wet Transfer vor allem für einen Prozess eignet, der möglichst einfach und zuverlässig sein soll. Ein großer Nachteil ist allerdings der hohe Chemikalienverbrauch und die Tatsache, dass das Trägermaterial durch das Ätzen zerstört wird und nicht wiederverwendet werden kann [12, 38]. Auch die jeweilige Ätzlösung kann für die Verwendung im Reinraum weniger geeignet sein, wenn sie dort Kontaminationen verursacht. Auch Kontaminationen der Ätzlösung in der transferierten Graphenschicht können auftreten [39]. Die vergleichsweise lange Dauer des Ätzprozesses von einigen Minuten bis hin zu mehreren Stunden ist ebenfalls nachteilig [12]. Außerdem ist der Wet Transfer nicht zwangsläufig auf andere 2D-Materialien übertragbar, die gegebenenfalls auf einem anderen Trägermaterial aufgewachsen sind und andere Ätzlösungen benötigen. Diese Ätzlösungen können eventuell gesundheitsschädlich sein, teuer sein, das 2D-Material mit angreifen, oder ähnliches. Dennoch wird der bereits etablierte Wet Transfer am Lehrstuhl in dieser Arbeit auf Grund seiner Einfachheit durchgeführt und charakterisiert, auch mit dem Hintergrund der Vergleichbarkeit des neu eingefahrenen Prozesses.

3.2. Bubble Transfer

Die zweite Transfermethode ist der Bubble Transfer. Er beruht auf dem chemischen Ablösen des Graphens von dem Trägermaterial. Ein großer Vorteil vor allem für die industrielle Anwendung ist dabei, dass das Trägermaterial nicht geätzt wird, sondern wieder verwendet werden kann [38, 40, 45]. Es konnte sogar gezeigt werden, dass sich die Eigenschaften des Trägermaterials durch mehrfache Verwendung verbessern. Durch elektrochemisches Polieren des Kupfers während des Prozesses weist die Oberfläche beim nächsten Aufwachsen des Graphens weniger Defekte auf, was die Qualität der Graphenschicht erhöht [38]. Der Prozess ist darüber hinaus auch schneller als ein Wet Transfer. Das Ätzen des Trägermaterials kann dort bis zu einige Stunden in Anspruch nehmen, während das elektrochemische Delaminieren nur wenige Minuten dauert [40]. Der Bubble Transfer ist dafür allerdings schwieriger durchzuführen, da es diverse Parameter gibt, die den Transfer beeinflussen, wie die verwendete Lösung und die angelegte Spannung. Abbildung 3.2 zeigt schematisch einen solchen Transfer. Das Graphen auf dem Träger-

material wird hier an einer Elektrode befestigt und in ein Elektrolyt gehangen. In diesem Fall wird als Elektrolyt eine Kaliumhydroxid (KOH) Lösung verwendet. Zwischen dieser Elektrode und einer Gegenelektrode wird dann eine elektrische Spannung angelegt. Dadurch löst sich das Graphen im Idealfall von dem Trägermaterial. Das Graphen muss auch hier mit einem Schutzlack versehen werden. Hintergrund dafür ist, dass das Graphen nicht beschädigt wird, indem es sich beim Ablösen zusammen rollt. Ähnlich wie beim Wet Transfer muss es auch zum Herausfischen an der Oberfläche schwimmen. Dies bringt erneut die Problematik der Wahl des Schutzlacks mit sich, wie bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben. Aber auch die Wahl des Elektrolyts und die Höhe und Polarität der angelegten Spannung spielen für die Delaminierung eine große Rolle.



(a) Graphen auf Kupferfolie gewachsen

(b) PMMA auf GKF aufgeschleudert

(c) GKF in KOH-Lösung bei angelegter Spannung

(d) Graphen löst sich von Kupfer

(e) Reinigung in DI-Wasser

(f) Transfer auf das SiO_2-Substrat

(g) Entfernen des PMMAs

Abbildung 3.2.: Schematischer Ablauf eines Bubble Transfers mit Hilfe von Elektrochemie auf Basis einer KOH-Lösung, nicht maßstabsgetreu

Der genaue Prozess, der zum Ablösen des Graphens führt, ist noch nicht abschließend geklärt [12, 46]. Zu Beginn ging man davon aus, dass der treibende Faktor des Ablösens die Bildung von Wasserstoffblasen an der Graphen-Träger-Elektrode ist. Daher stammt auch die Bezeichnung *Bubble Transfer* [38]. Das Anlegen einer negativen Spannung außerhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters von Wasser an der Graphen-

Träger-Elektrode führt zur Reduktion von Wasser. Dadurch entstehen Wasserstoffblasen [38, 40, 45–48]. Tatsächlich führen aber nicht alle Blasen erzeugenden Elektrolyte zum Ablösen des Graphens. Vermutlich ist die Delaminierung daher eine Kombination aus mehreren Effekten. Dazu gehören neben der Bildung der Blasen auch das Oxidieren und Angreifen des Trägermaterials durch die Lösung und die Interkalation von Wasser und Ionen aus dem Elektrolyt [46, 48]. Verguts et al. konnten zeigen, dass die Delaminierung hauptsächlich durch die Interkalation von Ionen bedingt ist. Mit der Graphen-Träger-Elektrode als Kathode interkalieren nur die Kationen, die nicht reduziert werden. Dafür müssen sie eine negativere Elektronegativität als Wasser aufweisen. Dazu gehören beispielsweise Natrium- und Kalium-Kationen, aber auch Tetraethylammonium- und Tetramethylammonium-Kationen. Letztere sind besonders vorteilhaft, da sie im Gegensatz zu Natrium und Kalium weniger reaktiv sind und nicht an das Graphen binden. Natrium und Kalium können Rückstände auf der Graphenschicht hinterlassen, die das Graphen dotieren und so die elektrischen Eigenschaften verschlechtern. Außerdem sind Natrium und Kalium nicht CMOS kompatibel. Dennoch werden häufig Natriumhydroxid (NaOH)- und KOH-Lösungen für einen Bubble Transfer genutzt [40, 47, 48]. Bei einer Verwendung der Graphen-Träger-Elektrode als Anode bilden sich Sauerstoffblasen statt Wasserstoffblasen. Diese führen ebenfalls nicht zwingend zur Delaminierung, sondern die Interkalation von Anionen, wie beispielsweise Sulfaten (SO_4^{2-}). Dieser Transfer dauert allerdings erheblich länger als über den kathodischen Aufbau [46]. Die Reaktion des Sauerstoffs im anodischen Aufbau führt ebenfalls zu einer Oxidierung des Graphens [47]. Weiterhin konnten Verguts et al. zeigen, dass nur das Anlegen eines Potentials ausreicht, um eine Delaminierung auszulösen. Dafür wird nur eine Elektrode benötigt, es fließt dann kein Strom durch das Elektrolyt. So können auch Ammonium Kationen (NH_4^+) interkalieren, die bei einem Stromfluss nicht zu einer Delaminierung führen, da sie durch den Strom reduziert werden [46]. Obwohl gezeigt werden konnte, dass die Blasenbildung nicht ausschlaggebend für das Ablösen ist, haben alle Elektrolyte in der Untersuchung von Verguts et al. Blasen gebildet. Die Blasen können allerdings nachteilig für den Prozess sein, da sie das Graphen beschädigen können [38, 40, 45]. Daher haben Pizzocchero et al. einen Transfer entwickelt, der vollständig ohne die Generation von Blasen auskommt. Dafür muss die angelegte Spannung niedriger sein, sodass sie innerhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters von Wasser liegt. In einer Lösung von Kaliumchlorid bildet sich dann eine Kupferoxidschicht an der Grenzfläche zum Graphen, welche sofort wieder geätzt wird. Dadurch wird die Bindung zum Graphen geschwächt und es löst sich ab [45]. Andere Untersuchungen konnten allerdings beispielsweise mit einer KOH-Lösung bei niedrigeren Spannungen keine Delaminierung erzielen [40].

Ein Transfer kann allerdings auch gänzlich ohne das Anlegen einer Spannung stattfinden. Das ist besonders praktisch für 2D-Materialien auf Trägern, die nicht leitfähig sind, da sich diese nicht für eine elektrochemische Delaminierung eignen. Dafür haben Gorantla et al. einen Prozess gezeigt, der gänzlich ohne elektrochemischen Aufbau auskommt und bei einer Reihe von 2D-Materialien auf unterschiedlichen Trägern funktioniert. Er basiert auf der Generation von Blasen durch eine Reaktion in einer Lösung aus Ammoniakwasser (NH_4OH), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Wasser (H_2O). Das Ammoniakwasser dient dabei als Katalysator für die Reaktion, welches bei nichtmetallischen Trägern dazu thermisch aktiviert werden muss. Sauerstoffblasen entstehen durch die Zersetzung des H_2O_2, das Trägermaterial wird durch das NH_4OH angegriffen. Dadurch löst sich das Graphen [49]. Ein schematischer Ablauf eines solchen Transfers ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Nach den Erkenntnissen von Verguts et al. ist vermutlich auch hier der entscheidende Faktor nicht die Bildung der Sauerstoffbläschen, sondern die Interkalation der Ammonium Ionen. Dieser Prozess stellt durch den Verzicht des elektrochemischen Aufbaus einen besonders einfachen Transfer dar, der sich für praktisch alle 2D-Materialien eignet, unabhängig von ihrem Trägermaterial. Dafür riskiert er allerdings durch die Bildung der Blasen erneut Beschädigungen des 2D-Materials.

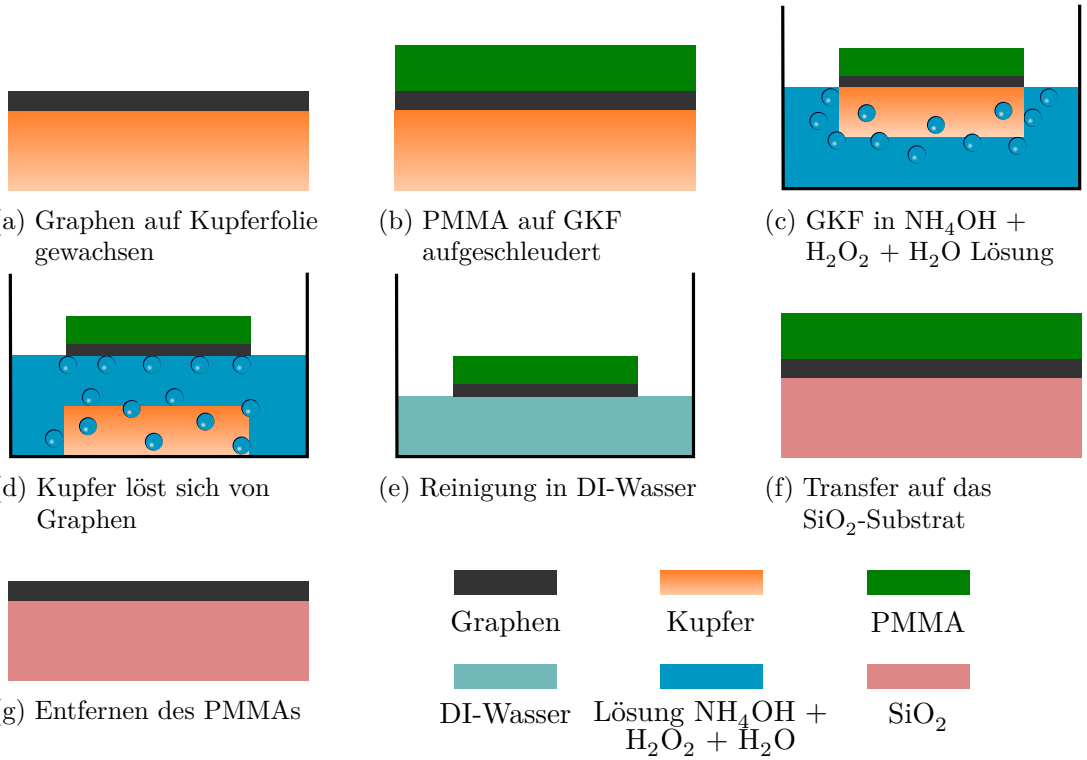


Abbildung 3.3.: Schematischer Ablauf eines Bubble Transfers ohne Elektrochemie auf Basis einer NH_4OH-Lösung, nicht maßstabsgetreu

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Bubble Transfer schneller und effizienter ist als der Wet Transfer, da sich das Trägermaterial wieder verwenden lässt. Er lässt sich auch einfacher für verschiedenste 2D-Materialien generalisieren. Dafür ist er technologisch aufwendiger und schwieriger zu optimieren. Ein großer Nachteil ist die mechanische Belastung der Graphenschicht durch die Blasen, die bei den meisten Aufbauten entstehen. Ziel dieser Arbeit ist es daher, den universellen Graphentransfer von Gorantla et al. einzufahren, da dieser Transfer einen vergleichsweise einfachen Aufbau benötigt und auch in Zukunft leicht für andere Materialien verwendet werden kann. Aber auch ein elektrochemischer Transfer auf KOH-Basis soll getestet werden.

3.3. Dry Transfer

Ein Dry Transfer ist besonders deswegen interessant, weil bei ihm keine Ätzlösungen oder Elektrolytlösungen verwendet werden müssen. Der Dry Transfer basiert stattdessen auf einer mechanischen Delaminierung des Graphens von dem Substrat [12]. Die klassische Methode dafür ist die Verwendung von Scotch Tape, um eine monolagige Schicht von einem Highly Oriented Pyrolitic Graphite (HOPG) Substrat zu entfernen und auf das gewünschte Substrat zu übertragen [50]. Eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens basiert auf einer Stempeltechnik. Ein Polymer wie beispielsweise Polydimethylsiloxan (PDMS) wird auf das HOPG gepresst, um so eine Schicht Graphen zu exfolieren. Dabei ist es besonders wichtig, den optimalen Druck und die optimale Temperatur für den Transfer zu finden [51]. Dafür ist ein hoher technologischer Aufwand nötig. Es existieren viele weitere Verfahren zur mechanischen Exfolierung, beispielsweise auf Basis von Thermal Release Tape (TRT), welches bei Hitze seine Adhäsionskraft verliert und sich dadurch gut zum Transfer eignet. Allerdings treten bei all diesen Verfahren häufig mechanische Beschädigungen im Graphen auf und es gestaltet sich schwierig, eine größere durchgängige Schicht zu erzeugen [12, 51]. Dafür weist das Graphen nach dem Transfer bessere elektrische Eigenschaften auf, dadurch dass es nicht durch Chemikalien verunreinigt wird [12, 51]. Ein Dry Transfer wird daher häufig in Laborumgebungen verwendet, um die Eigenschaften von Graphen zu untersuchen. In dieser Arbeit ist jedoch zur Strukturierung des Graphens eine möglichst große durchgängige Schicht nötig ist und die elektrischen Eigenschaften sind von untergeordneter Relevanz. Aus diesem Grund und auch durch seinen erhöhten technologischen Aufwand ist der Dry Transfer weniger geeignet und soll im Zuge dieser Arbeit nicht getestet werden.

4. Durchführung der Graphentransfers

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der experimentellen Durchführung von drei der in Kapitel 3 vorgestellten Transfers. Dafür wird zunächst zur Referenz das Ausgangsmaterial charakterisiert. Daraufhin soll der bereits am Lehrstuhl bekannte Wet Transfer durchgeführt und genau untersucht werden. Dabei sollen auch eventuelle Probleme beim Auftragen und Entfernen des Schutzlacks analysiert werden, die auch für die anderen Transfers relevant sind. Danach soll ein elektrolytischer Transfer auf Basis einer KOH-Lösung getestet werden, da dieser sich prinzipiell auf alle 2D-Materialien mit einem leitfähigen Trägermaterial übertragen lässt und alle dafür nötigen Chemikalien bereits am Lehrstuhl vorhanden sind. Abschließend soll auch der universelle Transfer von Gorantla et al. getestet werden, da dieser sich theoretisch für alle 2D-Materialien eignet und noch einfacher aufgebaut ist, da er keine Elektrolyse beinhaltet.

4.1. Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Wie bereits erwähnt wird die in dieser Arbeit verwendete GKF extern von der Firma *KennedyLabs* produziert. Laut Hersteller wird mittels Raman Spektroskopie verifiziert, dass es sich bei der erzeugten Schicht um eine Monolage handelt [36]. Dies soll zunächst mit Hilfe einer eigenen Raman Messung überprüft werden. Dafür wird ein Stück der Folie ausgeschnitten und zur Untersuchung wie in Abbildung 4.1 dargestellt mit Kaptonband auf einen Glasträger aufgeklebt. Die Messung dient auch für die folgenden Untersuchungen der transferierten Schichten als Referenzmessung.



Abbildung 4.1.: GKF mit Kaptonband auf Glasobjektträger befestigt

Bei der verwendeten Anlage *alpha300 RA* der Firma *Witec* handelt es sich um ein kombiniertes Raman-AFM-Mikroskop. Die anregende Laserwellenlänge beträgt 488 nm (2,54 eV). Das Spektrum wird mit einer Leistung von 10 mW aufgenommen. Das Messergebnis ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Der 2D-Peak ist scharf und weist keine Schulter auf. Sein FWHM beträgt etwa 48,5 cm^{-1}, was für eine Graphen Monolage spricht. Mit Hilfe eines *MATLAB* Skripts wird das Integral des G-Peaks und des 2D-Peaks berechnet. Das Verhältnis $A(\mathrm{G})/A(\mathrm{2D})$ liegt hier bei 0,275. Nach Graf et al. spricht auch dies für das Vorhandensein einer Monolage [32]. Die Anfertigung einer Flächen-Raman-Messung ist nicht möglich, da die Kupferoberfläche zu rau ist und so der Fokus nicht konstant gehalten werden kann. Daher ist auch Untersuchung mit dem AFM ist nicht sinnvoll.

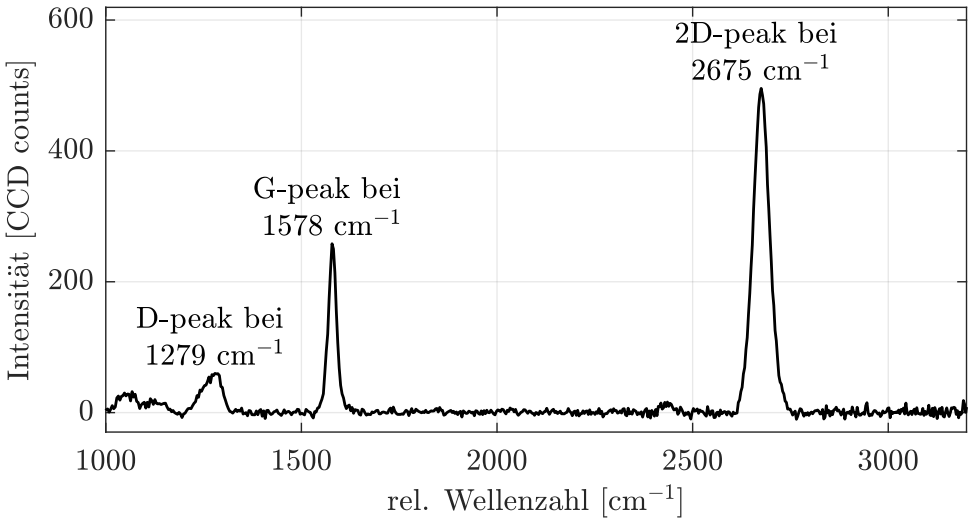


Abbildung 4.2.: Referenzmessung des Raman Spektrums der Graphenmonolage auf der Kupferfolie (10 mW Laserleistung, 15 Messungen, je 0,5 s Integrationszeit)

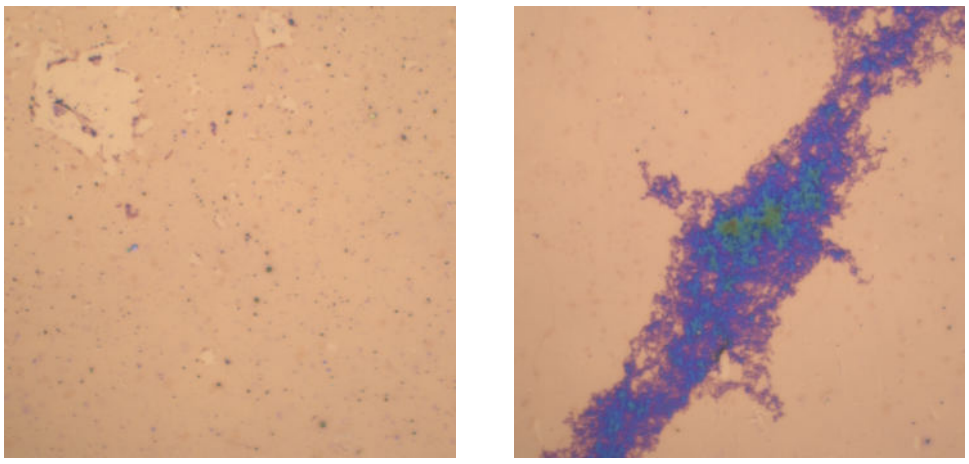
Ein weitere wichtige Kenngröße zur Charakterisierung des transferierten Graphens ist dessen Oberflächenrauheit. Es gibt verschiedene Kenngrößen, um die Rauheit einer Oberfläche anzugeben. Eine sehr geläufige Größe ist die quadratische Rauheit (engl. *root-mean-squared roughness*) R_q. Sie wird auch als S_q bezeichnet, wenn der Wert sich auf eine Fläche statt auf einen einzelnen Querschnitt bezieht. Die quadratische Rauheit berechnet sich aus dem Mittel der Abweichungsquadrate von der Mittellinie der Oberfläche, entspricht also dem quadratischen Mittel [52]. Wenn in dieser Arbeit von Rauheit die Rede ist, ist damit immer die quadratische Rauheit gemeint. Wie oben bereits erwähnt ist eine AFM-Messung auf der GKF selbst nicht möglich, somit lässt sich die Rauheit des Ausgangsmaterials nicht bestimmen. Allerdings kann sie zur Vergleichbarkeit auf dem SiO_2-Substrat gemessen werden, auf das das Graphen transferiert wird. Durch einen

Vergleich vor und nach dem Transfer kann so eine Aussage darüber getroffen werden, inwiefern das Graphen die Oberflächenrauheit verschlechtert hat. Die Rauheit des SiO_2-Substrats beträgt 1,56 nm.

4.2. Charakterisierung des bereits etablierten Wet Transfers

Zur besseren Vergleichbarkeit der späteren Transfers wird zunächst der bereits am Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik verwendete Prozess durchgeführt und charakterisiert. Hierbei handelt es sich um einen Wet Transfer auf Basis von Eisen-(III)-Chlorid. Ein schematischer Ablauf des Transfers ist im vorherigen Kapitel in Abbildung 3.1 dargestellt.
Für den Transfer wird zunächst mit einer Schere ein Stück aus der GKF herausgeschnitten. Die SiO_2-Proben, auf die jeweils das Graphen transferiert werden soll, sind ca. 10 mm · 10 mm groß. Das Stück aus der Folie wird etwas kleiner herausgeschnitten, um einen Überhang zu vermeiden. Dabei ist es wichtig, die mit Graphen beschichtete Seite mit einem Stift zu markieren, da diese sich sonst optisch nicht von der Rückseite unterscheidet lässt. Da das Folienstück sehr empfindlich ist, lässt es nicht einfach mit einer Lackschleuder belacken. Es muss auf einen Glasobjektträger mit Kaptonband fixiert werden, wie bereits in Abschnitt 4.1 gezeigt. Daraufhin wird der Objektträger mit der GKF per Vakuum in der Lackschleuder befestigt. Mit einer Spritze werden 100 µl PMMA (*AllResist* AR-P 679.04, 4% Feststoffgehalt, 950K Molekulargewicht) auf die GKF gegeben und bei einer Geschwindigkeit von 2000 U/min für 30 Sekunden aufgeschleudert. Dies ergibt eine Lackdicke von etwa 400 nm [53]. Der Lack wird für 120 Sekunden auf einer Hotplate bei 100 °C ausgehärtet. Anschließend kann die Folie vorsichtig von dem Objektträger entfernt und in die Ätzlösung gelegt werden. Durch das PMMA schwimmt die Folie auf der Oberfläche des Eisen-(III)-Chlorids. Das Kupfer auf der Rückseite wird geätzt, bis nur noch das Graphen mit dem PMMA vorhanden ist. Die Dauer des Ätzprozesses ist abhängig von diversen Faktoren, vor allem von der Qualität der Folie. Üblicherweise dauert es etwa 60 Minuten, bis das Kupfer vollständig geätzt ist. Die Ätzung erfolgt nur auf Sicht, es lässt sich nicht messen, ob das Kupfer vollständig entfernt ist. Danach wird die verbleibende Schicht mit einem Glasobjektträger aus der Ätzlösung gefischt und in ein Bad aus DI-Wasser gegeben, um Reste des Kupfers und des Eisen-(III)-Chlorids zu entfernen. Daraufhin folgen weitere Transfers in ein sauberes Wasserbad, damit keine Rückstände mehr verbleiben. Abschließend folgt der eigentliche Transfer auf die Probe. Die Probe wird dafür mit einer Pinzette leicht angewinkelt unter die Graphenschicht gehalten, die auf der Oberfläche des Wasserbads schwimmt. Sie wird dann langsam nach oben gezogen, sodass die Graphenschicht zunächst mit einer Kante an die Probe bindet und sich dann langsam auf ihr ablegt. Um Reste des Wassers zwi-

schen Graphen und Probe zu entfernen, wird die Probe erneut auf die Hotplate gelegt und bei 80 °C für 300 Sekunden getrocknet, damit das Graphen richtig an das Substrat binden kann. Schlussendlich wird das PMMA in einem Magnetrührer-Bad in warmen Aceton bei etwa 42 °C entfernt und abschließend die Probe mit Isopropanylalkohol (IPA) und DI-Wasser gerienigt. Damit ist der Transfer abgeschlossen. [20]
Abbildung 4.3a zeigt eine Mikroskopaufnahme der transferierten Schicht bei 100-facher Vergrößerung. Es sind diverse Defekte zu sehen, sowohl schwarze Punkte als auch Lücken in der Graphenschicht. Bei den farbigen Punkten handelt es sich vermutlich um PMMA Reste. Allgemein lassen sich einige Lücken, Risse und Falten auf der Struktur erkennen, wie in Abbildung 4.3b beispielhaft dargestellt. Dort lässt sich mit einer Messung des Raman Spektrums Bulk-Graphit nachweisen. Eine erste Untersuchung des Bereichs in



(a) Mikroskopaufnahme im Zentrum der transferierten Schicht

(b) Mikroskopaufnahme einer Falte in der transferierten Schicht

Abbildung 4.3.: Optische Untersuchung des ersten Wet Transfers, 100x Vergrößerung

Abbildung 4.3a ergibt das in Abbildung 4.4 dargestellte Spektrum. Im Vergleich zur Messung des Ausgangsmaterials ist der G-Peak etwas ausgeprägter. Grund dafür ist vermutlich ein Interferenzeffekt mit dem SiO_2-Substrat. Die Höhe des 2D-Peak ist dennoch in derselben Größenordnung wie die des G-Peaks. Darüber hinaus ist der 2D-Peak weiterhin scharf, das FWHM beträgt $45\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dies spricht für das Vorhandensein einer Monolage. Auch ein Abgleich mit der vorhandenen Graphendatenbank von *Witec* ergibt eine 95%ige Übereinstimmung mit monolagigem Graphen. Das Graphen ist also ohne sich zu falten weitestgehend erfolgreich transferiert worden. Die Falten und Risse im Graphen entstehen vermutlich durch das Handling der Folie beim Ausschneiden, Auskleben, Belacken und beim späteren Herausfischen des Graphen/PMMA Stapels aus der Lösung beziehungsweise dem Wasser.

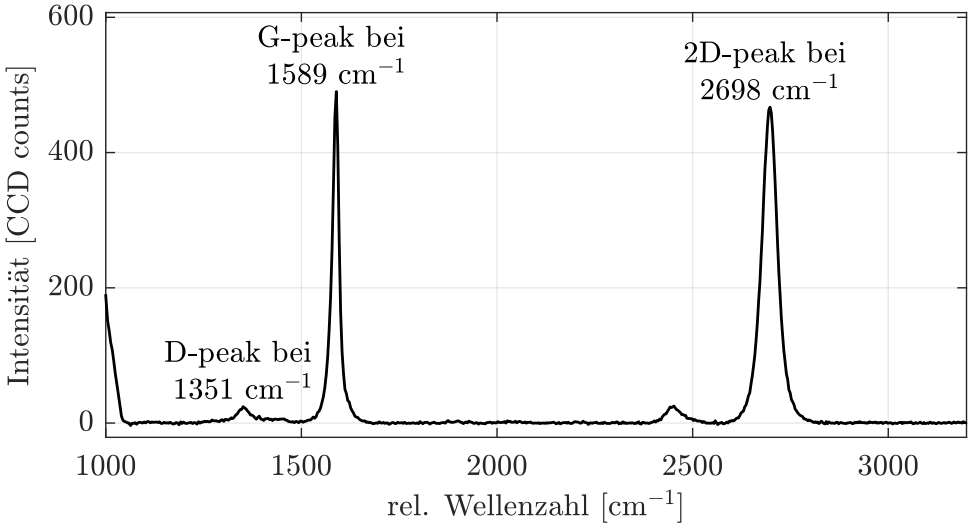


Abbildung 4.4.: Raman Spektrum des Graphens an einer sauberen Stelle nach dem etablierten Wet Transfer (10 mW Laserleistung, 15·0,5 s)

Die Schichtdicke und eventuell vorhandene Defekte sollen mit Hilfe einer AFM Messung weiter untersucht werden. Für diese Messung wird in dem Graphen eine Struktur mit einer Kante erzeugt. Dafür wird die Maske verwendet, welche auch später zur Strukturierung der Haupt-Gates der BTGs genutzt wird. Die Maske ist in Anhang 2 unter *HG* zu finden. Der Prozess zur Strukturierung des Graphens ist bereits am Lehrstuhl vorhanden. Mit Hilfe eines Positivlacks wird eine Ätzmaske in Form der Gates erzeugt. Die Parameter der Positivlithografie sind Tabelle 4.1 zu entnehmen. Daraufhin wird das Graphen mit einem ICP-RIE Prozess geätzt. Dafür wird eine Leistung von 130 W verwendet. Der Prozessdruck beträgt 40 mTorr bei einem Gasfluss von 14 sccm Argon und 10 sccm Sauerstoff. Der Ätzprozess wird für 60 Sekunden durchgeführt. Abschließend wird der Lack in einem Acetonbad entfernt.

Tabelle 4.1.: Lithografie Prozessparameter zur Strukturierung der Haupt-Gates in Graphen

Prozessschritt	Prozessparameter
Ausheizen auf der Hotplate	Für 120 s bei 100 °C
Aufschleudern des Lacks	100 µl AR-P 3120 bei 2000 U/min für 60 s
Softbake auf der Hotplate	Für 120 s bei 100 °C
Belichtung	19 s (65 mJ/cm^2) Belichtung, soft contact
Entwicklung	AR 300-35 und DI-Wasser (3:2) für 65 s

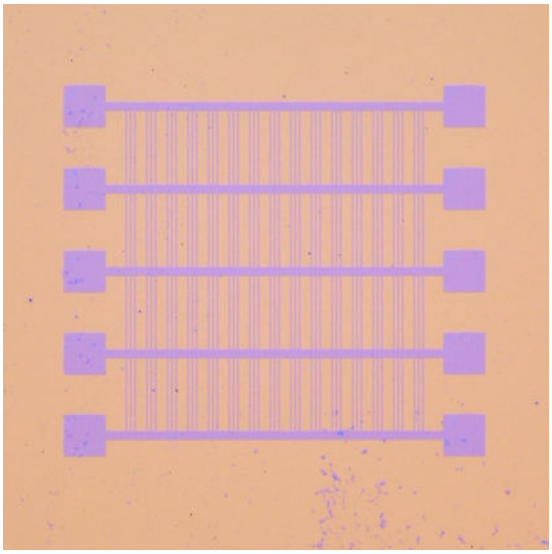
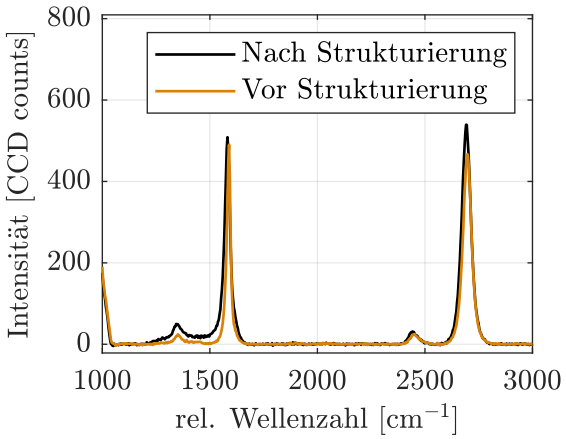


Abbildung 4.5.: Übersicht der Haupt-Gate Struktur im Graphen

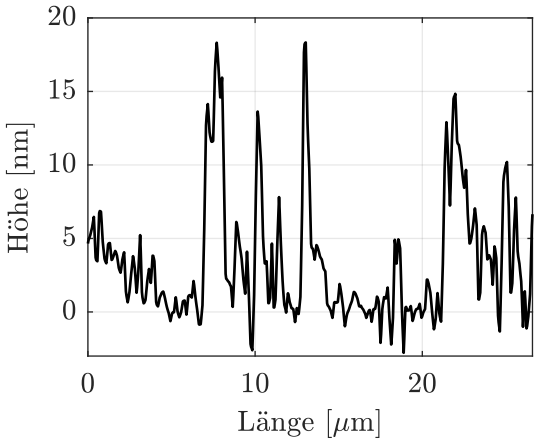
Abbildung 4.5 zeigt die Haupt-Gate Struktur im Graphen. Rechts und links sind die größeren Pads (100 µm Kantenlänge) zu sehen, die später zur Kontaktierung der Gates verwendet werden. In dem Graphen sind weiterhin Schäden erkennbar. Abbildung 4.6b zeigt ein genaueres Bild des strukturierten Graphens, Abbildung 4.6a daneben ein aufgenommenes Raman Spektrum. In dem Kontaktpad lässt sich ein Riss erkennen. Das Spektrum zeigt auf dem Pad keine wesentlichen Unterschiede zur Messung vor der Strukturierung. Die Höhe des D-Peaks hat sich im Vergleich zu vor der Strukturierung von etwa 24 auf etwa 50 CCD counts verdoppelt. Dennoch ist seine Ausprägung im Vergleich zu G- und 2D-peak sehr gering. Das lässt darauf schließen, dass dieser Prozessschritt die Qualität des Graphens nicht wesentlich verschlechtert. An der geätzten Kante des Graphens wird eine Flächen AFM Messung durchgeführt. Eine grafische Darstellung der Topografie mit einem ausgewählten Querschnitt ist in Abbildung 4.6d und Abbildung 4.6c zu sehen. Der optisch erkennbare Riss wird auch hier deutlich. Es zeigt sich, dass die Oberfläche des Graphens sehr uneben ist. Weiterhin lässt sich eine Kante erkennen, die wesentlich größer ist, als die bei Graphen erwarteten 0,3 nm. Grund dafür ist, dass das SiO_2 unter dem Graphen bei dem Ätzprozess ebenfalls mit angegriffen wurde. Ursächlich für das Ätzen des SiO_2-Substrats ist der physikalische Ätzanteil des ICP-RIE Prozesses durch den Argonfluss. Graphen kann allerdings auch nur mit einem Sauerstoffplasma geätzt werden [54, 55], welches das SiO_2 nicht mit angreift. Eine Optimierung des Ätzprozesses ist daher in Zukunft denkbar, um die Planarität der Struktur weiter zu optimieren. Im Zuge dieser Arbeit ist es ausreichend, stattdessen die Ätzdauer auf 20 Sekunden zu reduzieren, um zumindest möglichst wenig von dem SiO_2-Substrat zu entfernen.
Aus den Untersuchungen wird deutlich, dass das Graphen nach dem Transfer viele Schäden in Form von Falten, Rissen und Löchern aufweist. Es besteht der Verdacht, dass das Lösen des PMMAs mit heißem Aceton zu aggressiv ist und zumindest teilweise für die schlechte Qualität des Graphens verantwortlich ist. Aus diesem Grund soll der Transfer erneut mit unterschiedlichen Methoden zum Entfernen des PMMAs durchgeführt werden. Um den Transfer zu vereinfachen werden ab sofort Probenstücke der Größe 20 mm · 20 mm verwendet. Der Transfer wird wie zuvor beschrieben durchgeführt. Zum



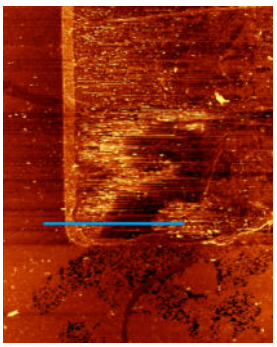
(a) Raman Spektrum eines Kontaktpads (10 mW), Vergleich mit Spektrum vor der Strukturierung



(b) Optische Aufnahme eines Kontaktpads, 100x Vergrößerung



(c) Topographie eines Querschnitts im Bild rechts (blau eingezeichnet), 0.5 V Setpoint



(d) AFM Map des Kontaktpads, dunklere Farben symbolisieren tiefere Gebiete

Abbildung 4.6.: Raman-AFM Messung und optische Untersuchung nach der Strukturierung des Wet transferierten Graphens

Entfernen des Lacks wird eine Probe über Nacht in Aceton bei Raumtemperatur eingelegt, eine für 20 Minuten in das Lösungsmittel AR 300-76 und eine für 30 Sekunden in das Lösungsmittel AR 600-71. Die Zeiten basieren auf den vom Hersteller vorgeschlagenen Werten für die jeweiligen Remover [56]. Es zeigt sich, dass AR 600-71 sich weniger für die Entfernung eignet, da dort viele Lackreste verbleiben. Das Graphen weist nach der Entfernung des Lacks mit Aceton und mit AR 300-76 augenscheinlich die gleiche Qualität auf. Besonders bei der Probe, wo der Lack mit AR 300-76 entfernt wurde, zeigen sich allerdings viele Kupferreste auf der Probe. Diese sind in Abbildung 4.7 zu sehen. Das

Vorhandensein diese Reste hängt nicht mit dem verwendeten Lösungsmittel zusammen, verdeutlicht aber das Problem des Wet Tranfers. Das Ätzen des Kupfers erfolgt dort nur auf Sicht und eine vollständige Entfernung des Kupfers kann nicht garantiert werden. Diese Überreste verschlechtern die Qualität der Graphenschicht massiv und müssen daher bei der Herstellung der BTGs vermieden werden. Auf Grund der Ergebnisse dieser Versuchsreihe wird daher davon ausgegangen, dass das Entfernen des Lacks für den Transfer weniger kritisch ist. Ab sofort wird entweder wie bereits zuvor Aceton bei 42 °C oder das Lösungsmittel AR 300-76 verwendet, da der Lack dort am schnellsten gelöst wird.

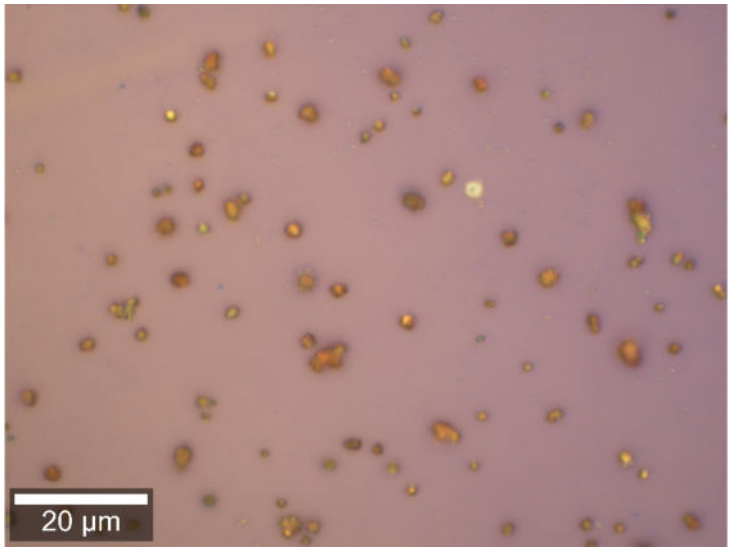
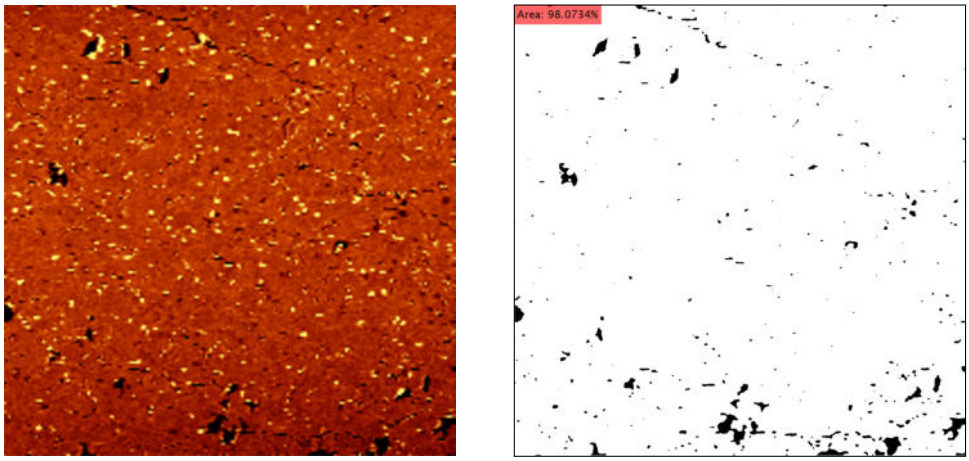


Abbildung 4.7.: Kupferreste nach dem Wet Transfer, 10x Vergrößerung

Nun wird der Transfer weitere drei Male mit dem bekannten Prozess durchgeführt, um ihn auf seine Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Jede der Proben wird mittels Raman und AFM untersucht. Um Falten und Risse weitestgehend zu vermeiden, wird anstatt einer Schere nun ein Rollschneider verwendet, um die Folienstücke aus der GKF auszuschneiden. Dieser hat den Vorteil, dass die Folie nicht wie beim Schneiden mit der Schere angehoben werden muss, da dort häufig bereits erste Falten entstehen. Auf jeder Probe wird in einem Bereich von 60 µm · 60 µm die Oberfläche vermessen und die Rauheit bestimmt. Sie ergibt sich auf den drei Proben zu 2,07 nm, 2,8 nm, und 2,72 nm, also im Schnitt 2,53 nm. Bezüglich der Rauheit ist der Prozess also gut reproduzierbar. Der Wert weicht nur etwa einen Nanometer von der Rauheit des SiO_2-Substrats ab. Der Transfer liefert also nahezu glattes Graphen. Ursache für die leicht erhöhte Rauheit können beispielsweise Reste von PMMA sein, aber auch minimale Reste des Kupfers, die nicht vollständig geätzt wurden, sowie Reste der Eisen-(III)-Chlorid Lösung. Es ist bekannt, dass bei einem Wet Transfer häufig Rückstände des Trägers und der Ätzlösung

zurückbleiben [48]. Auch bereits vorhandene Unebenheiten in der Graphenschicht auf der Kupferfolie können die Ursache sein.
Darüber hinaus wird auf jeder Probe in einem Bereich von 200 µm · 200 µm das Raman Spektrum aufgenommen. Eine Betrachtung der Peaks in der 2D-Region von Graphen ergibt beispielhaft an einer Probe das in Abbildung 4.8a dargestellte Bild. Hellere Regionen stellen Regionen mit einem ausgeprägterem 2D-Peak dar. Die hellen Punkte könnten durch Erhöhungen im Graphen ausgelöst werden, zum Beispiel durch Kupferreste, die unter dem Graphen verblieben sind. Eine binäre Darstellung der Bereiche, in denen ein 2D-Peak gemessen wird und in denen kein Peak vorhanden ist ergibt das Bild in Abbildung 4.8b. Zur binären Darstellung wird die mittlere Helligkeit des Bildes



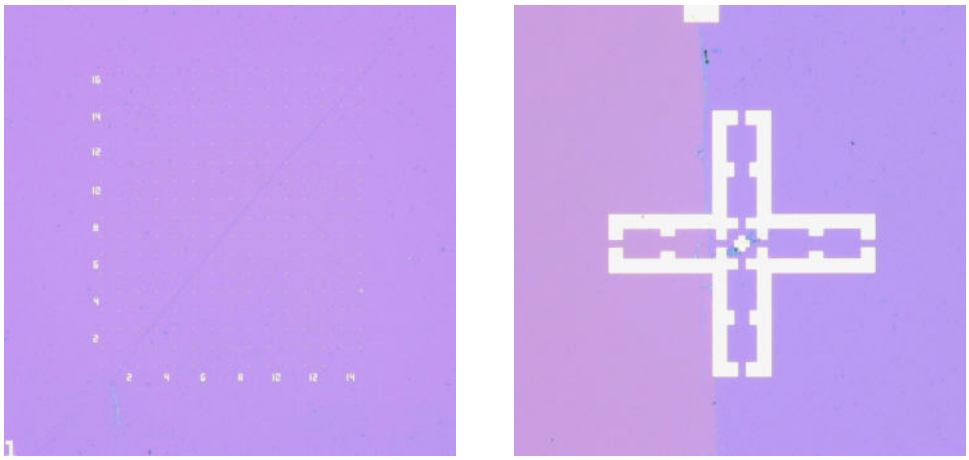
(a) Raman Map eines 200 µm · 200 µm großen Bereichs nach dem Wet Transfer

(b) Binäre Darstellung der Raman Map, in schwarzen Bereichen konnte kein 2D-Peak nachgewiesen werden

Abbildung 4.8.: Raman Untersuchung des Wet Transfers und Bestimmung der Oberflächenbedeckung

berechnet und ein Schwellenwert von 40% dieses Mittelwerts gewählt, sodass die binäre Darstellung qualitativ den erkennbaren Löchern entspricht. Daraus lässt sich errechnen, dass der gemessene Bereich zu über 98% mit Graphen bedeckt ist. Eine ähnliche Bedeckung zeigt sich auch bei den anderen beiden Proben, die zu 98,7% und 97,8% bedeckt sind (vgl. Abbildung C.1 in Anhang C). Über alle drei Proben gemittelt ergibt sich eine Bedeckung von über 98,1%.
Insgesamt liefert der Wet Transfer also eine beinahe vollständig durchgängige Graphenschicht mit einer geringen Oberflächenrauheit. Abschließend soll nun überprüft werden, ob die Rauheit auch nach der Strukturierung des Graphens auf den Haupt-Gates gleich bleibt. Dafür wird eine der zuvor strukturierten Proben vermessen. Erneut wird dafür ein Bereich von 60 µm · 60 µm Größe in der Mitte eines der Kontaktpads gewählt. Die

AFM-Messung ergibt eine Rauheit von etwa 3 nm. Die Rauheit hat sich also nur um 0,5 nm durch die Strukturierung verschlechtert. Der leichte Unterschied ist durch das Auftragen und Entfernen des Fotolacks erklärbar, was die Oberfläche anrauen kann. Sie ist jedoch immer noch glatt genug für eine weitere Prozessierung.
Die Vermutung liegt nahe, dass die leichte Erhöhung der Rauheit nach dem Transfer und die vorhandenen Löcher in Teilen auch der verwendeten Graphen-Kupfer-Folie geschuldet ist. Beim Ausschneiden, Belacken und Handling der Folie können sich in ihr leicht Falten bilden. Auf Grund der Unebenheiten in der Folie ist das Ätzen des Kupfers ebenfalls nicht homogen, sodass Rückstände des Kupfers verbleiben können. Daher soll der Wet Transfer abschließend mit einer anderen GKF durchgeführt werden. Dabei handelt es sich um eine hochwertige Folie der Firma *Sigma Aldrich*, welche bereits auf 1 cm · 1 cm zugeschnitten und mit PMMA belackt ausgeliefert wird [57]. Der Transfer wird nach dem bekannten Verfahren und die Messungen analog zu den oben beschriebenen durchgeführt. Als Substrat wird eine Probe mit Justiermarkern verwendet, um eine eventuelle spätere Strukturierung zu erleichtern. Zur Herstellung der Justiermarker werden nach einer Positivlithographie Gräben in das SiO_2-Substrat geätzt, die danach mit Titan aufgefüllt werden. Dies dient dazu, um eine möglichst planare Oberfläche zu erzeugen, auf die das Graphen transferiert und später strukturiert werden kann. Die dafür verwendeten Prozessparameter befinden sich in Tabelle A.5 im Anhang. Bereits während des Transfers ist mit bloßem Auge erkennbar, dass die Graphen/PMMA-Schicht glatter ist und weniger Falten aufweist. Abbildung 4.9 zeigt zwei Mikroskopaufnahmen der transferierten Schicht. Es sind wenig bis keine Beschädigungen erkennbar, selbst am



(a) Mikroskopaufnahme im Zentrum der transferierten Schicht, es sind wenig bis keine Defekte erkennbar

(b) Mikroskopaufnahme am Rand der transferierten Schicht, Justiermarker aus Titan im Zentrum

Abbildung 4.9.: Optische Untersuchung des Wet Transfers mit hochwertiger Folie

Rand der Graphenschicht. Dies wird durch eine Raman Messung bestätigt. Bei einer Map analog zu den zuvor gemessenen sind effektiv keine Löcher in der Graphenschicht zu finden (siehe Abbildung C.2 im Anhang). Ein gemessenes Spektrum ist in Abbildung 4.10 abgebildet. Die Peaks sind sehr scharf und es ist kein D-Peak zu erkennen. Es ist daher davon auszugehen, dass die transferierte Schicht keine Defekte aufweist. Die Rauheit

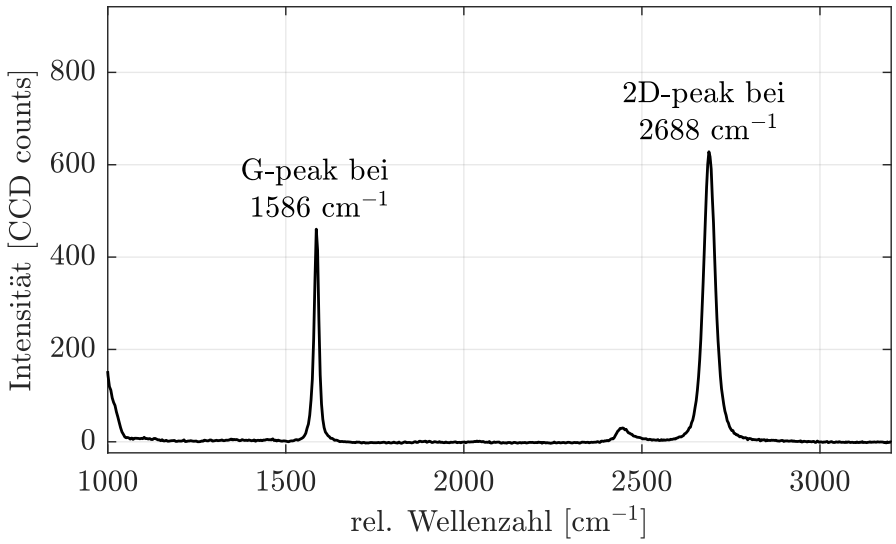
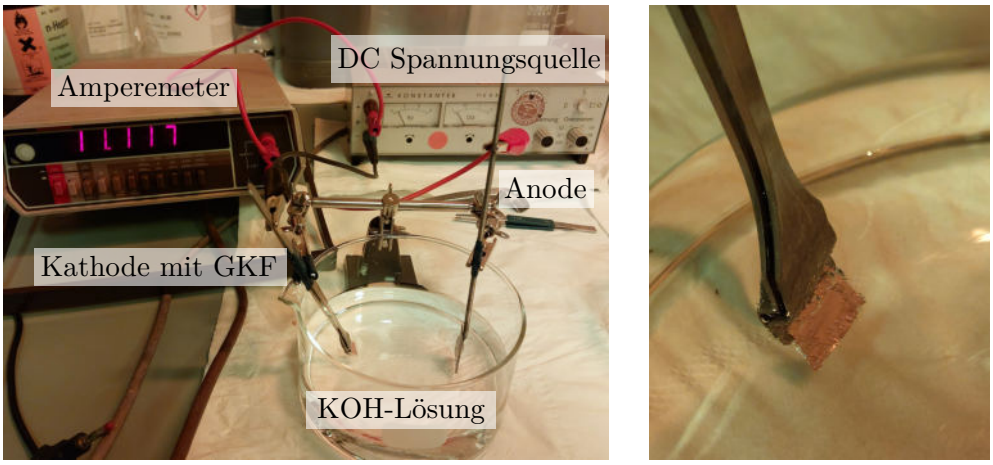


Abbildung 4.10.: Raman Spektrum der Graphenmonolage nach dem Wet Transfer mit der hochwertigen Folie (10 mW Laserleistung, 15·0,5 s)

ergibt sich zu 1,54 nm und entspricht damit effektiv der Rauheit des darunter liegenden Substrats. Da die hochwertigen Folienstücke im Vergleich zu der vorherigen *KennedyLabs* Folie sehr teuer sind, wird auf eine weitere Reproduktion des Transfers verzichtet. Es lässt sich aber festhalten, dass die Folie weniger Falten und Risse aufweist und eine sehr gute Oberflächenqualität liefert. Es kann also festgehalten werden, dass die verwendete Folie eine große Auswirkung auf die Qualität der transferierten Schicht hat. Grund dafür kann zum einen eine bessere Qualität der Ausgangsfolie sein, zu anderen aber auch der verminderte Handlingaufwand, dadurch dass die Folienstücke bereits ab Werk geschnitten und belackt sind und nur in die Lösung gegeben werden müssen. In Zukunft wäre es daher für eine weitere Verbesserung des Prozesses möglich, das Graphen am Lehrstuhl selbst auf einer hochwertigen Folie auf vorgeschnittenen Stücken aufzuwachsen, um die Qualität zu erhöhen und das Handling zu verringern.

4.3. Bubble Transfer mit KOH-Lösung

Ein weit verbreitetes Verfahren in der Literatur zum Transfer von 2D Materialien basiert auf einer Elektrolyse [38, 40, 45, 47, 48]. Eine mögliche Lösung dafür ist eine Kaliumhydroxidlösung (KOH). KOH wird häufig in der Halbleitertechnologie verwendet und steht daher am Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik schon zur Verfügung. Ein solcher Prozess konnte in der Literatur bereits vielversprechende Ergebnisse liefern [40] und soll daher im Zuge dieser Arbeit getestet werden. Dafür wird erneut zunächst ein Stück aus der Graphen-Kupfer-Folie herausgeschnitten und wie in Abschnitt 4.2 beschrieben mit PMMA belackt. Das PMMA soll nun langsamer ausgehärtet werden, um mechanischen Stress im Graphen zu vermeiden. Dafür wird die Probe in einen Ofen gelegt und langsam auf 100 °C aufgeheizt. Die Probe bleibt dann eine Stunde im Ofen und wird danach langsam abgekühlt. Ausgehend von dem Prozess von Ben Salk et al. wird die Lösung zu Beginn mit einer Konzentration von 40 mMol/L angesetzt [40]. Die Probe wird mit einer Waferpinzette in die Lösung gehalten. Über die Pinzette wird die GKF kontaktiert. Sie dient als Kathode (-) der Elektrolyse. Als Anode (+) wird eine Edelstahlelektrode verwendet. Auf der anodischen Seite wird der Strom gemessen. Der Aufbau ist in Abbildung 4.11a dargestellt. Die gewählte Spannung beträgt 2,6 V [40]. Zunächst ergibt sich ein Strom von etwa 12 mA und es bilden sich Blasen an der Kathode (siehe Abbildung 4.11b). Es findet allerdings kein Ablösen des Graphens statt. Es wird vermutet, dass die Konzentration der Lösung zu niedrig ist. Daher wird diese auf 100 mMol/L erhöht. Allerdings löst sich das Graphen auch dort nicht ab. Es zeigt sich, dass der Grund dafür ist, dass ein Teil der Pinzette in die Lösung hinein ragt. Die Pinzette besteht aus

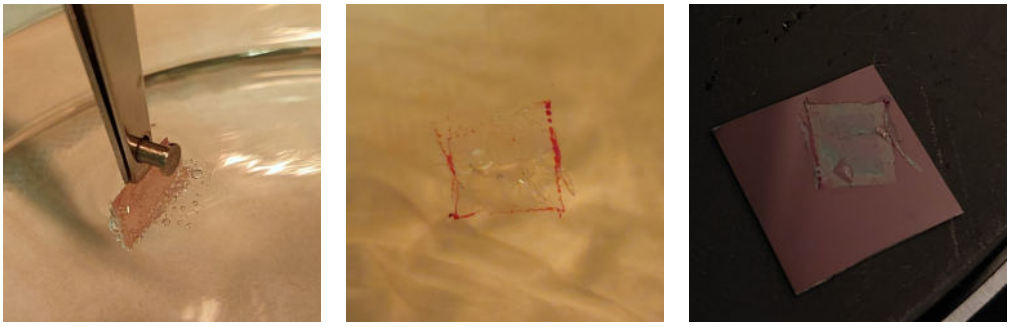


(a) Fotografie des Elektrolyse-Aufbaus

(b) Blasenbildung an der GKF

Abbildung 4.11.: Fotografien des ersten KOH-Transfers mit 40 mMol/L Konzentration

Edelstahl, ist also unedler als das Kupfer der Folie. Daher wird die Pinzette bei der Elektrolyse zuerst angegriffen und die Reaktion findet an ihrer Oberfläche statt. Bei einer anderen Pinzette, welche die Folie außerhalb der Lösung festhält, funktioniert der Transfer bei 100 mMol/L. Der Strom beträgt hier nun etwa 5 mA. Innerhalb von wenigen Minuten löst sich das Graphen mit dem PMMA (siehe Abbildung 4.12a) und schwimmt auf der Oberfläche. Es kann nun ähnlich zum Wet Transfer mittels eines Glasobjektträgers aus der Lösung gefischt werden und in Wasser gereinigt werden. Dabei fällt auf, dass die Wasserstoffblasen weiterhin unter der Graphenschicht verbleiben. Zur Charakterisierung des Graphens wird die Schicht auf eine SiO_2-Probe transferiert. Daraufhin wird die Probe erneut für 5 Minuten bei 80 °C auf einer Hotplate getrocknet. Abschließend wird das PMMA mit dem Lösungsmittel 300-76 entfernt. Allerdings zeigt sich durch eine erste optische Betrachtung nach dem Entfernen, dass augenscheinlich kein Graphen auf der Probe vorhanden ist. Dies kann durch eine Raman Untersuchung bestätigt werden. Hierfür gibt es mehrere mögliche Erklärungen. Möglicherweise ist das Graphen nicht mit abgelöst worden, ist also noch auf der Kupferfolie vorhanden. Diese Vermutung konnte bei einer Raman Untersuchung der Kupferfolie widerlegt werden, da auf dieser nach dem Transfer kein Graphen mehr gefunden werden konnte. Weiterhin ist es möglich, dass das Graphen sich in der Lösung nach der Delaminierung vom PMMA gelöst hat. Außerdem kann es sein, dass das Graphen beim Entfernen des PMMAs mit entfernt wurde. Um diese Vermutungen zu untersuchen, soll der Transfer erneut durchgeführt werden, mit einer Raman Untersuchung der Probe vor dem Entfernen des PMMAs. Weiterhin besteht die Annahme, dass die Lackhärte für den Transfer und auch für das Entfernen des Lacks einen Unterschied macht. Um dies zu beurteilen wird der Lack bei den Proben jeweils bei 100 °C im Ofen, bei 100 °C auf der Hotplate und bei 150 °C auf der Hotplate ausgehärtet. Die KOH-Konzentration beträgt weiterhin 100 mMol/L. Um das Graphen/PMMA nach dem Ablösen besser auf der Wasseroberfläche sehen zu können, wird der Rand mit einem Folienstift markiert (siehe Abbildung 4.12b). Es zeigt sich bei der erneuten Durchführung des Transfers, dass dieser schlecht reproduzierbar ist. Bei der Probe, welche bei 100 °C im Ofen ausgehärtet wurde, ist gar keine Ablösung zu sehen, obwohl genau dieser Transfer zuvor funktioniert hat. Bei den anderen beiden Proben, die auf der Hotplate ausgehärtet wurden, findet ein Ablösen statt, allerdings löst sich die das Graphen nicht komplett ab. Es bleibt an der Oberkante der Folie hängen, da diese auf Grund der Pinzette nicht in der Lösung ist, dementsprechend kann dort keine Reaktion stattfinden. Das Graphen muss durch leichtes hin und her bewegen der Pinzette abgerissen werden. Dadurch besteht die Gefahr, dass es sich zusammen rollt oder faltet. Abbildung 4.12c zeigt eine Probe nach dem Transfer beim Trocknen auf der Hotplate. Bei der Beobachtung der Probe auf der Hotplate ist ersichtlich, dass die Blasen aus der Lösung nach dem Transfer zwischen Graphen und SiO_2-Substrat weiterhin vorhanden



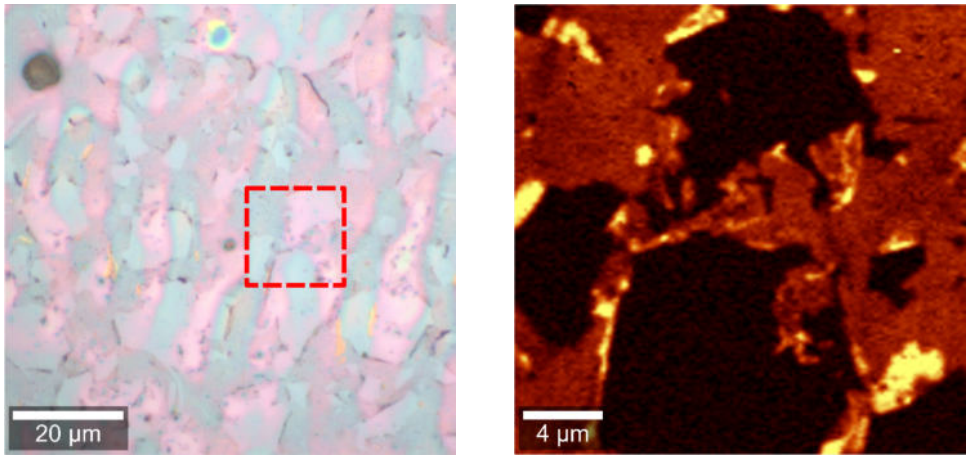
(a) Das Graphen/PMMA löst sich von der Kupferfolie

(b) Das abgelöste Graphen/PMMA schwimmt auf der Oberfläche

(c) Trocknen der Probe nach dem Transfer auf der Hotplate

Abbildung 4.12.: Fotografien des KOH-Transfers mit 100 mMol/L Konzentration

sind. Diese platzen relativ schnell durch die Temperatur und beschädigen dabei vermutlich das Graphen. Dies wird ebenfalls bei der Raman Untersuchung vor dem Entfernen des PMMAs deutlich. Abbildung 4.13 zeigt eine optische Aufnahme der Probe nach dem Transfer und eine Raman Map. In der Raman Aufnahme ist erkennbar, dass das Graphen deutliche Lücken aufweist. Vermutlich wird das Graphen durch die Blasen beschädigt. Dies ist sowohl bei der 100 °C Probe als auch bei der 150 °C Probe der Fall. Es ist jedoch Graphen vorhanden. Der Verlust des Graphens zuvor stammt demnach wahrscheinlich nicht daher, dass das Graphen während des Transfers gelöst wird, sondern erst beim Entfernen des PMMAs mit entfernt wird. Diese Vermutung bestätigt sich beim Lösen des PMMAs von den beiden Proben. Bei der 150 °C Probe wird der Lack für 20 Minuten in dem Lösungsmittel AR 300-76 gelöst, bei der 100 °C Probe wird die bereits etablierte Methode mit heißem Aceton verwendet. Damit soll ausgeschlossen werden, dass die Wahl des Lösungsmittels eine Auswirkung auf das Ablösen des Graphens hat. Bei beiden Proben ist nach dem Lösen des Lacks kaum noch Graphen vorhanden. Nur einige Reste verbleiben. Die Annahme liegt nahe, dass das Graphen also zwar erfolgreich transferiert wird, aber nicht gut genug an der Probe haftet und daher unabhängig vom Lösungsmittel mit dem PMMA mit abgelöst wird. Die schlechte Haftung von Graphen auf SiO_2-Substraten ist bekannt [58], stellte jedoch beim vorherigen Wet Transfer kein Problem dar. Die möglichen Gründe dafür sind vielfältig. Eventuell befinden sich noch Reste der Elektrolytlösung unter dem Graphen, die eine Bindung an das Substrat verhindern. Weiterhin ist es möglich, dass die Probe nach dem Transfer nicht ausreichend getrocknet wurde.
Für den nächsten Versuch wird die Konzentration der Lösung auf 50 mMol/L verringert. Ziel davon ist, dass sich weniger Blasen bilden, wodurch das Graphen weniger beschädigt werden soll. Weiterhin wird der Reinungsschritt nach dem Ablösen verlängert, um

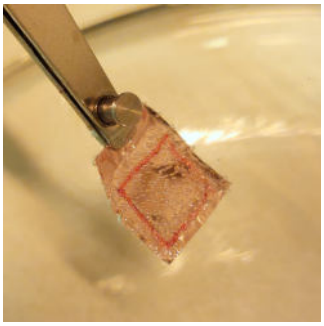


(a) Optische Aufnahme der Probe, farbliche Schlieren entstehen durch den Lack, auch durch das PMMA sind Graphenkanten und Defekte erkennbar

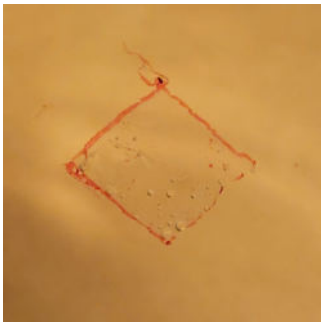
(b) Raman Map eines Teilbereichs links (rot eingezeichnet), helle Regionen zeigen Ausprägung von Peaks in 2D-Region von Graphen, in dunklen Regionen ist kein Graphen messbar

Abbildung 4.13.: Optische Untersuchung und Raman Map nach dem KOH-Transfer vor dem Ablösen des PMMAs, Probe mit 100 °C auf der Hotplate ausgehärtetem PMMA

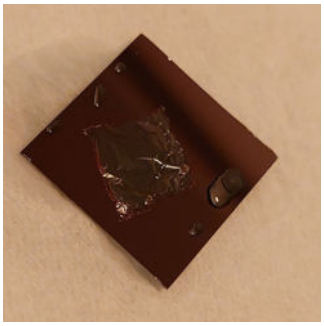
möglichst alle Rückstände der Lösung zu entfernen. Darüber hinaus wird versucht, den Trocknungsschritt zu optimieren, um die Haftung des Graphens an die SiO_2-Probe zu verbessern. Der Lack wird bei 100 °C auf der Hotplate ausgehärtet, da das Aushärten im Ofen zuvor keine wesentlichen Vorteile gezeigt hat und der Prozess im zweiten Versuch nicht reproduzierbar war. Die Spannung beträgt nach wie vor 2,6 V. Das Ablösen findet nun langsamer statt als zuvor, was durch die geringere Konzentration zu erklären ist. Es bilden sich weniger und kleinere Blasen als vorher. Es zeigt sich, dass der Winkel, indem die Folie in die Lösung eingetaucht wird, Auswirkungen auf das Ablösen hat. Ist der Winkel zu steil und das Ablösen zu langsam, neigt das Graphen/PMMA dazu, sich zu falten. Daher wird die Folie möglichst flach in die Lösung gehalten, wobei weiterhin zu beachten ist, dass die Pinzette nicht in die Lösung ragt (vgl. Abbildung 4.14a). Nach etwa 10 Minuten hat sich das Graphen von dem Kupfer gelöst und kann in DI-Wasser transferiert werden (siehe Abbildung 4.14b). Dort wird die Schicht 30 Minuten lang gereinigt und immer wieder in frisches DI-Wasser transferiert. Daraufhin folgt der Transfer auf die SiO_2-Probe (Abbildung 4.14c). Eine der Proben wird nun über Nacht unter dem Abzug liegen gelassen und vor dem Entfernen des PMMAs bei etwa 70 °C für 30 Minuten im Ofen getrocknet, die andere Probe wird wie zuvor bei 80 °C für 5 Minuten auf der Hotplate getrocknet (Abbildung 4.14d). Daraufhin wird das PMMA wie etabliert in einem Acetonbad bei etwa 42 °C entfernt und die Probe danach mit IPA und DI-Wasser gereinigt (Abbildung 4.14e).



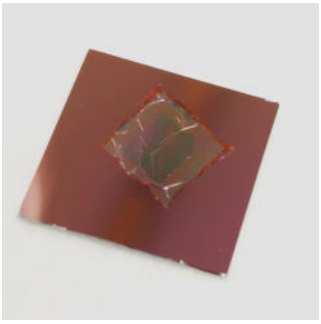
(a) Die GKF wird angewinkelt in die Lösung gehalten, die Blasen sind kleiner und weniger deutlich als zuvor



(b) Das abgelöste Graphen/PMMA schwimmt auf der Wasseroberfläche, die Blasen bleiben weiterhin bestehen



(c) Die Probe wird nach dem Transfer an der Luft getrocknet, die Blasen sind noch unter dem Graphen zu sehen



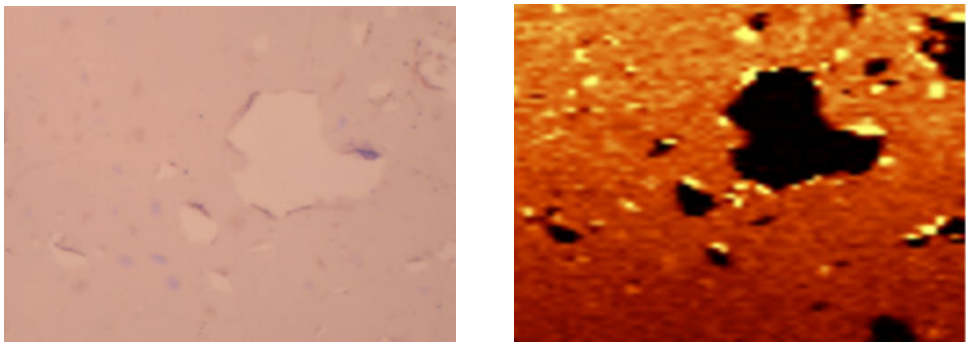
(d) Die Probe wurde über Nacht liegen gelassen und zusätzlich im Ofen getrocknet, es ist keine Feuchtigkeit mehr erkennbar



(e) Nach der Entfernung des PMMAs, das Graphen ist leicht erkennbar (zur besseren Sichtbarkeit wurde der Kontrast des Fotos erhöht)

Abbildung 4.14.: Ablauf des KOH-Transfers mit 50 mMol/L Konzentration

Es zeigt sich, dass das langsame Trocknen der Probe der kritische Schritt für die Haftung an der SiO_2-Probe ist. Bei der Probe, die auf der Hotplate getrocknet ist, löst sich das Graphen wie zuvor mit dem Lack ab. Dies konnte in einem weiteren Durchlauf des Transfers bestätigt werden. Abbildung 4.15a zeigt eine Mikroskopaufnahme einer der erfolgreich transferierten Schichten und in Abbildung 4.15b die dazugehörige Raman Map. Es zeigen sich viele Schäden in der Graphenschicht, die mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Blasen hervorgerufen werden. Die Ausprägung des D-Peaks von etwa 100 CCD counts (vgl. Abbildung 4.16) zeigt eine schlechte Qualität der Schicht. Nach dem Wet Transfer lag die Höhe des D-Peaks bei nur etwa 24 CCD counts. Das FWHM des 2D-Peaks liegt jedoch ähnlich zum Wet Transfer bei etwa $42\,\mathrm{cm}^{-1}$. Diese hohe Anzahl von Defekten im Vergleich zu einem Wet Transfer ist erwartbar [12,45] und für die spätere Strukturierung



(a) Mikroskopaufnahme (100x) in der Mitte der Graphenschicht, die Löcher sind deutlich sichtbar

(b) Raman Map des Bereichs in (a), helle Bereiche zeigen Peaks in 2D-Region von Graphen, in den Löchern ist kein Graphen vorhanden

Abbildung 4.15.: Optische und Ramanunterstützte Untersuchung der transferierten Schicht nach dem Transfer

von untergeordneter Relevanz, da bei den BTGs genug Redundanzen vorhanden sind, um etwaige Löcher zu kompensieren. Allerdings sind diese nur bis zu einem gewissen Grad dazu in der Lage, gravierende Schäden können die elektrische Verbindung trotz Redundanzen vollständig unterbrechen. Daher soll die elektrische Verbindung überprüft werden. Zu diesem Zweck erfolgt eine Strukturierung der Graphenschicht analog zu der in Abschnitt 4.2, da die Haupt-Gates mit einer Breite von 1,8 µm die kleinste Struktur der BTGs darstellen und daher am empfindlichsten für Beschädigungen sind.

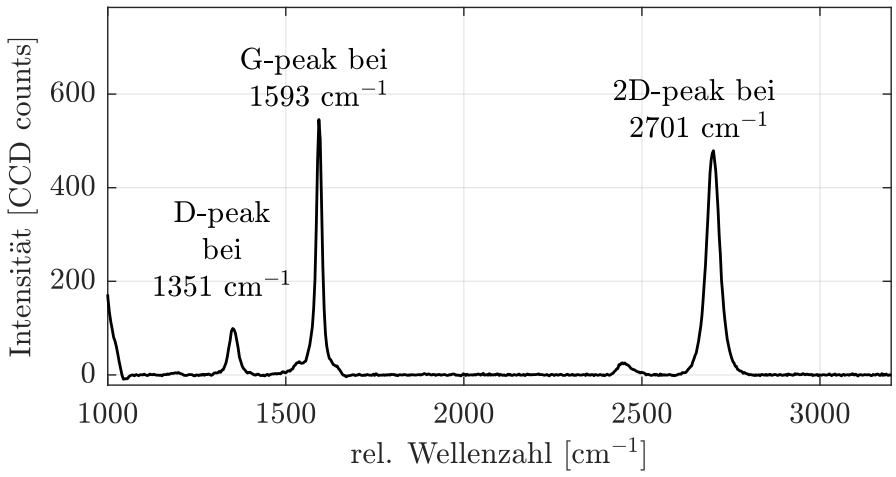
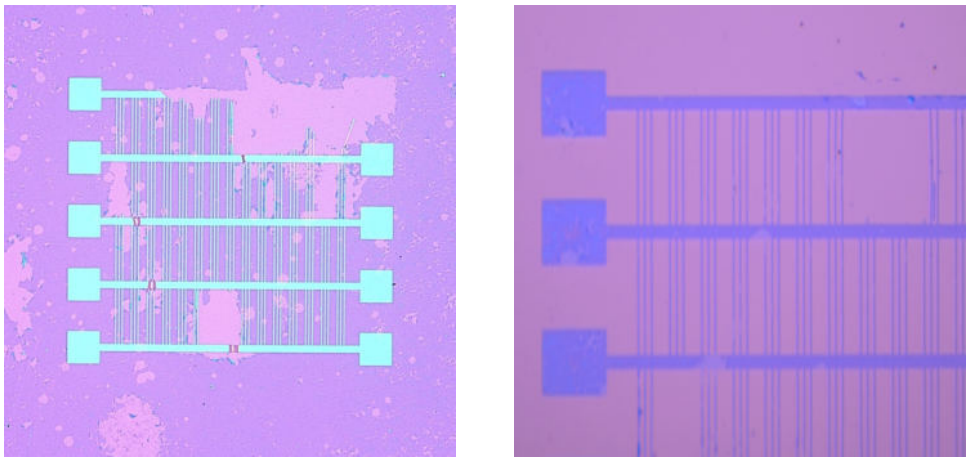


Abbildung 4.16.: Raman Spektrum an einem Punkt in der Mitte der transferierten Graphenschicht (10 mW, 15 Messungen mit 0,5 s Integrationszeit)

Abbildung 4.17 zeigt zwei Mikroskopaufnahmen der strukturierten Haupt-Gates während und nach der Lithographie. Dort fällt auf, dass sich der Lack an den Stellen mit dem Graphen mit abgelöst hat, wo der Positivlack nicht belichtet wurde und eigentlich nach der Entwicklung stehen bleiben müsste (vgl. Abbildung 4.17a). Dies zeigt sich in dem Fehlen von einigen Verbindungen in Abbildung 4.17b. Grund dafür sind vermutlich vorhandene Risse und große Lücken im Graphen, an denen der Entwickler angreifen kann und das Graphen mit dem darauf liegenden Lack abreißt. Eine genauere Betrach-

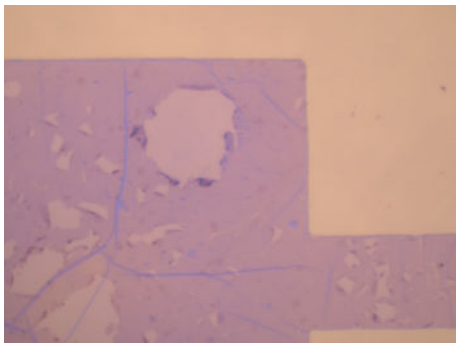


(a) Mikroskopsaufnahme während der Strukturierung, nach dem Entwickeln sind Ablösungen des Lacks und Graphens in Form der Struktur zu erkennen

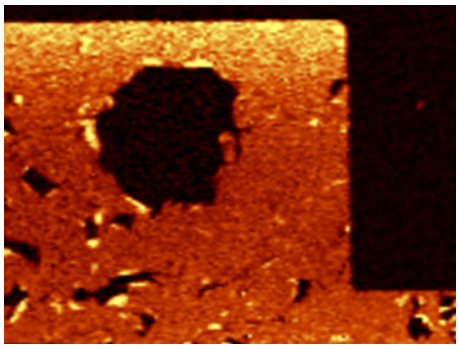
(b) Mikroskopaufnahme nach der Strukturierung (100x), einige Gates fehlen

Abbildung 4.17.: Mikroskopaufnahmen der strukturierten und kontaktierten Haupt-Gates

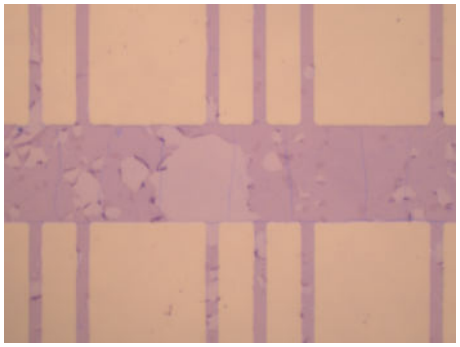
tung zeigt die Beschädigung des Graphens. Es ist zu erkennen, dass die vorhandenen Lücken häufig die Verbindungen unterbrechen (Abbildung 4.18). Die Haupt-Gates besitzen nur eine Breite von 1,8 µm, daher ist die Wahrscheinlichkeit einer Unterbrechung durch ein Loch hoch. Die optischen Unterschiede zwischen den Graphenlücken und dem außenliegenden Substrat entstehen durch unterschiedliche SiO_2 Schichtdicken. Das SiO_2 wird bei der Strukturierung des Graphens ebenfalls angeätzt, sodass es eine geringere Schichtdicke aufweist, als das SiO_2 unter dem Graphen. Eine Raman Map des abgebildeten Bereichs verdeutlicht die Unterbrechungen (siehe Abbildung 4.18d). Die einzelnen Gates lassen sich über viele Pfade ansteuern, sodass es möglich ist, dass eine elektrische Verbindung dennoch gegeben ist. Da durch die Gates kein Strom fließen soll, sondern nur ein elektrisches Potential angelegt wird, ist der genaue elektrische Pfad irrelevant. Ob eine Verbindung vorhanden ist, soll nun gemessen werden.



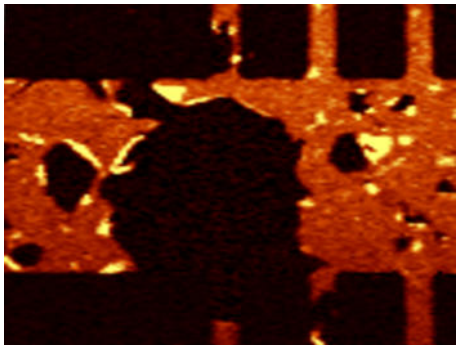
(a) Strukturiertes Graphen Kontaktpad (100x)



(b) Raman Map des Kontaktpads, Lücken des Graphens sind deutlich erkennbar



(c) Strukturierte Gateverbindungen mit sichtbarer Lücke (100x)



(d) Raman Map der Gates, die große Lücke im Graphen lässt eine Unterbrechung der elektrischen Verbindug vermuten

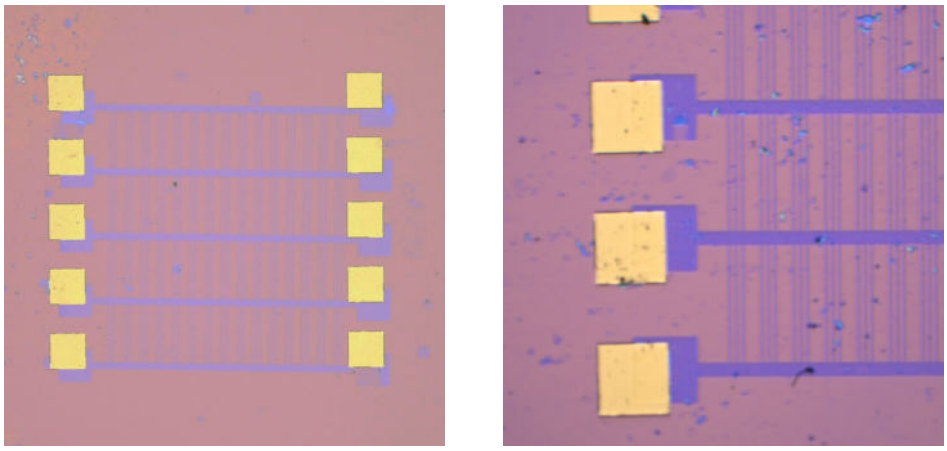
Abbildung 4.18.: Mikroskopaufnahmen und Raman Maps der Graphenschicht nach der Strukturierung der Haupt-Gates

Zur Messung der Verbindung ist es nicht möglich, die Graphenschicht direkt zu kontaktieren, da die Messnadeln durch das Graphen durchstechen. Daher ist es notwendig, die Kontaktpads mit einer Metallschicht zu versehen, die dann kontaktiert werden kann. Dafür wird erneut eine Lithographie durchgeführt und 100 nm Titannitrid (TiN) gesputtert. Zur Strukturierung des metallischen Kontakts wird ein Lift-Off Verfahren verwendet. Dabei wird ein Negativlack genutzt, der an den Stellen belichtet wird, wo das Metall entfernt werden soll. An diesen Stellen bleibt der Lack nach der Entwicklung stehen. Nun folgt die Abscheidung des Metalls auf dem Lack. Bei der Entfernung des Lacks wird das darauf liegende Metall mit entfernt, sodass es nur an den gefensterten Stellen liegen bleibt. Tabelle 4.2 zeigt die verwendeten Parameter der Lithographie und des Sputterprozesses. Abbildung 4.19a zeigt die strukturierten Kontaktpads auf dem Graphen. Die Metallpads sind verschoben und liegen nicht überall auf dem Graphen auf. Grund dafür ist eine erschwerte Ausrichtung der Belichtungsmaske, da die Graphenschicht unter dem Mikroskop kaum sichtbar ist. Daher sollen in Zukunft analog

Tabelle 4.2.: Prozessparameter zur Kontaktierung der Haupt-Gates

Prozessschritt	Prozessparameter
Ausheizen auf der Hotplate	Für 120 s bei 100 °C
Aufschleudern des Lacks	100 µl AR-N 4340 bei 4000 U/min für 60 s
Softbake auf der Hotplate	Für 60 s bei 90 °C
Belichtung	45 s Belichtung (140 mJ/cm^2), soft contact
Post Exposure Bake	Für 120 s bei 95 °C
Entwicklung	AR 300-35 (pur) für 70 s
TiN Sputtern	8:30 min bei 42 sccm Ar, 7 sccm N_2, 2000 W, 4 mTorr, 305 V Bias-Spannung
Lift-Off	Acetonbad für einige Minuten, danach Reinigung mit IPA und DI-Wasser

zu den Markerproben in Abschnitt 4.2 Markierungspunkte auf den Proben strukturiert werden, an denen eine Ausrichtung möglich ist. Dort, wo eine Verbindung mit der Graphenschicht vorhanden ist, werden jeweils links und rechts die Pads einzeln kontaktiert und der Stromfluss gemessen. Dabei zeigt sich nirgendwo eine elektrische Verbindung. Bei allen Messungen liegt der gemessene Strom im Bereich von wenigen Femtoampere. Zwischen den Kontaktpads sollte der Strom selbst unter der Berücksichtigung der Kontaktwiderstände einige Milliampere betragen. Daher ist davon auszugehen, dass kein elektrischer Kontakt vorhanden ist. Die Löcher in den Graphenschicht sind also zu groß, um das Graphen zur Herstellung von BTGs zu verwenden.

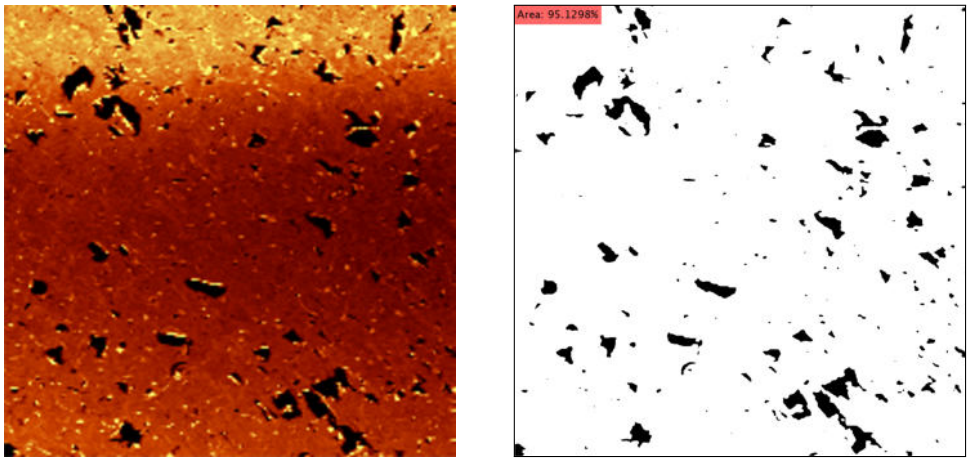


(a) Übersicht der strukturierten Kontaktpads, die Pads sind relativ zum Graphen leicht verschoben

(b) Detailliertere Mikroskopaufnahme der Kontaktpads (100x)

Abbildung 4.19.: Mikroskopaufnahmen nach der Herstellung der metallischen Kontaktpads

Um die Anzahl der Löcher zu reduzieren, wird die Konzentration der KOH-Lösung variiert. Der Transfer wird erneut mit 50 mMol/L durchgeführt, zusätzlich dazu auch mit 25 mMol/L und 100 mMol/L. Bei allen Proben wird das PMMA bei 100 °C auf der Hotplate ausgeheizt und nach etwa einer Stunde trocknen bei 70 °C im Ofen bei 42 °C in Aceton entfernt. Bereits nach dem Entfernen des Lacks zeigt sich bei einer optischen Untersuchung, dass die Proben bei 25 und 100 mMol/L schlechter aussehen, als die bei 50 mMol/L KOH. Dies soll mit einer Raman Untersuchung quantifiziert werden. Diese Quantifizierung gestaltet sich schwierig, da die Anzahl der Falten und Risse maßgeblich vom Handling der Probe und der Qualität des ausgeschnittenen Folienstücks abhängt. Dies soll in die Bewertung des Transfers allerdings nicht einfließen. Weiterhin ist die Auflösung des verwendeten Raman Mikroskops begrenzt, sodass die Probe nicht vollständig vermessen werden kann, ohne dabei kleinere Löcher zu überspringen. Daher ist es zunächst notwendig, qualitativ einen Bereich der Probe zu bestimmen, der repräsentativ für die Graphenschicht der gesamte Probe ist. In diesem Bereich der Größe 200 µm · 200 µm wird analog zu den Messungen in Abschnitt 4.2 eine Raman Map angefertigt. Abbildung 4.20a zeigt die Map bei der Probe mit 50 mMol/L KOH Konzentration. Der leichte Helligkeitsunterschied von oben und unten ist auf eine Verschiebung des Fokuspunktes während der Messung zurückzuführen. Daneben ist eine binäre Darstellung dieser Messung abgebildet. Diese zeigt auf, in welchen Bereichen der 2D-Peak von Graphen nachgewiesen werden konnte (weiß) und in welchen kein Graphen vorhanden ist (schwarz). Der Anteil der von Graphen bedeckten Schicht berechnet sich zu etwa 95,1%. Also sind circa 4,9% der Graphenoberfläche durch die Löcher nicht mehr vorhanden. Das



(a) Raman Map eines 200 µm · 200 µm großen Bereichs nach dem 50 mMol/L KOH Transfer

(b) Binäre Darstellung der Raman Map, in schwarzen Bereichen konnte kein 2D-Peak nachgewiesen werden

Abbildung 4.20.: Raman Untersuchung und Oberflächenbedeckung des 50 mMol/L KOH-Transfers

Spektrum an einem Messpunkt ist in Abbildung 4.21 abgebildet. Der D-Peak ist kaum vorhanden und im Verhältnis deutlich kleiner als der G- und der 2D-Peak. Die Schicht weist also trotz der Löcher wenig Defekte auf atomarer Ebene auf. Dies spricht erneut dafür, dass es sich bei den Schäden im Graphen um makroskopische Effekte auf Grund der Blasenbildung handelt und keine chemischen Verunreinigungen vorliegen.

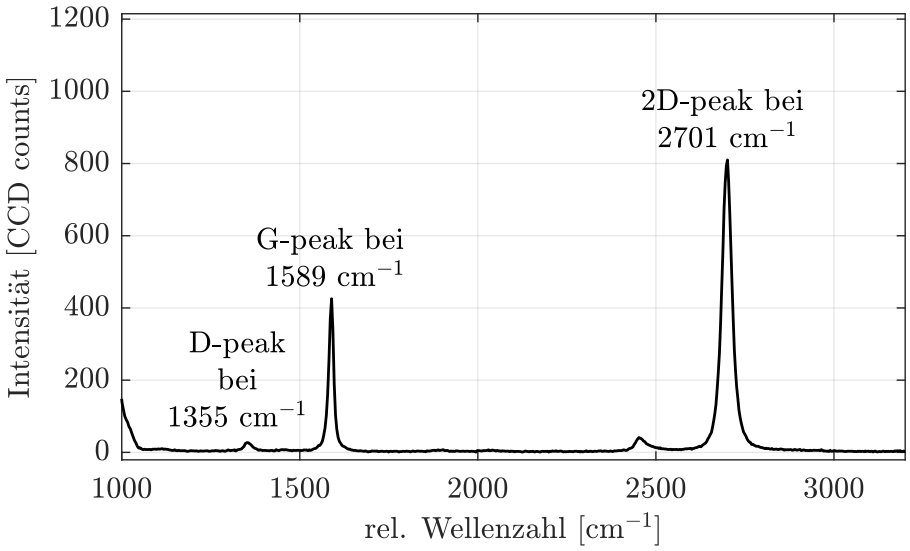
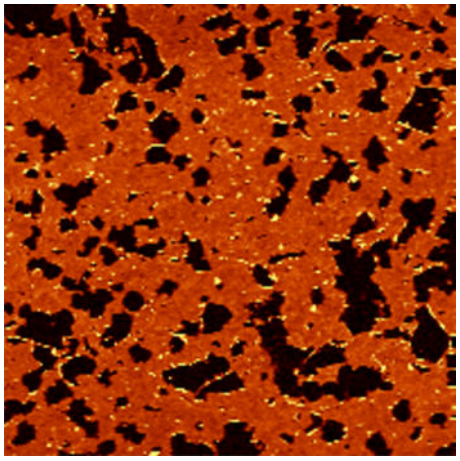
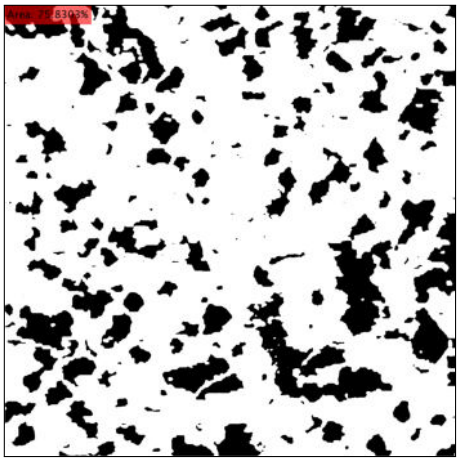


Abbildung 4.21.: Raman Spektrum der Graphenmonolage nach dem KOH Trabsfer mit 50 mMol/L Konzentration (10 mW Laserleistung, 15·0,5 s)

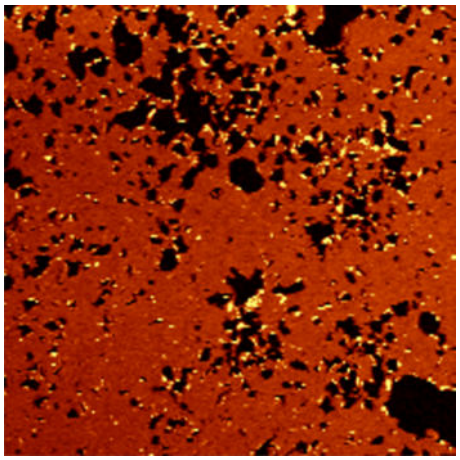
Abbildung 4.22 zeigt die gleichen Messungen bei den 25 und 100 mMol/L Proben. Dort liegt die Graphenbedeckung nur bei 75,8% und 81%. Die Änderung der Konzentration hat also zu einer Verschlechterung der Qualität der Schicht geführt. Ein möglicher Grund dafür kann die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit sein. Bei einer Konzentration von 100 mMol/L findet die Reaktion durch den höheren Stromfluss von ca. 10 mA schneller statt, was zu einer aggressiveren Blasenbildung und zu mehr Beschädigungen im Graphen führen kann. Bei einer Konzentration von 25 mMol/L dagegen ist die Reaktion langsamer, daher ist es möglich, dass die sich bildenden Blasen dort größer werden und so ebenfalls beim Zerplatzen mehr Schäden verursachen. Diese Annahmen lassen sich jedoch experimentell nur schwer validieren. Die Größe der Beschädigungen spricht allerdings dafür. Mit Hilfe der Software *ImageJ* wurde aus den zuvor generierten binären Bildern die Häufigkeit und Größe der Löcher bestimmt. Nach einer Invertierung der Farben zählt die Software alle abgeschlossenen weißen Bereiche und gibt ihre Größe in Quadratpixeln an. Da das Bild aus $1024 \cdot 1024$ Pixeln besteht und einen Bereich von $200\,\mu m \cdot 200\,\mu m$ abbildet, kann aus der Größe in Quadratpixeln die Größe der Löcher in



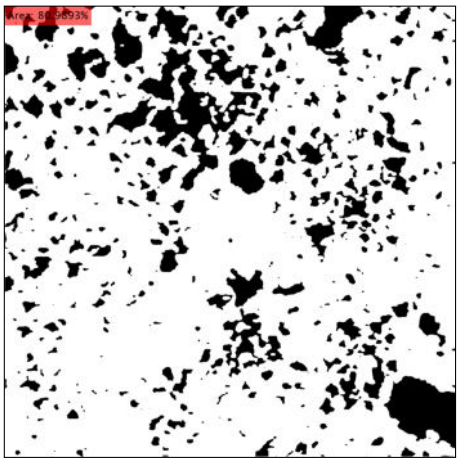
(a) Raman Map nach dem 25 mMol/L KOH Transfer



(b) Binäre Darstellung der Raman Map (25 mMol/L-Transfer)



(c) Raman Map nach dem 100 mMol/L KOH Transfer



(d) Binäre Darstellung der Raman Map (100 mMol/L Transfer)

Abbildung 4.22.: Raman Untersuchung und Oberflächenbedeckung des 25 mMol/L und 100 mMol/L Transfers

μm^2 mit dem Faktor 0,038 berechnet werden. Abbildung 4.23 zeigt das daraus gewonnene Histogramm mit der Anzahl der Löcher in verschiedenen Größenbereichen. Nach dem 100 mMol/L-Transfer treten häufiger Löcher auf, die aber dafür kleiner sind. Nach dem 25 mMol/L-Transfer treten deutlich weniger aber dafür größere Löcher auf.
Der Transfer mit einer KOH Konzentration von 50 mMol/L erscheint damit als optimal und wird nun auf seine Reproduzierbarkeit geprüft. Dafür wird der Transfer weitere zwei Male mit den gleichen Parametern durchgeführt und wie zuvor vermessen. Der Strom während der Elektrolyse liegt immer im Bereich von 4 mA bis 5 mA. Leichte Abweichungen zwischen den einzelnen Transfers sind auf Unterschiede in der Größe der Folie, der Eintauchtiefe der Gegenelektrode und dem Abstand der Elektroden zurück zu führen.

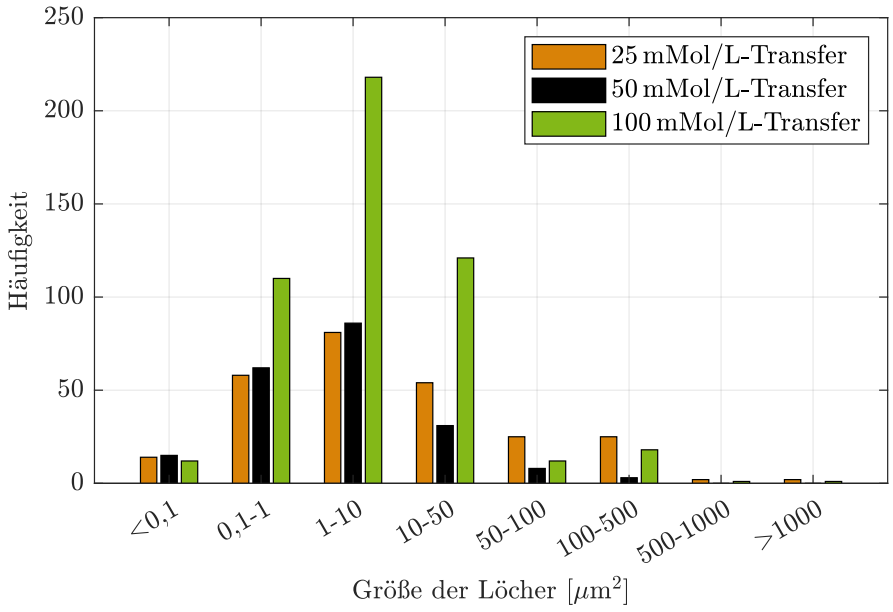


Abbildung 4.23.: Histogramm der Löcher nach dem KOH-Transfer mit 25, 50 und 100 mMol/L Konzentration

Bei den beiden Proben ergibt sich nach der Raman Messung eine Bedeckung von 95,74% und 92,47% (vgl. Abbildung C.3 in Anhang C). Über alle drei Proben gemittelt zeigt sich damit eine Bedeckung von 94,44%. Zusätzlich soll bei allen drei Proben die Rauheit der Oberfläche gemessen werden. Dafür wird wie zuvor in Abschnitt 4.2 ein Bereich von 60 µm · 60 µm vermessen. Dort ergibt sich auf den Proben jeweils eine Rauheit von 3,65 nm, 2,78 nm und 2,26 nm. Gemittelt ergibt das eine Rauheit von etwa 2,9 nm, sie liegt damit im Bereich des Graphens nach dem Wet Transfer und ist im Vergleich nur leicht erhöht.
Als potentielle Ursache für die Löcher in der Graphenschicht wird die Oberfläche der Kupferfolie vermutet. Es besteht die Möglichkeit, dass Hügel in der Oberfläche als erste Reaktionspunkte für die Blasenbildung dienen, an denen dann das Graphen durch die Blasen zerstört wird. Daher soll erneut der Transfer mit einer der hochwertigen Folien von *Sigma Aldrich* durchgeführt werden. Diese haben bereits beim Wet Transfer gute Ergebnisse geliefert. Die Folie wird wie zuvor mittels der Pinzette kontaktiert und in die Lösung gehalten. Allerdings rollt sich die Graphen/PMMA-Schicht bereits während der Ablösung zusammen und kann nicht mehr getrennt werden. Somit ist der Transfer nicht möglich. Grund dafür ist vermutlich die bereits vom Hersteller aufgebrachte PMMA-Schicht. Sie besitzt ein Molekulargewicht von 450K und nur eine Dicke von <100 nm [57]. Die selbst aufbrachte PMMA-Schicht auf der *KennedyLabs* Folie ist

mit etwa 400 nm deutlich dicker und besitzt ebenfalls ein höheres Molekulargewicht von 950K. Daher liegt der Verdacht nahe, dass der Schutzlack der *Sigma Aldrich* Folie nicht stabil genug ist, um die Graphenschicht während des Bubble Transfers zu schützen. Es besteht die Möglichkeit, auf der hochwertigen Folien noch eine weitere Schicht PMMA aufzubringen, um die Stabilität zu erhöhen. Dies bedeutet allerdings erneut einen hohen Handling Aufwand durch das Aufkleben der Folie auf dem Objektträger, dem Belacken und Aushärten des PMMAs. Dadurch geht ein Vorteil der Verwendung dieser hochwertigen Folie verloren, da das Handling als eine maßgebliche Ursache für die Schäden im Graphen vermutet wird. Aus diesem Grund und auch durch die hohen Kosten der Folie wird dies daher nicht getestet.
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der elektrolytische Transfer mittels KOH-Lösung funktioniert. Bei einer Konzentration von 50 mMol/L liefert er die besten Ergebnisse. Die Reproduktion ist jedoch eingeschränkt durch das Ablösen der Graphenschicht, bei dem sich abhängig von der Qualität der Folie leicht Falten bilden können, die teilweise die ganze Folie unbrauchbar machen. Des Weiteren liefert der Transfer im Vergleich zum Wet Transfer keine vollständig durchgängige Schicht. Zwar sind >92% der Probe mit Graphen bedeckt, allerdings sorgen die vorhandenen Löcher zumindest bei der verwendeten Strukturierung der Gates für Unterbrechungen des elektrischen Kontakts. Der Transfer eignet sich daher nur für kleine Strukturen, bei denen wenige Mikrometer intakte Bereiche ausreichend sind. Zur Herstellung der BTGs ist daher weiterhin der etablierte Wet Transfer zu bevorzugen. Dafür ist der Transfer mit KOH einfacher auf andere 2D-Materialien mit anderen Trägern übertragbar, da keine unterschiedlichen Lösungen nötig sind. Er kann also in Zukunft für WS_2 getestet werden. Da dies für die Strukturierung der Kanäle der TFETs verwendet werden soll, genügen dort auch kleine intakte Bereiche. Die einzige Voraussetzung ist, dass das Trägermaterial leitfähig sein muss.

4.4. Bubble Transfer mit NH_4OH-Lösung

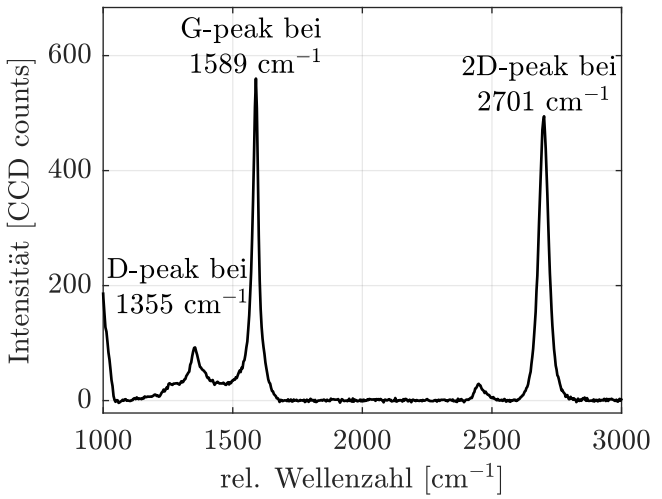
Der von Gorantla et al. entwickelte Prozess ist besonders einfach aufgebaut, da er keine Elektrolyse beinhaltet. Er verwendet nur eine Lösung auf Basis von NH_4OH, welches bereits am Lehrstuhl vorhanden ist. Darum soll dieser Transfer ebenfalls getestet werden. Für eine schematische Darstellung des Ablaufs sei auf Abbildung 3.3 in Kapitel 3 verwiesen. Die Graphen-Kupfer-Folie wird wie zuvor vorbereitet. Daraufhin wird die Lösung (Verhältnis 3:1:1) angesetzt, bestehend aus 150 ml DI-Wasser, 50 ml H_2O_2 und 50 ml NH_4OH [49]. Das belackte GKF-Stück wird von dem Glasträger entfernt und in die Lösung gegeben. Es ist sofort eine Reaktion zu erkennen, Blasen bilden sich an der Folie. Durch die schnelle Bildung und das anschließende Platzen der Blasen an der Folie schiebt sich diese auf der Oberfläche hin und her. Es ist ein leichtes Ablösen an den Rändern der Folie zu erkennen. Allerdings findet keine vollständige Delaminierung statt. Nach etwa 20 Minuten ist das Kupfer der Folie leicht bläulich verfärbt. In der Mitte der Folie ist allerdings keine Verfärbung zu sehen. Dies spricht dafür, dass die Lösung dort nicht hin gelangt ist und sich das Graphen dementsprechend dort nicht ablösen konnte. Als möglicher Grund dafür wird angenommen, dass das PMMA auf dem Folienstück nicht genug ausgehärtet ist. Deshalb wird erneut in Stück aus der GKF ausgeschnitten und belackt. Diesmal werden allerdings die Parameter zum Belacken und Aushärten aus der Veröffentlichung von Gorantla et al. verwendet [49]. Diese Parameter sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Nach dem Belacken wird das Folienstück in dieselbe Lösung wie vorher gegeben. Auch hier ist eine sofortige Reaktion erkennbar. Das Ablösen fin-

Tabelle 4.3.: Prozessparameter zur Belackung der GKF nach Gorantla et al. [49]

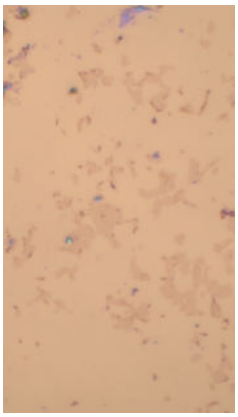
Prozessschritt	Prozessparameter
Aufkleben der Folie	Kaptonband an allen vier Seiten
Aufschleudern des Lacks	100 µl AR-P 679.04 (PMMA 950K), 10 s bei 600 rpm, danach 60 s bei 1200 rpm
Aushärten auf der Hotplate	Für 120 s bei 150 °C

det innerhalb von nur 2 Minuten statt. Die Kupferfolie sinkt leicht in die Lösung ein, während das Graphen mit dem PMMA an der Oberfläche schwimmt. Durch die weiter anhaltende Blasenbildung und das daraus resultierende hin und her schwimmen der Schicht gestaltet sich das Herausfischen allerdings schwierig, vor allem da das PMMA beim Kontakt mit dem Rand des Becherglases an diesem kleben bleibt. Dennoch gelingt es, die Graphen-PMMA-Schicht mit Hilfe eines Glasträgers aus der Lösung zu entfernen und zur Reinigung in ein Becherglas mit DI-Wasser zu transferieren. Daraufhin wird die Schicht zur weiteren Untersuchung wie zuvor auf eine SiO_2 Probe transferiert. Die Probe

wird über Nacht zum Trocknen unter dem Abzug gelassen. Daraufhin wird das PMMA mit dem bekannten Verfahren bei 42 °C in Aceton entfernt. Abschließend wird die Probe mit DI-Wasser gereinigt. Eine erste optische Untersuchung der Probe zeigt eine deutliche Kante an der Stelle, wo das Graphen vermutet wird. Diese ist ähnlich zu der beobachteten Kante der mittels Wet Transfer übertragenen Graphenschicht, weist allerdings mehr Defekte auf. Eine Raman Analyse zeigt jedoch, dass an den meisten Stellen innerhalb dieses Bereichs kein Graphen vorhanden ist. Nur an einigen Stellen, wo tatsächliche Flocken von Graphen (*Flakes*) erkennbar sind, kann Graphen nachgewiesen werden. Es sind also nur noch Reste des Graphens übrig. In der Mikroskopaufnahme in Abbildung 4.24b sind einige dieser Flakes zu sehen. Abbildung 4.24a zeigt ein gemessenes Raman Spektrum einer solchen Flake. Um ein möglichst gutes Ergebnis mit eindeutigen Peaks zu erzielen, wird eine Laserleistung von 15 mW verwendet. Das Spektrum spricht auf Grund seiner Form und Ausprägung weiterhin für das Vorhandensein einer Monolage. Der D-Peak ist ausgeprägter als bei den zuvor durchgeführten Transfers, die Qualität des Graphens ist also schlechter. Zusammenfassend hat der Transfer das Graphen weitestgehend zerstört und die wenigen Reste, die noch vorhanden sind, weisen eine schlechte Qualität auf.



(a) Raman Spektrum eines Graphen-Flakes nach dem ersten NH_4OH-Transfer, 15 mW Laserleistung

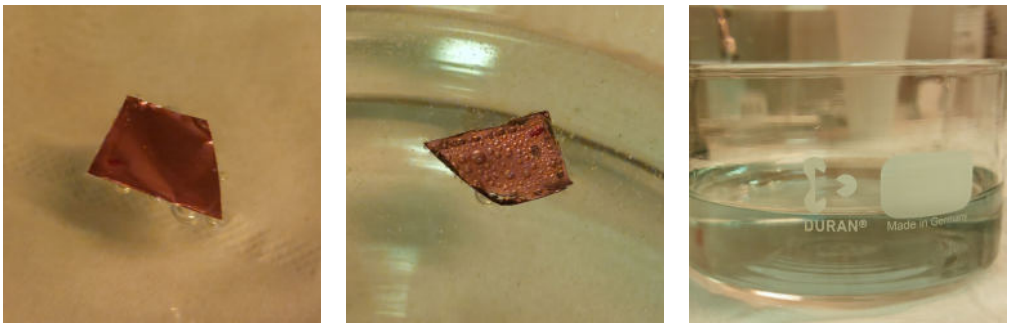


(b) Mikroskopaufnahme mehrerer Graphen-Flakes, 100x Vergrößerung

Abbildung 4.24.: Raman Messung und optische Untersuchung des ersten NH_4OH-Transfers

Die möglichen Gründe für diese Beobachtung sind vielfältig. Das Graphen kann bereits beim Aushärten des Fotolacks beschädigt worden sein und ist dann möglicherweise beim Ablösen von der Kupferfolie endgültig zerstört worden, sodass nur noch wenige Graphenreste überhaupt auf die Probe übertragen worden sind. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die immense Blasenbildung während des Transfers das Graphen zer-

stört hat. Es ist aber auch möglich, dass das Graphen erst beim Entfernen des PMMAs zerstört wurde, zum Beispiel wie zuvor beim KOH Transfer auf Grund einer zu schlechten Haftung des Graphens auf dem Substrat. Daher soll der Transfer erneut mit einem verlängerten Trocknungsschritt getestet werden.
Dafür werden erneut zwei Proben angefertigt, eine mit dem üblicherweise verwendeten PMMA-Prozess und eine Probe, die mit dem Parametern von Gorantla et al. aus Tabelle 4.3 belackt wurde. Die Lösung wird zunächst wie zuvor mit einem Verhältnis von 3:1:1 angerührt. Beim hereinlegen der GKF beginnt die Reaktion schlagartig, wie in Abbildung 4.25a zu sehen. An der Folie bilden sich Blasen und die Folie wird wie zuvor auf der Oberfläche hin und her geschoben. Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit zu und hat nach einigen Minuten ihr Maximum erreicht (vgl. Abbildung 4.25b). Bereits dort ist eine leichte Verfärbung der Lösung und der GKF am Rand zu erkennen. Allerdings findet bei beiden Folien kein Ablösen zu statt. Auch nach über 40 Minuten hat sich das Graphen/PMMA nicht gelöst. Dafür ist die Kupferfolie verfärbt. Auch die Lösung verfärbt sich leicht bläulich, wie in Abbildung 4.25c abgebildet. Die blaue Farbe entsteht durch die Bildung von Kupfer-Ammoniak-Komplexen, da das Kupfer in der Lösung mit angegriffen wird. Das Graphen löst sich allerdings trotz der Reaktion bei keiner der Folienstücke ab. Da die Reaktion im Allgemeinen als zu stark angenommen wird,



(a) GKF in der NH_4OH-Lösung direkt nach dem hereinlegen

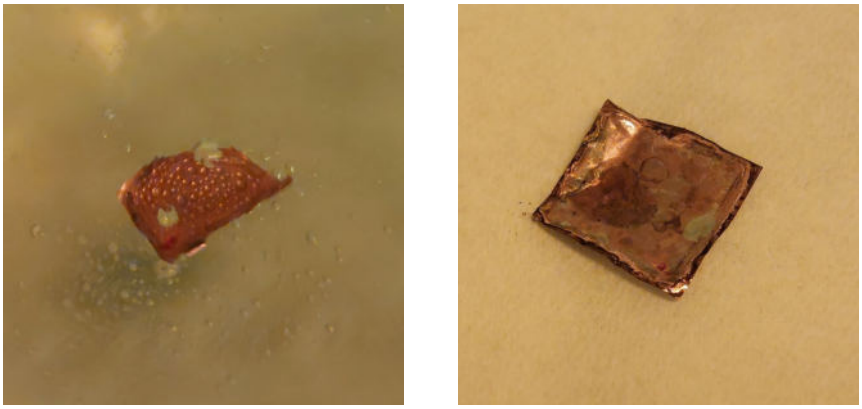
(b) Reaktion an der GKF nach einigen Minuten in der NH_4OH-Lösung

(c) Bläuliche Verfärbung der Lösung nach dem Transfer

Abbildung 4.25.: Fotografien des Transfers in NH_4OH-Lösung

wird der gleiche Versuch erneut mit einer verdünnteren Lösung durchgeführt, diesmal mit einem Verhältnis von 5:1:1. Aber auch dort findet bei beiden Proben keine Delaminierung statt. Nach etwa 45 Minuten hört die Reaktion auf und es bilden sich keine Blasen mehr. Grund dafür ist vermutlich, dass das für die Blasenbildung verantwortliche H_2O_2 verbraucht ist. Obwohl keine Delaminierung des Graphen/PMMA-Stapels stattgefunden hat, ist die GKF immens angegriffen worden und weist sogar Löcher auf. Ein Foto der Folie ist in Abbildung 4.26a dargestellt. Abbildung 4.26b zeigt eine ande-

re Folie am Ende eines vorherigen Transfers. Auch dort ist zu erkennen, wie sehr das Kupfer angegriffen wird. Die Aggressivität des Transfers zeigt sich auch während des Prozesses an der starken Reaktion und der Blasenbildung. Es wird daher davon ausgegangen, dass der Transfer keine gute Graphenschicht liefern wird. Darüber hinaus ist er



(a) GKF nach etwa 40 Minuten in der NH_4OH-Lösung

(b) Fotografie einer der GKF nach dem Transfer

Abbildung 4.26.: Fotografien zweier Graphen-Kupferfolien nach dem Transfer in NH_4OH-Lösung

nicht reproduzierbar und eine Delaminierung konnte nur ein einziges Mal erreicht werden. Der Grund dafür ist unbekannt. Eventuell sind die Eigenschaften des Lacks trotz der gleichen Depositionsparameter nicht immer identisch, zum Beispiel durch Schwankungen in der Luftfeuchtigkeit oder längeren Zeiträumen zwischen der Belackung und dem Transfer. Es besteht die Möglichkeit, dass der Lack an der Luft weiter getrocknet ist und somit kein Ablösen mehr stattfinden kann. Der Transfer erfordert somit weitere Untersuchungen mit genau beobachteten Prozessbedingungen. Wenn erreicht werden kann, dass die Delaminierung zuverlässig funktioniert, kann mit einer weiteren Variation der Konzentrationen in der Lösung versucht werden, die Intensität der Reaktion zu optimieren um eine möglichst gute Graphenqualität nach dem Transfer zu erreichen. Da der KOH-Transfer allerdings bereits funktioniert und die möglichen Problemursachen des NH_4OH-Transfer vielfältig sind, soll dieser Transfer vorerst nicht weiter verfolgt werden.

5. Atomic Layer Deposition von Aluminiumoxid auf Graphen

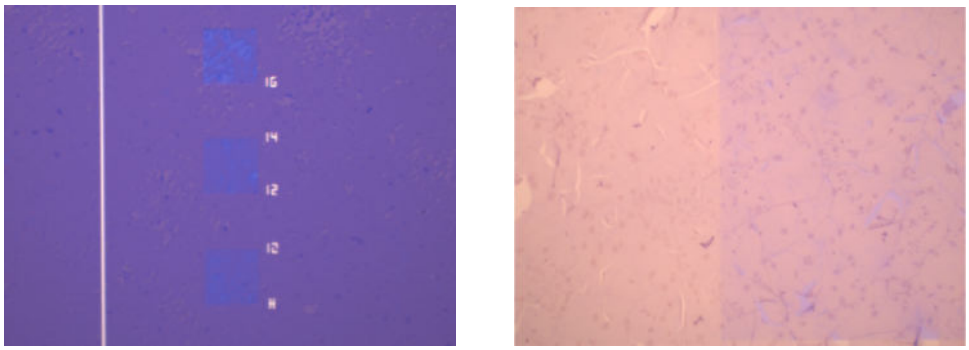
In diesem Kapitel soll abschließend ein bereits am Lehrstuhl vorhandener ALD-Prozess zur Abscheidung von Aluminiumoxid (Al_2O_3) auf transferiertem Graphen getestet werden. Der Prozess soll in Zukunft zur Herstellung des Gate-Oxids bei der BTG Struktur zum Einsatz kommen. Die Abscheidung wird testweise mit einer zuvor wet transferierten Graphenschicht auf einer Probe mit Justiermarkern getestet. Es sollen zunächst 10 nm abgeschieden werden. Das Aluminiumoxid wird daraufhin strukturiert, um die Schichtdicke zu bestimmen. Dafür wird die Maske zur späteren Fensterung der Kontaktpads in der BTG Struktur verwendet (siehe Anhang B). Die Prozessparameter zur Abscheidung und abschließenden Strukturierung befinden sich in Tabelle 5.1. Zur Deposition wird ein *Picosun R-200 Advanced* ALD-Reaktor genutzt. Während der Deposition wird neben

Tabelle 5.1.: Prozessparameter zur Abscheidung und Strukturierung von Al_2O_3 mittels ALD

Prozessschritt	Prozessparameter
ALD Abscheidung von Al_2O_3	TMA und H_2O, 116 Zyklen, 300 °C
Ausheizen auf der Hotplate	Für 180 s bei 100 °C
Aufbringen des Haftvermittlers	10 min in Hexamethyldisilazan (HMDS) Kammer
Aufschleudern des Lacks	100 µl AR-P 3120 bei 4000 U/min für 60 s
Softbake auf der Hotplate	Für 120 s bei 100 °C
Belichtung	22 s Belichtung (65 mJ/cm^2), soft contact
Entwicklung	AR 300-35 und DI-Wasser (3:2) für 65 s
Ätzen des Al_2O_3	In Phosphorsäure (2:1 mit DI-Wasser gelöst) bei 40 °C für 2:15 min, Ätzrate etwa 5 nm/min
Entfernen des Lacks	Acetonbad für einige Minuten, danach Reinigung mit IPA und DI-Wasser

der Graphenprobe auch eine einfache Siliziumprobe mit in den Reaktor gegeben. Auf dieser kann mittels einer Ellipsometermessung die Schichtdicke gemessen werden. Die Abscheidung auf Silizium entspricht allerdings auf Grund der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit nicht zwingend der auf Graphen. Die Probe dient nur zur Referenz-

messung, um zu validieren, dass der Prozess funktioniert hat. Die Ellipsometermessung ergibt eine Schichtdicke von 9,95 nm auf Silizium. Nach dem Ätzen des Aluminiumoxids und Entfernen des Lacks sind auf dem Graphen die strukturierten Pads leicht bläulich zu erkennen (vgl. Abbildung 5.1a und Abbildung 5.1b). Eine Raman Messung auf dem Pad zeigt allerdings keinen Unterschied zu dem Graphen vor der Oxiddeposition, wie in **??** zu sehen, da Al_2O_3 nur ein Infrarotspektrum besitzt [59]. Über den Rand des Pads



(a) Strukturiertes Aluminiumoxid Pad (10x Vergrößerung

(b) Strukturiertes Aluminiumoxid Pad (rechts mit Al_2O_3, links nur Graphen, 100x Vergrößerung)

Abbildung 5.1.: Optische Untersuchung des ersten Depositionsversuchs von Al_2O_3 auf Graphen mittels ALD

wird eine AFM Messung durchgeführt, um die Schichtdicke des Oxids auf dem Graphen zu bestimmen. Das Ergebnis der Messung in einem Bereich von $10\,\mu m \cdot 80\,\mu m$ ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Obwohl die Kante des Pads deutlich in dem Bild zu sehen ist, zeigt ein horizontaler Ausschnitt des Höhenprofils darunter viele Schwankungen in der Höhe. Ein Durchschnitt aus dem Bereich vor und nach der vermuteten Kante ist ebenfalls in der Abbildung eingezeichnet. Aus ihm ergibt sich eine Differenz der Höhen von nur etwa 0,76 nm. Die Schichtdicke im Mittel beträgt also nicht den erwarteten 10 nm, obwohl die Messung an manchen Punkten durchaus eine Höhe von 10 nm erreicht. Daher liegt die Vermutung nach, dass das Aluminiumoxid nicht homogen auf der Oberfläche abgeschieden worden ist, sondern nur an einigen Punkten. Gründe dafür können zum Beispiel die Unebenheiten des Graphens oder eventuelle Verunreinigungen sein, die durch den Transfer entstanden sind. Allerdings ist vor allem die Oberfläche des Graphens im Allgemeinen problematisch, da sie chemisch inert und hydrophob ist [60, 61]. Wie in Unterabschnitt 2.3.4 erläutert ist das Vorhandensein von freien OH-Gruppen essentiell bei einem ALD Verfahren. Daher muss das Graphen erst funktionalisiert werden, um eine homogene Abscheidung zu gewährleisten. Vermutlich dienen die Defekte in der Graphenschicht als Nukleationspunkte für die Reaktion, wodurch das inhomogene Wachstum der Schicht auf der Oberfläche entsteht.

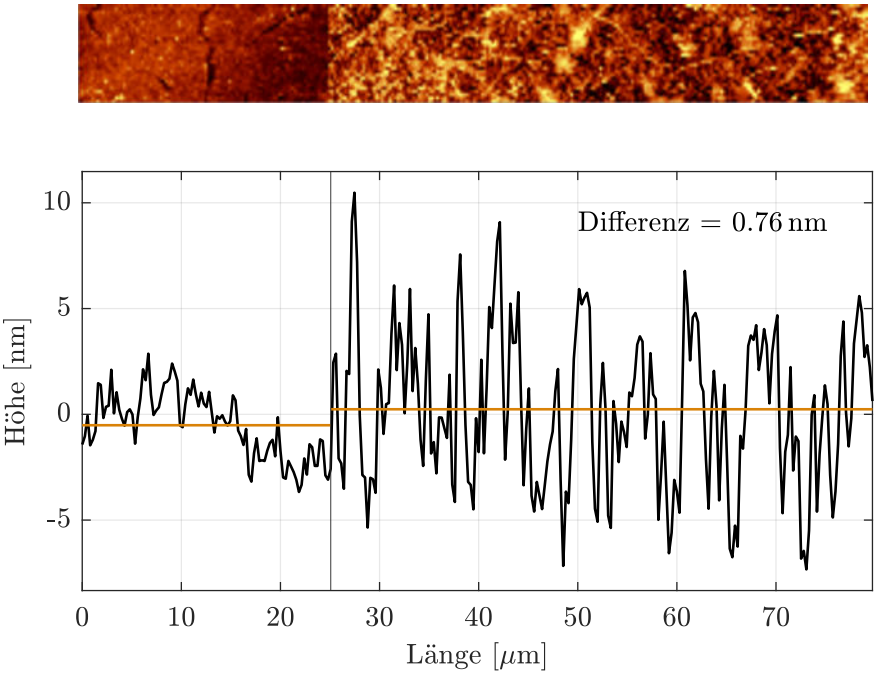


Abbildung 5.2.: AFM Messung der Schichtdicke des Aluminiumoxids am Rand eines der Pads

Es konnten bereits Verfahren zur Funktionalisierung des Graphens gezeigt werden, um unterschiedlichste Metalloxide per ALD abzuscheiden. Eines dieser Verfahren setzt das Graphen zu Beginn der Abscheidung einigen Zyklen von TMA und Ozon aus. Durch die Adsorption des Ozons an der Oberfläche des Graphens wird diese funktionalisiert und es bildet sich dort durch das TMA eine homogene Schicht Aluminiumoxid. Diese dient dann als Ausgangspunkt für das normale Aufwachsen des Aluminiumoxids [60, 61]. Ein solcher Prozess kann in Zukunft an der vorhandenen Anlage getestet werden. Der bisher vorhandene Prozess erzeugt vermutlich nur bei höheren Schichtdicken eine homogene Schicht, was jedoch für die Herstellung von TFETs ungeeignet ist, da das Oxid dort möglichst dünn sein soll, um die Tunnelwahrscheinlich zu erhöhen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die ersten Schritte zur Herstellung eines Tunnel Feldeffekttransistoren auf Basis einer Triple-Gate Struktur durchgeführt und untersucht. Um die Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen zu erhöhen und damit den Subthreshold Swing zu reduzieren, soll dafür zukünftig Wolframdisulfid (WS_2) als 2D-Material verwendet werden, da dadurch ein steilerer Bandübergang durch eine bessere Anbindung an das Gateoxid erreicht werden kann. Zur Verwendung von 2D Materialien ist im Allgemeinen ein Transferprozess notwendig, um das Material von einem Trägersubstrat, auf dem es aufgewachsen wurde, auf das gewünschte Substrat zu transferieren. Bisher war am Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik nur ein Wet Transfer von Graphen etabliert, der zur Herstellung der Haupt- und Side-Gates der Triple-Gate Struktur verwendet wurde. Dieser Transfer wurde im Zuge dieser Arbeit genauer untersucht und charakterisiert. Dabei stellte sich heraus, dass die Qualität der Kupferfolie, auf der das Graphen aufgewachsen wurde, maßgeblich für die Qualität der Graphenschicht nach dem Transfer verantwortlich ist. Der Transfer liefert eine Oberflächenbedeckung von über 98% bei einer Oberflächenrauheit von ca. 2,5 nm. Ein großer Nachteil dieses Transfers ist allerdings die Verwendung von Eisen-(III)-Chlorid als Ätzlösung um das Kupfer zu ätzen. Dieser Prozess ist sehr schmutzig, hinterlässt häufig Rückstände des Kupfers und ist nicht auf andere 2D-Materialien übertragbar, die nicht auf Kupfer aufgewachsen sind. Aus diesem Grund wurden zwei weitere Transferarten getestet. Ein Bubble Transfer auf Basis einer Lösung mit Ammoniakwasser (NH_4OH) und Wasserstoffperoxid ist besonders einfach, da er bis auf das Ansetzen der Lösung keinen weiteren technologischen Aufwand mit sich bringt. Er basiert auf der Generation von Blasen durch eine chemische Reaktion an dem Trägermaterial und ist prinzipiell für alle 2D-Materialien auf allen Trägern geeignet. Allerdings konnte der Tranfer nicht erfolgreich reproduzierbar eingefahren werden. Ein Ablösen des Graphens findet nur selten statt. Darüber hinaus ist der Prozess sehr aggressiv und beschädigt das Graphen. Der zweite Bubble Transfer auf Basis einer Elektrolyse in einer Kaliumhydroxidlösung (KOH) ist schonender und zuverlässiger. Bei einer Konzentration von 50 mMol/L und einer Spannung von 2,6 V liefert er reproduzierbar die besten Ergebnisse mit einer Oberflächenbedeckung von über 94% und einer Rauheit von ca. 2,9 nm. Damit ist der Transfer nur minimal schlechter als der zuvor verwendete Wet Tranfer, ist allerdings dafür einfach auf andere 2D-Materialien übertragbar. Die einzige

Voraussetzung für die Elektrolyse ist, dass das Trägermaterial leitfähig sein muss. Da das WS_2, welches später als Kanalmaterial verwendet werden soll, voraussichtlich auf Gold aufgewachsen wird, kann dieser Transfer in Zukunft dafür verwendet werden. Für die Herstellung der Gate-Strukturen ist allerdings weiterhin der Wet Transfer des Graphens empfehlenswerter, da der Transfer mit KOH eine schlechtere Oberflächenqualität liefert und die Löcher, die wahrscheinlich durch die Blasen entstehen, das Graphen beschädigen. Die Löcher unterbrechen häufig den elektrischen Kontakt. Besonders bei den Haupt-Gates ist das Risiko dafür groß, da diese nur 1,8 µm breit sind. Weiterhin wurde ein neu am Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik verfügbarer ALD-Prozess auf dem transferierten Graphen getestet. Dieser soll zur Erzeugung einer möglichst dünnen Gate-Oxidschicht bei den BTGs verwendet werden, um auch damit die Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen zu erhöhen. Bei dem Prozess handelt es sich um einen Standard Prozess zur Abscheidung von Aluminiumoxid mit TMA und Wasser. Der Prozess liefert ein lückenhaftes Wachstum von Al_2O_3 auf der Graphenoberfläche, da diese chemisch inert ist und keine OH-Gruppen für Reaktion zur Verfügung stehen.
Daher ist es notwendig, in Zukunft einen Prozess einzufahren, der zunächst die Oberfläche des Graphens funktionalisiert, beispielsweise mit Ozon. Darüber hinaus ist es möglich, weitere Transferverfahren zu testen, beispielsweise mit anderen Lösungen als KOH. Der bereits vorhandene Prozess kann für einen Transfer von WS_2 getestet werden. Eventuell lässt er sich über eine weitere Variation der Parameter verbessern, zum Beispiel durch eine andere Spannung oder durch die Verwendung eines konstanten Stroms statt einer konstanten Spannung. Durch einen anderen Schutzlack kann möglicherweise die Stabilität des Graphens während des Transfers verbessert werden, sodass es zu weniger Beschädigungen kommt. Zum Beispiel ein Stapel aus PMMA und PVA kann verwendet werden, oder auch Bisphenol A-Polycarbonat (PC). Auch Paraffin wäre ein interessanter Kandidat für zukünftige Experimente, da es durch eine leicht erhöhte Temperatur des Wassers bei der Reinigung für eine Glättung des Graphens sorgt. Auch eine Verbesserung des Ausgangsmaterials ist möglich, zum Beispiel durch selbst am Lehrstuhl ausgewachsenes Graphen auf einer hochwertigen Kupferfolie.

A. Laufzettel und Prozessparameter

Laufzettel des Wet Transfers (V1477)

Ziel: Übung des Transfers Graphen auf SiO_2, Charakterisierung des Graphens mittels Raman/AFM, Optimierung PMMA Removal Anwender: Becker, Liedtke

Standard Transfer Prozess
Silizium Wafer, Thermisches Oxid 300 nm
HF-ätzen 10 s → ca 280 nm für größte Sichtbarkeit des Graphens
Gemessen mit Ellipsometer: ~285 nm auf allen Proben
Gelbraum G3:
Graphenstück aus Graphenkupferfolie ausschneiden
Graphen mit Kaptonband auf Glasobjektträger aufkleben
100 µL PMMA (4%, 950K Molekulargewicht) auftragen
Aufschleudern mit 2000 U/min für 30 s
Ausheizen auf Hotplate bei 100 °C für 120 s
Graphenfolie von Objektträger lösen
Graphenfolie mit Kupferseite in Ätzlösung (Eisen(III)-Chlorid) legen
Kupfer vollständig ätzen (Dauer ca. 60 min)
Graphen mit Objektträger aus Ätzlösung fischen
Objektträger in Teflonbecher mit DI-Wasser eintauchen, Graphen schwimmt dann auf Oberfläche
Graphen noch 2 Mal mit Objektträger aus Wasser anheben und erneut auf sauberes Wasser transferieren
Probe mit Pinzette angewinkelt unter das schwimmende Graphen halten und langsam nach oben herausziehen
Probe trocknen für 300 s bei 80 °C auf Hotplate
Reinraum:

PMMA Lack mit Aceton entfernen, bei 42 °C mit Magnetrührer
Reinigung mit IPA und trocknen
Optiklabor MSW:
Probe mit Raman untersuchen, 488 nm Laser, Parameter variieren für beste Ergebnisse
Versuchsreihen
Herstellung von Markerproben
Ausheizen auf Hotplate 120 °C für 120 s
HMDS-Kammer 10 min
AR-P 3120 spin-on, 2000 U/min @ 60 s, 100 µL
Softbake auf Hotplate 130 s bei 100 °C
UV-Belichtung Positiv-Maske 65 mJ/cm^2 (22 s), soft contact
Entwicklung AR 300-35 und DI-Wasser (3:2) für 70 s
HF-Dip (5%) für einige Sekunden mit Referenzprobe zur Bestimmung der Ätzrate mit Ellipsometer (vorher und nachher)
Titan Sputtern zum Gräben auffüllen, 20 sccm Ar bei 2500 W, 2 mTorr, 375 V → 12,6 nm/min
Lift-Off in Aceton → IPA → DI-Wasser
Strukturierung der Graphenschicht
Ausheizen auf Hotplate 100 °C
AR-P 3120 spin-on, 60 s @ 2000 U/min
Softbake, Hotplate 100 °C für 120 s
UV-Belichtung Positiv-Maske, 65 mJ/cm^2 (22 s), soft contact
Entwicklung AR 300-35 und DI-Wasser (3:2) für 65 s
Spülen mit DI-Wasser
RIE Ätzprozess für 60 s: 14 sccm Ar, 10 sccm O2, 40 mTorr, 130 W, 320 V
Lack entfernen mit Aceton und IPA
Versuchsreihe 2: PMMA Entfernen Optimierung
Transfer wie oben durchführen
Lack entfernen mit
1. Normal in Aceton, 2. AR 300-76, 3. AR 600-71, 4. Lack drauf lassen und in Raman untersuchen
Ergebnis: 600–71 weniger geeignet, normal in Aceton am besten

Laufzettel des NH_4OH Transfers (V1481)

Ziel: Testen des Graphentransfers in NH_4OH + H_2O_2 + H_2O (1:1:3) Lösung
Anwender: Becker

Prozess nach Gorantla et al.
Silizium Wafer, Thermisches Oxid 300 nm
HF-ätzen 10 s → ca 280 nm für größte Sichtbarkeit des Graphens
Gemessen: ~285 nm auf allen Proben
Reinraum:
Graphenstück aus Graphenkupferfolie ausschneiden, auf Objektträger kleben
100 µL PMMA (4%, 950K Molekulargewicht) auftragen
Aufschleudern mit 2000 U/min für 30 s
Ausheizen auf Hotplate bei 100 °C für 120 s
Graphenfolie von Objektträger lösen
Gelbraum G3:
Lösung anfertigen (1:1:3 NH_4OH, H_2O_2, H_2O) → 50 ml NH_4OH + 50 ml H_2O_2 + 150 ml DI-Wasser
Graphen auf Kupferfolie in Lösung legen
Warten, bis sich Graphen mit PMMA von Kupfer gelöst hat und oben schwimmt (30-40 min laut Paper)
Graphen mit Objektträger aus Lösung fischen
Objektträger in Teflonbecher mit DI-Wasser eintauchen, Graphen schwimmt dann auf Oberfläche, 10 min reinigen
Graphen mehrmals mit Objektträger rausfischen und in Wasser reinigen
Probe schräg mit Pinzette unter Graphen halten und langsam nach oben führen, um das Graphen zu transferieren
Probe über Nacht trocknen lassen
Reinraum:
PMMA Lack mit Aceton entfernen, bei 42 °C mit Magnetrührer
Reinigung mit IPA und trocknen
Optiklabor MSW:
Probe mit Raman untersuchen, 488 nm Laser, Parameter variieren für beste Ergebnisse

Bekannte Probleme
Transfer funktioniert schlecht, Graphen/PMMA löst sich nicht ab, stattdessen wird nur Kupfer angegriffen
Versuchsreihen
Variation des PMMAs mit Parametern aus Paper
Gleicher Lack wie zuvor, aber 10 s bei 600 rpm, dann 60 s bei 1200 rpm aufschleudern
Aushärten bei 150 °C für 120 s auf Hotplate
Ergebnis: einmaliges Ablösen, aber Graphen bleibt nicht liegen
Variation der Konzentration
Niedrigere Konzentration = weniger aggressive Reaktion? → verringern auf 1:1:5 (→ 30 ml + 30 ml + 150 ml)
Ergebnis: kein Effekt, Graphen löst sich nicht ab, Reaktion schläft ein

Laufzettel des KOH Transfers (V1486)

Ziel: Testen des Graphentransfers in KOH-Lösung Anwender: Becker

Standard Transfer Prozess
Silizium Wafer, Thermisches Oxid ~270 nm für beste Sichtbarkeit
Reinraum:
Graphenstück aus Graphenkupferfolie ausschneiden
Graphen mit Kaptonband auf Glasobjektträger aufkleben
100 µL PMMA (4%, 950K Molekulargewicht) auftragen
Aufschleudern mit 2000 U/min für 30 s (1000 U/min Beschl.)
Ausheizen auf Hotplate, 2 min bei 100 °C
Gelbraum G3:
Graphenfolie von Objektträger lösen
Lösung anfertigen (50 mMol/L KOH → 2,8 g auf 1 L)
Graphen mit Pinzette in Lösung hängen, Edelstahl Pinzette darf Lösung nicht berühren!

Spannung anlegen (2,7 V GKF an Kathode (-))
Warten, bis Graphen sich gelöst hat, evtl. etwas mit Pinzette nachhelfen
Graphen mit Objektträger aus Lösung fischen
Objektträger in Teflonbecher mit DI-Wasser eintauchen, Graphen schwimmt dann auf Oberfläche, kurz reinigen
Graphen noch Mal mit Objektträger aus Wasser anheben und erneut in saubere Lösung transferieren, um Reste zu entfernen
Graphen erneut mit Objektträger rausfischen und in Wasser reinigen, ca. 10 min
Probe schräg mit Pinzette unter Graphen halten und langsam nach oben führen, um das Graphen zu transferieren
Reinraum:
Probe in Ofen trocknen, ca. 1 Stunde bei ca. 70 °C
PMMA Lack mit Aceton (42 °C Magnetrührer) entfernen
Reinigung mit IPA und trocknen
Optiklabor MSW:
Probe mit Raman untersuchen, 488 nm Laser
Bekannte Probleme
Transfer funktioniert nicht mit Waferpinzette, wenn diese mit in Lösung ragt, da unendler als Kupfer → BEACHTEN!
Graphen bleibt nicht auf SiO_2 Probe, löst sich beim PMMA entfernen mit ab → Trocknen im Ofen ist kritischer Schritt
Versuchsreihen
Herstellung der Markerproben
Ausheizen auf Hotplate 120 °C für 120 s
HMDS-Kammer 10 min
AR-P 3120 spin-on, 2000 U/min @ 60 s, 100 µL
Softbake auf Hotplate 130 s bei 100 °C
UV-Belichtung Positiv-Maske 65 mJ/cm2 (22 s), soft contact
Entwicklung AR 300-35 und DI-Wasser (3:2) für 70 s
HF-Dip (5%) für einige Sekunden mit Referenzprobe zur Bestimmung der Ätzrate mit Ellipsometer (vorher und nachher)
Titan Sputtern zum Gräben auffüllen, 20 sscm Ar bei 2500 W, 2 mTorr, 375 V → 12,6 nm/min
Lift-Off in Aceton → IPA → DI-Wasser

Variation der KOH Konzentration: Transfer wie oben aber mit 25 und 100 mMol
Ergebnis: 50 mMol am besten, viele Schäden bei 25 und 10 mMol
Variation des Schutzlacks: Aushärten in Ofen bei 100 °C eine Stunde (langsamer, damit schonender für Graphen)
Ergebnis: Kein merklicher Unterschied in Qualität
Variation des Schutzlacks: Aushärten bei 150 °C auf der Hotplate
Ergebnis: Graphen löst sich schlechter bis gar nicht ab
Strukturierung der Graphenschicht
Ausheizen auf Hotplate 100 °C
AR-P 3120 spin-on, 60 s @ 2000 U/min
Softbake, Hotplate 100 °C für 120 s
UV-Belichtung Positiv-Maske, 65 mJ/cm2 (22 s), soft contact
Entwicklung AR 300-35 und DI-Wasser (3:2) für 65 s
Spülen mit DI-Wasser
RIE Ätzprozess für 60 s: 14 sccm Ar, 10 sccm O_2, 40 mTorr, 130 W, 320 V
Lack entfernen mit Aceton und IPA
Metallisierung der Kontaktpads
Ausheizen auf Hotplate 120 °C für 120 s
AR-N 4340 spin-on, 60 s @ 4000 U/min, 100 µL
Softbake, Hotplate 90 °C für 60 s
UV-Belichtung Positiv-Maske, 140 mJ/cm^2 (45 s), soft contact
Post-Exposure Bake, 95 °C für 120 s
Entwicklung AR 300-35 (pur) für 65 s
Spülen mit DI-Wasser
TiN Sputtern: 43 sccm Ar, 7 sccm N2, 2000 W, 4 mTorr, 305 V Bias → 12 nm/min → 8:30 min für ca. 100 nm
Lif-Off in Aceton → IPA → DI-Wasser

Laufzettel des Aluminiumoxid ALD Versuchs (V1492)

Ziel: ALD AlOx Abscheidung auf Graphen ohne Ozon	Anwender: Becker

Erster Test: Probe mit wet transferiertem Graphen als Grundlage
AlOx Abscheidung in ALD (300 °C, TMA und H_2O, 116 Zyklen)
Ausheizen auf Hotplate 120 °C für 180 s
AR-P 3120 spin-on, 60 s @ 4000 U/min
Softbake, Hotplate 100 °C für 120 s
UV-Belichtung Positiv-Maske, 65 mJ/cm2 (22 s), soft contact
Entwicklung AR 300-35 und DI-Wasser (3:2) für 65 s
Spülen mit DI-Wasser
AlOx ätzen in Phosphorsäure (2:1 mit DI-Wasser), 2:15 min, Ätzrate etwa 5 nm/min
Lack entfernen mit Aceton und IPA

Prozessparameter zur Strukturierung

Tabelle A.5.: Ablauf und Prozessparameter zur Herstellung der Markerproben

Prozessschritt	Prozessparameter
Ausheizen auf der Hotplate	Für 120 s bei 100 °C
Aufbringen des Haftvermittlers	10 min in HMDS-Kammer
Aufschleudern des Lacks	100 µl AR-P 3120 bei 2000 U/min für 60 s
Softbake auf der Hotplate	Für 130 s bei 100 °C
Belichtung	21 s Belichtung (65 mJ/cm^2), soft contact
Entwicklung	AR 300-35 und DI-Wasser (3:2) für 70 s
SiO_2 ätzen	Flourwasserstoff (HF) Dip (5%) für 15 Sekunden mit Referenzprobe zur Bestimmung der Ätzrate
Titan Sputtern	Dauer abhängig von zuvor bestimmter Ätzrate, 20 sccm Ar, 2500 W, 2 mTorr, 375 V Bias-Spannung → 12,6 nm/min Abscheiderate
Lift-Off	Acetonbad für einige Minuten, danach Reinigung mit IPA und DI-Wasser

B. Lithografie Masken

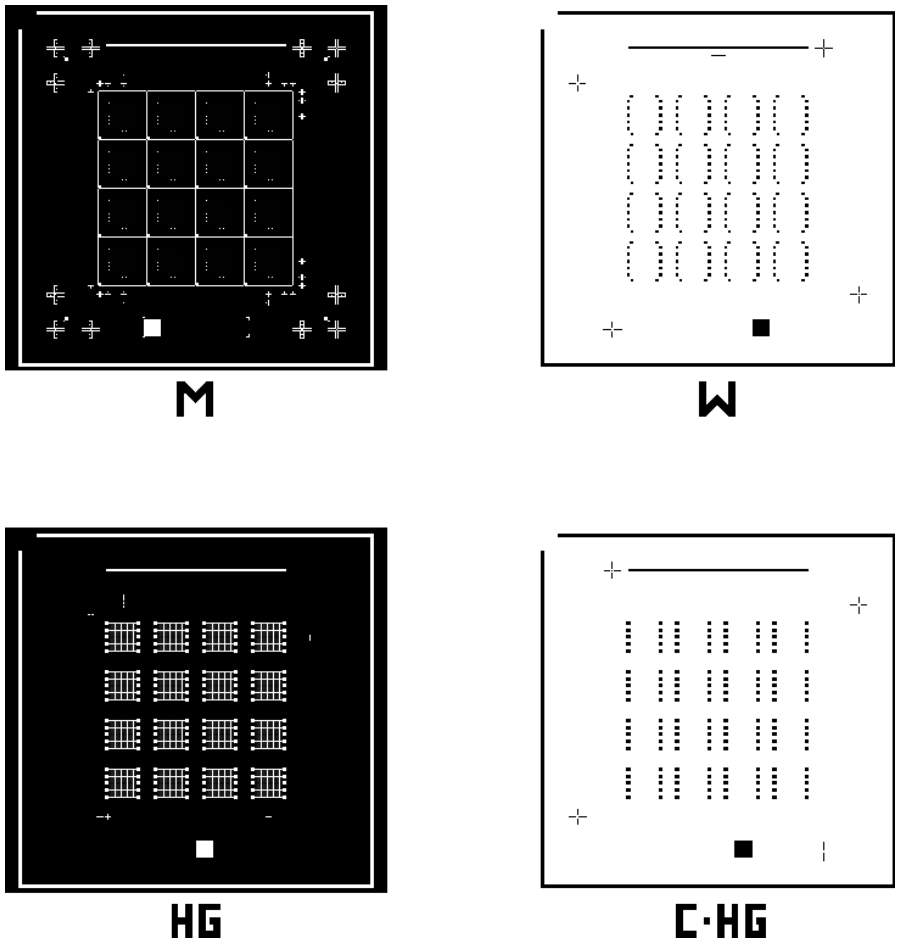
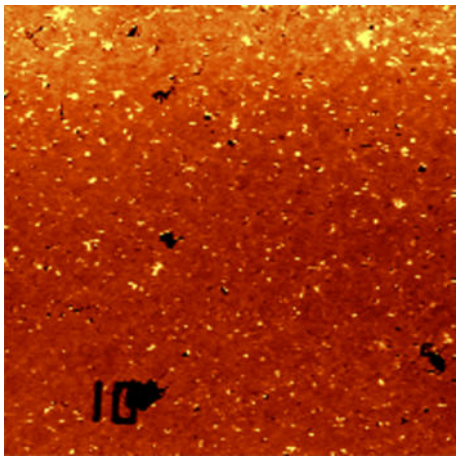


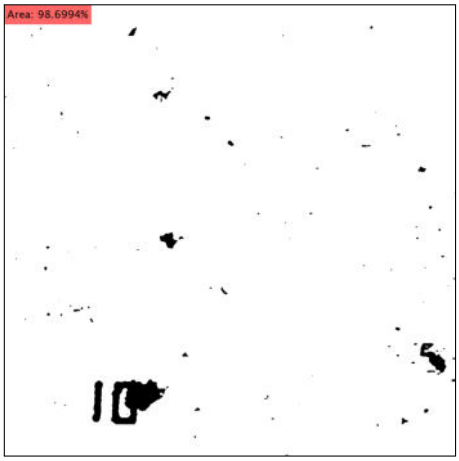
Abbildung B.1.: Masken zur Strukturierung von Markerstrukturen (M), Haupt-Gates (H), Kontaktierung der Hauptgates (C-HG) und zur Fensterung des Oxids (W)

C. Messdaten

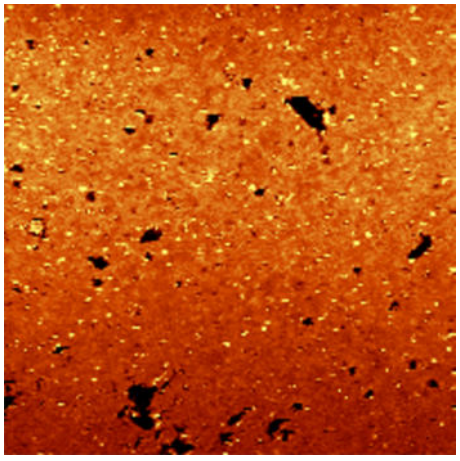
Raman Messungen des Wet Transfers



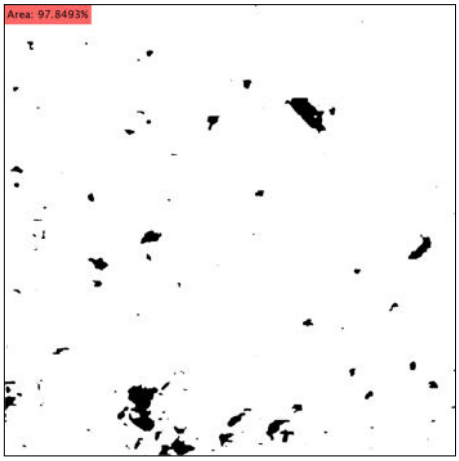
(a) Raman Map nach dem Wet Transfer, Probe 2



(b) Binäre Darstellung der Raman Map, Wet Transfer Probe 2



(c) Raman Map nach dem Wet Transfer, Probe 3



(d) Binäre Darstellung der Raman Map, Wet Transfer Probe 3

Abbildung C.1.: Raman Map und Oberflächenbedeckung des Wet Transfers

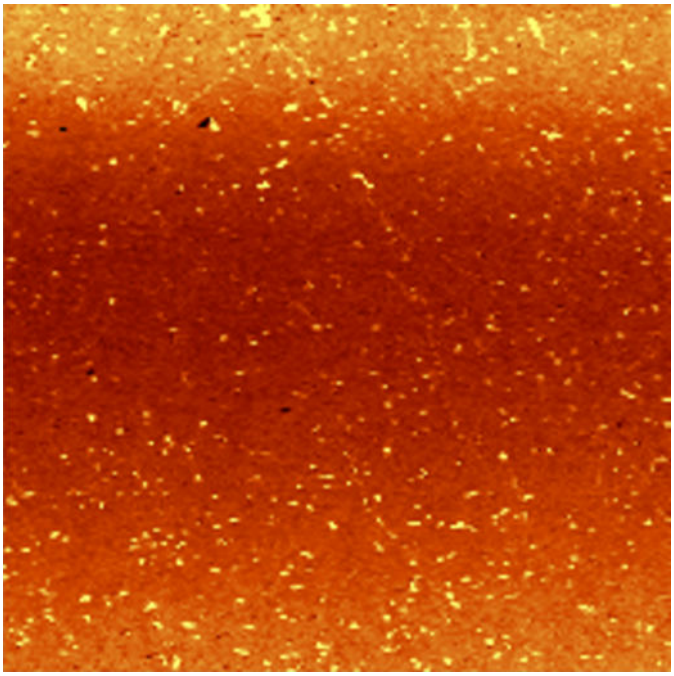
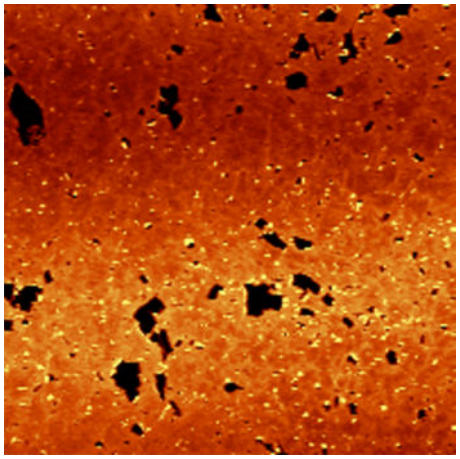
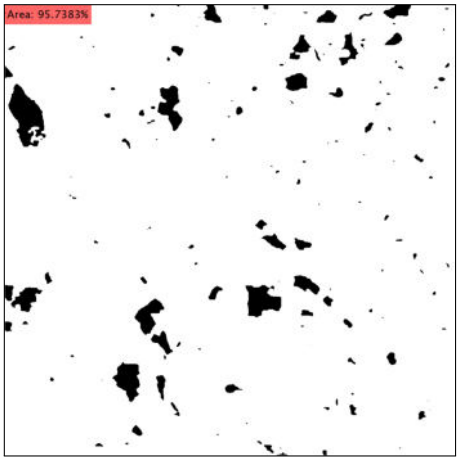


Abbildung C.2.: Raman Map des Wet Transfers mit hochwertiger Folie

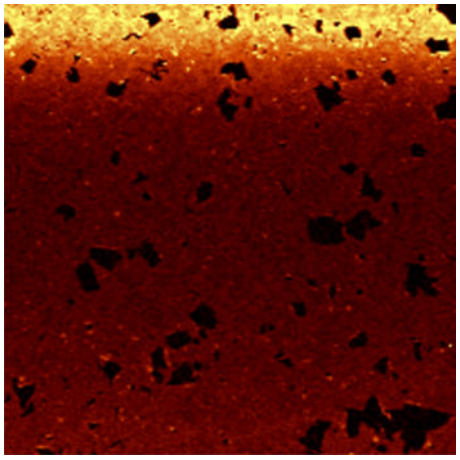
Raman Messungen des KOH Transfers



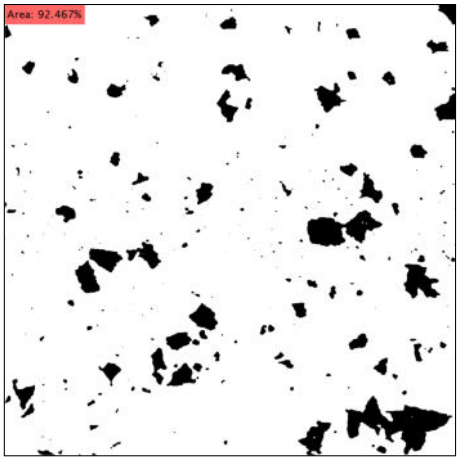
(a) Raman Map nach dem KOH Transfer, Probe 1



(b) Binäre Darstellung der Raman Map, KOH Transfer Probe 1



(c) Raman Map nach dem KOH Transfer, Probe 3 (Helligkeitsunterschiede hervorgerufen durch Verschiebung des Fokuspunkts während der Messung)



(d) Binäre Darstellung der Raman Map, KOH Transfer Probe 3

Abbildung C.3.: Raman Map und Oberflächenbedeckung des KOH Transfers mit 50 mMol/L Konzentration

Raman Messung des per ALD aufgewachsenen Aluminiumoxids auf Graphen

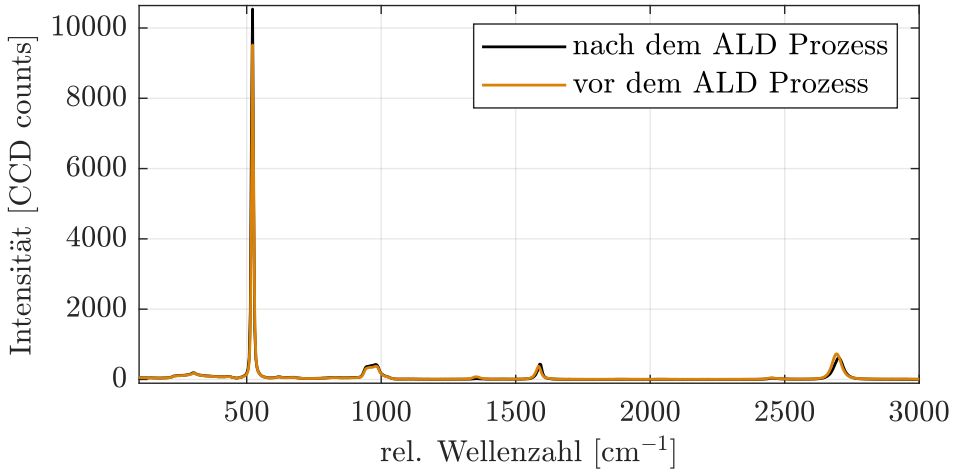


Abbildung C.4.: Raman Spektrum der Probe vor und nach dem ALD Prozess (10 mW Laserleistung, 15 Messungen mit 0,5 s Integrationszeit), der leichte Unterschied von Position und Intensität der Peaks ist auf leichte Abweichungen auf der Probe zurück zu führen, da die Messung nicht an der exakt gleichen Stelle durchgeführt wurde. Es ist allerdings kein Spektrum von Aluminiumoxid zu sehen. Die beiden Peaks bei 520 cm^{-1} und etwa 950 cm^{-1} sind die Siliziumpeaks des darunter liegenden Substrats

Literaturverzeichnis

[1] O. Burkacky, J. Dragon, and N. Lehmann, "The global semiconductor industry is poised for a decade of growth and is projected to become a trillion-dollar industry by 2030," 01.04.2022, abgerufen am: 23.04.2024. [Online]. Available: https://www.mckinsey.de/news/presse/2022-02-16-halbleiter

[2] G. Engel, "Usa/china: Der krieg um computer-chips," 02.10.2022, abgerufen am: 23.04.2024. [Online]. Available: https://www.daserste.de/information/politik-weltgeschehen/weltspiegel/sendung/usa-china-der-krieg-um-computerchips-100.html

[3] V. Rozite, "Data centres and data transmission networks," 2023, abgerufen am: 22.04.2024. [Online]. Available: https://www.iea.org/energy-system/buildings/data-centres-and-data-transmission-networks

[4] Y. Omura, A. Mallik, and N. Matsuo, "Overview of Tunnel Field-Effect Transistor," in *MOS Devices for Low-Voltage and Low-Energy Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, 2016, pp. 381–385, section: 32 _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781119107361.ch32. [Online]. Available: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119107361.ch32

[5] J. Knoch and J. Appenzeller, "A novel concept for field-effect transistors - the tunneling carbon nanotube FET," in *63rd Device Research Conference Digest, 2005. DRC '05.*, vol. 1, Jun. 2005, pp. 153–156, iSSN: 1548-3770. [Online]. Available: https://ieeexplore.ieee.org/document/1553099

[6] J. Knoch, S. Mantl, and J. Appenzeller, "Impact of the dimensionality on the performance of tunneling FETs: Bulk versus one-dimensional devices," *Solid-State Electronics*, vol. 51, no. 4, pp. 572–578, Apr. 2007. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038110107000573

[7] A. B. Gumprich, "Fabrication of Steep Slope Carbon Nanotube Transistors on novel Multi-Gate Substrates," 2023.

[8] M. Müller, *Buried Triple-Gate Structures for Tunnel FETs Based on Emerging Research Materials*. Aachen: Verlagshaus Mainz GmbH Aachen, 2016.

[9] A. R. Urade, I. Lahiri, and K. S. Suresh, "Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review," *JOM*, vol. 75, no. 3, pp. 614–630, Mar. 2023. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s11837-022-05505-8

[10] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim, "Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer," *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 1, p. 016602, Jan. 2008, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.016602

[11] B. Trauzettel, "Von Graphit zu Graphen," *Physik Journal 6, Nr. 7*, pp. 39–44, 2007.

[12] S. Ullah, X. Yang, H. Q. Ta, M. Hasan, A. Bachmatiuk, K. Tokarska, B. Trzebicka, L. Fu, and M. H. Rummeli, "Graphene transfer methods: A review," *Nano Research*, vol. 14, no. 11, pp. 3756–3772, Nov. 2021. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s12274-021-3345-8

[13] J. Tuček, P. Błoński, J. Ugolotti, A. Swain, T. Enoki, and R. Zboril, "Emerging chemical strategies for imprinting magnetism in graphene and related 2D materials for spintronic and biomedical applications," *Chemical Society Reviews*, vol. 47, Mar. 2018.

[14] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008, publisher: American Association for the Advancement of Science. [Online]. Available: https://www.jstor.org/stable/20054532

[15] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014. [Online]. Available: http://link.springer.com/10.1007/978-3-8348-2085-3

[16] J. Knoch, "Nanoelectronics: Device Physics, Fabrication, Simulation," in *Nanoelectronics*. De Gruyter Oldenbourg, Dec. 2020. [Online]. Available: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110575507/html

[17] M. Reisch, "Feldeffekttransistoren," in *Halbleiter-Bauelemente*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007, pp. 217–286. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-3-540-73200-6_5

[18] S. S. Kumar, Mamidala Jagadesh, *Fundamentals of Tunnel Field-Effect Transistors*. Boca Raton: CRC Press, Oct. 2016.

[19] Y. Suh Song, S. Tayal, P. Vimala, S. B. Rahi, and T. Arun Samuel, Eds., *Tunneling Field Effect Transistors: Design, Modeling and Applications*. Boca Raton: CRC Press, Jun. 2023.

[20] J. Liedtke, "Design und Herstellung vergrabener Graphen-Triple-Gate-Substrate zur Charakterisierung von Tunnel-FETs aus 1D- und 2D-Nanomaterialien," Mar. 2022.

[21] S. Globisch and R. Bandorf, Eds., *Lehrbuch Mikrotechnologie: für Ausbildung, Studium und Weiterbildung ; mit 106 Tabellen, 292 Aufgaben und einem umfangreichen Internetangebot*. München: Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl, 2011, oCLC: 759531961.

[22] N. Reckinger and B. Hackens, "Identifying and abating copper foil impurities to optimize graphene growth," *Applied Surface Science*, vol. 641, p. 158555, Dec. 2023, arXiv:2309.14811 [cond-mat, physics:physics]. [Online]. Available: http://arxiv.org/abs/2309.14811

[23] N. Reckinger, X. Tang, F. Joucken, L. Lajaunie, R. Arenal, E. Dubois, B. Hackens, L. Henrard, and J.-F. Colomer, "Oxidation-assisted graphene heteroepitaxy on copper foil," Sep. 2016. [Online]. Available: https://arxiv.org/abs/1609.02761v1

[24] G. Deokar, J. Avila, I. Razado-Colambo, J. L. Codron, C. Boyaval, E. Galopin, M. C. Asensio, and D. Vignaud, "Towards high quality CVD graphene growth and transfer," *Carbon*, vol. 89, pp. 82–92, Aug. 2015. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622315002134

[25] B. Voigtländer, *Atomic Force Microscopy*, ser. NanoScience and Technology. Cham: Springer International Publishing, 2019. [Online]. Available: http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-13654-3

[26] W. C. Sanders, *Atomic Force Microscopy: Fundamental Concepts and Laboratory Investigations*. Boca Raton: CRC Press, Oct. 2019.

[27] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Feb. 1995.

[28] D. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley-Interscience, 2005.

[29] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, "Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers," *Physical Review Letters*, vol. 97,

no. 18, p. 187401, Oct. 2006, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.187401

[30] I. Calizo, I. Bejenari, M. Rahman, G. Liu, and A. A. Balandin, "Ultraviolet Raman microscopy of single and multilayer graphene," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 4, p. 043509, Aug. 2009. [Online]. Available: https://doi.org/10.1063/1.3197065

[31] R. Narula and S. Reich, "Double resonant Raman spectra in graphene and graphite: A two-dimensional explanation of the Raman amplitude," *Physical Review B*, vol. 78, no. 16, p. 165422, Oct. 2008, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.165422

[32] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz, "Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene," *Nano Letters*, vol. 7, no. 2, pp. 238–242, Feb. 2007, arXiv:cond-mat/0607562. [Online]. Available: http://arxiv.org/abs/cond-mat/0607562

[33] Z. H. Ni, T. Yu, Z. Q. Luo, Y. Y. Wang, L. Liu, C. P. Wong, J. Miao, W. Huang, and Z. X. Shen, "Probing Charged Impurities in Suspended Graphene Using Raman Spectroscopy," *ACS Nano*, vol. 3, no. 3, pp. 569–574, Mar. 2009, publisher: American Chemical Society. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/nn900130g

[34] N. G. Kovalchuk, K. A. Nigerish, M. M. Mikhalik, N. I. Kargin, I. V. Komissarov, and S. L. Prischepa, "Possibility of Determining the Graphene Doping Level Using Raman Spectra," *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 84, no. 6, pp. 995–998, Jan. 2018. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/s10812-018-0576-x

[35] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. Kulmala, and A. C. Ferrari, "Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies," *Nano Letters*, vol. 11, no. 8, pp. 3190–3196, Aug. 2011, arXiv:1105.0175 [cond-mat]. [Online]. Available: http://arxiv.org/abs/1105.0175

[36] KennedyLabs, "Klg-100100-18cu product datasheet," 2017. [Online]. Available: https://www.digikey.de/de/products/detail/kennedy-labs-a-division-of-hub-incorporated/KLG-100100-18CU/6805228

[37] W. S. Leong, H. Wang, J. Yeo, F. J. Martin-Martinez, A. Zubair, P.-C. Shen, Y. Mao, T. Palacios, M. J. Buehler, J.-Y. Hong, and J. Kong, "Paraffin-enabled graphene transfer," *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, p. 867, Feb. 2019, number: 1 Publisher: Nature Publishing Group. [Online]. Available: https://www.nature.com/articles/s41467-019-08813-x

[38] Y. Wang, Y. Zheng, X. Xu, E. Dubuisson, Q. Bao, J. Lu, and K. P. Loh, "Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst," *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9927–9933, Dec. 2011, publisher: American Chemical Society. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/nn203700w

[39] H. Park, C. Lim, C.-J. Lee, J. Kang, J. Kim, M. Choi, and H. Park, "Optimized poly(methyl methacrylate)-mediated graphene-transfer process for fabrication of high-quality graphene layer," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 41, p. 415303, Aug. 2018, publisher: IOP Publishing. [Online]. Available: https://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/aad4d9

[40] 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 (2079-4991)*, vol. 11, no. 10, p. 2528, Oct. 2021, publisher: MDPI. [Online]. Available: https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=egs&AN=153310495&site=ehost-live

[41] J. D. Wood, G. P. Doidge, E. A. Carrion, J. C. Koepke, J. A. Kaitz, I. Datye, A. Behnam, J. Hewaparakrama, B. Aruin, Y. Chen, H. Dong, R. T. Haasch, J. W. Lyding, and E. Pop, "Annealing free, clean graphene transfer using alternative polymer scaffolds," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 5, p. 055302, Jan. 2015, publisher: IOP Publishing. [Online]. Available: https://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/26/5/055302

[42] J. Jorudas, D. Pashnev, I. Kašalynas, I. Ignatjev, G. Niaura, A. Selskis, V. Astachov, and N. Alexeeva, "Green Removal of DUV-Polarity-Modified PMMA for Wet Transfer of CVD Graphene," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 22, p. 4017, Jan. 2022, number: 22 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute. [Online]. Available: https://www.mdpi.com/2079-4991/12/22/4017

[43] Y. Ono and H. Im, "Thermal annealing effects on graphene/n-Si Schottky junction solar cell: removal of PMMA residues," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 62, no. 4, p. 045002, Apr. 2023, publisher: IOP Publishing. [Online]. Available: https://dx.doi.org/10.35848/1347-4065/acca57

[44] L. W. WANG Shengtao, "An Improved Copper Etching Method that Involves PMMA/PVA Dual Support Membranes and Serves to Transfer Graphene," *Cailiao Daobao/Materials Review*, vol. 33, no. 2, pp. 230–233, Jan. 2019. [Online]. Available: http://www.mater-rep.com/CN/abstract/abstract1410.shtml

[45] F. Pizzocchero, B. S. Jessen, P. R. Whelan, N. Kostesha, S. Lee, J. D. Buron, I. Petrushina, M. B. Larsen, P. Greenwood, W. J. Cha, K. Teo, P. U. Jepsen, J. Hone, P. Bøggild, and T. J. Booth, "Non-destructive electrochemical graphene transfer from reusable thin-film catalysts," *Carbon*, vol. 85, pp. 397–405, Apr. 2015. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622314012226

[46] K. Verguts, J. Coroa, C. Huyghebaert, S. D. Gendt, and S. Brems, "Graphene delamination using 'electrochemical methods': an ion intercalation effect," *Nanoscale*, vol. 10, no. 12, pp. 5515–5521, Mar. 2018, publisher: The Royal Society of Chemistry. [Online]. Available: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/nr/c8nr00335a

[47] L. Gao, W. Ren, H. Xu, L. Jin, Z. Wang, T. Ma, L.-P. Ma, Z. Zhang, Q. Fu, L.-M. Peng, X. Bao, and H.-M. Cheng, "Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum," *Nature Communications*, vol. 3, no. 1, p. 699, Feb. 2012, number: 1 Publisher: Nature Publishing Group. [Online]. Available: https://www.nature.com/articles/ncomms1702

[48] R. Wang, P. R. Whelan, P. Braeuninger-Weimer, S. Tappertzhofen, J. A. Alexander-Webber, Z. A. Van Veldhoven, P. R. Kidambi, B. S. Jessen, T. Booth, P. Bøggild, and S. Hofmann, "Catalyst Interface Engineering for Improved 2D Film Lift-Off and Transfer," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 48, pp. 33 072–33 082, Dec. 2016, publisher: American Chemical Society. [Online]. Available: https://doi.org/10.1021/acsami.6b11685

[49] S. Gorantla, A. Bachmatiuk, J. Hwang, H. A. Alsalman, J. Y. Kwak, T. Seyller, J. Eckert, M. G. Spencer, and M. H. Rümmeli, "A universal transfer route for graphene," *Nanoscale*, vol. 6, no. 2, pp. 889–896, Dec. 2013, publisher: The Royal Society of Chemistry. [Online]. Available: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/nr/c3nr04739c

[50] J. Wei, T. Vo, and F. Inam, "Epoxy/graphene nanocomposites – processing and properties: a review," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 73 510–73 524, Aug. 2015.

[51] B. Jayasena and S. N. Melkote, "An Investigation of PDMS Stamp Assisted Mechanical Exfoliation of Large Area Graphene," *Procedia Manufacturing*, vol. 1, pp. 840–853, 2015. [Online]. Available: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2351978915010732

[52] Keyence, "Parameter der oberflächenrauheit," abgerufen am: 16.04.2024. [Online]. Available: https://www.keyence.de/ss/products/microscope/roughness/surface/parameters.jsp

[53] A. GmbH, "Produktinformation positiv-pmma e-beamresists ar-p 630 - 670er," 2014. [Online]. Available: https://www.allresist.de/wp-content/uploads/2020/03/AR-P630-670_Deutsch_Allresist_Produktinformation.pdf

[54] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, "Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons," *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 20, p. 206805, May 2007, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.206805

[55] Z. Chen, Y.-M. Lin, M. J. Rooks, and P. Avouris, "Graphene nano-ribbon electronics," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 40, no. 2, pp. 228–232, Dec. 2007. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947707001427

[56] A. GmbH, "Produktinformation ar 600-71, 300-76, 300-70, 300-72, 300-73 remover," 2021. [Online]. Available: https://www.allresist.de/wp-content/uploads/2021/02/Allresist_Produktinformation-Remover_AR-600-71_AR-300-70-72-73-76-Deutsch_web-2.pdf

[57] S. Aldrich, "Graphene film 900443 product specification." [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/900443

[58] Q. Zhang, D. Zhang, X. Pang, and Y. Zhao, "The Comparison of Experimental and Theoretical Study on Graphene Peeling off from SiO2," in *2020 IEEE 15th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular System (NEMS)*, Sep. 2020, pp. 1–4, iSSN: 2474-3755. [Online]. Available: https://ieeexplore.ieee.org/document/9265556

[59] P. V. Thomas, V. Ramakrishnan, and V. K. Vaidyan, "Oxidation studies of aluminum thin films by Raman spectroscopy," *Thin Solid Films*, vol. 170, no. 1, pp. 35–40, Mar. 1989. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609089906196

[60] B. Lee, G. Mordi, M. J. Kim, Y. J. Chabal, E. M. Vogel, R. M. Wallace, K. J. Cho, L. Colombo, and J. Kim, "Characteristics of high-k Al2O3 dielectric using ozone-based atomic layer deposition for dual-gated graphene devices," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 4, p. 043107, Jul. 2010. [Online]. Available: https://doi.org/10.1063/1.3467454

[61] B. Lee, S.-Y. Park, H.-C. Kim, K. Cho, E. M. Vogel, M. J. Kim, R. M. Wallace, and J. Kim, "Conformal Al2O3 dielectric layer deposited by atomic layer deposition for graphene-based nanoelectronics," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 20, p. 203102, May 2008. [Online]. Available: https://doi.org/10.1063/1.2928228

Eidesstattliche Versicherung

(Affidavit)

Becker, Leon

Name, Vorname
(surname, first name)

[redacted]

Matrikelnummer
(student ID number)

☐ Bachelorarbeit
(Bachelor's thesis)

■ Masterarbeit
(Master's thesis)

Titel
(Title)

Herstellung und Optimierung von vergrabenen graphenbasierten Triple-Gate Substraten zur Charakterisierung von Steep-Slope Transistoren

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit mit dem oben genannten 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 thesis with the above-mentioned 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 before.

Dortmund, 24.04.2024

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 ggf. 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 EUR 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 (5) North Rhine-Westphalia Higher Education Act (*Hochschulgesetz, HG*).

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 University 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, 24.04.2024

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.