

Herstellung von dreidimensionalen Halbleiterstrukturen - Waferbonding von Graphen auf semiisolierenden Substraten

vorgelegt von
Diplom-Ingenieurin [FH]
Antje Buchholz
aus Berlin

von der Fakultät V - Verkehrs- und Maschinensysteme
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Henning Meyer

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Heinz Lehr

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Holger Grahn

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18.07.2014

Berlin 2014

D 83

go ahead, impress me

Alexandra Eames

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Methodik und technologische Verfahren	11
2.1	Photolithographie	11
2.1.1	Entwurf und Maskenherstellung	11
2.1.2	Photolithographischer Zyklus	13
2.1.3	Übertragung der Struktur auf das Substrat	16
2.1.4	Der Reinraum	18
2.1.5	Anwendungsbeispiele der Photolithographie	20
2.1.5.1	Strukturierung von Halbleiterwerkstoffen.....	20
2.1.5.2	Strukturierungen für Hall- und SAW-Technologie.....	21
2.1.5.3	Strukturierung von Graphen.....	22
2.2	Herstellung von dreidimensionalen Halbleiterstrukturen.....	24
2.2.1	Mikrorollen.....	24
2.2.2	Berechnung des Radius von Mikrorollen.....	28
2.2.3	Epitaktischer Lift-off.....	29
2.2.4	Waferbonding.....	31
2.3	Verfahren zur Herstellung von Graphen	33
2.3.1	Exfoliation	33
2.3.2	Chemische Gasphasenabscheidung auf Metallen	35
2.3.3	Weitere Herstellungsverfahren.....	39
2.4	Graphentransfer	41
2.5	Ramanspektroskopie	44
2.5.1	Prinzipien der Ramanspektroskopie.....	45
2.5.2	Ramanspektroskopie an Graphen.....	48
2.5.3	Raman-Messplatz	52
2.6	Ladungsträgertransportverhalten in Graphen.....	54
3	Ergebnisse und Diskussion	59
3.1	Halbleiterrollen.....	59
3.2	Brückenstrukturen	64
3.3	Periodische Objekte.....	69
3.4	Hall- und SAW-Kombination mit Graphenschichten auf LiNbO ₃	74

3.5	Waferbonding von Graphen auf semiisolierenden Substraten.....	79
3.5.1	Neuer experimenteller Ansatz zum Waferbonding von Graphen auf ein semiisolierendes Substrat	79
3.5.2	Kupferätzen	82
3.5.3	Transfermethodenentwicklung.....	85
3.5.3.1	Fixierung mit Teflonhalter	86
3.5.3.2	Blattkupfer.....	89
3.5.4	Graphentransfer.....	91
3.5.4.1	Abdünnen	91
3.5.4.2	Prozessablauf Graphentransfer.....	93
3.5.4.3	Ergebnisse	95
3.5.5	Ladungsträgertransport.....	99
3.5.5.1	Probenaufbau.....	100
3.5.5.2	Transportmessung bei Raumtemperatur.....	103
3.5.5.3	Transportmessung bei tiefen Temperaturen.....	106
3.5.6	Diskussion und Bewertung.....	109
4	Zusammenfassung und Ausblick	112
5	Quellenverzeichnis	114
6	Anhang	132
6.1	Verzeichnis der Abkürzungen.....	132
6.2	Verzeichnis der Symbole	133
	Danksagung.....	135

1 Einleitung

Graphene appointed an EU Future Emerging Technology flagship. The European Commission has chosen graphene as one of Europe's first 10-year, 1,000 million euro FET flagships. The mission of graphene is to take graphene and related layered materials from academic laboratories to society, revolutionize multiple industries and create economic growth and new jobs in Europe [Gra13].

Aus 26 Bewerbern konnte sich neben dem Human Brain Project [Hum13] das Materialforschungsprojekt Graphen als erstes EU-Wissenschafts-Flaggschiff durchsetzen. Beide Projekte des "Future and Emerging Technology (FET) Flagship" werden in den kommenden zehn Jahren mit insgesamt einer Milliarde Euro gefördert. Die eine Hälfte der finanziellen Unterstützung wird von Brüssel bereit gestellt, die andere Hälfte sollen Universitäten, die EU-Mitgliedsstaaten, öffentliche Institutionen und die Industrie aufbringen. Damit will die Europäische Union die Vorreiterrolle seiner Wissenschaftler auf dem Graphenforschungsgebiet würdigen und weiter fördern [APA13].

„Dünnste, steifste, stärkste, beste und höchste“ - Superlative umkreisen das neue Wundermaterial [APA13]. Viele Hoffnungen ruhen auf Graphen. Ziel des Flaggschiff-Projekts ist es, eine schnelle wirtschaftliche Nutzung von zweidimensionalen Materialien, vor allem in Bereichen wie Informations- und Telekommunikationstechnologie, Materialwissenschaft, Energie und Lebenswissenschaften, zu realisieren [Hir13]. 126 Forschungsgruppen aus Universitäten, wissenschaftlichen Instituten und der Industrie werden von nun an von der Chalmers University of Technology in Göteborg, Schweden, koordiniert, um die gesteckten Ziele gemeinsam zu verwirklichen.

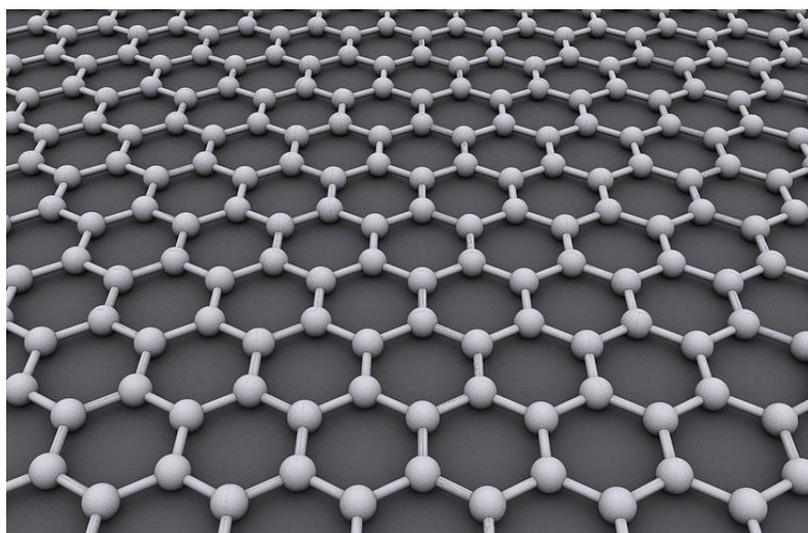


Abb. 1-1 Schematische Darstellung der Graphenstruktur [Ale10]

Graphen ist ein zweidimensionaler Kristall mit einer Dicke von $4 \cdot 10^{-10}$ m [Gei07], [Mar00]. Wie in der schematischen Darstellung der Abbildung 1-1 zu sehen ist, besteht Graphen aus nur einer Lage Kohlenstoffatome, die in einer hexagonalen Honigwabenstruktur angeordnet sind. Jedes Kohlenstoffatom ist von drei weiteren C-Atomen umgeben. So formt sich ein zusammenhängendes Netz analog einem polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoff von praktisch unendlicher Ausdehnung [McN97].

Mit der Betrachtung von Graphen rückt der Materialparameter Dimensionalität wieder in den Mittelpunkt der Forschung. Nulldimensionale Fullerene [Kro85], quasi-eindimensionale Kohlenstoffnanoröhrchen [Iij91] sowie der natürlich vorkommende, dreidimensionale Graphit [Bro59], [Koh18], [Wal47] sind sehr ausführlich erforscht und dokumentiert. Wie in der Abbildung 1-2 zu sehen ist, stellt das zweidimensionale Graphen dabei das Ausgangsmaterial jeder dieser Objekte oder im Fall von Graphit die Basiseinheit dar. Befinden sich zwei Graphenschichten übereinander, so ist die Rede von “bilayer graphene” bzw. doppellagigem Graphen. Drei übereinander gestapelte Kohlenstofflagen werden als “three-layer graphene” bezeichnet.

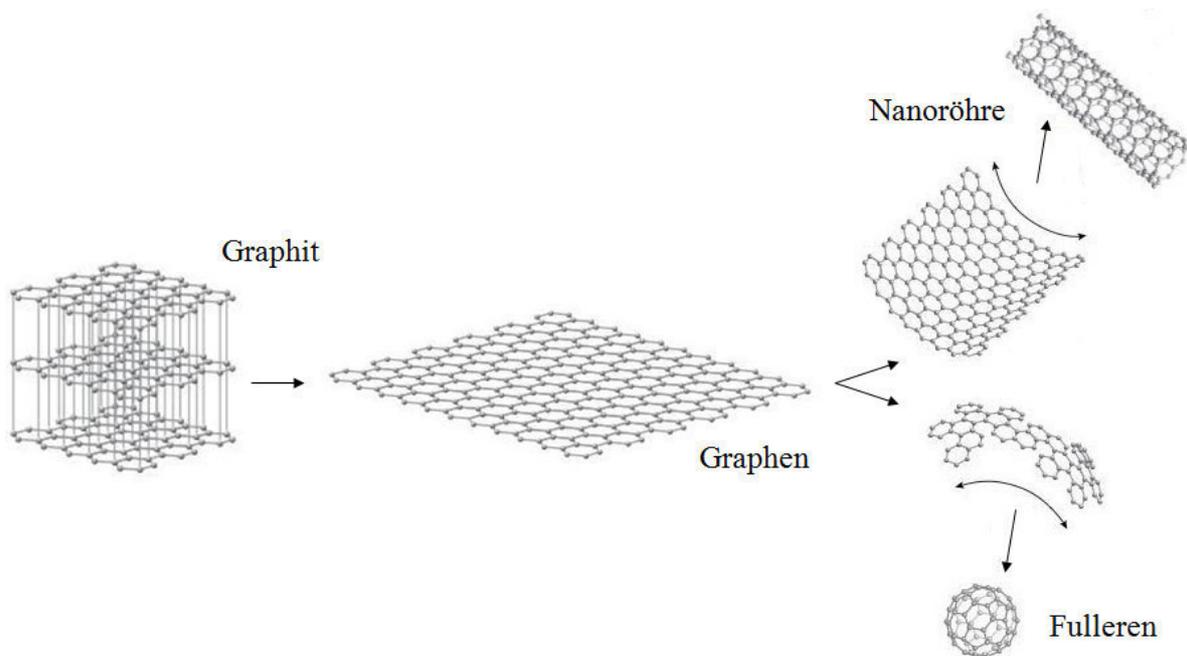


Abb. 1-2 Zweidimensionales Graphen als Aufbaueinheit von dreidimensionalem Graphit, eindimensionalen Kohlenstoffnanoröhrchen und nulldimensionalen Fullerenen [Ili10]

Graphen ist seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand theoretischer Studien und Analysen. Schon in den 1940er Jahren [Wal47] wurde postuliert, dass die einzelnen Graphit-Schichten nach ihrer Isolierung über bemerkenswerte elektronische Eigenschaften verfügen sollen [Dre10]. Auch die experimentelle Forschung an sehr dünnen Kohlenstoffschichten ist schon über 150 Jahre alt. Bereits 1859 hat Benjamin Collins Brodie die lamellenartige Struktur von thermisch reduziertem Graphitoxid beschrieben [Bro59]. Er nutzte eine Verfahrensvariation von

Carl Schafhaeuti [Scha40], der um 1840 als erster Graphitoxid herstellte. Kohlschütter und Haenni [Koh18] haben Brodie's Arbeit an Graphitsäure nach dem Ersten Weltkrieg wieder aufgenommen und unter anderem Graphitoxidpapier hergestellt. Ruess und Vogt [Rue48] publizierten 1948 erste transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen von Graphit mit sehr geringer Lagenanzahl.

Lange war es unklar, ob freistehende, einatomare Schichten existieren können. Das epitaktische Wachsen von einer Atomlage auf monokristallinen Substraten mit passenden Gitterkonstanten ist möglich [Ven84]. Das Mermin-Wagner-Theorem [Mer66] und die Arbeit von Hohenberg [Hoh67] zeigen aber, dass freie zweidimensionale Kristalle thermodynamisch nicht stabil sind. Dünne Filme mit Fernordnung zersetzen sich unterhalb einer bestimmten Dicke, typischerweise bei vielen Dutzenden von Atomlagen [Nov05a]. Trotzdem prägte Hanns-Peter Boehm 1986 den Begriff Graphen [Boe86], [Boe94]. Er hatte bereits 1962 chemisch hergestellte, einlagige Kohlenstofffolien vorgestellt [Boe62]. Nur hatte zu diesem Zeitpunkt niemand das große Potential des zweidimensionalen Materials erkannt. Andre Geim und Konstantin Novoselov gelang es 2004 Graphen mechanisch von Graphit zu separieren [Nov04], beziehungsweise zweidimensionale Kristalle, bestehend aus anderen Schichtmaterialien [Nov05a] mit starken Atombindungen innerhalb einer Ebene, aber mit schwacher Van-der-Waals-Kopplung zwischen den einzelnen Atomebenen, vorzuführen. Mit ihrer Strategie der Offenheit (die beiden Wissenschaftler haben viele Forscherkollegen nach Manchester eingeladen und ihnen beigebracht, wie Graphen mechanisch herzustellen ist) haben sie einen Aufschwung auf dem Graphengebiet ausgelöst [Rec10]. Die Anzahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen ist exponentiell gestiegen, wie das Balkendiagramm in der Abbildung 1-3 deutlich zeigt. Dabei wurde die Anzahl der Treffer bei der Suche nach dem Begriff „graphene“ in SciFinder Scholar über der dazugehörigen Jahreszahl aufgetragen.

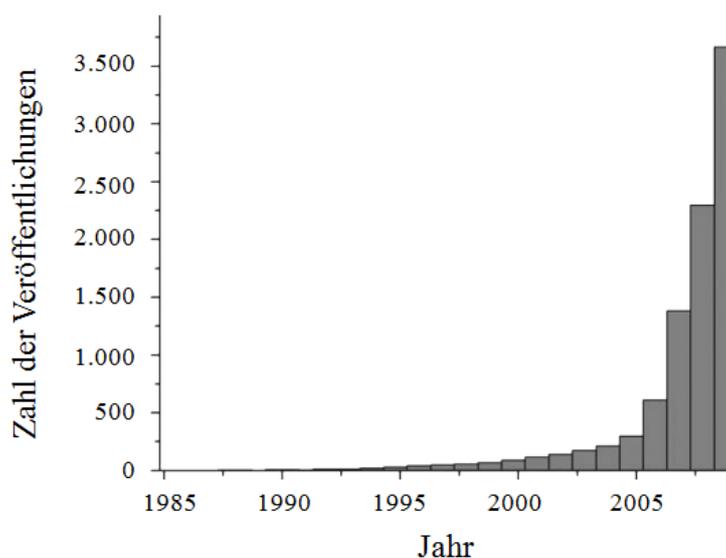


Abb. 1-3 Entwicklung der Veröffentlichungen über Graphen (Treffer bei der Suche nach “graphene” in SciFinder Scholar) [Dre10]

Nur sechs Jahre nach der ersten mikromechanischen Graphenablätterung wurden die beiden Wissenschaftler für ihre Forschungen mit dem Nobelpreis für Physik gewürdigt [Nob13]. Das zweidimensionale Graphen widerspricht auch nicht dem Mermin-Wagner-Theorem. Platziert auf einem Substrat ist das Gesamtsystem wiederum dreidimensional. Aber auch freistehendes Graphen, wie es bei TEM-Untersuchungen verwendet wird, zerfällt nicht. Die Oberfläche wellt sich und nimmt einen energetisch günstigeren Zustand als eine ganz glatte Konfiguration ein [Mey07].

Die kristalline Form von Graphit besteht aus parallel verlaufenden, ebenen Schichten. Die Bindungsenergie zwischen den Kohlenstoffatomen einer Schicht beträgt 4,3 eV pro Atom. Zwischen zwei Schichten herrschen jedoch nur Bindungsenergien von 0,07 eV pro Atom. Deshalb ist es möglich, einzelne Kohlenstoffschichten des Graphits voneinander zu isolieren, ohne dabei die honigwabenartige Struktur innerhalb einer Schicht zu zerstören [Tra07]. Nur mit Hilfe eines Klebebandes ist es Geim und Novoselov gelungen, Graphen von Graphit mikromechanisch abzublättern und den zweidimensionalen Kristall auf ein nichtkristallines Substrat oder eine flüssige Suspension zu übertragen [Nov04], [Nov05a]. So war es möglich, die Eigenschaften von Graphen zu untersuchen.

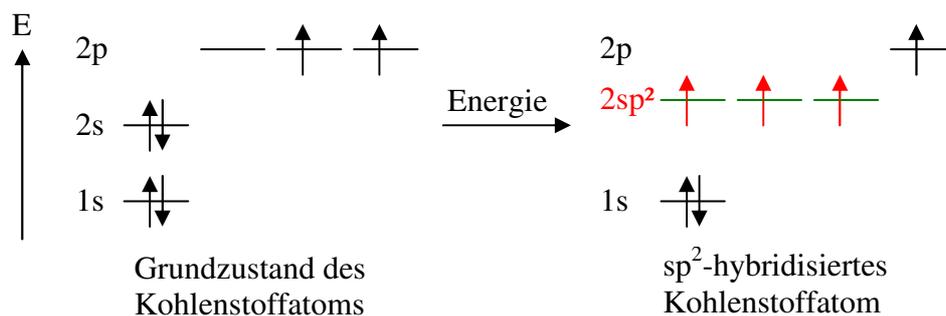


Abb. 1-4 Energieschema der sp^2 -Hybridisierung [Wag13]

Das zweidimensionale Kohlenstoffgeflecht ist sp^2 -hybridisiert. Die Abbildung 1-4 zeigt das Energieschema des Kohlenstoffgrundzustands sowie des hybridisierten Zustands. Kohlenstoff ist ein Element aus der vierten Hauptgruppe des Periodensystems und besitzt in der äußeren Schale vier Elektronen mit der Elektronenkonfiguration $2s^2 2p^2$. Es gibt zwei s-Elektronen ($2s^2$), die als Elektronenpaar vorliegen sowie zwei freie p-Elektronen ($2p^2$). Für die sp^2 -Hybridisierung verbindet sich das 2s-Orbital und zwei der drei 2p-Orbitale zu drei sp^2 -Hybridorbitalen, die energetisch gleichwertig sind [Gas02]. Anschaulich gesagt wird eines der s-Elektronen durch Zufuhr von Energie in das vorher leere p-Orbital gehoben und dabei gleichen sich die Orbitalenergien an. Die Kombination eines s-Atomorbitals mit zwei p-Atomorbitalen führt zur Bildung von drei trigonal-planaren sp^2 -Hybridorbitalen [Par10]. Die sp^2 -Hybridorbitale liegen in einer Ebene und die Winkel zwischen ihnen betragen 120° . Durch die drei Elektronen in den sp^2 -Hybridorbitalen wird die Kristallstruktur des Graphens bestimmt [Tra07]. Das sich nicht an der Hybridisierung beteiligende dritte p-Orbital bildet mit

dem darin enthaltenen p-Elektron eine schwache π -Bindung, eine Hälfte einer Doppelbindung und ist mit allen anderen π -Elektronen hauptverantwortlich für die elektronischen Eigenschaften von Graphen [Tra07].

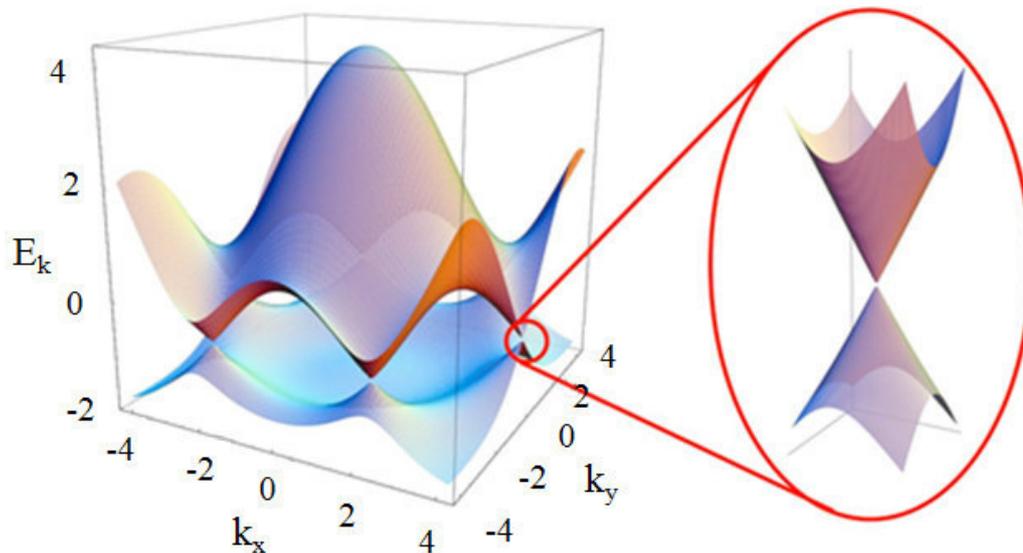


Abb. 1-5 Modellrechnung zur elektronischen Dispersion von Graphen. Energiespektrum: Valenz- und Leitungsband berühren sich in den K-Punkten. Vergrößerung: die Dispersionsrelation in der Nähe der K-Punkte sieht dem Energiespektrum eines masselosen Dirac-Fermions sehr ähnlich. [Cas09]

Eine Modellrechnung der elektronischen Bandstruktur, bzw. Dispersionsrelation von Graphen ist in der Abbildung 1-5 dargestellt. Das Spektrum aus Valenzband und Leitungsband weist an fast allen Stellen der ersten Brillouin-Zone eine Bandlücke auf [Avo07], [Tra07]. Die Bänder berühren sich allein in sechs diskreten Eckpunkten der Brillouin-Zone. Lediglich zwei dieser Punkte, der K- und der K'-Punkt, unterscheiden sich voneinander [Avo07], [Slo58], [Wal47]. An diesen so genannten Dirac-Punkten ist die Zustandsdichte gleich Null (Ladungsträgerneutralitätspunkte) und Graphen kann als Halbleiter mit verschwindender Bandlücke betrachtet werden. Bei niedriger Energie entspricht das Energiespektrum in der Nähe der K-Punkte dem von masselosen Neutrinos. Deshalb verhalten sich Elektronen in einer idealen Graphenschicht wie ultrarelativistische Teilchen. Die Lösung der linearen Dispersionsrelation kann mit

$$E = \frac{\hbar}{2\pi} v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (1-1)$$

angegeben werden [Nai08], [Tra07]. Dabei steht \hbar für das Planck'sche Wirkungsquantum und k für die Wellenvektoren in x- und y-Richtung. Mit Hilfe der Gitterkonstante a und der Energie für Hopping zum übernächsten Nachbarn τ ergibt sich die Fermi-Geschwindigkeit nach $v_F = (3\tau a) / 2 \approx 10^6 \text{ m/s}$ [Cas09], [Tra07], [Zha05].

Nobelpreisträger Frank Wilcek sagte auf dem Nobel Symposium on Graphene in Stockholm im Mai 2010: “Graphene is probably the only system where ideas from quantum field theory can lead to potential applications.” [Hir10].

Die zweidimensionale Ladungsträgerdichte n in Graphen kann Werte bis 10^{13} cm^{-2} annehmen [Nov04]. Bei geringen Dichten werden Beweglichkeiten μ der Elektronen und Löcher von bis zu $200.000 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ gemessen [Bol08]. Außerdem ist die Beweglichkeit kaum temperaturabhängig. Die Stromdichte von Graphen kann Werte von $10^8 \text{ A} / \text{cm}^2$ erreichen [Bol08]. Mit einer 2,3-prozentigen Absorption im sichtbaren Spektralbereich ist Graphen beinahe transparent [Nai08]. Der Elastizitätsmodul beträgt ca. 1.020 GPa und die Zugfestigkeit misst $1,25 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$ [Lee08]. Die Wärmeleitfähigkeit ist mit $5.300 \text{ W} / (\text{mK})$ [Gra12] höher als in Kupfer. Die elektrische Leitfähigkeit ist größer als $1.700 \text{ S} / \text{m}$ [El-K12]. Der Quanten-Hall-Effekt ist bei Raumtemperatur messbar [Nov07]. Die Spin-Relaxationslänge beträgt etwa $2 \mu\text{m}$ [Ni08]. Graphen ist so engmaschig, dass es selbst für Helium und Wasserstoff undurchlässig ist [APA13]. Außerdem ist es sehr leicht und die Dichte beträgt $1,8$ bis $2,2 \text{ g} / \text{cm}^3$ [Gra12]. Es stimmt: „dünnste, steifste, stärkste, beste und höchste“, die zugesprochenen Superlative sind berechtigt.

Graphen wird bereits in Form von flexiblen und robusten sowie transparenten Elektroden für Touchscreens und Displays eingesetzt [Bae10]. Auch eine Übertragung dieser Technologie auf Solarzellen ist längst angedacht [Wan08a]. So ist dieses neue kohlenstoffbasierende Material eine Alternative zu Indiumzinnoxid (ITO, aus dem Englischen: Indium Tin Oxide), Zinkoxid und anderen Halbleitermaterialien für Kontakte [Schub13], [Wan08a], welche in ihrer Transparenz im nahen Infrarotspektrum, der Verfügbarkeit von Indium und der Anfälligkeit von Ionendiffusion in Polymerschichten begrenzt sind. Graphen ist mit einer nur zweiprozentigen Absorption pro Graphenschicht transparent. Es ist chemisch stabil und träge sowie mechanisch robust. Graphen ist ein idealer Kandidat als Elektrodenmaterial für optoelektronische Bauelemente [Bla08]. Wird Graphen Kunststoffen beigemischt, dann werden diese elektrisch leitend. Solche Kompositmaterialien haben außerdem eine höhere Wärmebeständigkeit und mechanische Stabilität als die reinen Polymere [Ram08], [Sta06], [Yoo13]. Der gleiche Effekt wird mit Kohlenstoffnanoröhrchen als Beimischung erzielt. Graphen hat aber den Vorteil, dass es kostengünstiger herzustellen [Ram08], [Sta06] und nicht gesundheitsgefährdend ist [Pol08]. Zudem ist die gewonnene Steifheit und Wärmebeständigkeit um mehrere zehn Prozent höher als bei zugesetzten Nanoröhrchen [Yoo13]. Ein idealer Einsatzort für Graphen-Kunststoff-Kompositmaterialien ist die Fahrzeug- und Luftfahrtindustrie. Es können leichtere und treibstoffeffizientere Flugzeug- und Automobilkomponenten sowie stärkere Turbinen hergestellt werden. Darüber hinaus sind diese Kompositmaterialien auch im Einsatz als medizinische Implantate [Sou13] sowie Lebensmittelverpackungen [Yoo13] denkbar. Aktuell beschäftigt sich die Forschung mit der Kombination von mehreren zweidimensionalen Materialien zu einer atomar dünnen Heterostruktur. Diese Hybride sind der Ausgangspunkt für die Entwicklung von sehr effizienten und flexiblen Photovoltaik-Bauteilen [Bri13] sowie für den Bau von Feldeffekttransistoren [Geo13].

Um das volle Potential von Graphen ausschöpfen zu können, zum Beispiel in Bereichen der Nano- und Optoelektronik, bei der Sensortechnik und bei Verbundwerkstoffen sowie für Batterien, Superkondensatoren [Sto08], als chemische Filter und für die Wasserstoffspeicherung, bedarf es weiterer Forschung an diesem außergewöhnlichen Material [Hir10]. Um die Erforschung auch künftig spannend und dynamisch zu gestalten, wurde im FET-Flaggschiff noch kein konkretes Ziel verankert. Die Wissenschaftler sollen alle nur denkbaren Richtungen weiter verfolgen [APA13].

Die Wichtigkeit von Graphen mit seiner einmaligen Kombination von Eigenschaften wurde auch am Paul-Drude-Institut (PDI) für Festkörperelektronik, Leibniz-Institut im Forschungsverbund Berlin e.V. erkannt. Die Forschung an dem zweidimensionalen Material wurde vor einigen Jahren aufgenommen. Die vorliegende Arbeit reiht sich mit ihren Erkenntnissen in die vielfältigen Untersuchungen und Betrachtungen dieses neuen Werkstoff ein. In diesem konkreten Fall wird eine neue Methode für die Übertragung von auf Kupfer gewachsenem Graphen auf ein zweites Material gesucht.

Wie in dem Unterabschnitt 2.3.2 beschrieben wird, lässt sich Graphen mit Hilfe eines chemischen Gasphasenprozesses (CVD, aus dem Englischen: Chemical Vapour Deposition) auf Metalloberflächen erzeugen. Um das Graphen eigenständig und unabhängig von dem Kupferträger nutzen zu können, muss ein Verfahren entwickelt werden, um das zweidimensionale Kohlenstoffgeflecht vom Metall zu lösen und auf das gewünschte Zielsubstrat zu transferieren. Sehr etabliert ist die Nutzung eines Polymers als Zwischensubstrat [Bae10], [Li09a], [Li09b], [Pha10], [Rei08], [Rei09], [Wan11]. Das Polymer wird in den meisten Fällen in flüssiger Form auf das Metallsubstrat mit dem Graphen gesprüht. Im Anschluss wird das Metall entfernt, und das Graphen bleibt an dem ausgehärteten Polymer haften. Zuletzt wird das Graphen auf ein neues Substrat platziert und das Polymer mit einem Lösungsmittel beseitigt.

Gegenstand dieser Arbeit ist es, ein neues und unabhängiges Transferverfahren von CVD-Graphen gegenüber der herkömmlichen indirekten von Reina et al. [Rei08] etablierten Methode zu entwickeln. Es soll effektiver und kostengünstiger gegenüber der Polymer-Übertragungsmethode sein. Mit Hilfe von Waferbonding sollen Van-der-Waals-Kräfte zwischen dem graphenbeschichteten Kupfer und dem Zielsubstrat aufgebaut werden und damit das zweidimensionale Material direkt und ohne Zwischenschritt übertragen werden. Das Graphen wird vor und nach dem Übertrag optisch mit der Ramanspektroskopie untersucht. Der Erfolg der neuen Transfertechnik wird mit Messungen der Ladungsträgertransporteigenschaften wie Beweglichkeit und Elektronendichte des übertragenen Graphens verifiziert.

Der erste Teil der vorliegenden Dissertationsschrift umfasst die Herstellung von dreidimensionalen Halbleiterstrukturen. Dabei besteht die Fragestellung, ob die nur knapp geschlossenen Mikrorollen aus [Buc09], die für Eigenschwingungsmessungen erzeugt wurden, weiterentwickelt werden können. Ist es möglich, die Objekte durch einen längeren Aufrollprozess ganz zu schließen und sogar mehrere Wandstärken zu erzeugen? Nur dadurch können Mikrorollen mit genau definierten Volumina gezielte Dosierungen für Pipelinesysteme, Mikroreak-

toren und Spritzen zur Verfügung stellen, die ihre Anwendungen in der Chemie, Biologie oder Pharmazie sowie bei Druckersystemen finden.

Im Zusammenhang mit der Arbeit an selbstauffrollenden Halbleiterstrukturen konnte ein detaillierter Einblick in die Photolithographie gewonnen werden und das eigenständige Prozessieren im Reinraum wurde möglich. Auch der sichere Umgang mit Chemikalien für Ätzprozesse wurde weiter vertieft. Mit diesem Wissen und den neuen Fähigkeiten konnten außerdem mikroelektromechanische Systeme wie Halbleiterbrückenstrukturen und periodisch angeordnete selbstauffrichtende Objekte realisiert werden.

Vor allem der Erkenntniszugewinn in den verschiedenen chemischen und photolithographischen Technologien hat den Einstieg in das komplexe Graphenthema enorm erleichtert. Mit den am Institut etablierten Methoden ist ein guter Einstieg in die Bearbeitung der Aufgabenstellung gelungen.

Die vorliegende Dissertationsschrift ist in vier Hauptkapitel gegliedert. Nach dieser Einleitung folgt ein Kapitel über die technologischen Verfahren, die Methodiken und die physikalischen Voraussetzungen für die durchgeführten Untersuchungen. Das Kapitel geht unter anderem auf die Photolithographie, das Herstellen von dreidimensionalen Halbleiterstrukturen, Graphenherstellungsverfahren und Graphentransferprozesse sowie auf die Ramanspektroskopie und Transportmessungen für die Bestimmung der Elektronendichte und der Beweglichkeit der Elektronen in Graphen ein. Das dritte Kapitel unterteilt sich in fünf Abschnitte. Es enthält die gewonnenen Ergebnisse zur Herstellung von verschiedenen dreidimensionalen Halbleiterstrukturen und stellt diese zur Diskussion. In einem verbindenden Abschnitt wird die Verknüpfung von Reinraumtechnologie mit Graphen dargestellt. Außerdem beleuchtet das dritte Kapitel die Zusammenführung von CVD-Graphenabscheidung auf Kupfer und der anschließenden Reduzierung der Foliendicke zur Entwicklung eines neuen Graphenübertragungsverfahrens und präsentiert die erfolgreiche Ausnutzung von Waferbonding zum Transfer von Graphen auf ein semiisolierendes Substrat. Das neu entwickelte Verfahren wird ausführlich diskutiert und bewertet. Das vierte Kapitel beinhaltet die Zusammenfassung der Dissertation und gibt einen Einblick über die Weiterentwicklung der dargelegten Technik.

2 Methodik und technologische Verfahren

Dieses Kapitel behandelt sowohl die fundamentalen Grundlagen und Voraussetzungen als auch die einzelnen technischen Verfahren und Methoden zur Erzeugung von dreidimensionalen Halbleiterstrukturen sowie dem Waferbonden von Graphen auf semiisolierenden Substraten. Darüber hinaus nennt es konkrete Versuchsaufbauten und Parameter, die innerhalb dieser Arbeit eingesetzt und ermittelt worden sind.

2.1 Photolithographie

Lithographie oder Steindruck, aus dem Griechischen „lithos“ = Stein und „graphein“ = schreiben, bezeichnet ursprünglich ein graphisches Druckverfahren. Dieses älteste Flachdruckverfahren wurde 1786 von Alois Senefelder erfunden und nutzt die Eigenschaft von Fett und Wasser, die sich gegenseitig abstoßen. Die druckenden und nichtdruckenden Partien liegen dabei in einer Ebene [Tre09]. Heutzutage bezeichnet Lithographie neben der Kunstdruckform einen der Hauptprozessschritte in der Halbleiterproduktion und Mikrostrukturtechnologie zur Herstellung von integrierten Schaltkreisen und anderen Bauelementen, wie Düsen und Zahnräder im Mikrometerbereich. Die Lithographie unterteilt sich in drei Hauptgebiete: Photolithographie bzw. optische Lithographie, direktes Schreiben mittels Laser- oder Elektronenstrahl und Nanoprägelithographie. Für die Aufgaben dieser Dissertation werden Photomasken direkt mit einem Laserstrahlschreiber hergestellt und Strukturen auf Waferstücken mit Hilfe von Photolithographie erzeugt. Ein Großteil der Inhalte dieses Kapitels werden gestützt durch die Informationen aus Laube's Datenbank „Halbleitertechnologie von A bis Z“ [Lau13] sowie das eigenständige photolithographische Prozessieren und den Austausch mit Kollegen am PDI.

2.1.1 Entwurf und Maskenherstellung

Der Ausgangspunkt für ein neues Halbleiterprodukt und dessen Fertigung ist die Übertragung einer Idee in einen zweidimensionalen Entwurf. Dafür werden rechnerunterstützte Konstruktionsprogramme wie Layout System for Individuals (LASI) oder Computer-Aided Design (CAD) verwendet. Am PDI werden die entworfenen digitalen Aufbausketzen mit serieller Elektronenstrahlolithographie auf eine Quarzglasmaske übertragen. Dafür kommt der Maskenschreiber DWL66 von Heidelberg Instruments zum Einsatz, dessen Elektronenstrahl über den zu beschreibenden Photomaskenrohling rastert. Der Rohling liegt dabei auf einem x-y-Tisch, der für eine hohe Auflösung mit Hilfe eines Schrittmotors in Vielfachen von 32 nm bewegt werden kann. Die Wellenlänge des Lasers beträgt $\lambda = 407$ nm bei einer Leistung von $Q = 47$ mW, wobei zwei Filter die Laserleistung noch einmal auf $Q = 1,41$ mW herabsetzen.

Der Fokusbereich des Laserstrahls kann für filigrane Strukturen kleiner als $1\ \mu\text{m}$ gewählt werden. Wenn größere zusammenhängende Flächen geschrieben werden sollen, kann die Fokustiefe variiert und mit einer Laserstrahlweite bis zu $10\ \mu\text{m}$ gearbeitet werden. Das verkürzt die Schreibzeit der Maske deutlich. Während des Schreibvorgangs muss eine konstante Temperatur im Reinraum eingehalten werden, damit die Justage der Maske zum Laserstrahl nicht wegdriftet.

Die eingesetzten Photomaskenrohlinge (Blanks) bestehen aus einem lichtempfindlichen Photolack, zwei Kontrastschichten aus Chrom und Chromoxid und einem Glaskörper, wie in der Abbildung 2-1 schematisch zu sehen ist. Das Chromoxid dient als Kratzschutz und wirkt außerdem antireflektierend während der Belichtung mit dem Laserstrahl. Nach der Strukturierung des Photolacks erfolgt die Entwicklung in einem Natronlaugebad. Im Anschluss wird die Maske mit deionisiertem Wasser gespült, und es erfolgt der Ätzvorgang mit einer Chromätzlösung (Selectipur[®]) der Firma Merck. Dabei werden die belichteten Strukturen der Lackmaske auf das Chrom übertragen. Das Chrom stellt den lichtundurchlässigen Bereich der Quarzglasmaske dar. Nach einem erneuten Säubern mit deionisiertem Wasser wird der Photolack mit Aceton und Ethanol von der Maske entfernt. Die Photomaske ist nach einem letzten Reinigungsschritt in einem Masken- und Waferreiniger einsatzbereit.

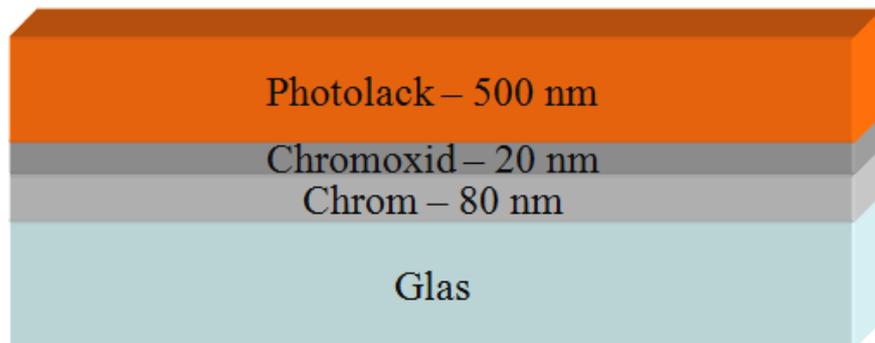


Abb. 2-1 Schematischer Schichtaufbau eines Photomaskenrohlings, bestehend aus einem Glaskörper mit darüber befindlichen Schichten aus Chrom, Chromoxid und Photolack

Chromlose Phasenmasken sowie Halbton-Phasenmasken sind eine Alternative zur klassischen Chrommaske. Diese optischen Masken haben verschiedene Zwischenschichten und verschieben damit die Phase der Lichtwellenlänge um 180° . Sie ermöglichen durch konstruktive und destruktive Interferenz eine verbesserte Strukturauflösung gegenüber den Chrommasken. Durch Beugung an den Strukturkanten der Chrommaske fällt das Licht nicht nur senkrecht auf den Wafer, sondern wird auch in den Schattenbereich abgelenkt, wo der Photolack nicht belichtet werden soll [Lau13]. Da im Rahmen dieser Arbeit ausnahmslos Strukturen im Mikrometerbereich lithographisch erzeugt werden, sind die Strukturauflösungen der eingesetzten Chrommasken vollkommen ausreichend.

2.1.2 Photolithographischer Zyklus

Bei der Photolithographie wird eine vorgegebene Struktur mit Hilfe einer Maske auf ein Substrat übertragen. Dazu wird ein lichtempfindlicher Photolack auf das Substrat oder den Wafer aufgebracht. Mittels energiereicher Strahlung, wie zum Beispiel ultraviolettem (UV) Licht, wird durch die Maske hindurch belichtet. Der Photolack verändert sich unter dem Einfluss des Lichts. Diese Modifikation führt zu einer Löslichkeitsdifferenz in der Entwicklung zwischen bestrahltem und abgeschattetem Bereich. Durch ein Lösungsmittel wird der Lack selektiv gelöst, und es entsteht auf dem Trägermaterial eine lithographische Maske. Mittels chemischer und physikalischer Verfahren wird die Maskenstruktur auf das Substrat übertragen. Es können Materialien wie Metalle in die offenen Lackmaskenareale eingebracht oder diese Bereiche des Substratmaterials durch Ätzen vertieft werden.

Photolacke bestehen aus einem Gemisch aus polymerisierten Bindemitteln wie Novolak (Phenolharze), einem großen Anteil an Lösungsmitteln und Sensibilisatoren, welche die Lichtempfindlichkeit des Lacks beeinflussen [Lau13]. Mit diesen drei chemischen Komponenten werden Eigenschaften wie hohe Lichtempfindlichkeit, hohes Auflösungsvermögen, gutes Haftungsvermögen zum Substrat, hohe thermische Stabilität sowie hohe Beständigkeit gegenüber den Ätzmedien erzielt.

Photolacke werden grundsätzlich in Positiv- und Negativlacke unterteilt. Die belichteten Areale von Positivlacken werden durch die Energieeinwirkung entweder chemisch in eine Carbonsäure umgewandelt oder die langkettigen Photolackmoleküle werden gespalten (Cracken) [Lau13]. Bei Negativlacken kommt es durch die Energiezufuhr zu einer chemischen Vernetzungsreaktion im strahlungsempfindlichen Film. Die so erzeugte, stark unterschiedliche Löslichkeit des Photolacks wird im Entwicklungsprozess ausgenutzt. Wie in der Abbildung 2-2 zu sehen ist, werden bei Positivlacken die bestrahlten Bereiche durch einen geeigneten Entwickler selektiv entfernt. Bei Negativlacken wird der von dem Maskenabsorber abgeschatteten Anteil herausgelöst, da die Entwicklerlöslichkeit des bestrahlten Bereiches durch ein Aushärten und Vernetzen gemindert wird.

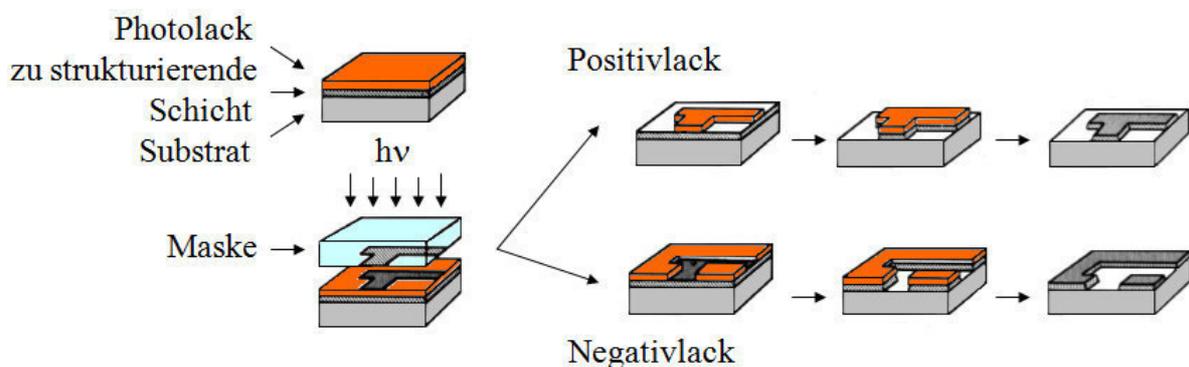


Abb. 2-2 Vergleich von Positiv- und Negativlacken bei der photolithografischen Strukturierung

Voraussetzung für einen erfolgreichen photolithographischen Zyklus ist ein sauberes und partikelfreies Substrat, auf das die Chrommaskenstrukturen übertragen werden können. Durch ein Schleuderverfahren, das so genannte Spincoating, wird der Photolack auf das Substrat aufgetragen. Die Abbildung 2-3 zeigt schematisch, wie das Substratmaterial mit Hilfe eines Unterdrucks auf einem drehbaren Teller (Chuck) fixiert wird und der Lack auf das Substrat aufgebracht wird. Bei Umdrehungsgeschwindigkeiten zwischen 1.000 und 9.000 U / min wird der Lack durch die wirkenden Zentrifugalkräfte über das gesamte Substrat verteilt. Es entsteht eine homogene Schichtdicke. Zum Schluss verdampfen erste Anteile von Lösungsmitteln des Photolacks. Im Durchschnitt liegen die erzeugten Lackdicken am PDI zwischen 200 nm und 5 μm . Die Schichtdicke wird über die Umdrehungsgeschwindigkeit des Chucks und die Viskosität des Lacks definiert. Bei Substratmaterialien an denen der Lack schlecht haftet, wie zum Beispiel Siliziumdioxid oder Zinkoxid wird außerdem ein Haftvermittler für den Lack benötigt, der ebenfalls in einem Schleuderverfahren auf das Substrat aufgetragen wird. Zur Stabilisierung des Photolacks wird die Probe für einen vorhärtenden Ausheizschritt (Soft-Bake) auf eine Wärmeplatte transferiert. Die Temperatur des Tempervorgangs ist lackabhängig und liegt zwischen 360 und 420 K. Der Photolack härtet aus, da ein weiterer Anteil des Lösungsmittels verdampft.

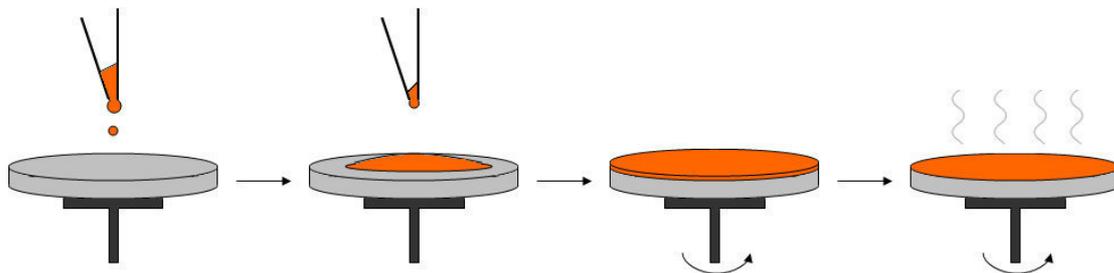


Abb. 2-3 Schematische Darstellung des Aufsleuderns von Photolack auf ein Substrat

Es gibt drei Hauptverfahren, den Photolack durch die Maske zu belichten. Die Kontaktbelichtung, die Proximity-Belichtung und die Projektion sind schematisch in der Abbildung 2-4 dargestellt. Diese Belichtungsverfahren unterscheiden sich hinsichtlich erreichbarer Auflösung, Kantenschärfe und Haltbarkeit der optischen Maske voneinander. Bei der Kontaktbelichtung liegt die Maske auf dem Lack. Diese Belichtungstechnik gewährleistet die beste Auflösung, welche nur durch die Beugungs- und Interferenzerscheinungen an den Strukturkanten begrenzt ist. Es ist aber darauf zu achten, dass die Maske, der Wafer und die Lackschicht durch den direkten Kontakt nicht beschädigt werden. Auch werden eventuell vorhandene Staubpartikel mit diesem Belichtungsverfahren 1 : 1 auf das Substrat übertragen. Diese können bei der Herstellung von Schaltkreisen Kurzschlüsse verursachen und andere kleine Strukturen zerstören.

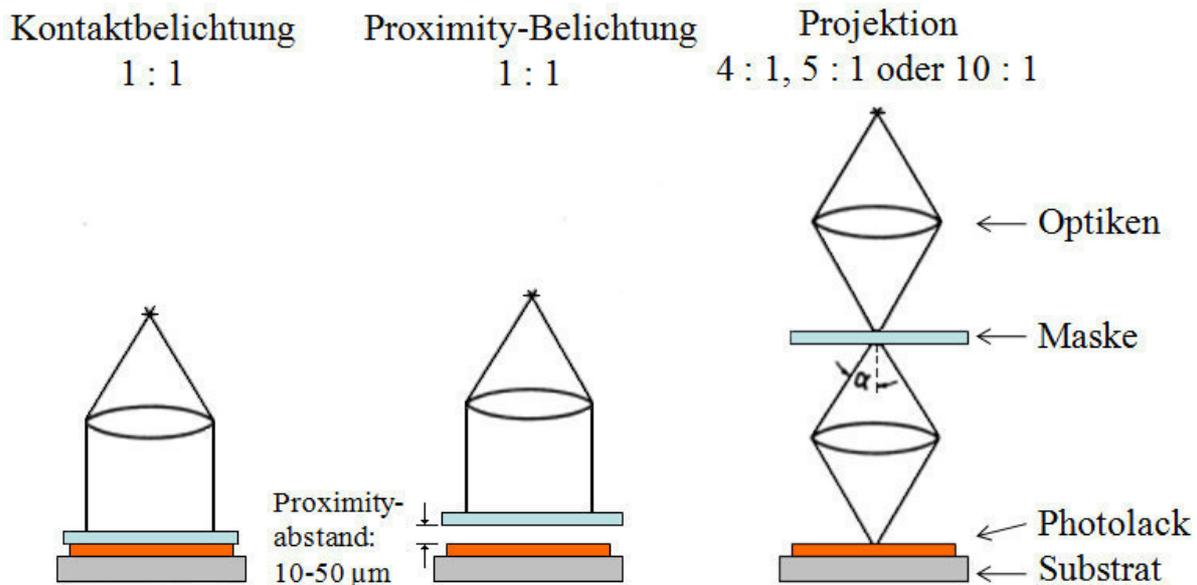


Abb. 2-4 Hauptbelichtungsverfahren der Photolithographie

Bei dem Proximityverfahren hat die Maske einen geringen Abstand von 10 bis 50 µm zum belackten Wafer. Dadurch ist die Belastung für Maske und Material gering, aber die auftretenden Beugungs- und Interferenzerscheinungen senken das Auflösungsvermögen.

Die dritte Belichtungstechnik ist ein Projektionsverfahren. Sie wird in der Industrie am häufigsten eingesetzt. Die auf der Maske befindlichen Strukturen werden in Verhältnissen wie 4 : 1, 5 : 1 oder 10 : 1 verkleinert auf das Trägermaterial abgebildet. Eventuell vorhandene Partikel auf der Maske werden dadurch ebenso verkleinert und können unter Umständen unter die Auflösungsgrenze fallen.

Die in dieser Arbeit erzeugten Strukturen werden mit dem Kontaktbelichtungsverfahren hergestellt, und der Photolack wird mit Hilfe des Belichters MA6-Mask Aligner der Firma Süss MicroTec der energiereichen Strahlung ausgesetzt. Es werden sowohl die Maske als auch das Substrat in den Belichter geladen. Beide werden durch ein Vakuum auf verschiedenen Haltern fixiert. Es folgt die Justage beider Objekte zueinander, wobei die Probe mit Hilfe eines Schrittmotors zur Maske ausgerichtet wird. Um verschiedene Ebenen aufeinander abzustimmen, helfen vorprozessierte Justiermarken. Zum Schluss wird die Probe an die Maske gepresst. Es erfolgt die Belichtung über mehrere Sekunden mit einer 500 W Lampe, die UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 250 \text{ nm}$ aussendet.

Der belichtete Photolack wird mit genau auf ihn abgestimmten Chemikalien in einem Tauch- oder Sprühverfahren entwickelt. Am PDI erfolgt die Entwicklung im Tauchverfahren. Durch die unterschiedlich erzeugten Löslichkeiten während der Belichtung wird entweder der unbelichtete Negativlack oder der belichtete Positivlack abgetragen. Abhängig von der nachfolgenden Anwendung schließt sich an das Entwickeln ein erneutes Tempern des Lacks an. Während dieses Ausheizzschritts (Hard-Bake) wird der Lack endgültig ausgehärtet und Unterätzungen des Lacks fallen zusammen. Es entstehen scharfe Lackmaskenkanten, die besonders bei der Übertragung der vorgegebenen Struktur durch einen Ätzvorgang in die Probe ge-

wünscht sind. Bei einer Metallisierung sind Unterätzungen gewollt, und für deren Erhalt wird der Lack gleich nach der Belichtung ausgehärtet und nicht erst im Anschluss an die Entwicklung. Zum Schluss wird das Substrat mit dem entwickelten Photolack einem Sauerstoffplasma ausgesetzt, um eventuell noch vorhandene lockere Lackreste zu entfernen.

Durch diese Prozessabfolge aus Belacken, Belichten und Entwickeln ist eine lithographische Lackmaske für die folgenden Prozessschritte wie Ätzen oder Beschichten auf dem zu strukturierenden Substrat entstanden.

2.1.3 Übertragung der Struktur auf das Substrat

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Struktur der lithographischen Lackmaske auf das Trägermaterial zu übertragen. Neben dem Oxidieren oder Legieren können die offenen Flächen mit Materialien wie Metallen gefüllt werden, um zum Beispiel Kontakte zu prozessieren. Am PDI werden Metalle mittels Elektronenstrahlverdampfung oder thermischer Verdampfung auf das Substrat abgeschieden. Bei einem Lift-off Prozess mit einem Lösungsmittel verbleiben die Metallflächen, die direkt auf dem Substrat liegen haften. Das Metall, das wiederum auf dem Photolack liegt, wird mit diesem zusammen abgelöst.

Die offenen Flächen der lithographischen Lackmaske können auch mittels Ätzen in das Substrat übertragen werden. Ätzverfahren werden in der Halbleitertechnologie wie in der Abbildung 2-5 dargestellt klassifiziert. Dabei unterteilen sich die Verfahren in die zwei großen Gruppen Nassätzen und Trockenätzen mit jeweils anschließenden Gruppen und Untergruppen. Darüber hinaus gliedern sich Ätzverfahren in isotrop und anisotrop ein.

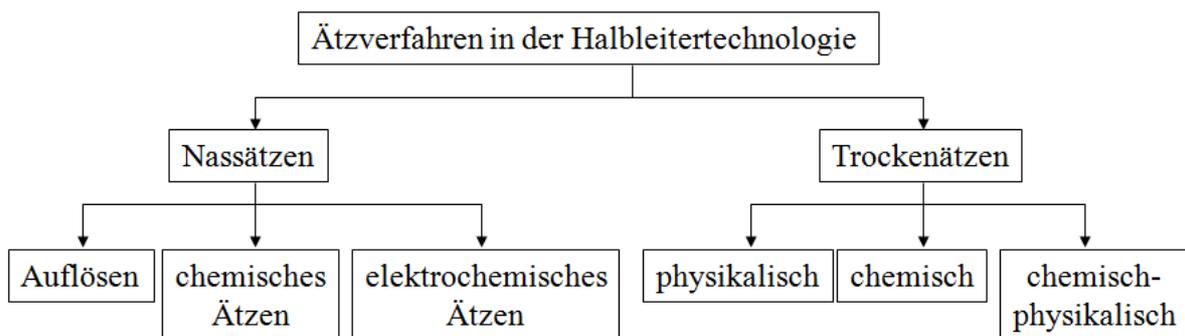


Abb. 2-5 Klassifizierung der Ätztechniken in der Halbleitertechnologie [Pet08]

Beim isotropen Ätzen geschieht der Materialabtrag in alle Richtungen, und es kommt zu Unterätzungen der Lackmaskenstruktur. Beim anisotropen Ätzen kommt es zu einer exakten Strukturabbildung, da das Material nur in einer Richtung abgetragen wird. Das geschieht in den meisten Fällen durch eine senkrecht gerichtete Teilchenbewegung der Ätzgase, kann aber auch durch eine ätzresistente Ablagerung an den Wänden des Substratmaterials hervorgerufen

werden. Beide Ätzvarianten (isotrop und anisotrop) sind in der Abbildung 2-6 schematisch dargestellt.

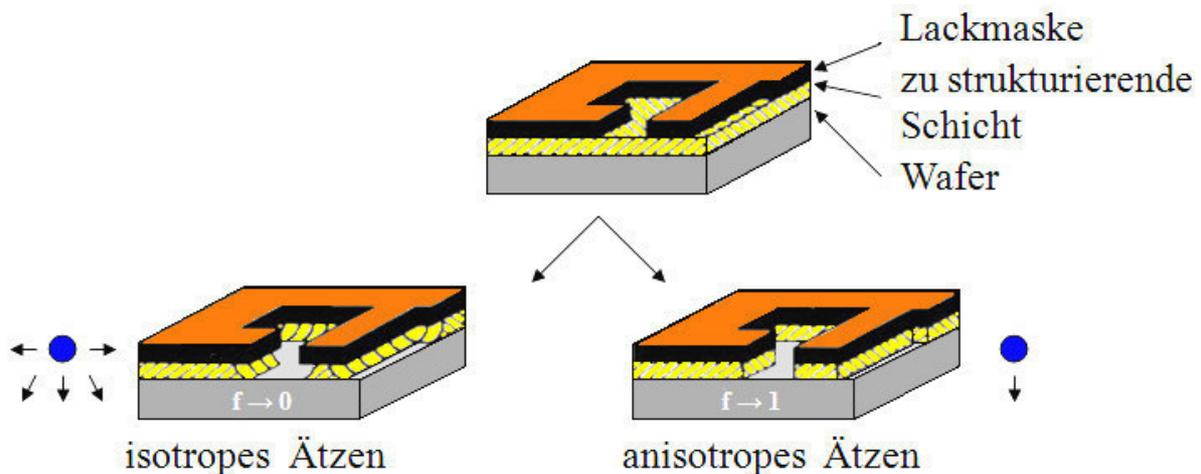


Abb. 2-6 Isotropes Ätzen (Teilchen bewegen sich in alle Raumrichtungen) und anisotropes Ätzen (senkrecht gerichtete Teilchenbewegung) einer zu strukturierenden Schicht

Das Ätzen kann ein nasschemischer Prozess sein. Dabei kommt es zu einer chemischen Reaktion an einer Phasengrenze zwischen einem festen und flüssigen Aggregatzustand. Es werden mit Hilfe einer chemischen Lösung die festen Substratbestandteile in eine flüssige Verbindung umgewandelt. Genau wie beim Entwickeln kann im Tauch- oder Sprühverfahren geätzt werden. Zum Beispiel werden Halbleitermaterialien wie Galliumarsenid GaAs mit einem Gemisch aus Wasserstoffperoxid H_2O_2 , Schwefelsäure H_2SO_4 und Wasser H_2O geätzt. Silizium kann mit Kali-, Natron- oder Lithiumlauge (KOH, NaOH, LiOH) geätzt werden. Nasschemisches Ätzen ist durch den Einsatz von genau abgestimmten Chemikalien auf das abzutragende Material ein sehr selektiver Vorgang. Die Selektivität S_{jk}

$$S_{jk} = \frac{r_{\bar{A}}^j}{r_{\bar{A}}^k} \quad (2-1)$$

ist das Abtragsverhältnis zweier zu ätzender Schichten, zum Beispiel von der zu strukturierenden Schicht (j) und der Lackmaske (k). Die Selektivität entspricht dabei dem Quotienten der Ätzraten $r_{\bar{A}}$ dieser Materialien.

Trockenätzverfahren werden für kleine Strukturen (Auflösung besser als 100 nm, maskenabhängig [Cho13]), bei denen anisotrope Ätzprofile wichtig sind sowie bei Materialien, die nicht nasschemisch behandelt werden können, eingesetzt. Dort findet der Materialabtrag an der Phasengrenze zwischen einem festen und gasförmigen Aggregatzustand statt. Trockenätzverfahren werden unterteilt in physikalisches, chemisches und chemisch-physikalisches Trockenätzen. Bei dem physikalischen Trockenätzen können die eingesetzten Ätzgase, welche durch hochfrequente Wechselfelder ionisiert werden, für einen physikalischen Abtrag auf

das Substrat beschleunigt werden. Beim chemischen Trockenätzen kommt es dagegen zu einer Reaktion zwischen Probenoberfläche und Gas. Das chemisch-physikalische Trockenätzen ist eine Kombination aus den beiden Trockenätzmethoden.

Wie schon erwähnt, sind die Ätzrate $r_{\ddot{A}}$ und Ätzanisotropie f wichtige Größen bei den Ätzverfahren in der Halbleitertechnologie. Die Ätzrate wird definiert als Quotient aus Ätzlänge l und Ätzdauer t .

$$r_{\ddot{A}} = \frac{l}{t} \quad (2-2)$$

Der Anisotropiefaktor entspricht der Differenz von eins und dem Verhältnis von horizontaler Ätzrate $r_{\ddot{A}}^h$ zu vertikaler Ätzrate $r_{\ddot{A}}^v$.

$$f = 1 - \frac{r_{\ddot{A}}^h}{r_{\ddot{A}}^v} \quad (2-3)$$

Wenn der Anisotropiefaktor gegen eins tendiert ($f \rightarrow 1$), dann ist der Ätzvorgang stark anisotrop. Die Ätzung verläuft hauptsächlich in vertikaler Richtung, und es kommt kaum zu Unterätzungen. Bei isotropen Ätzvorgängen strebt der Anisotropiefaktor gegen null ($f \rightarrow 0$).

Nach dem Übertragen der Struktur in das Substrat muss als Letztes die lithographische Lackmaske entfernt werden. Der Photolack löst sich vorzugsweise in Lösungsmitteln auf. Aceton eignet sich hervorragend zum Entfernen des Photolacks, da es andere Strukturen auf dem Substrat nicht angreift. Die lithographische Maske kann aber auch bei einem Trockenätzschritt oder in einer Ätzlösung entfernt werden.

Da in den meisten Fällen eine mit Hilfe von Photolithographie erzeugte Probe aus mehreren Ebenen und Komponenten besteht, schließen sich weitere Durchgänge aus Belackern, Belichten, Entwickeln und Ätzen, bzw. Bedampfen an. Auch wenn die in dieser Arbeit entstehenden Strukturen teilweise nicht sehr komplex sind, so werden in jedem Fall mindestens zwei lithographische Zyklen durchlaufen, um eine Probe herzustellen.

2.1.4 Der Reinraum

Photolithographie, Maskenschreiben aber auch andere Tätigkeiten, die für die Umsetzung dieser Arbeit ausgeführt wurden, wie zum Beispiel der Graphentransfer von einem Trägermaterial zu einem anderen, verlangen eine partikelarme Umgebung, die nur ein Reinraum gewährleisten kann. Reinräume werden nach der Anzahl der Partikel pro Kubikmeter und der Partikelgröße in der DIN EN ISO 14644-1 klassifiziert. Wie die Tabelle 2-1 zeigt, gibt es neun unterschiedliche Reinraumklassen. Die Grenzwerte für die Anzahl der Partikel pro Kubikmeter unterteilen sich in sechs Abschnitte von Partikelgrößen zwischen 0,1 bis 5,0 μm . Der Reinraum des PDIs hat die Klasse ISO 7. Das bedeutet, dass sich maximal 2.930 5,0 μm

große, 83.200 1,0 µm große, 352.000 0,5 µm große und eine unbestimmte Anzahl kleinerer Partikel pro Kubikmeter in dem Raum befinden dürfen.

Klasse	Grenzwerte (Partikel je m ³) für die Partikelzahl gleich oder größer als...					
	0,1 µm	0,2 µm	0,3 µm	0,5 µm	1,0 µm	5,0 µm
ISO 1	10	2				
ISO 2	100	24	10	4		
ISO 3	1.000	237	102	35	8	
ISO 4	10.000	2.370	1.020	352	83	
ISO 5	100.000	23.700	10.200	3.520	832	29
ISO 6	1.000.000	23.7000	10.2000	35.200	8.320	293
ISO 7				352.000	83.200	2.930
ISO 8				3.520.000	832.000	29.300
ISO 9				35.200.000	8.320.000	293.000

Tab. 2-1 Reinraumklassen nach DIN EN ISO 14644-1

Die Aufgabe der Lufttechnik von Reinräumen in der Mikrotechnologie ist es, Partikel auszufiltern oder abzutransportieren [Gai04]. Mit Feinstfiltern wird die eingeleitete Luft gereinigt. Reinräume arbeiten entweder nach einem turbulenten oder einem laminaren Strömungsprinzip, um Partikel aus dem Arbeitsbereich fernzuhalten und deren Konzentration zu verringern. Dabei wird bei der Verdünnungs- oder Mischströmung die gefilterte Luft turbulent in den Reinraum eingeführt, und es tritt ein Verdünnungseffekt der Partikel ein. Das ist links in der Abbildung 2-7 schematisch dargestellt. Bei der laminaren Verdrängungsströmung wird die gefilterte Luft vertikal in den Reinraum geleitet. Partikel werden erfasst und direkt zur Abluftentnahme am unteren Raumbereich transportiert, vergleiche Abbildung 2-7, Mitte. Wie rechts in der Abbildung 2-7 zu sehen ist, entweicht die Luft von Reinräumen mit laminarer Verdrängungsströmung in den meisten Fällen erst durch perforierte Doppelböden und wird dann aus dem Raum geleitet [Gai04].

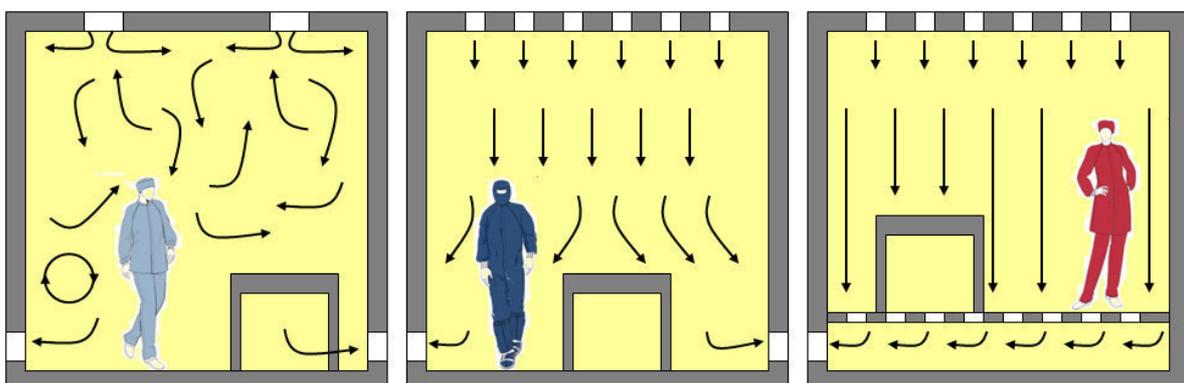


Abb. 2-7 Unterschiedliche Strömungsprinzipien von Reinräumen: turbulente Verdünnungs- oder Mischströmung (links), laminare Verdrängungsströmung (Mitte) und laminare Verdrängungsströmung mit perforiertem Doppelboden (rechts) [ALS13], [Gai04]

Außerdem herrscht in Reinräumen ein leichter Überdruck, um keine Verunreinigungen von außen in die geschützte Umgebung zu lassen. Das Personal betritt den Reinraum durch eine Schleuse und trägt spezielle Schutzanzüge oder -kittel, die keine Partikel absondern. Der Kopf muss mit einem Haarnetz oder Haube bedeckt sein. Es sind Handschuhe zu tragen und die Schuhe zu wechseln. Je nach Reinraumklasse sind auch Mundschutz und Gesichtsmaske anzulegen sowie spezielle Unterbekleidung nötig.

Reinräume der Photolithographie werden außerdem mit gelbem Licht beleuchtet, um die strahlungsempfindlichen Photolacke nicht ungewollt zu belichten. Die spektrale Empfindlichkeit der meisten Photolacke erstreckt sich vom nahen ultravioletten Spektralbereich ($\lambda > 320$ nm) bis in den sichtbaren Bereich. Damit der Photolack im Reinraum über einen längeren Zeitraum verarbeitet werden kann, müssen Wellenlängen oberhalb von $\lambda = 500$ nm mit speziellen Gelbfiltern und -folien geblockt werden [Rin13].

2.1.5 Anwendungsbeispiele der Photolithographie

Für die vorliegende Arbeit sind mit Hilfe der Photolithographie mehrere Proben erzeugt worden. Die folgenden drei Unterabschnitt beschreiben die eingesetzten Materialien und Versuchsbedingungen für die Herstellung von dreidimensionalen Strukturen aus Aluminiumgalliumarsenid (Al,Ga)As wie Mikrorollen und Lamellen. Außerdem wird die Prozessierung eines Wafers aus Lithiumniobat LiNbO_3 mit linearen Hall-Elementen und Strukturen für akustische Oberflächenwellen (SAW, aus dem Englischen: Surface Acoustic Waves) vorgestellt. Darüber hinaus wird die Strukturierung von übertragenen Graphenschichten auf Saphir erläutert. Alle eingesetzten Photolacke und dazugehörigen Entwickler sind von der Firma Allresist. Die durch das eigenständige Prozessieren im Reinraum gewonnenen Informationen werden ergänzt durch Datenblattinhalte der Produkte für die Mikrostrukturierung [Schi11].

2.1.5.1 Strukturierung von Halbleiterwerkstoffen

Um ein Halbleitermaterial wie (Al,Ga)As zu strukturieren und verschieden tiefe Flächen auf der Oberfläche zu erzeugen, wird der Negativlack AR-N 4240 verwendet. Dieser Lack besteht aus einer Novolak-Bisazid-Kombination. Der Hauptbestandteil des Lösungsmittelgemischs ist, wie bei allen hier genannten Photolacken, 2-Methoxy-1-methylethylacetat.

Der AR-N 4240 wird mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 4.000 bis 6.000 U / min innerhalb von 45 Sekunden auf den Wafer aufgetragen, wobei Lackdicken von ca. $1,4 \mu\text{m}$ erzeugt werden. Der AR-N 4240 muss für zwei Minuten bei 360 K ausgeheizt werden, bevor die Probe für 11 Sekunden bei $\lambda = 250$ nm belichtet werden kann. Ein geeigneter Entwickler ist der unverdünnte AR 300-47. Diese wässrig-alkalische Entwicklerflüssigkeit kommt speziell bei novolackbasierenden Lacken zum Einsatz [Schi11]. Es dauert ca. 70 Sekunden, um den

Lack komplett zu entwickeln, also die unbelichteten Bereiche abzutragen. Das Ergebnis wird mit einem Lichtmikroskop geprüft. Zum endgültigen Aushärten des AR-N 4240-Photolacks wird die Probe abermals für zwei Minuten bei 360 K auf der Wärmeplatte erwärmt. Zum Schluss wird die Probe für ein bis zwei Minuten in einen Plasmareiniger transferiert, um den letzten lockeren Photolack zu veraschen. Das belackte Substrat wird dabei einem 100 W-Sauerstoffplasma ausgesetzt. Der Druck beträgt ca. 0,5 mbar. Wenn die erzeugte Ätzmaske nach einer letzten Überprüfung mit dem Lichtmikroskop den gestellten Anforderungen genügt, kann der (Al,Ga)As-Wafer strukturiert werden.

Für tiefe Ätzungen von mehreren hundert Nanometern wird ein Gemisch aus Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser im Verhältnis 1 : 1 : 8 = H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O benutzt. Die Ätzrate beträgt etwa 14 nm / s. Mehrere hundert Nanometer Substratmaterial können innerhalb einer Minute entfernt werden. Für flache und präzise Ätzungen, die eine gewisse Grenztiefe nicht unterschreiten dürfen, wird ebenfalls ein Gemisch aus Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser mit einem Mischungsverhältnis von 1 : 8 : 100 = H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O gewählt. Die Konzentration der ätzenden Bestandteile ist hierbei wesentlich geringer und die Ätzrate liegt bei ca. 1 nm / s. Die Aussicht, eine genau festgelegte Äztiefe zu erreichen, ist hoch und wird davor außerdem an Halbleiterprobestücken getestet.

Im letzten Schritt muss der gehärtete Photolack mit Aceton und Isopropanol von der Probe gelöst werden. Mit dieser Versuchsbeschreibung kann entweder eine definierte Fläche eines (Al,Ga)As-Substrats durch Ätzung vertieft werden oder es schließen sich weitere lithographische Zyklen an, damit verschieden tiefe Areale auf der Probe erzeugt werden können. Diese sind vor allem zur Freilegung der Opferschicht bei der Herstellung von sich selbst aufrichtenden Halbleiterlamellen nötig.

2.1.5.2 Strukturierungen für Hall- und SAW-Technologie

Die Prozessierung einer Graphen-Hall-Struktur, für Messungen an einem stromdurchflossenen Leiters in einem stationären Magnetfeld, kombiniert mit SAW-Technologie auf einem LiNbO_3 -Wafer umfasst drei lithographische Prozessschritte. Durch den Zusammenschluss dieser unterschiedlichen Elemente soll über die Ausbreitung von akustisch erzeugten zweidimensionalen Wellen an der Oberfläche des Wafermaterials die Ladungsträgertransporteigenschaften in der einatomar dicken Graphenschicht manipuliert werden und vice versa.

Als erstes werden die metallischen elektrischen Wandler, die so genannten Interdigital Transducer (IDT) mit Hilfe von Photolithographie erzeugt. Nach dem Reinigen eines Drei-Zoll-Wafers aus LiNbO_3 wird bei 9.000 U / min 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) der Firma Merck, ein Haftvermittler, aufgeschleudert. Im Anschluss muss das HMDS für eine Minute verdampfen. Die lithographische Lackmaske auf dem Wafer besteht aus dem Negativlack AR-N 7520.18. Der Lack wird mit 6.000 U / min für 45 Sekunden auf das Substrat aufgebracht. Es folgt ein vorhärtendes Ausheizen für zwei Minuten bei 360 K. Vor der Belich-

tung (1,3 Sekunden bei $\lambda = 250$ nm) wird der Rand des Wafers mit der Entwicklerflüssigkeit AR 300-47 behandelt. Die Tauchentwicklung der gesamten Struktur vollzieht sich in einer mit Wasser verdünnten Form des AR 300-47 Entwicklers (5 : 1 = AR 300-47 : H₂O). Nach einer mikroskopischen Untersuchung werden alle lockeren Photolackrückstände mit einem Sauerstoffplasma (Dauer: 1 Minute, Druck: 0,5 mbar, Leistung: 100 W) entfernt. Die IDTs bestehen aus einer Titan / Aluminium / Titan-Kombination. Dabei wird zuerst 10 nm Titan als Haftvermittler auf das mit der Lackmaske strukturierte Substrat aufgedampft. Das Titan bildet Nadeln aus, damit das 40 nm dicke aufgedampfte Aluminium besser haftet. Den Abschluss bildet eine 10 nm dicke Titanschicht als Oxidationsschutz für das Aluminium. Die Bedampfung des LiNbO₃ dauert ca. 10 Minuten. Der Ablöseprozess (Lift-off) des Metalls findet mit Aceton in einem Ultraschallbad statt.

Zur Strukturierung der Hall-Elemente, die in diesem Fall aus übertragenem Graphen bestehen, wird der Wafer in Aceton gereinigt. Der Haftvermittler HMDS wird bei 7.000 U / min auf den Wafer geschleudert und über fünf Minuten bei 368 K ausgehärtet. Der Positivlack X AR-P 5800/7 stellt die lithographische Maske für diesen Prozessschritt zur Verfügung. Der Lack wird bei 4.000 U / min aufgebracht, wobei Lackdicken von 0,55 μ m erzeugt werden. Das Aushärten dauert zwei Minuten bei 368 K und die Belichtung benötigt 20 Sekunden bei einer Wellenlänge von $\lambda = 250$ nm. Es folgt ein weiterer Ausheizschritt zum endgültigen Aushärten des Lacks (Dauer: zwei Minuten, Temperatur: 368 K). Die ganze Probe wird in einem Tauchverfahren ca. 50 Sekunden lang entwickelt. Der zum Photolack passende Entwickler ist 1 : 1 = AR 300-35 : H₂O. Die Definition der Hall-Strukturen erfolgt dann, indem das ungeschützte Graphen einem Sauerstoffplasma ausgesetzt wird.

Die Ohm'schen Kontakte, bestehend aus 10 nm Titan und 90 nm Gold, werden mit Hilfe des Negativlacks AR-N 4240 erzeugt. Die Handhabung des Lacks erfolgt wie bereits bei der (Al,Ga)As-Strukturierung in Unterabschnitt 2.1.5.1 beschrieben.

2.1.5.3 Strukturierung von Graphen

Drei photolithographische Zyklen werden benötigt, um Saphirsubstrate mit darauf befindlichem übertragenem Graphen, für die Messung des Ladungsträgertransportverhaltens in der zweidimensionalen Kohlenstoffschicht, zu strukturieren. Zuerst werden Titan / Gold-Marker zur Orientierung und Platzierung der Maske für die folgenden Prozessschritte erzeugt. Es folgt die Strukturierung der Hall-Strukturen. Im dritten Prozessschritt werden die Hall-Strukturen mit einer Titan / Gold-Metallisierung kontaktiert. Die Ablaufschritte und der eingesetzte Lack sowie der dazugehörige Entwickler für die Marker- und Kontaktprozessierung sind identisch. Hierzu wird das Saphirsubstrat mit dem übertragenen Graphen mit dem Negativlack AR-N 7520.18 belackt. Nach 45 Sekunden bei 5.000 U / min werden Lackdicken von 370 nm erreicht und der Photolack wird für zwei Minuten bei 360 K gehärtet. Die Belichtung beträgt fünf Sekunden bei einer Wellenlänge von $\lambda = 250$ nm. Es folgt ein zweites Tempern

zum endgültigen Aushärten des Lacks. Bei dem Negativlack AR-N 7520.18 wird der Entwickler AR 300-47 mit Wasser verdünnt (5 : 1 = AR 300-47 : H₂O). Die Entwicklung dauert ca. 60 Sekunden, und es folgt der Transfer in den O₂-Plasmareiniger für ein 20-sekündiges Sauerstoffplasma bei 0,5 mbar und 100 W. Die Metallisierung von 10 nm Titan als Haftvermittler und 50 nm Gold geschieht durch Elektronenstrahlverdampfung. Es folgt die Ablösung des Metalls in Aceton.

Die Hall-Strukturen werden mit einer lithographischen Lackmaske aus dem Positivlack AR-P 5800-7 erzeugt. Der Lack wird mit 6.000 U / min auf das Waferteilstück aufgeschleudert und für eine Minute bei 386 K ausgeheizt. Die Belichtung bei $\lambda = 250$ nm dauert zehn Sekunden. Der Entwicklungsschritt in 1 : 1 = AR 300-35 : H₂O dauert ca. 60 Sekunden. Um das Graphen bis auf die Dimension der Hall-Elemente von dem Saphirsubstrat zu entfernen, wird die Probe einem drei-minütigen Sauerstoffplasma ausgesetzt. Zum Schluss wird die Ätzmaske mit Aceton und Isopropanol entfernt.

Um nach dem Graphenübertrag auf den Saphirwafer Proben für die Transportmessungen herzustellen, durchläuft das Substrat drei lithographische Zyklen. Das Ergebnis aus Hall-Strukturprozessierung und dem Aufbringen von Ohm'schen Kontakten auf einem Saphirsubstrat ist schematisch in der Abbildung 2-8 dargestellt.

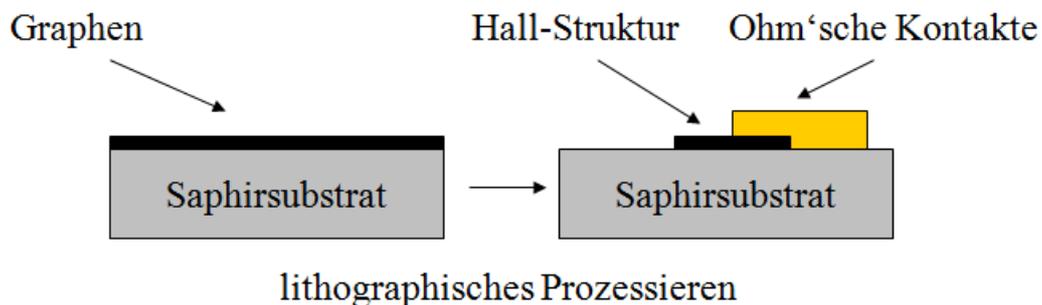


Abb. 2-8 Schematische Darstellung eines Saphirsubstrats mit übertragenem Graphen vor der lithographischen Prozessierung (links), nach der Strukturierung des Graphens und der Ohm'schen Kontaktierung der Probe mit Titan / Gold (rechts)

Zur photolithographischen Erzeugung von verschiedenen Strukturen auf Substraten können unterschiedliche Photolacke und dazu abgestimmte Entwickler verwendet werden. Auch sind die Belichtungszeit und Temperatur beim Tempern streng an den Photolack gebunden. Beim Belacken des Trägermaterials und auch beim Veraschen von lockerem Lack im Sauerstoffplasma sind größere Parameterspielräume möglich.

2.2 Herstellung von dreidimensionalen Halbleiterstrukturen

Dreidimensionale Halbleiterstrukturen können auf unterschiedliche Arten erzeugt werden. Das kontrollierte Ablösen dünner Lamellen von einer Substratoberfläche ist dabei ein wesentlicher Bestandteil der Halbleitertechnologie, genau wie das Verbinden von verschiedenen Materialien über Van-der-Waals-Wechselwirkung zu einer gemeinsamen Hybridstruktur.

2.2.1 Mikrorollen

Das Selbstaufrollen von pseudomorphen hochverspannten Halbleiterdoppelschichten wurde zuerst von Prinz et al. präsentiert [Pri00]. Diese Technik wird zur Herstellung von Mikro- und Nanorollen mit genau definierten Radien r genutzt. Darüber hinaus können mit dieser Methode Spitzen, Nadeln und Ringe erzeugt werden [Pr03], [Schm01c], [Schm02a], [Schm02b]. Der Ausgangspunkt für selbstaufrollende, dreidimensionale Objekte sind verspannte Heterostrukturen. Diese werden am PDI mit Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt [Fri06], [Fri07], [Fri08], [Vor07]. Der schematische Schichtaufbau einer dieser Strukturen und der Aufrollvorgang sind in der Abbildung 2-9 dargestellt. Im Allgemeinen wird auf einem Substratmaterial die Opferschicht epitaktisch aufgewachsen. Darüber befinden sich die verspannte Schicht und darauf die aktive Schicht.

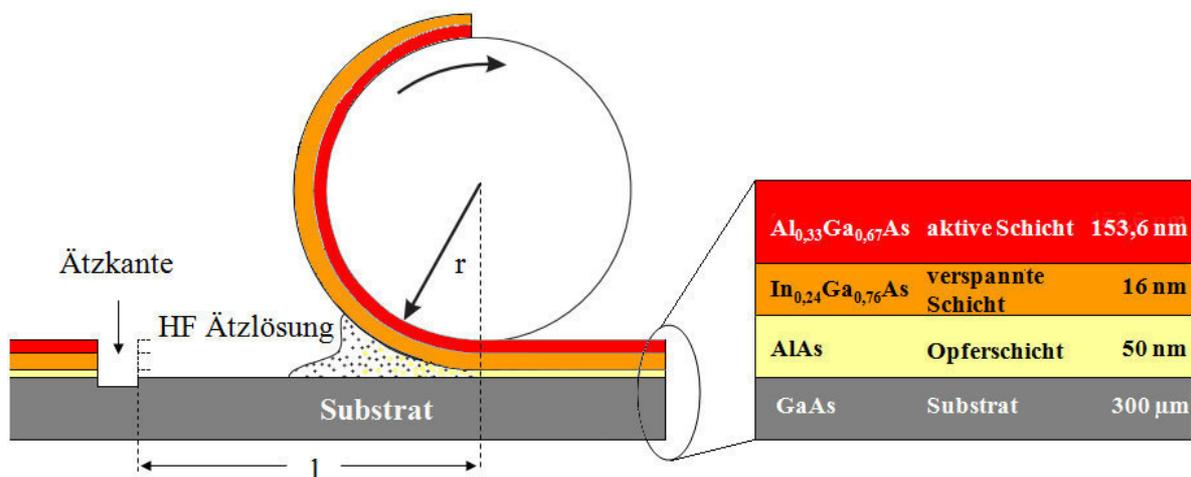


Abb. 2-9 Schematischer Aufbau der am PDI gewachsenen MBE-Halbleiterheterostruktur. Das Doppelschichtsystem aus pseudomorph verspannter und aktiver Schicht biegt sich nach dem Ablösen von einem 300 μm GaAs-Substratwafer durch das Entfernen der Opferschicht mit Flusssäure zu einer Rolle mit genau definiertem Radius r auf. Die Ätzlänge l ist als Abstand zwischen Ätzkante und der Mitte der Rolle definiert. Die Schichtdicken sind nicht maßstabsgerecht dargestellt [Sche05]

Bei denen für diese Dissertation zur Verfügung gestellten Wafern besteht die Opferschicht aus 50 nm dickem Aluminiumarsenid AlAs. Darüber befindet sich die pseudomorph ver-

spannte Heterostruktur, eine Kombination aus verspannter und aktiver Schicht. Das Material der verspannten Schicht ist $\text{In}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{As}$ mit einer Dicke von wenigen Nanometern. Die aktive Schicht besteht aus mehr als hundert Nanometer dickem $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$. Die Gitterkonstante a von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ lässt sich nach der Gleichung (2-4) berechnen [Ada85] und beträgt $0,56793 \text{ nm}$ für das vorliegende Halbleitermaterialgemisch mit einem Aluminiumanteil von 33 Prozent ($x = 0,33$).

$$a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}} = 0,56533 + 0,0078 x \quad (2-4)$$

$$a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}} = 0,565 + 0,041 x \quad (2-5)$$

Die Gitterkonstante von $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ mit einem Indiumanteil von 24 Prozent kann mit der Gleichung (2-5) berechnet werden [Men05], und es ergibt sich $0,57454 \text{ nm}$ für $x = 0,24$.

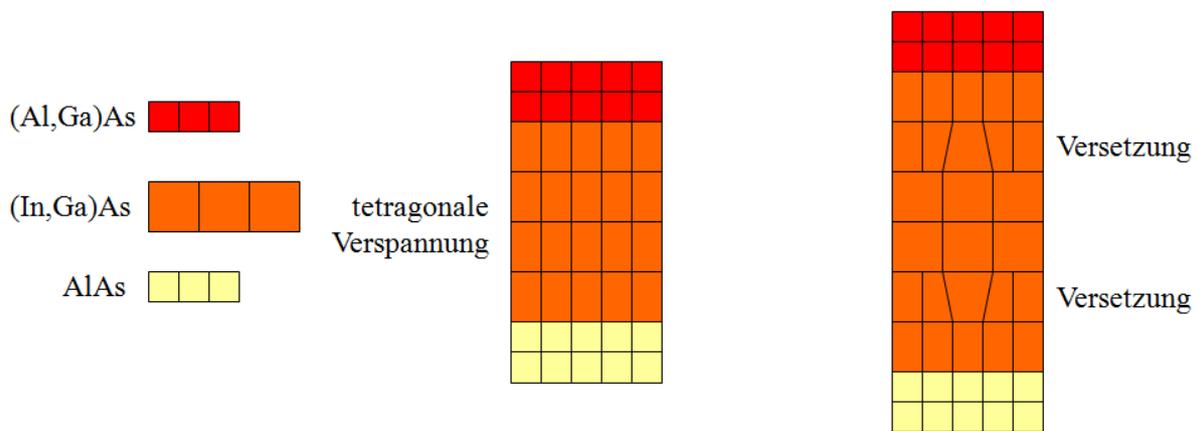


Abb. 2-10 Schematisches Schichtwachstum von (Al,Ga)As auf (In,Ga)As auf AlAs, links: pseudomorphes Wachstum unterhalb der kritischen Schichtdicke der verspannten Schicht durch tetragonale Verspannungen der Atome, rechts: Wachstum über der kritischen Schichtdicke des (In,Ga)As mit Relaxation der Verspannungen durch den Einbau von Versetzungen

Damit beträgt der Unterschied der Gitterkonstanten von $\text{Al}_{0,33}\text{Ga}_{0,67}\text{As}$ und $\text{In}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{As}$ ein Prozent. Wenn die Dicke der (In,Ga)As-Schicht unterhalb einer kritischen Schichtdicke bleibt, dann wächst dieses Material pseudomorph auf dem AlAs auf. Für $\text{In}_{0,24}\text{Ga}_{0,76}\text{As}$ beträgt die kritische Schichtdicke 16 nm . Es kommt zu tetragonalen Verspannungen innerhalb der (In,Ga)As-Schicht. Links in der Abbildung 2-10 sind diese Kristallverspannungen schematisch dargestellt. Das eigentlich kubische Kristallsystem verzerrt sich zu einem tetragonalen System. Durch die Ausdehnung der Moleküle in Wachstumsrichtung entstehen Zugkräfte. Das (Al,Ga)As in der aktiven Schicht wirkt diesen Kräften entgegen. Dadurch treten in der aktiven Schicht Kompressionskräfte auf. Diese Kräfte nehmen mit zunehmender Tiefe des Materials ab. Die Gitterkonstante senkrecht zur Wachstumsrichtung bleibt in beiden Schichten erhalten.

Wenn die Dicke der verspannten Schicht oberhalb der kritischen Schichtdicke liegt, dann kommt es zur Relaxation im Material und das (In,Ga)As entspannt sich durch den Einbau von Versetzungen, siehe Abbildung 2-10, rechts. Die Relaxation der verspannten Schicht muss für Halbleiterheterostrukturen zur Herstellung von Mikro- und Nanorollen vermieden werden, sonst können sich die Strukturen nicht mehr selbstständig aufrichten.

In der Abbildung 2-9 ist der Strukturaufbau für die verwendeten Ausgangsmaterialien zu sehen. Die Dicke der aktiven Schicht beträgt 153,6 nm, die verspannte Schicht ist 16 nm dick und die Opferschichtdicke beträgt 50 nm. Mit Hilfe der Photolithographie wird eine so genannte Ätzkante erzeugt. Dabei wird über einer genau definierten Fläche der Halbleiterprobe das Material entfernt, um die Opferschicht freizulegen. Die Abbildung 2-11 zeigt sowohl eine lichtmikroskopische Aufnahme als auch eine schematische Seitenansicht einer freigelegten Opferschicht.

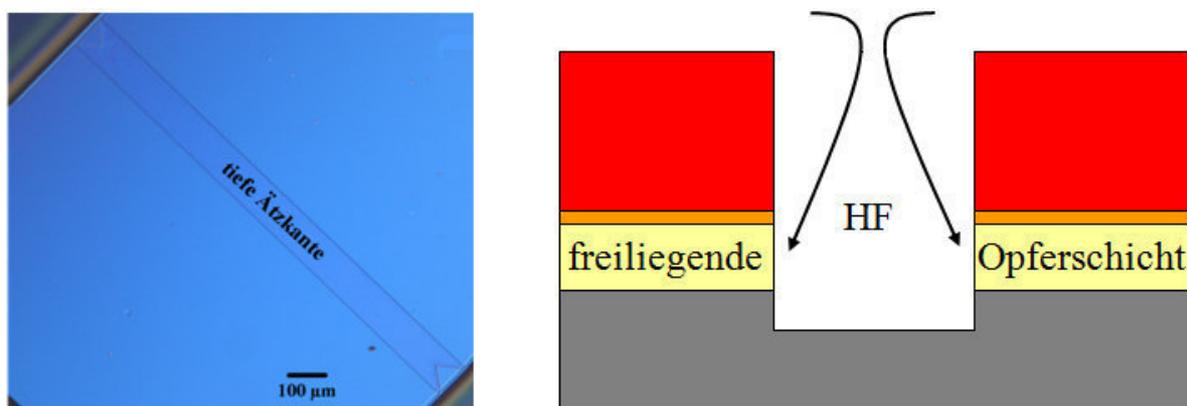


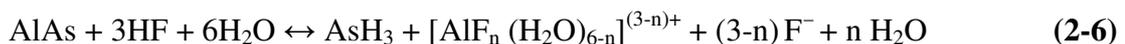
Abb. 2-11 Lichtmikroskopische Aufnahme der photolithographisch erzeugten Ätzkante auf einem Halbleitersubstrat zur Freilegung der Opferschicht (links). Schematische Seitenansicht der erzeugten Ätzkante mit der durch das Ätzmedium freigelegten Opferschicht (rechts). Die Schichtdicken sind nicht maßstabsgerecht dargestellt.

Während eines nasschemischen Ätzprozesses gelangt Flusssäure (HF) über die Ätzkante an das freigelegte Opferschichtmaterial, siehe Abbildung 2-11, rechts. Durch selektives Ätzen der AlAs-Schicht löst sich die Heterostruktur aus verspannter und aktiver Schicht vom Substrat ab. Die vorsätzlich eingebauten Spannungen zwischen den beiden Halbleiterschichten rollen die Doppelschicht auf und formen dadurch eine Rolle mit definiertem Radius.

Der Vorteil des (Al,Ga)As / AlAs-Halbleitersystems ist die große Selektivität S_{jk} von Flusssäure zwischen AlAs und GaAs. Die Ätzrate von AlAs in HF ist sechs Größenordnungen größer als die Ätzrate von GaAs in HF [Wu85]. Yablonovitch et al. [Yab87] berichten sogar von einer sieben Größenordnungen größeren Selektivität zwischen AlAs und $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$. Auch wenn in dem verwendeten (Al,Ga)As 33 Prozent AlAs enthalten sind, unterscheiden sich die Ätzverhältnisse $r_{\text{Ä}}^{\text{AlAs}} : r_{\text{Ä}}^{(\text{Al,Ga})\text{As}}$ der beiden Halbleitermaterialien von aktiver und Opferschicht

in Flusssäure um mehrere Größenordnungen. Der Hintergrund für die hohe Selektivität zwischen AlAs und (Al,Ga)As in Flusssäure ist allerdings immer noch unbekannt.

Voncken et al. [Von04] haben den Ätzvorgang von Aluminiumarsenid in wässriger Flusssäure genauer untersucht. Dabei wurden die festen Ätzprodukte zum einen mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, aus dem Englischen: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) untersucht. Darüber hinaus haben die Forscher das Debye-Scherrer-Verfahren und sowohl die Aluminium- als auch Fluor-Kernspinresonanz zur Analyse der Reaktionsprodukte eingesetzt. Die gasförmigen Ätzprodukte wurden mit Gaschromatographen analysiert. Bei der Reaktion von AlAs mit wässriger HF entstehen Arsenwasserstoff AsH_3 , einige sauerstoffhaltige Arsenverbindungen wie Arsen(III)-oxid As_2O_3 und unterschiedliche wässrige Aluminiumfluoridverbindungen. Außerdem ergab die Untersuchung von Voncken, dass bei der Ätzreaktion kein Wasserstoff entsteht. Schermer et al. [Sche05] haben die chemische Reaktion der Opferschichtätzung nach Gleichung (2-6) zusammengefasst.



dabei entspricht $n = 0, \dots, 3$

Flusssäure (auch Fluorwasserstoffsäure genannt) ist eine farblose Flüssigkeit. Das Ätzmedium ist sowohl hoch toxisch als auch stark ätzend und wird innerhalb dieser Arbeit ausschließlich als wässriges Gemisch in geringer Konzentration bis fünf Prozent ($\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 5 : 95$) eingesetzt. Die Handhabung der Flusssäure ist nur unter Einhaltung strenger Sicherheitsmaßnahmen erlaubt. Dazu gehören eine Einweisung und das Studium des Sicherheitsdatenblatts, das Arbeiten unter einer Umlufteinrichtung, welches zudem von einer zweiten Person überwacht wird sowie das Tragen von Kittel und Laborschürze, Gesichtswesir und zusätzlichen vor HF schützenden Latex / Nitril-Handschuhen über den herkömmlichen Chemielaborschutzhandschuhen.

Nach dem Ätzen der Opferschicht und der Bildung der dreidimensionalen Halbleiterstruktur wird die Probe in deionisiertem Wasser gespült. Im Anschluss wird die Probe in Aceton überführt, und es folgt eine Kritische-Punkt-Trocknung mit dem Critical Point Dryer 030 der Firma Bal-Tec. Dabei wird flüssiges Kohlenstoffdioxid (CO_2) als Trocknungsmedium verwendet. Es ist darauf zu achten, dass die Probe während des gesamten Ätz- und Spülvorgangs mit Flüssigkeit bedeckt ist.

Wasser ist eine Flüssigkeit mit hoher Oberflächenspannung. Wenn die Halbleiterstrukturen nicht mit einem Kritische-Punkt-Apparat getrocknet werden, ziehen die Kapillarkräfte unter und zwischen der Rolle das Doppelschichtsystem wieder auf das Substrat zurück. Außerdem können durch den Druck von entstehendem Wasserdampf die Mikroobjekte zerstört werden. Wird Kohlenstoffdioxid über seine kritische Temperatur erhitzt und daraufhin der Druck entzogen, wird das gleichzeitige Vorliegen von flüssiger und gasförmiger Phase vermieden. Es

kommt zu keinem Auftreten von großen Oberflächenspannungen, die den Proben schaden könnten. Die Mikrometergroßen Präparate werden schonend getrocknet.

Nach der Substitution des Wassers aus den Rollen durch Aceton werden die Mikrostrukturen in die Probenkammer des Kritische-Punkt-Apparates überführt. Die Kammer enthält ebenfalls eine geringe Menge Aceton, damit die Flüssigkeitsbedeckung der Rolle gewährleistet ist. Bei Temperaturen zwischen 279 und 284 K wird das Aceton gegen die Übergangsflüssigkeit (flüssiges CO₂) getauscht. Im Anschluss wird die Probenkammer auf 313 K erwärmt. Bei ca. 304 K und einem Druck von 73,8 bar liegt der kritische Punkt von CO₂. Es bildet sich für wenige Sekunden ein dichter Nebel aus, und die Flüssigkeit geht in den gasförmigen Zustand über. Die Probenkammer ist danach mit einer einzigen homogenen, klar durchsichtigen Phase gefüllt: gasförmigem Kohlenstoffdioxid. Nach Erreichen der Zieltemperatur von 313 K bei 80 bar wird das Gas kontrolliert aus der Probenkammer abgelassen, und die trockene Probe kann entnommen werden.

Die Herstellung von selbstauffrollenden dreidimensionalen Halbleiterstrukturen umfasst ein MBE-Schichtwachstum von einer Opferschicht, einer verspannten und einer aktiven Schicht auf einem Substrat. Nach photolithographischer Strukturierung des Wafers zur Offenlegung der AlAs-Opferschicht kann mit Hilfe von Flusssäure die Opferschicht durch selektive Ätzen entfernt werden. Die pseudomorph hochverspannte Halbleiterdoppelschicht aus aktiver und verspannter Schicht rollt sich selbstständig zu einer Mikrorolle auf. Nach schonendem Trocknen in einem Kritische-Punkt-Apparat sind die Proben einsatzbereit.

2.2.2 Berechnung des Radius von Mikrorollen

Es ist möglich, den Radius r einer selbstauffrollenden Halbleiterrolle mit Hilfe der dazugehörigen Materialkonstanten zu berechnen [Tsu97], [Vac01]. In die Formel für den Rollenradius (2-7) gehen Daten wie die Dicke der aktiven und der verspannten Schicht, die Young'schen Module (auch als Elastizitätsmodul bekannt) der unterschiedlichen Schichten sowie die Gitterkonstanten der verwendeten Materialien ein.

$$\frac{1}{r} = \frac{6 \cdot \varepsilon \cdot (1+m)^2}{d \cdot [3 \cdot (1+m)^2 + (1+m \cdot n) \cdot (m^2 + \frac{1}{m \cdot n})]} \quad (2-7)$$

mit:
$$\varepsilon = \frac{a_2 - a_1}{a_1}$$

Dabei steht d für die gesamte Dicke von aktiver und verspannter Schicht ($d = d_1 + d_2$). d_1 bezeichnet die Dicke der aktiven Schicht und d_2 die Dicke der verspannten Schicht. Das Verhältnis der beiden Schichtdicken d_1 / d_2 wird mit m bezeichnet ($m = d_1 / d_2$). Das Verhältnis n

der Young'schen Module der beiden Materialien ergibt sich aus $n = Y_1 / Y_2$. a_1 steht für die Gitterkonstante der aktiven Schicht und a_2 für die Gitterkonstante der verspannten Schicht. Der erwartete Krümmungsradius einer Mikrorolle mit den hier zur Verfügung gestellten Halbleiterstrukturen (siehe Abbildung 2-9) errechnet sich zu $r = 24,2 \mu\text{m}$. Die Tabelle 2-2 enthält die Materialkonstanten für die Berechnung.

	Schichtdicke	Gitterkonstante	Young'scher Modul
Al_{0,33}Ga_{0,67}As (aktive Schicht)	$d_1 = 153,6 \text{ nm}$	$a_1 = 0,56897 \text{ nm}$	$Y_1 = 84,9 \text{ GPa [Ada85]}$
In_{0,24}Ga_{0,76}As (verspannte Schicht)	$d_2 = 16 \text{ nm}$	$a_2 = 0,57454 \text{ nm}$	$Y_2 = 77,2 \text{ GPa [Ada93]}$

Tab. 2-2 Schichtdicke, Gitterkonstante und Young'scher Modul von Al_{0,33}Ga_{0,67}As und In_{0,24}Ga_{0,76}As

Neben der Berechnung des Radius für die Halbleiterrollen ist ebenfalls die Anzahl der Aufrollungen p oder auch der Pitch der Mikrostrukturen von Interesse. Die Anzahl der Aufrollungen

$$p = \frac{l}{\pi \cdot 2r} \quad (2-8)$$

lässt sich über die Ätzlänge l und den Rollenradius r bestimmen. Dabei wird die Ätzlänge als Abstand zwischen der tiefen Ätzkante und der Mitte der Rolle, wie in der Abbildung 2-9 zu sehen ist, definiert. Die Ätzlänge entspricht auch der lateralen Ausdehnung, über welche die Opferschicht über die Ätzdauer abgetragen wird. Wenn der zweifache Rollenradius multipliziert mit der Kreiszahl π gleich der Ätzlänge ist, dann ist eine Rolle mit Rollwandung eins ($p = 1$) entstanden. Für $p < 1$ ist die Rolle nicht komplett geschlossen, so wie in der Abbildung 2-9 dargestellt.

2.2.3 Epitaktischer Lift-off

Die Nutzung von selektiv ätzbaren Opferschichten zur Trennung von Halbleiterstrukturen ist lange vor den Untersuchungen von Prinz et al. [Pri00] an selbstaufrichtenden, dreidimensionalen Mikro- und Nanoobjekten wie Rollen und Spiralen bekannt gewesen. Bereits in den späten siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurde von Konagai et al. [Kon78] eine Abschältechnologie von GaAs-Dünnschicht-Solarzellen von einem GaAs-Substrat vorgestellt, um sie auf ein zweites Substrat (Al Plate) zu übertragen. Zehn Jahre später haben Yablonovitch et al. [Yab87] das epitaktische Lift-off (ELO) eingeführt. Dabei werden Halbleiterfilme mit Dicken zwischen 200 nm und 1 μm von ihrem originalen Trägermaterial gelöst und können auf nahezu jedes beliebige Substrat übertragen werden.

Das ELO-Verfahren eignet sich hervorragend zur Kombination verschiedener amorpher, ein- oder polykristalliner Materialien mit unterschiedlichen Gitterkonstanten. Es eröffnet neue

Wege der Halbleiterbauelementeentwicklung und vereinigt einzigartige Materialeigenschaften auf einem gemeinsamen Substrat. Für die Verknüpfung von akustischen Eigenschaften mit optischen oder elektrischen werden beispielsweise III-V-Halbleiterstrukturen mit dem piezoelektrischen Lithiumniobat zusammengefügt und zu einem Hybriden fusioniert [Rot97]. Am PDI wechselwirken in LiNbO_3 erzeugte akustische Oberflächenwellen mit hochbeweglichen Elektronen in einem $(\text{Al,Ga})\text{As}$ -Schichtsystem [Fri01]. Dabei interagiert das piezoelektrische Substrat sehr stark mit dem zweidimensionalen Elektronengas des Elektronensystems. Neben der Messung dieser hohen Beweglichkeiten μ der Elektronen steigt darüber hinaus die Elektronendichte n um zwei Prozent gegenüber gleichartiger Hall-Messungen von $(\text{Al,Ga})\text{As}$ -Systemen auf ihrem Originalsubstrat an. Darüber hinaus können auch GaAs-Schichten mit darin enthaltenen hochbeweglichen Elektronengasen auf ein Glassubstrat übertragen werden [Bar03].

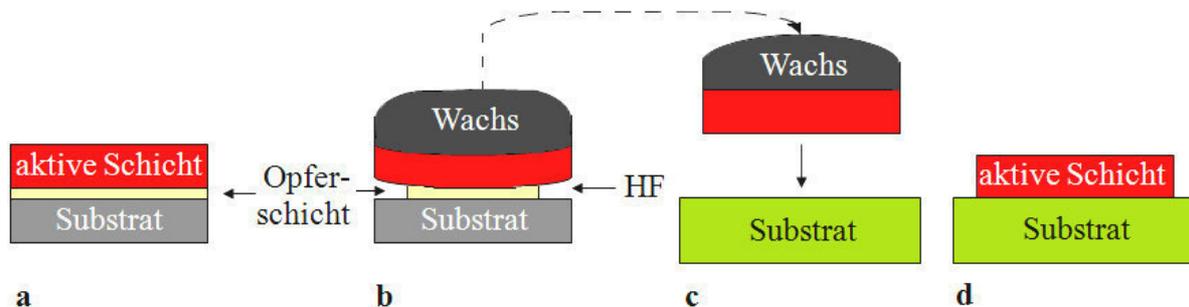


Abb. 2-12 Schematische Darstellung des ELO-Verfahrens: a = Wachstum von epitaktischen Schichten, b = Lift-off von aktiver Schicht durch Wegätzen der Opferschicht, c = Übertragen der aktiven Schicht auf neues Substrat, d = neue Hybridstruktur [Fri01]

Das Grundprinzip des ELOs ist exemplarisch in der Abbildung 2-12 dargestellt. Der erste Schritt ist das epitaktische Wachsen der physikalisch relevanten Halbleiterschicht auf einem dazu passenden Substrat mit annähernd gleich großer Gitterkonstante. Eine AlAs-Opferschicht mit Dicken zwischen 10 und 100 nm trennt das Substrat von der aktiven Schicht. Schichtsysteme auf einem GaAs-Substrat ($a_{\text{GaAs}} = 0,56533 \text{ nm}$ [Dri75]) bestehend aus einer AlAs-Opferschicht ($a_{\text{AlAs}} = 0,56611 \text{ nm}$ [Whi65]) und der aktiven Schicht aus $(\text{Al,Ga})\text{As}$ ($a_{(\text{Al,Ga})\text{As}} = 0,5654 \text{ bis } 0,5731 \text{ nm}$ [Ada85]) lassen sich wegen der fast identischen Gitterkonstanten der Halbleitermaterialien ideal mit Hilfe der MBE erzeugen. Die fertige Schichtstruktur wird mit einer 100 bis 300 μm dicken Wachsschicht aus Apiezon[®] bedeckt. Es folgt der Ablöseprozess der aktiven Schicht. Dazu wird die AlAs-Opferschicht mit wässriger, fünfprozentiger Flußsäure weggeätzt. Durch leichte Spannungen in der Wachsschicht wird die aktive Schicht vom Substrat weggebogen, was eine gute Benetzung mit dem Ätzmedium garantiert und ebenso die Ätzprodukte gut abtransportiert. Mit einer Vakuumpinzette oder einem in der Wachsschicht befestigten Faden wird die abgelöste aktive Schicht zuerst auf deionisiertes Wasser gelegt, um das Ätzen zu unterbrechen und die Probe zu spülen. Nachdem die aktive Schicht gereinigt ist, kann sie auf ein neues Material übertragen werden. Die Oberfläche des

Substrates ist in den meisten Fällen planar, kann aber auch gekrümmt sein [Böh02]. Für eine gute Haftung sollten beide aneinanderhaftende Flächen sauber und partikelfrei sein. Nach einem Temperzwischenschritt unter Druck kann die Wachsschicht von der Probe entfernt werden. Es ist eine untrennbare Verbindung zwischen der aktiven Schicht und dem neuen Substrat entstanden, denn während des Waferbondings sind beide Materialien eine Van-der-Waals-Bindung eingegangen. Dieser Vorgang wird im folgenden Unterabschnitt genauer erläutert.

In Publikationen zum ELO-Verfahren [Böh02], [Dem93], [Yab87] wird Trichlorethylen (TRI) als Lösungsmittel für das auf Erdölrückständen basierende Wachs angegeben. TRI ist als karzinogen und keimzellenmutierend eingestuft. Bei eigenen Tests konnte festgestellt werden, dass n-Butylacetat die gleiche Wirkung auf Apiezon[®] wie TRI zeigt. Aus gesundheitlichen und sicherheitstechnischen Gründen ist das ungefährlichere n-Butylacetat dem TRI bei diesem wachslösendem Prozessschritt vorzuziehen.

2.2.4 Waferbonding

Waferbonding ist in der Literatur auch unter dem Begriff Van-der-Waals-Bonding bekannt. Yablonovitch et al. [Yab87] waren dabei begriffsprägend. Oberflächenkräfte des epitaktischen Films und des neuen Substrats formen ohne Adhäsionsmittel eine permanente Verbindung [Yab90], welche durch Van-der-Waals-Kräfte entsteht. Van-der-Waals-Kräfte sind nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen Atomen bzw. Molekülen. Diese nicht-chemische Wechselwirkung ist eine sehr schwache Bindungsart. Die Wechselwirkungsenergie hat eine sehr geringe Reichweite. Sie nimmt etwa mit der sechsten Potenz des Abstands ab. Deshalb ist es wichtig, dass das Waferbonding in einer partikelarmen Umgebung durchgeführt wird. Außerdem ist auf höchste Sauberkeit beim Prozessieren zu achten. Staub und andere Partikel auf den Oberflächen der zu bondenden Materialien sind für eine erfolgreiche Verbindung von zwei Materialien hinderlich.

Für das Waferbonding wird die epitaktische Schicht auf das neue Substrat gelegt. Die dünne Schicht wird von einem Wasserfilm umhüllt. Dieser resultiert aus dem Spülvorgang, der nach dem Ätzen mit Flusssäure erfolgte. Über den Wasserfilm kann die epitaktische Schicht an die richtige Position auf dem Zielsubstrat geschoben werden. Beide Materialien befinden sich in einem definierten Abstand und noch außerhalb der Reichweite der Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie. Mit einem fusselfreien Löschpapier kann der Wasserfilm entfernt werden. Je weiter die Schichtdicke des Wasserfilms reduziert wird, umso stärker wirken die Van-der-Waals-Kräfte. Wenn sich Substrat und Schicht berühren, werden die noch verbleibenden Wasserreste selbständig herausgedrückt [Böh02]. Die Bindungen von epitaktischer Schicht und Substrat sind energetisch günstiger als die Kombination von epitaktischer Schicht, Wasser und Substrat. Die Oberflächenkräfte ziehen das Wasser langsam unter der Schicht hervor und drücken sie an das Substrat [Yab90]. Es folgt ein Tempervorgang unter Druck, um die

neu entstandene Verbindung zu verstärken. Am PDI werden Proben für eine monolithische Verbindung mit einem Gewicht von 100 Gramm beschwert, was bei einer rechteckigen Probe mit 5 mm Kantenlänge einem Druck von ca. 40.000 Pa entspricht. Die Proben werden unter diesem Druck für eine Stunde bei 353 K ausgeheizt und im Anschluss wieder langsam abgekühlt. Mit diesem Verfahren erzeugte Hybridstrukturen überstehen fast unbeschadet Tests mit Klebeband, wie Demeester et al. [Dem93] mit ihren bis zu 773 K getemperten Proben zeigen konnten.

Wie bereits 1917 von Parker [Par17], aber vor allem 1936 von Robert John Strutt, dem vierten Lord Rayleigh [Ray36] durch seine systematische Arbeit sowie später auch von anderen Wissenschaftlern [Fre37], [Gre00] bekannt, lassen sich Gläser über einen so genannten optischen Kontakt (optical contact) zu optischen Komponenten und Bauelementen miteinander verbinden. Wenn die Glasoberflächen glatt poliert sind und sich keine Fremdpartikel zwischen den einzelnen Komponenten befinden, können über Druck und Tempervorgänge dauerhafte Verbindungen geschaffen werden. Es ist demnach nicht nur möglich, dünne Halbleiterfilme mit Dicken im Submikrometerbereich mit einem neuen Material zu verbinden, sondern ganze Wafer [Gös99] aneinander zu haften, wenn sie bei Raumtemperatur in Kontakt gebracht werden. Die Oberflächen der Materialien müssen ebenso partikelfrei und spiegelglatt poliert sein, damit die Reichweite der Van-der-Waals-Kräfte unterschritten werden kann. Auf diese Weise können fast alle Materialien miteinander verbunden und deren Eigenschaften kombiniert werden. Waferbonding ersetzt das epitaktische Wachstum von dicken Siliziumwafern [Shi86] oder die Prozessierung von Silizium auf SiC [Con05], [DiC96], [Jen08] sowie anderer Isolatoren [Las86] in der Halbleitertechnologie. Die Verbesserung von optischen Elementen wie Prismen wird durch die Kombination von Glaskörpern mit verschiedenen Brechungsindizes ebenso gefördert. Um die Van-der-Waals-Bindungen zwischen den einzelnen Elementen zu erhöhen, ist es wiederum nötig, die neu entstandenen Hybride zu tempern.

Mit Waferbonding bzw. Van-der-Waals-Bonding können Materialien mit unterschiedlichen Gitterkonstanten kombiniert werden. Sie vereinen ihre Eigenschaften ohne Adhäsionsmittel in einer gemeinsamen Hybrid-Struktur. Dabei ist die Van-der-Waals-Bindung zwischen den Schichten nach einem Heizzyklus stark und die entstehende Verbindung zwischen den beiden Materialien dauerhaft.

2.3 Verfahren zur Herstellung von Graphen

Es gibt eine Vielzahl von Methoden, Graphen zu erzeugen. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich dabei stark in der erreichbaren Abscheidungsgröße des Graphens, der Qualität der einlagigen Kohlenstoffschicht, den Materialkosten und dem anlagentechnischen Aufwand zur Erzeugung des zweidimensionalen Kristalls. Die mikromechanische Exfoliation und die chemische Gasphasenabscheidung auf Kupfer werden in diesem Abschnitt genauer betrachtet. Im Unterabschnitt 2.3.3 werden einige weitere Herstellungsverfahren genannt.

2.3.1 Exfoliation

Die Exfoliation oder auch das Abblättern ist eine mechanische Methode zur Graphenerzeugung. Andre Geim und Konstantin Novoselov [Nov04] konnten 2004 als erste auf diese Weise erzeugte, einschichtige Graphenkristalle präsentieren. Für die Exfoliation werden Graphit, Klebeband und ein sauberes Trägermaterial benötigt. Aufgrund des Klebebands wird diese Methode auch als „Sticky-Tape“- oder „Scotch-Tape“-Methode bezeichnet. Zur Trennung der einzelnen Materialschichten werden die starken Kräfte innerhalb einer Ebene und die schwachen Van-der-Waals-ähnlichen Kräfte zwischen den verschiedenen Kohlenstoffebenen des Graphits ausgenutzt [Cha94]. Für dieses Verfahren ist natürlicher Graphit geeignet, aber wegen der rein-elementaren Zusammensetzung und der glatten Oberfläche ist Pyrolysegraphit für die Exfoliation vorzuziehen. Nicht nur Graphen kann auf diese Weise von Graphit erzeugt werden, sondern auch andere zweidimensionale Kristalle von Schichtmaterialien wie Bornitrid, Molybdän(IV)-sulfid und Niobdiselenid [Nov05a].

Die Exfoliationsmethode zur Herstellung von Graphen ist schnell erlernbar und die Durchführung bedarf keiner speziellen Umgebung oder technischen Anlage. Es ist vorteilhaft, in einer sauberen Atmosphäre wie einem Reinraum zu arbeiten, aber nicht zwingend notwendig. Allein Handschuhe sollten ein Muss bei dem Hantieren mit Graphenflocken und Wafermaterialien sein. Natürliche Fette der Haut, die auf das Trägermaterial übertragen werden, sind später hinderlich bei der Suche nach dem Graphen auf dem Substrat.

Eine erste Schwierigkeit ist es, das richtige Klebeband zu finden. Trotz der Bezeichnung als „Scotch-Tape-Methode“ ist handelsüblicher Tesafilm[®] ungeeignet. Es muss die richtige Kombination aus Klebekraft zur Separation der Graphitlagen und einem kleberückstandslosen Übertrag der Kohlenstoffschichten auf das neue Trägermaterial gefunden werden. Entsprechend klebrige PVC-Bänder führen die Firmen Nitto Denko und Minitron.

Der zurechtgeschnittene Klebestreifen wird als erstes auf einen Graphitblock oder eine Graphitflocke gedrückt und wieder abgezogen. Es genügt, mit dem Finger über das Klebeband zu streichen, damit einige Lagen Graphit haften bleiben. Um den Graphit weiter abzdünnen, wird das Klebeband immer wieder auf eine freie klebrige Stelle des Bandes gedrückt, siehe Abbildung 2-13. Wenn die Kohlenstofflagen hinreichend dünn sind, wird diese Stelle auf das

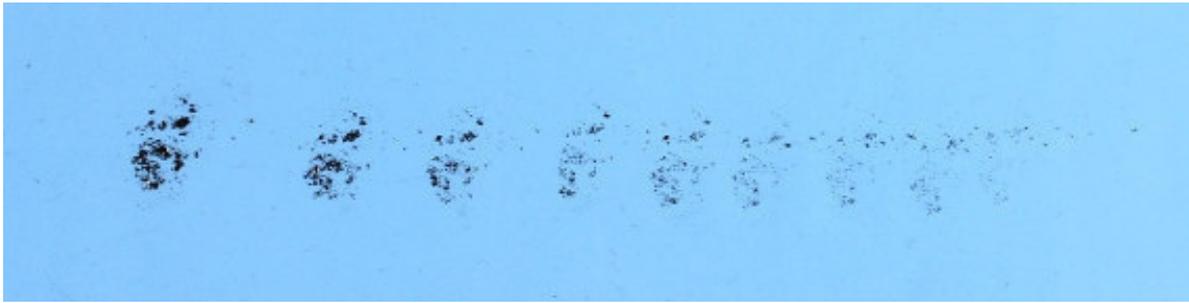


Abb. 2-13 Photographie von Graphit auf blauem Klebeband von Nitto Denko [Schus13]. Von nach rechts nimmt die Anzahl der Graphitlagen durch fortlaufende Trennung (hier neun mal) ab.

neue Trägermaterial gepresst. Es genügt erneut der Druck mit einem Finger. Einige Kohlenstofflagen bleiben am Substrat haften. Aber wie werden Graphen-Monolagen mit einer Dicke von 0,4 nm sichtbar, um den zweidimensionalen Werkstoff nutzbar zu machen? Es wird, ohne aufzufallen, bei jedem Bleistifteinsatz beim Abrieb der Miene produziert. Bei der Visualisierung hat sich Siliziumdioxid (SiO_2) als bestes Material herausgestellt. Wenn Graphenlagen auf einen Siliziumwafer mit einer 100 bis 500 nm dicken Oxidschicht transferiert werden, entsteht ein schwacher Kontrast, und das einlagige Material ist unter einem Lichtmikroskop sichtbar [Nov04]. Die Abbildung 2-14 zeigt deutlich die leichte Farbverschiebung von ein- und mehrlagigem Graphen gegenüber der SiO_2 -Schicht.

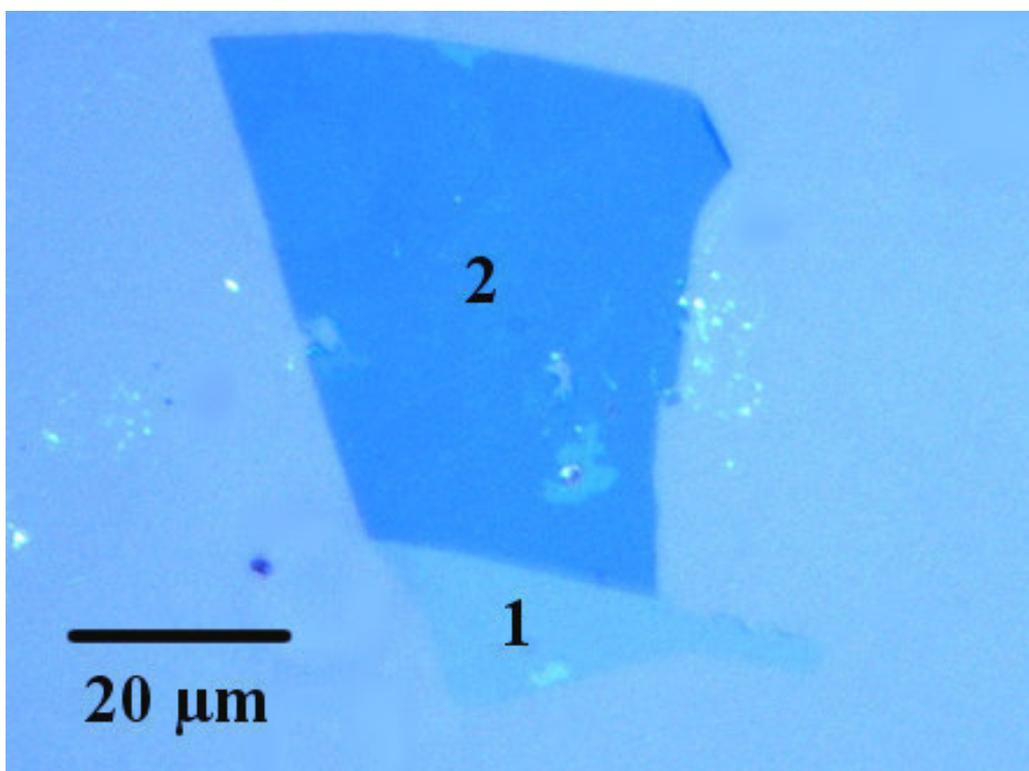


Abb. 2-14 Lichtmikroskopische Aufnahme von ein- (1) und mehrlagigem (2) Graphen auf einem Si-Waferstück mit einer 100 nm SiO_2 -Schicht

Die Sichtbarkeit von Graphen auf einem Siliziumsubstrat mit dieser genau eingestellten, wenige hundert Nanometer dicken SiO_2 -Schicht resultiert aus einer Amplitudenmodulation der interferierenden Strahlengänge durch das Schichtsystem Graphen / SiO_2 / Silizium [Rod07]. Die violette Farbe der Siliziumdioxidschicht verändert sich durch diesen Interferenzeffekt nach blau. Je blasser die einzelnen Graphenareale sind, desto weniger Lagen Kohlenstoff sind mit dem Klebeband übertragen worden. Experten der mikromechanischen Exfoliationstechnik können allein anhand der Blautönung die Anzahl der Kohlenstofflagen abschätzen. Der Einsatz von schmalen Bandpassfiltern im Strahlengang des Lichtmikroskops für eine monochromatische Ausleuchtung der Probe verbessert darüber hinaus den optischen Kontrast der Graphenareale und erleichtert die Suche nach dem zweidimensionalen Material [Bla07].

Auf den ersten Blick erscheint die Exfoliationsmethode zur Herstellung von Graphen sehr einfach. Die Handhabung ist schnell erlernbar, und die Hilfsmittel sind einfach zu besorgen. Die Qualität des mit der Exfoliationsmethode hergestellten Graphens ist die höchste im Vergleich zu anderen Herstellungsmethoden. Jedoch kann der Prozess kaum kontrolliert werden. Ob Graphen mit einem Klebeband auf Siliziumdioxid übertragen wird und wo die Monolagenareale lokalisiert sind, ist rein zufällig. Die Bedeckung des Zielmaterials mit Graphen bei dieser Herstellungsart ist sehr gering und die Suche mit einem Lichtmikroskop nach den Monolagen ist sehr zeitintensiv. Zudem liegen die so gewonnenen Dimensionen der Graphenareale im Mikrometerbereich. Deshalb ist die Exfoliation zur Graphengewinnung für großtechnische Anwendungen, zum Beispiel zur Entwicklung von Bauelementen für die Halbleiterindustrie oder für die Kontaktierung von Solarzellen und flexiblen Touchpads, ungeeignet. Trotzdem ist die Abblättertechnik in der Forschung immer noch von großem Interesse. Gerade für die Bestimmung von Elektronenbeweglichkeit, Leitfähigkeit und mechanischen Eigenschaften des zweidimensionalen Materials ist die hohe Qualität des auf diese Art erzeugten Graphens ideal. Auch die Entwicklung von Hybrid-Schichten aus unterschiedlichen zweidimensionalen Materialien macht sich das Exfoliationsgraphen zu Nutze [Bri13]. Ihn et al. [Ihn12] prozessieren ganze, nur wenige 100 Nanometer große Transistoren, dünne Schleifen und Quantenpunkte für Elektronentransportmessungen auf dem nach dieser Technik erzeugten Graphen.

2.3.2 Chemische Gasphasenabscheidung auf Kupfer

Das Graphenwachstum auf metallischen Substraten wie Kupfer [Bae10], [Li09a], [Li09b], [Mat11], [Rob11], Nickel [Rei09], Kobalt [Vaa97], Iridium [Cor08], Platin [Uet04], Gold [Mar11], [Ozn11] und Ruthenium [Mar07], [Sut11] mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung produziert bis heute die größten zusammenhängenden Graphenfilme. May et al. [May69] haben 1967 als erste einzelne und mehrschichtige Filme mit graphitischen Strukturmerkmalen mit Hilfe von organischen Molekülen aus der Gasphase auf einer aufgeheizten Metalloberfläche abgeschieden. Wegen der hohen Kosten für eine Mehrzahl der hier genann-

ten Metalle ist dieser Graphenherstellungsprozess sowohl in der Forschung als auch in der Industrie vorwiegend auf Kupfer und Nickel ausgerichtet. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Transfer von Graphen auf ein semiisolierendes Substrat ausnahmslos mit CVD-Graphenproben auf Kupfer entwickelt, welches von der TH Wildau bereitgestellt wurde. Deshalb konzentriert sich dieser Unterabschnitt auf den Kupferprozess. Für nähere Ausführungen zum CVD-Graphenprozess auf Nickel können die Arbeit von Reina et al. [Rei09] und die darin erwähnten Publikationen zu Rate gezogen werden.

Die chemische Gasphasenabscheidung ist ein Beschichtungsverfahren, bei der über die erwärmte Oberfläche eines Substrats das gasförmige Beschichtungsmaterial (Precursor) meist in Kombination mit einem Trägergas geleitet wird. Durch eine chemische Reaktion von Substrat und Precursor an der Oberfläche kommt es zur Schichtbildung. Aus der Gasphase wird eine Feststoffkomponente auf dem Substrat abgeschieden, die durch Diffusion an der Oberfläche einen dichten und homogenen Film bildet.

Im Gegensatz zur chemischen Gasphasenabscheidung von Graphen auf Nickel, bei der die Kohlenstoffatome zuerst in das Metallvolumen eindringen und durch einen genau geregelten Abkühlvorgang an die Oberfläche driften, ist CVD-Wachstum auf Kupfer ein reiner Oberflächenprozess. Ein Grund dafür ist die geringe Löslichkeit von Kohlenstoff in Kupfer [Lop04]. Es herrscht keine große Affinität zwischen den beiden Elementen. Das zeigt auch der Mangel an Kupfercarbidverbindungen. Bei dem CVD-Prozess auf Kupfer für die Graphensynthese, wie er schematisch in der Abbildung 2-15 dargestellt ist, wird das Metallsubstrat auf ca. 1.273 K erwärmt. Als Kohlenstofflieferant kommt am häufigsten Methan (CH_4) zum Einsatz. Andere Kohlenstoffträger für die Graphenabscheidung sind zum Beispiel Ethanol [Zha13], Ethylen [Mar11] oder Hexan [Sri10]. Der Ablauf der chemischen Gasphasenabscheidung auf Kupfer wurde zum Beispiel sehr detailliert von Li et al. [Li10] erläutert. Die Versuchsparameter der technischen Anlage der TH Wildau stammen aus Referenz [Lux12]. Lux [Lux12] hat im Rahmen einer Masterarbeit das Graphenwachstum optimiert und Proben für das hier präsentierte Übertragungsverfahren von CVD-Graphen auf ein semiisolierendes Substrat zur Verfügung gestellt.

In den meisten Fällen wird Graphen auf flexiblen Metallfolien abgeschieden. Es kann aber auch auf einer festen oder flüssigen [Gen12] Kupferschicht, die sich auf einem isolierenden Träger wie Silizium befindet, wachsen. Um Verunreinigungen und Fette zu lösen, wird die einige zehn Mikrometer dicke Kupferfolie im ersten Schritt mit Lösungsmitteln gereinigt. Nach dem Einschleusen in die CVD-Kammer folgt eine weitere Reinigung mit Wasserstoff bei 1.093 K, um vor allem die Oxidschicht des Trägermaterials zu lösen. Daraufhin wird die Kupfertemperatur auf 1.203 K erhöht. Ein Gemisch aus Methan (Gasfluss: $\dot{V} = 110$ sccm) und Wasserstoff (Gasfluss: $\dot{V} = 4$ sccm) wird für 30 Minuten über die Oberfläche geleitet. Daraus resultiert in der Kammer ein geringer Druck von 116 Pa. Deshalb wird auch von Niederdruck-CVD gesprochen. Der zusätzliche Wasserstoff unterstützt die Bildung von Monolagengraphen durch das Erodieren weiterer Kohlenstofflagen. Außerdem unterdrückt der H_2 -

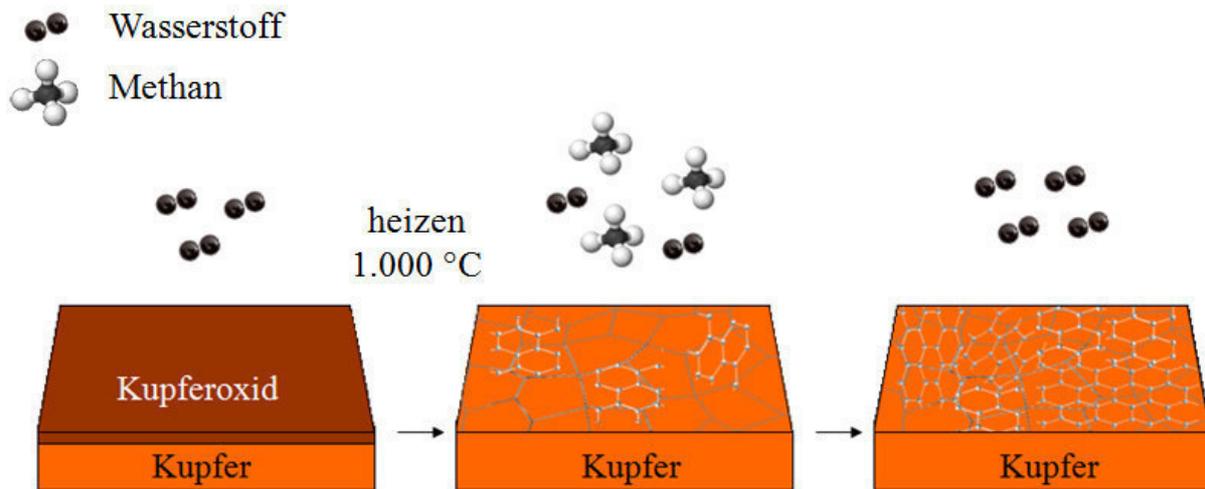


Abb. 2-15 Schematische Darstellung des CVD-Prozessablaufs zur Graphenabscheidung auf Kupfer. Links: die Oxidschicht des Kupfersubstrats wird mit Wasserstoff entfernt. Mitte: es folgt der Einlass von Methan und Wasserstoff in die CVD-Kammer. Das Kupfersubstrat wird auf ca. 1.273 K geheizt und dabei wird das Methan auf der heißen Oberfläche aufgespalten. Es kommt zu Nukleationen von Grapheninseln auf dem Kupfer. Rechts: die verschiedenen Grapheninseln wachsen zu einer durchgängigen, polykristallinen Schicht zusammen. Zu letzt erfolgt der Abtransport der gasförmigen Produkte (rechts) [Lux12], [Mat11].

Gasstrom die Ablagerung von Kohlenstoff an den Kupferkorngrenzen. Einige Veröffentlichungen erwähnen Argon als zusätzliches Puffergas zur Stabilisierung des Abscheideprozesses. In der Arbeit von Lux [Lux12] wurde jedoch der Einfluss von Argon auf das Graphenwachstum nicht untersucht.

Wenn Methan auf das aufgeheizte Kupfer trifft, kommt es zu einer katalytischen Reaktion auf sämtlichen Flächen des Cu-Substrats, und das Methan wird in seine Bestandteile zerlegt. Bei einem Überangebot von gespaltenem Methan, welches durch die richtige Wahl von Druck, Gasfluss, Wasserstoffbeimengung und Temperatur gewährleistet wird, kommt es zur ersten Nukleation von Graphen-Inseln entlang Kupferoberflächenkanten, Haftstellen und anderen Oberflächendefekten [Wof10]. Die Graphenkeime erstrecken sich über die gesamte Kupferoberfläche [Rob11]. Es folgt ein zweidimensionales Wachstum. Aus den Keimen bilden sich vierblättrige oder auch sternförmige Grapheninseln, wie in der REM-Aufnahme in der Abbildung 2-16 a zu erkennen ist. Es werden aber auch hexagonale [Gen12], [Yu11] (siehe Abbildung 2-16 b) und blumen- oder schneeflockenartige [Zha13] Formen beobachtet, vergleiche Abbildung 2-16 c. Neben den Wachstumsbedingungen ist die Oberflächenorientierung des Kupfers für die Graphenkeimform verantwortlich. Die (001)-Oberfläche ruft zum Beispiel vierblättrige Graphenkeime hervor [Wof10], die (111)-Oberfläche wiederum schneeflockenartige Inseln [Nie11]. Nach hinreichend langer Prozessierung schließen sich die Inseln zu einer einzelnen Lage aus polykristallinem Graphen zusammen, und die gesamte Kupferoberfläche ist mit dem zweidimensionalen Kohlenstoffgeflecht überzogen, siehe Abbildung 2-15, rechts. Dabei halten sich die Grapheninseln nicht an die Kupferkorngrenzen, sondern wachsen

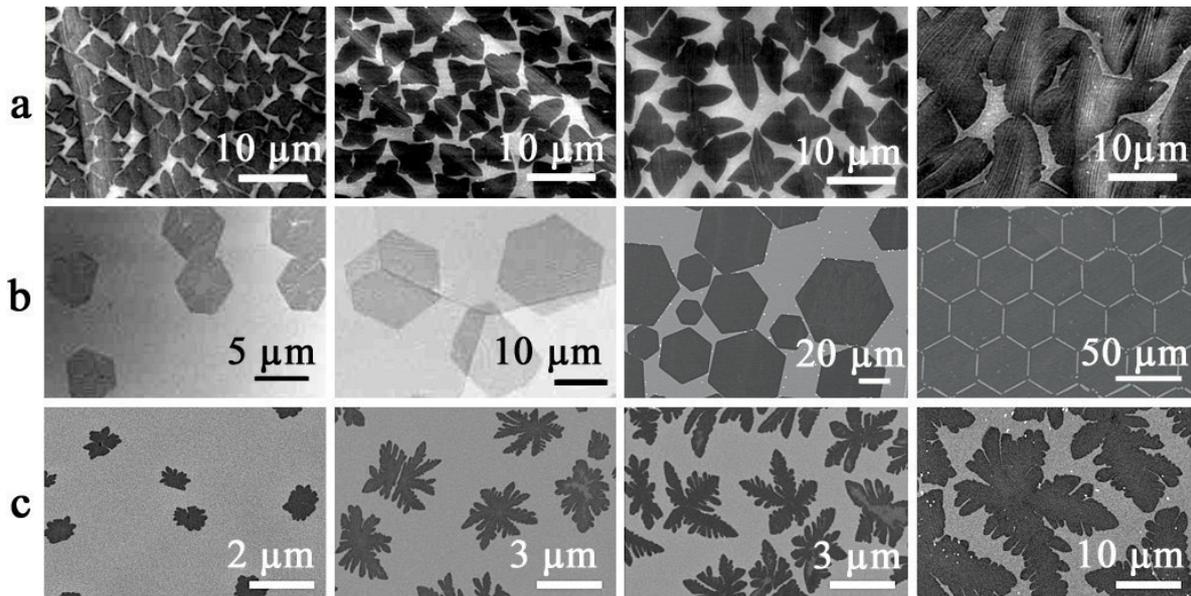


Abb. 2-16 REM-Aufnahmen von verschiedenförmigen Grapheninseln, gewachsen mit unterschiedlichen Parametern wie Druck, Gasfluss und Temperatur: a = vierblättrige bzw. sternförmige Grapheninseln [Li10], b = hexagonale Grapheninseln, teilweise über die Kupferkorngrenzen hinaus gewachsen [Gen12], [Yu11], c = blumen- bzw. schneeflockenartige Grapheninseln [Zha13].

auch darüber hinaus, wie gut in der Abbildung 2-16 b zu sehen ist [Yu11]. Dies spricht für wenig Korrelation zwischen Kupfer und Graphen und weist auf schwache Bindungen zwischen den beiden Materialien hin. Die Größe der entstehenden Graphenschicht ist nur durch die Substratgröße und die damit verbunden Prozesskammerdimension der technischen Anlage begrenzt. Bae et al. [Bae10] präsentierten bereits 2010 bis zu 30 Zoll (ca. 76 cm) breite Graphenfilme für transparente Elektroden. Wenn die Kupferfläche komplett mit Graphen bedeckt ist, stoppt die Graphenbildung. Der metallische Katalysator ist durch das Kohlenstoffgeflecht abgedeckt, und die Reaktion mit dem Methan bricht ab. Der Prozess kann als begrenzend bezeichnet werden und beschränkt sich zum größten Teil auf die Bildung von Graphen. In weniger als fünf Prozent der Gesamtfläche wird Doppel- oder Mehrschicht-Graphen produziert [Li09a]. Im letzten Schritt wird die Probe in der CVD-Kammer wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Es folgt die Übertragung des Graphens vom Kupfer auf einen Zwischenträger oder das isolierende Zielsubstrat. Eine ausführliche Beschreibung zum Transfer mittels einer flexiblen Polymerschicht folgt in dem Abschnitt 2.4. Die eigens entwickelte Methode zur Übertragung von CVD-Graphen auf ein neues Trägermaterial ist in dem Abschnitt 3.5 genauestens beschrieben.

Die Graphenherstellung mit Hilfe von chemischer Gasphasenabscheidung auf Kupfer ist ein relativ günstiges Verfahren zur Erzeugung des zweidimensionalen Kristalls gegenüber anderen Herstellungsmethoden, siehe Abschnitt 2.3.3. Grund hierfür sind die eingesetzten Materialien und außerdem ist das Verfahren kein Hochvakuumprozess. Hierbei entsteht großflächiges, polykristallines Graphen von hoher Qualität. Die Größe der Graphenschichten ist dabei

nur auf die Größe des Trägers und die Prozesskammerdimension der CVD-Anlage beschränkt. Dadurch, dass die katalytische Reaktion zwischen Methan und Kupfer stoppt, wenn die Metallfolie komplett mit Graphen bedeckt ist, wird im überwiegenden Teil der Folienfläche einlagiges Graphen erzeugt.

Um das Graphen nutzen zu können, muss nach der Graphenabscheidung auf Kupfer oder ein anderes katalytisches Metall der Träger durch ein Ätz- [Li09b], [Suk11] oder Elektrolyseverfahren [Wan11] entfernt werden. Darüber hinaus wurden schon erste Versuche unternommen, Graphen direkt auf einem mit einer dünnen Kupferschicht bedeckten Dielektrikum wie Quarz, Saphir oder Silizium mit einer 300 nm dicken Oxidschicht zu wachsen [Ism10]. Das nur wenige 100 Nanometer dicke abgeschiedene Kupfer wird während oder kurz nach der Graphenabscheidung verdampft. So fällt der anspruchsvolle Übertragungsschritt vom Metall auf das Zielmaterial weg.

2.3.3 Weitere Herstellungsverfahren

Es gibt viele weitere Methoden, Graphen zu erzeugen. Die zwei Techniken Wachstum auf Siliziumcarbid und Reduktion von Graphenoxid werden in diesem Unterabschnitt noch etwas genauer betrachtet, andere Techniken nur noch kurz benannt.

Ein anderes epitaktisches Herstellungsverfahren von Graphen neben der chemischen Gasphasenabscheidung auf Metallen ist das Wachsen auf hexagonalem Siliziumcarbid (SiC), das van Bommel 1975 eingeführt hat [Van75]. Ein Vorteil dieser speziellen Methode ist, dass große Graphenareale mit guter Qualität direkt auf einem isolierenden Material wachsen können. Dafür wird das SiC auf 1.450 bis 2.050 K in einem Vakuum oder in einer trägen Umgebung aufgeheizt. Auf Grund des niedrigeren Schmelzpunkts von Silizium ($T_{\text{Sch}} = 1.683 \text{ K}$) gegenüber Kohlenstoff ($T_{\text{Sch}} > 3.900 \text{ K}$) desorbieren diese Atome zuerst von der Oberfläche, und der Kohlenstoff rekonstruiert zu einem durchgängigen Graphengitter [Fir10]. Die Dichte der Kohlenstoffatome im Graphen entspricht dabei etwa sechs Ebenen des Siliziumcarbidkristalls. Für qualitativ hochwertige Graphenschichten mit großen Domänen werden SiC-Wafer unter einer Argonatmosphäre bei 900 mbar bis 1.850 K aufgeheizt [Emt09]. Das Graphenwachstum ist neben den Prozessparametern auch von der Oberflächenstruktur des SiC abhängig. Für Monolagen-Graphen mit kleinen Domänen (Durchmesser ca. 30 - 100 nm) ist es vorteilhaft, auf der Siliziumfläche des SiC-Kristalls zu wachsen. Wenn allerdings der Prozess auf der Kohlenstofffläche stattfindet, dann wächst Graphen mehrlagig und zeigt viele ungeordnete, aber große Domänen (~200 nm) [Emt09] und zusätzlich Ansätze von Nanoröhrchen [Fir10]. Epitaktisches Wachstum von Graphen auf SiC ist darüber hinaus kein selbstbegrenzender Prozess. Daraus resultieren Graphenschichten mit unterschiedlichen Lagenanzahlen, die gemeinsam auf einem Substratmaterial koexistieren.

Ein chemisches Verfahren zur Graphenherstellung ist die Reduktion von Graphenoxid. Es ist historisch gesehen das älteste Herstellungsverfahren des zweidimensionalen Materials. Bereits

1962 berichteten Boehm et al. [Boe62] von extrem dünnen Kohlenstoff-Folien. Um Graphenoxid zu erhalten, wirken auf in konzentrierter Schwefelsäure suspendiertem Graphit entweder Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorid ein. Daraufhin wird das Graphenoxid mit Hilfe von Reduktionsmitteln wie Hydrazin, Schwefelwasserstoff oder Eisen(II)-Ionen zu schwarzem elementarem Kohlenstoff reduziert. So können zusammenhängende Graphenareale der Größe $20 \times 40 \mu\text{m}^2$ erzeugt werden.

Weitere Herstellungsverfahren von Graphen sind unter anderem die chemische Exfoliation, die mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln das zweidimensionale Material erzeugen kann [Her08]. Ferner kann Graphen in einer zweistufigen Reaktion hergestellt werden [Cho09]. Zuerst werden Natrium und Ethanol zu Natriumethoxid miteinander umgesetzt. Es folgt eine Pyrolyse, wobei auch Graphen isoliert werden kann. Graphen kann weiterhin über den schrittweisen Aufbau aus polyzyklischen Aromaten geformt werden [Zhi08]. Bei hohen Temperaturen (1.400 K) löst sich Kohlenstoff in Übergangsmetallen wie Ruthenium. Nach gezieltem Abkühlen rekombinieren die Kohlenstoffatome an der Oberfläche zu Graphen [Sut11]. Darüber hinaus ist es seit dem Jahr 2010 möglich, Graphen mittels Molekularstrahlepitaxie auf verschiedenen Substraten wie Siliziumcarbid [Mor10], Saphir [Jer11], [Oli13], Glimmer [Lip11] oder Bornitrid [Gar12] abzuscheiden.

2.4 Graphentransfer

Um sämtliche Eigenschaften von großflächig gewachsenem CVD-Graphen auch für die Realisierung von industriell einsetzbaren Bauelementen ausnutzen zu können, muss das zweidimensionale Kohlenstoffgeflecht von seinem Metallträger abgekoppelt werden. Es gibt einige Möglichkeiten, Graphen von den katalytischen Metallen wie Kupfer und Nickel auf ein neues Substrat zu übertragen. Die Abbildung 2-17 zeigt schematisch einen der möglichen Wege der hier beschriebenen Übertragungsprozesse.

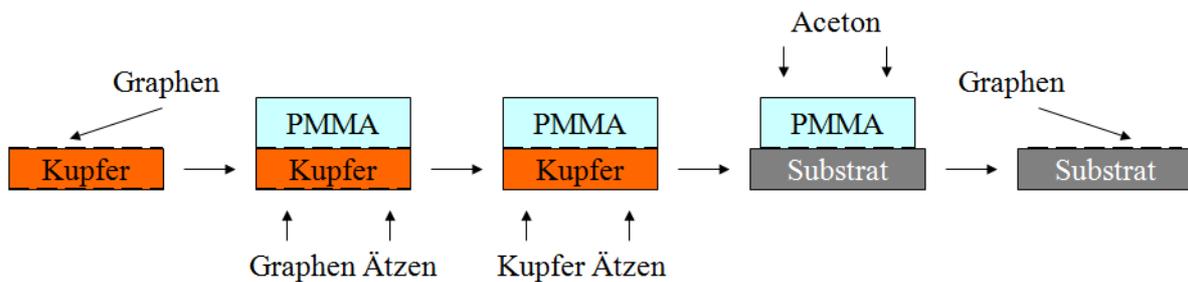


Abb. 2-17 Schematische Darstellung eines möglichen Graphentransfers

Eine weit verbreitete Methode zum Graphentransfer ist die Nutzung eines flexiblen Kunststoffes wie Polymethylmethacrylat (PMMA) als Zwischenträger, wie sie von Reina et al. [Rei08] entwickelt wurde. Dabei wird der glasähnliche Thermoplast in flüssiger Form mit einem Spincoater auf die graphenbedeckte Kupferfolie geschleudert. Nach kurzer Zeit verdampfen die Lösungsmittel im PMMA, und es tritt eine Vernetzungsreaktion des Polymers ein. Es entsteht eine dünne und durchsichtige Folie, die das Graphen und das Kupfer bedeckt. Da sich während des CVD-Prozesses Graphen auf beiden Seiten der Metallfolie abscheidet, muss die nicht mit PMMA bedeckte Seite der Probe vom zweidimensionalen Kohlenstoff befreit werden. Ein kurzes nasschemisches Ätzen mit einer zehnpromzentigen Eisen(III)-nitratlösung $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ oder eine kurze Bearbeitung mit einem Sauerstoffplasma [Lee10] genügt zum Freilegen des Metalls.

Es folgt die Trennung von Graphen und Metall. Sehr einfach ist das nasschemische Ätzen des Metalls. Bis auf Iridium [Li09b] sollte es kein großes Problem sein, ein geeignetes Ätzmittel zu finden. Für Kupfer sind zum Beispiel Eisen(III)-chlorid (FeCl_3), Natriumpersulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) oder sehr schwach konzentriertes $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,05 g / ml) [Li09b], [Suk11] probate Ätzchemikalien. Es ist aber auch möglich, das Graphen mit Hilfe einer Elektrolyse vom Kupfer zu trennen [Wan11]. Die auftretenden Wasserstoffbläschen an der Kupfer / Graphen-Elektrode liefern eine sanfte, aber ausdauernde Kraft, um die einlagige Kohlenstoffschicht vom Metall zu lösen. Da bei diesem Vorgang weniger als 40 nm Kupfer verbraucht werden, kann die gleiche katalytische Folie für viele Zyklen aus CVD-Wachstum und Graphenübertrag ge-

nutzt werden. Das erhöht die Effizienz gegenüber der allgemein gebräuchlichen kompletten Kupferträgerreduktion durch das nasschemische Ätzen.

Das Graphen ist auf dem polymerartigen Zwischenträger recht stabil und kann auf ein ebenes und partikelfreies Zielsubstrat platziert werden. Es hat sich gezeigt, dass ein zusätzlicher Tropfen PMMA die Graphenqualität am Bestimmungsort weiter verbessert [Li09b]. Die Welligkeit und Rauheit des katalytischen Metalls überträgt sich 1 : 1 auf das Graphen. Auch nach dem Wegätzen des Metalls relaxiert das Graphen nicht auf Grund der Steifigkeit des glasartigen PMMA. Das Graphen kann sich nicht glatt an den neuen Untergrund schmiegen, und es kommt nach dem Entfernen des PMMA zu Rissen und Löchern im Kohlenstoffgeflecht. Wenn nach dem Transfer der Graphen / PMMA-Schicht auf das neue Substrat eine weitere kleine Menge des flüssigen Thermoplasts gegeben wird, wird das zweilagige Gebilde geschmeidiger und das Graphen relaxiert. Es kommt zu einem besseren Kontakt zwischen Substrat und Graphen, und die Rissbildung sinkt. Üblicherweise wird PMMA mit Aceton oder einem anderen Lösungsmittel entfernt [Rei08]. Es kann aber auch verdampft werden [Pha10]. Falls das Graphen auf ein poröses Substrat, wie zum Beispiel ein TEM-Gitter (siehe Abbildung 2-18) für Durchstrahlungsuntersuchungen, übertragen werden soll, ist es notwendig, den neuen Träger zu erhitzen [Suk11]. Wenn das PMMA über seine Glasübergangstemperatur erwärmt wird, wird es weich und flexibel. Das Graphen schmiegt sich besser an den neuen Untergrund an, und die Haftung wird verstärkt, was die Qualität des übertragenen Graphens erhöht.

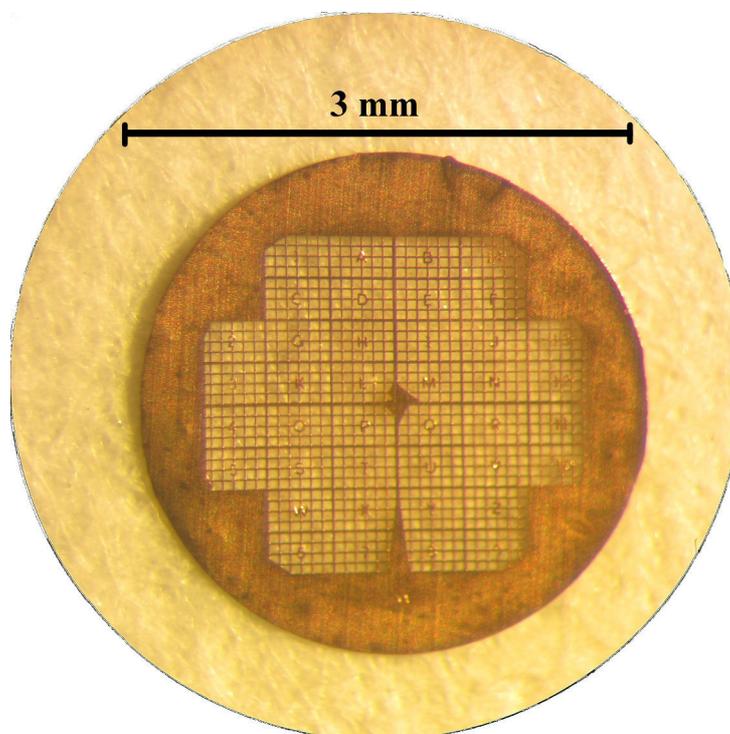


Abb. 2-18 TEM-Gitter [Ste14]

Neben PMMA als Zwischenträger kann auch eine thermische Klebefolie, wie sie für die mikromechanische Graphenexfoliation von Graphit benutzt wird, verwendet werden [Lee10], [Pha10]. Die Folie wird zum Beispiel mit einer Laborpresse (6 N / cm^2) auf das Kupfer mit dem Graphen gepresst. Nachdem das Kupfer durch nasschemisches Ätzen entfernt wird, wird die Folie mit dem übertragenen Graphen auf den neuen Träger (z.B. einem Siliziumwafer mit Oxidschicht) gedrückt ($12,5 \text{ N / cm}^2$). Um die Klebekraft der Folie aufzuheben, muss die Probe lediglich erwärmt werden, und die Klebefolie kann abgezogen werden. Die Kleberückstände lassen sich mit Aceton entfernen. Die gleiche Methode wird für den trockenen Transfer von SiC-Graphenschichten auf beliebige neue Träger verwendet [Cal10].

Obwohl die Handhabung und der Ablauf des Graphentransfers mit Hilfe eines polymerförmigen Zwischenträgers überschaubar erscheint, ist diese Methode doch nicht so einfach einsetzbar wie in vielen Publikationen angedeutet. Sowohl aus Gesprächen mit Joseph Wofford und Siamak Nakhale, Kollegen des PDIs, als auch aus der Arbeit von Sebastian Trutz [Tru12] ist zu erfahren, dass dieses Transferverfahren doch einige Schwierigkeiten beinhaltet, um große und durchgängige Graphenschichten zu übertragen, die nicht geknickt oder gefaltet sind. Es ist ein hoch-komplexer Vorgang mit vielen Variablen, und es bedarf eines hohen Arbeitsaufwands, dieses Graphenübertragungsverfahren für die eigene Erforschung des zweidimensionalen Kohlenstoffgitters nutzbar zu machen.

2.5 Ramanspektroskopie

Eine Schlüsselvoraussetzung für die Graphenforschung und anschließende Bauelemententwicklung mit dem neuen Werkstoff ist die Fähigkeit, das Monolagenmaterial aus Graphit von mehrlagigen Kohlenstoffschichten zu unterscheiden. Es gibt einige Analyseverfahren, Graphen zu detektieren. Gupta [Gup06] sowie Zhang [Zha05] benutzen zum Beispiel ein Rasterkraftmikroskop (AFM, aus dem Englischen: Atomic Force Microscope) zur Unterscheidung der Kohlenstofflagenanzahl. Diese Methode bedarf eines hohen Zeitaufwands, und es können nur kleine Areale mit dem Mikroskop vermessen werden. Der Probendurchsatz ist sehr gering. Eventuell kann auch während des AFM-Kontakt-Modus das Kristallgitter durch die Mikroskopspitze beschädigt werden [Ni07]. Mit Quanten-Hall-Effekt-Messungen kann ebenfalls zwischen ein- und zweilagigem Graphen unterschieden werden [Nov05b], [Tan11]. Diese Analysemethode erweist sich jedoch durch die Notwendigkeit der lithographischen Prozessierung von Hall-Elementen und Ohm'schen Kontakten auf den Proben als sehr unpraktikabel und macht die Weiterverarbeitung des zweidimensionalen Werkstoffes unmöglich. Wie bereits in dem Unterabschnitt 2.3.1 erwähnt, ist es möglich, Graphen unter einem Lichtmikroskop zu identifizieren, wenn es mit Klebeband von Graphit auf SiO_2 transferiert wird. Ni et al. [Ni07] haben diese qualitative Methode, die auf einer amplitudenmodulierten Interferenzerscheinung beruht, weiterentwickelt. Sie können mit Hilfe von Kontrast-Spektroskopie zwischen Kohlenstoffschichten von einer (Graphen) bis zu zehn Lagen differenzieren.

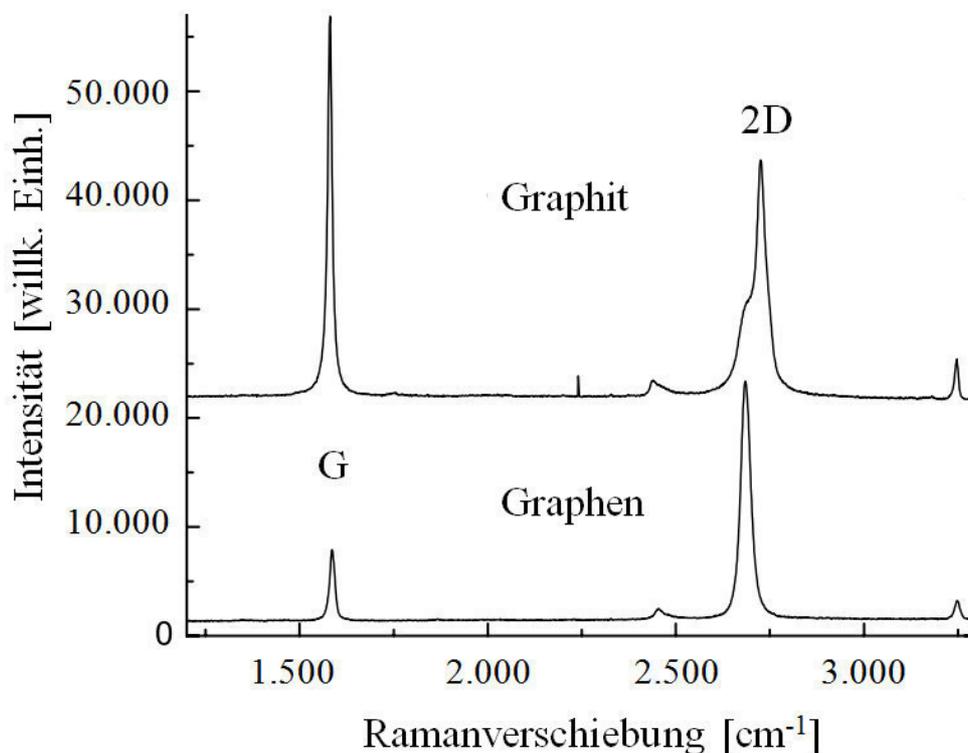


Abb. 2-19 Ramanspektren von Graphit und Graphen mit den charakteristischen G- und 2D-Linien aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 514 \text{ nm}$ [Fer06]

Graphen soll sowohl in der Forschung als auch in der industriellen Massenproduktion nachweisbar sein. Es bedarf dafür einer zerstörungsfreien, schnellen und hochauflösenden Methode, die sowohl strukturelle als auch elektronische Informationen über das Material liefert. Die Ramanspektroskopie ist zur tragenden Säule der Graphenidentifikation geworden. Historisch gesehen spielte sie auch eine wichtige Rolle bei der Charakterisierung von Kohlenstoffmaterialien wie Fullerenen [Dre96], Kohlenstoffnanoröhrchen [Dre05], Kohlenstoffglasfasern [Dre88], aber auch bei die Analyse von Graphit [Fer07], [Tui70]. Die Ramanspektren von Kohlenstoffmaterialien zeigen nur einige wenige Linien zwischen 1.000 und 2.000 cm^{-1} und einige Linien zweiter Ordnung bei höheren Wellenzahlen. Aber die Form, Intensität und Position der Ramanlinien erlaubt eine leichte Unterscheidung der verschiedenen Kohlenstoffarten. Die Abbildung 2-19 zeigt im Vergleich die Ramanspektren von Graphen und Graphit. Das Identifikationsmittel aus Linienposition und Linienform erleichtert die Differenzierung zwischen einer und mehreren Lagen Kohlenstoff.

2.5.1 Prinzipien der Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie ist eine berührungslose und zerstörungsfreie Analysemethode. Aus den aufgenommenen Spektren sind Aussagen über Materialeigenschaften wie Kristallinität, Kristallorientierung, Zusammensetzung, Temperatur, Dotierung, Verspannung und Relaxation möglich. Außerdem besitzt die Ramanspektroskopie eine hohe Materialempfindlichkeit. Es können niedrigste Konzentrationen an chemischen Beimengungen detektiert werden [Tho05]. Die Ramanspektroskopie findet ihre Anwendung in der Grundlagenforschung, aber auch in praxisorientierten Bereichen wie Pharmazie, Archäologie, Lebensmittelchemie, Pigmentherstellung, Materialkunde, Biowissenschaften, Drogenspurenachweis, Halbleiter- und Sprengstoffuntersuchungen [Dip11]. Aufgrund des berührungslosen Charakters ist die Ramanspektroskopie eine gut geeignete Untersuchungsmethode in der Forensik und bei der Begutachtung von Kunstgegenständen [Ren12]. Der nachfolgende Unterabschnitt über die physikalischen Grundlagen der Ramanspektroskopie wird weitestgehend durch die Inhalte in [Dip11] und [Spi99] gestützt.

Der Ramaneffekt ist die Basis dieser Spektroskopieart. Er wurde 1923 von A. Smekal [Sme23] vorhergesagt und 1928 gelang es C. V. Raman [Ram28], den Effekt experimentell zu beobachten. Für seine Entdeckung wurde Raman 1930 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Erst durch die Entwicklung von Komponenten wie Laser, Halbleiterdetektoren, empfindliche Verstärker und computerunterstützte Auswertungsprogramme gelang der Siegeszug der Ramanspektroskopie. Holographische Kerbfilter, Diodenarray-Detektoren und Glasfaseroptiken der neuen Generation von Raman-Instrumenten haben die Genauigkeit und Anwendungsbereiche dieser Spektroskopieart ein weiteres Mal erhöht [Tho05].

Der Ramaneffekt basiert auf der inelastischen Streuung von elektromagnetischer Strahlung durch elementare Anregungen in Festkörpern oder Molekülen. Die Anregungen in Festkör-

pern sind in den meisten Fällen Gitterschwingungen (hauptsächlich optische Phononen). Moleküle werden durch die inelastische Streuung in Schwingungen und Rotationen versetzt. Fällt Licht auf die zu untersuchende Probe, so werden nur etwa 10^{-6} Prozent der Photonen inelastisch gestreut. Der überwiegende Teil wird elastisch (Rayleigh) gestreut. Die Abbildung 2-20 zeigt die beteiligten Energiezustände der verschiedenen Streuprozesse. Bei der Rayleigh-Streuung (siehe Abbildung 2-20, Mitte) wird ein virtuelles Elektron-Loch-Paar erzeugt. Das Elektron wird in einen energetisch angeregten Zustand gehoben und fällt unter Aussendung eines Photons mit der gleichen Frequenz auf sein Ausgangsniveau ohne Energiegewinn oder Energieverlust zurück. Phononen sind an diesem Streuprozess nicht beteiligt.

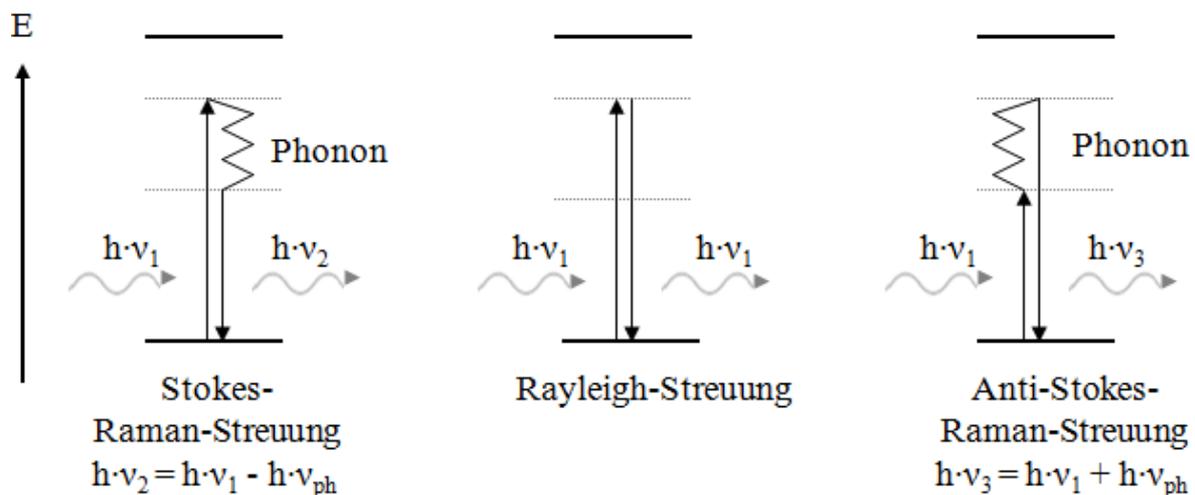


Abb. 2-20 Schematische Darstellung der Energiezustände von Rayleigh- und Raman-Streuung. Bei der Raman Streuung kann die Wellenlänge des gestreuten Lichts entweder zum langwelligeren Spektralbereich (Stokes-Raman-Streuung) oder zum kurzwelligeren Spektralbereich (Anti-Stokes-Raman-Streuung) gegenüber der Eingangsstrahlung verschoben sein. h = Planck'sches Wirkungsquantum, ν = Frequenz [Dip11], [Lov07], [Spi99], [Tho05]

Inelastische Streuung beinhaltet die Änderung der Photonenenergie. So wird bei der Stokes-Raman-Streuung (vergleiche Abbildung 2-20, links) ein Phonon emittiert und im Anti-Stokesschen Fall (siehe Abbildung 2-20, rechts) wird hingegen ein Phonon absorbiert. Aufgrund der Energieerhaltung wird deshalb beim Stokes-Prozess ein Photon emittiert, dessen Energie um die Energie des erzeugten Phonons kleiner ist als die des einfallenden Photons (Ausgangsphotonenergie – Phononenergie). Bei dem Anti-Stokes-Prozess wird eine bereits existierende Gitterschwingung vernichtet und ihre Energie von dem abgestrahlten Lichtquant weggetragen. Die Energie des emittierten Photons in diesem Fall ist größer als die des einfallenden Photons.

Die Wellenlängen der auftretenden Ramanlinien sind gegenüber der monochromatischen Lichtquelle, die in den meisten Fällen von einem Laser erzeugt wird, verschoben. Die Ramanspektroskopie liefert Informationen auf eine nicht destruktive Weise über die Wech-

selwirkungen des elektronischen Systems des zu untersuchenden Stoffs [Tho05]. Bei den genannten Streuprozessen muss außerdem auch der Impulserhaltungssatz gelten.

In der Abbildung 2-21 ist ein exemplarisches Ramanspektrum mit symmetrischen Stokes- und Anti-Stokes-Linien sowie der Rayleigh-Streuung abgebildet. Dabei ist die Intensität der Ramanlinien über der Wellenzahl bzw. der Wellenlänge aufgetragen. Die beobachteten Frequenzunterschiede werden in den meisten Fällen in Wellenzahlen relativ zu der monochromatischen Lichtquelle, der so genannten Ramanverschiebung (Raman shift), angegeben. Der Begriff Wellenzahl $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2-9)$$

bezeichnet in der Spektroskopie den Kehrwert der Wellenlänge λ . Dabei steht c für die Vakuumlichtgeschwindigkeit und ν für die Frequenz. Die Ramanverschiebung entspricht der Differenz aus der Wellenzahl der monochromatischen Lichtquelle und der Wellenzahl des Streulichts.

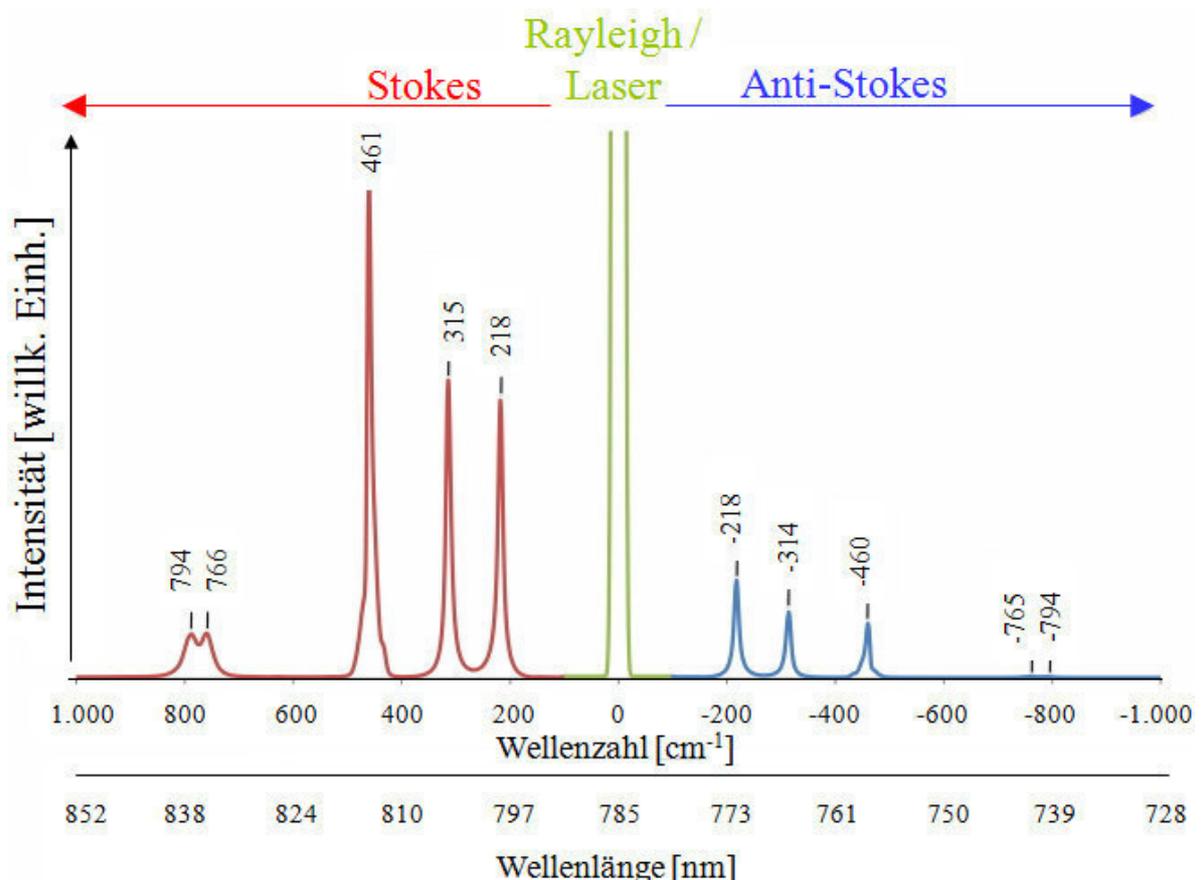


Abb. 2-21 Exemplarisches Ramanspektrum mit symmetrischen Stokes- und Anti-Stokes-Linien sowie Rayleigh-Streuung [Dip11]

Die Stokes- und Anti-Stokes-Ramanlinien besitzen die gleiche Ramanverschiebung und treten symmetrisch um den Nullpunkt der Anregungslichtquelle auf, siehe Abbildung 2-21. Die An-

ti-Stokes-Raman-Linien sind zu größeren Wellenzahlen (blau) bzw. kleineren Wellenlängen hin verschoben. Bei Raumtemperatur sind die meisten Moleküle im Schwingungsgrundzustand. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Stokes-Raman-Linie ist gegenüber den vibronisch angeregten Zuständen der Anti-Stokes-Raman-Streuung höher. Deshalb besitzen die Stokes-Raman-Linien eine deutlich höhere Intensität. Die Linien sind zu kleineren Wellenzahlen (rot) verschoben und werden in den meisten Fällen für die Auswertung und Analyse der zu untersuchenden Probe herangezogen. Das Intensitätsverhältnis der beiden symmetrischen Stokes- und Anti-Stokes-Ramanlinien wird durch die Bose-Einstein-Verteilung bestimmt und kann zur Temperaturbestimmung des vorliegenden Materials herangezogen werden.

Da die Raman-Streuung im Vergleich zur Reflexion und zur Rayleigh-Streuung ein sehr schwacher Effekt ist, muss das elastisch gestreute Licht während der Analyse durch optische Filter blockiert werden. Der konkrete Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Raman-Messplatzes wird im Unterabschnitt 2.5.3 erläutert.

Für die Ramanspektroskopie bedarf es keiner Probenvorbereitung. Spektren können aus sehr kleinen Volumina mit Durchmessern ab 1 μm innerhalb von Sekunden aufgezeichnet werden. Die Detektion von Ramanspektren einzelner Moleküle ist nicht möglich, da das Signal zu schwach ist. Die Ramanspektroskopie ist zerstörungsfrei, und es können sowohl Feststoffe als auch Flüssigkeiten analysiert werden. Für die Prüfung von Metallen und Legierungen ist sie jedoch ungeeignet, da diese Materialien nur akustische Phononen besitzen aber keine optischen. Das Ramanspektrum ist für jedes Material durch die Linienlage und Linienform sowie deren relative Intensitäten einzigartig. Es liefert Informationen über Defekte oder kristalline Fehlorderungen. Diese Untersuchungsmethode zeigt auch die Kristallitgröße, die Größenordnung der Massendichte, chemische Verunreinigungen und andere Materialeigenschaften des zu untersuchenden Stoffes an [Dre10]. Aufgrund dieser Vorteile ist die Ramanspektroskopie bestens geeignet für die Graphenanalyse.

2.5.2 Ramanspektroskopie an Graphen

Mit der Ramanspektroskopie und dem dazugehörigen einzigartigen Spektrum jedes Materials kann zwischen einlagigem Graphen, aber auch zwischen zwei- und mehrlagigen Kohlenstoffschichten sowie Graphit unterschieden werden. Der Grund dafür sind die unterschiedlichen Resonanzeffekte aufgrund der veränderten Bandstruktur dieser Kohlenstoffmaterialien. In der Abbildung 2-19 sind die Ramanspektren von Graphen und Graphit von A.C. Ferrari et al. [Fer06] gegenüber gestellt. Die Anregungsstrahlung hat eine Wellenlänge von $\lambda = 514 \text{ nm}$. Die markanten Merkmale in diesen Spektren, wobei die Intensität der inelastischen Streuung über der Ramanverschiebung aufgetragen ist, sind die G-Linie bei ca. 1.580 cm^{-1} und die 2D-Ramanlinie um 2.700 cm^{-1} . Nicht vorhanden in der Abbildung 2-19 ist die dritte typische Linie der Ramanspektren von Kohlenstoffmaterialien, die D-Linie. Diese Ramanlinie ist neben

G- und 2D-Linie in dem eigenständig aufgenommenen Ramanspektrum in der Abbildung 2-22 zu sehen. Sie liegt bei ca. 1.350 cm^{-1} .

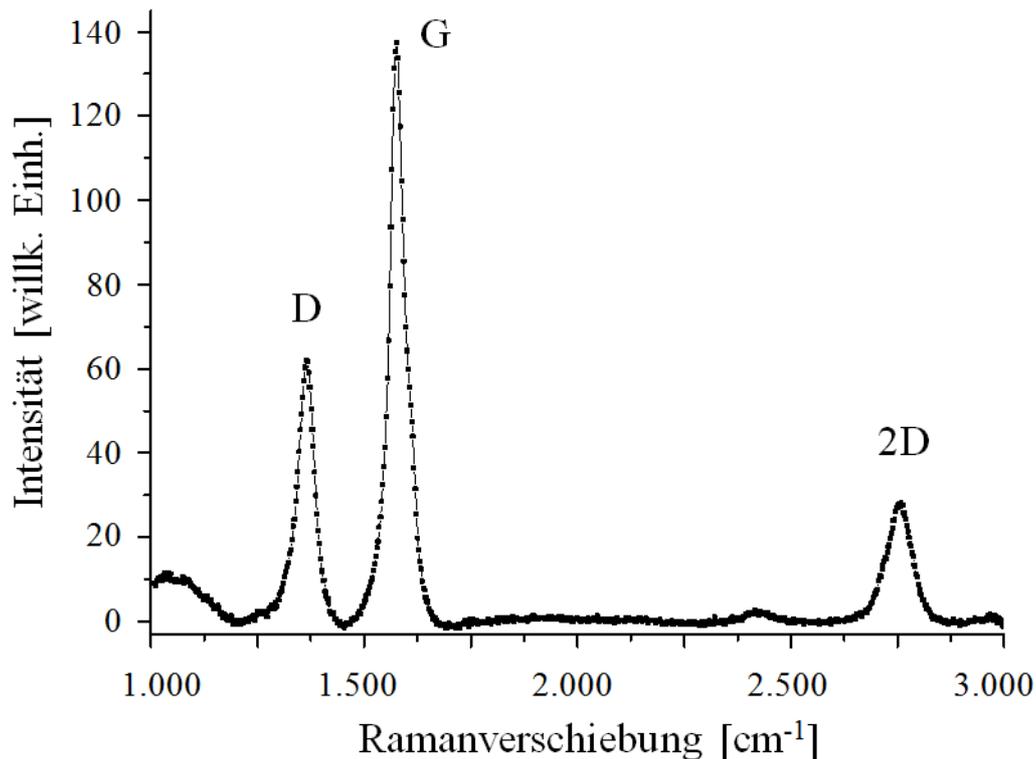


Abb. 2-22 Ramanspektrum von Graphen auf Kupfer mit D-, G- und 2D-Linie aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 413,1\text{ nm}$

Die D-Linie ist ein Maß für die kristalline Ordnung in Graphitmaterialien. Je höher und ausgeprägter dieses charakteristische Merkmal ist, desto ungeordneter ist der Kohlenstoff. Bei idealen Graphenschichten tritt die D-Linie nur an den Probenrändern auf, denn sie resultiert aus elastischer Rückstreuung [Gra07] von Phononen um den K-Punkt und benötigt stets einen Defekt für die Aktivierung [Wan08b]. Deshalb ist die relative Intensität der D-Linie gegenüber der G-Linie ein Qualitätsmerkmal bei der Graphenanalyse.

Die G-Ramanlinie resultiert aus C-C Bindungsstretschwingungen in graphitischen Materialien [Dre10]. Die Vibrationen in der Ebene der sp^2 -Kohlenstoffatome sind zweifach entartete (transversal optische und longitudinal optische) Phononenmoden im Zentrum der Brillouin-Zone [Tui70], [Wan08b]. Wie links in der Abbildung 2-23 gezeigt, steigt die relative Intensität der G-Linie mit zunehmender Kohlenstofflagenanzahl. Die G-Linie ist das dominierende spektrale Charakteristikum im Ramanspektrum von Graphit. Ihre relative Höhe zur Höhe der 2D-Linie kann für die Bestimmung der Lagenanzahl bei Multilagengraphen genutzt werden. Eine weitere Qualitätseigenschaft des Graphens ist die Breite der G-Ramanlinie. Die Breite von Spektrallinien wird bei der halben Höhe der maximalen Intensität bestimmt. Diese Größe wird Halbwertsbreite (FWHM, aus dem Englischen: Full Width At Half Maximum) genannt.

Für qualitativ gutes Graphen sollte die Halbwertsbreite der G-Linie unterhalb von 20 cm^{-1} liegen [Cal07], [Wan08b].

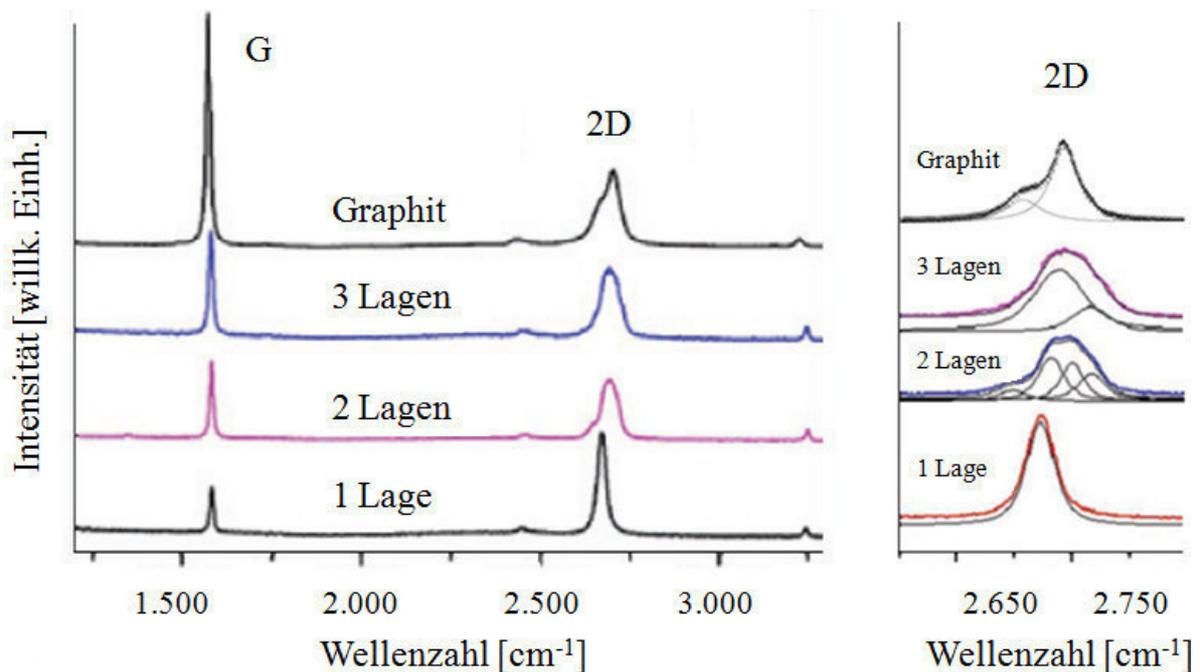


Abb. 2-23 Ramanspektren von Graphen, zwei- und dreilagigem Kohlenstoff sowie Graphit (links). Vergrößerter Ausschnitt der 2D-Ramanlinie mit angepassten Kurven (rechts) [Gra07], [Ni08], [Wan08b].

Die 2D-Ramanlinie resultiert aus einem Raman-Effekt zweiter Ordnung. Zwei Phononen werden gleichzeitig am K-Punkt der Brillouin-Zone angeregt und führen den inelastischen Streuprozess durch. Dieser Streuprozess wird durch einen Doppelresonanzprozess verstärkt [Dre10]. In der Abbildung 2-23 aber auch in der Abbildung 2-19 ist gut zu sehen, wie die 2D-Linie an die Kohlenstofflagenanzahl gekoppelt ist. Im Vergleich der Ramanspektren ist deutlich eine Verbreiterung der 2D-Linie mit zunehmender Lagenanzahl zu erkennen. Bei Graphit ist sogar eine Schulter in der 2D-Ramanlinie zu sehen. Wieso die Einzel-2D-Linie von Graphen sich bei zweilagigem Kohlenstoff in vier Komponenten aufspaltet und die Graphit-2D-Ramanlinie aus den zwei Komponenten 2D-1 und 2D-2 besteht (vergleiche Abbildung 2-23, rechts), wird genauer in Ferrari's Arbeit [Fer06] erklärt. Es hängt mit dem Auftreten von vier möglichen doppelresonanten Streuprozessen und der Aufspaltung der π -Elektronenstruktur von Graphen bei der Hinzufügung einer zweiten Kohlenstofflage zusammen [Dre10]. Zudem findet eine leichte Verschiebung der 2D-Linie zu höheren Wellenzahlen mit steigender Anzahl von Kohlenstofflagen statt, eine so genannte Blauverschiebung. Die 2D-Ramanlinie wird hochenergetisch breiter. Für qualitativ gutes Graphen sollte die Halbwertsbreite der 2D-Linie unterhalb von 40 cm^{-1} liegen.

Die Tabelle 2-3 zeigt eine Zusammenstellung von Wang [Wan08b] sowie Calizo et al. [Cal07]. Sie haben die G- und 2D-Linienpositionen sowie die dazugehörigen Linienbreiten

von Graphen auf verschiedenen Materialien gegenübergestellt. Einzig die Lage der 2D-Linie ist von der Wellenlänge der Lichtquelle abhängig. Um Positionswerte vergleichen zu können, muss die Phononendispersion des Graphens (siehe Abbildung 1-5, bzw. Referenz [Fer07]) mit einbezogen werden.

Substrat	G-Linie		2D-Linie	
	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	Position [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]
SiC ^[Wan08b]	1.591,5	31,3	2.710,5	59,0
SiO ₂ / Si ^[Wan08b]	1.580,8	14,2	2.676,2	31,8
Silizium ^[Wan08b]	1.580	16	2.672	28,3
Glas ^[Wan08b]	1.582,5	16,8	2.672,8	30,8
GaAs ^[Cal07]	1.580	15		
Saphir ^[Cal07]	1.575	20		
Graphit ^[Wan08b]	1.580,8	16,0	2D-1: 2.675,4	41,4
			2D-2: 2.720,8	35,6

Tab. 2-3 G- und 2D-Linienpositionen und Halbwertsbreiten (FWHM) von Graphen auf verschiedenen Substraten und von Graphit. Die Anregungslichtquelle hat eine Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm [Wan08b] bzw. $\lambda = 488$ nm [Cal07].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die berührungslose und zerstörungsfreie Ramanspektroskopie ein sehr effizientes Werkzeug zur Detektion von Graphen und der Unterscheidung zu Graphit und mehrlagigen Graphenschichten ist. Die G- und 2D-Ramanlinien verändern ihre Form, die Position und relative Intensität mit der Anzahl von Kohlenstofflagen. Diese Linienveränderungen resultiert aus der Entwicklung der elektronischen Struktur und der Elektron-Phonon-Wechselwirkung bei steigender Kohlenstofflagenanzahl. Zusätzlich berichten Ferrari et al. [Fer06], dass das Ramanspektrum von fünfzigem Kohlenstoff kaum noch von einem Graphitspektrum zu unterscheiden ist. Für qualitativ hochwertiges Graphen sollten folgende Eigenschaften des Ramanspektrums gelten:

- niedrige oder kaum vorhandene D-Linie
- niedrige und schmale G-Linie bei gleichzeitig intensiver 2D-Linie
- schmale 2D-Linie an auf Anregungswellenlänge abgestimmter Position

Für die Klassifizierung der erhaltenen CVD-Graphenproben auf Kupfer und die Qualitätsprüfung nach dem Transfer auf ein semiisolierendes Material werden drei Parameter festgelegt. Zuerst wird das Intensitätsverhältnis von G-Linie zu 2D-Linie ermittelt. Zudem werden die Linienbreiten (FWHM) von G-Linie und 2D-Linie bestimmt und das Vorhandensein der D-Linie im Ramanspektrum überprüft.

2.5.3 Raman-Messplatz

Ein herkömmlicher Raman-Messplatz besteht aus einer monochromatischen Anregungslichtquelle, einem Spektrometer, Sammeloptiken, dem Proben­tisch oder einer Probenkammer und einem Detektor. Innerhalb dieser Arbeit wurden die experimentellen Ramandaten an dem schematisch in der Abbildung 2-24 dargestellten Messplatz aufgenommen. Die Lichtquelle ist ein kontinuierlicher Innova 301 Krypton-Ionen-Laser der Firma Coherent. Für die Ramandetektion wurden Wellenlängen von 413,1 nm und 482,5 nm des Kr^+ -Lasers verwendet. Der Laser arbeitet mit einem Strom von ca. 40 A und erzeugt Leistungen zwischen 100 und 200 mW. Über einen Spiegel wird das monochromatische Licht in die Eingangsoptik des Ramansystems geleitet. Zuerst durchquert das Laserlicht einen schmalen Bandpassfilter, der auf die genutzte Wellenlänge abgestimmt sein muss. Mit diesem optischen Bauelement wird garantiert, dass nur die gewünschte Wellenlänge in die Eingangsoptik gelangt und für die Ramananalyse herangezogen wird. Alle Plasmalinen des Kr^+ -Lasers aus der spontanen Emission (Verstärkung unterhalb der Laserschwelle) werden dadurch unterdrückt. Sie würden das schwache Ramansignal auf dem Detektor stark überlagern und die Auswertung erschweren. Im Anschluss durchquert der Laserstrahl ein Grauglasfilter. Entweder kann das Licht

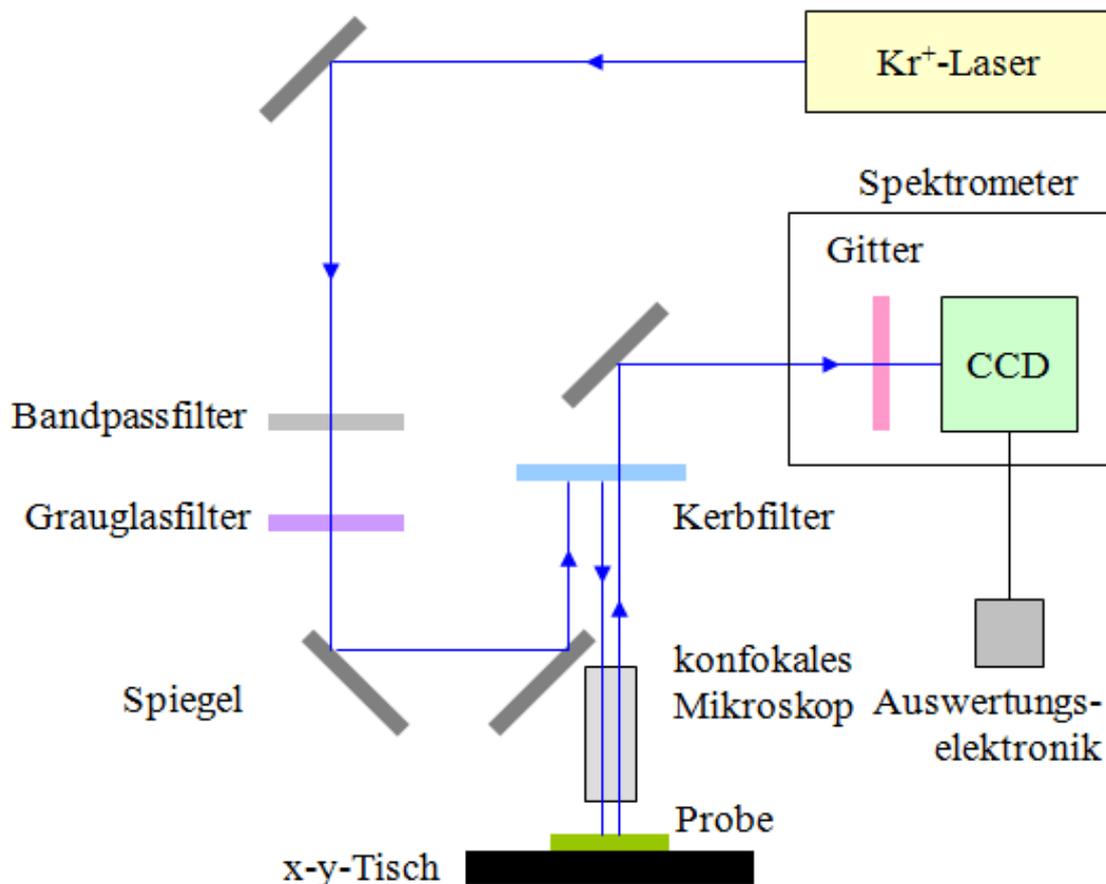


Abb. 2-24 Schematischer Aufbau des Raman-Messplatzes.
Der Strahlengang ist vereinfacht dargestellt.

ungefiltert und mit voller Leistung das optische Element durchqueren oder die Leistung wird um 0,3, 0,6, 1, 2, 3 oder 4 Größenordnungen abgeschwächt, um das Probenmaterial vor zu hoher Laserleistung, bzw. einem zu großen Energieeintrag zu schützen. Bei der in dieser Arbeit durchgeführten Graphendetektion ist keine Abschwächung der Laserleistung nötig. Zwei weitere Spiegel lenken das Licht auf einen Kerbfilter. Kerbfilter zeichnen sich durch eine praktisch vollständige Transmission im gesamten Wellenlängenbereich aus. Nur für einen engen Wellenlängenbereich, zentriert um die Anregungswellenlänge, ist der Kerbfilter idealerweise vollständig undurchlässig. In Reflektion wirkt der Kerbfilter genau bei der Anregungswellenlänge wie ein fast perfekter Spiegel. Das monochromatische Laserlicht wird von dem Kerbfilter über ein konfokales Mikroskop mit einem Objektiv, das eine 100-fache Vergrößerung erzielt, auf die zu untersuchende Probe reflektiert. Diese liegt auf einem schwingungsgedämpften x-y-Tisch und kann in Submikrometerschritten entweder per Hand oder mit einem Schrittmotor justiert werden. Ein Strahlteiler schaltet das Laserlicht und erlaubt die gefahrlose Betrachtung der Probe mit einer Kamera während der Justage. Auf der Probe wird das eintreffende Licht elastisch (Rayleigh) und inelastisch (Raman) gestreut. Das frequenzgleiche und frequenzverschobene rückgestreute Licht trifft erneut auf den Kerbfilter. Nur das frequenzverschobene Ramanlicht kann den Filter in Transmission passieren. Ein letzter Spiegel lenkt das Ramanlicht in das Spektrometer mit einer Brennweite von 800 mm. Durch einen Eingangsspalt gelangt das Streulicht auf ein Gitter (600 / mm) und wird spektral aufgefächert. Zum Schluss trifft das Ramanlicht auf ein lichtempfindliches elektronisches Bauelement mit einem Charge-Coupled Device / (CCD)-Sensor. Die CCD-3000 der Firma Horiba Jobin Yvon ist stickstoffgekühlt und arbeitet am wirkungsvollsten bei 187 K. Die Zahl der Einzeldetektoren beträgt 1.024 in horizontaler Richtung und 256 in vertikaler Richtung. In den meisten Fällen werden die Detektoren in vertikaler Richtung auf einige zehn Detektorzeilen eingeschränkt, um die Wahrscheinlichkeit für die Detektion von Teilchen aus der kosmischen Strahlung zu minimieren. Mit dem Softwareprogramm LapSpec wird das gesamte Detektionssystem gesteuert und die Ramansignale der untersuchten Probe ausgewertet. In wenigen Sekunden kann ein erstes Übersichtsspektrum aufgenommen werden. Die meisten Ramanspektren dieser Arbeit wurden über eine Messzeit von fünf Minuten aufgenommen. Dabei wird die mittlere Position des Spektrometers für Graphenmessungen auf eine Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2.150 \text{ cm}^{-1}$ eingestellt, so dass bei der Verwendung des 600 / mm-Gitters sowohl die erste als auch die zweite Ordnung der Ramanstreuung gleichzeitig in einem Spektrum aufgezeichnet werden kann.

2.6 Ladungsträgertransportverhalten in Graphen

Eine der interessanten und außergewöhnlichen Eigenschaften von Graphen sind die Ladungsträgertransporteigenschaften bei Raumtemperatur. Die Elektronendichte bezeichnet die Anzahl der Elektronen pro Volumen. Da Graphen ein zweidimensionales Material ist, wird hier die zweidimensionale Elektronendichte n mit der Einheit m^{-2} oder cm^{-2} betrachtet. Sie wird im Folgenden ausschließlich als Elektronendichte bezeichnet. Die Beweglichkeit μ der Ladungsträger

$$\mu = \frac{|\vec{v}_D|}{|\vec{E}|} \quad (2-10)$$

beschreibt den Zusammenhang zwischen Driftgeschwindigkeit \vec{v}_D der Elektronen oder Löcher und einem angelegten elektrischen Feld \vec{E} . In den meisten Fällen wird die Beweglichkeit in der Einheit $\text{cm}^2 / (\text{Vs})$ angegeben. Aufgrund der hohen Werte für die Elektronendichte und der Beweglichkeit von Graphenschichten ist das zweidimensionale Material nicht nur für die Untersuchung des Transportverhaltens interessant, sondern auch für die Entwicklung von zukünftigen elektronischen Bauelementen in der Halbleitertechnologie.

Referenz	Jahr	Elektronendichte n [cm^{-2}]	Beweglichkeit μ [$\text{cm}^2 / (\text{Vs})$]	Graphenherstellung
Novoselov [Nov04]	2004	$5 \cdot 10^{12}$	10.000	Exfoliation auf Si / SiO_2
Bolotin [Bol08]	2008	$2 \cdot 10^{11}$	200.000	Exfoliation auf Si / SiO_2
Kim [Kim09]	2009	$5 \cdot 10^{11}$	3.750	CVD auf Nickel
Oostinga [Oos10]	2010	$1 \cdot 10^{12}$	1.000	Exfoliation auf Si / SiO_2
Bae [Bae10]	2010		7.350	CVD auf Kupfer
Caldwell [Cal10]	2010	$15,8 \cdot 10^{13}$ $5,1 \cdot 10^{13}$	1.485 201	vor Transfer auf SiC nach Transfer auf SiO_2
Tan [Tan11]	2011	$3,16 \cdot 10^{12}$	8.000	Exfoliation auf Si / SiO_2
Schumann [Schum12]	2012	$7,7 \cdot 10^{11}$ (parallel) $5,5 \cdot 10^{11}$ (senkrecht)	3.500 3.100	SiC

Tab. 2-4 Übersicht von Elektronendichten n und Beweglichkeiten μ von Graphen bei verschiedenen Herstellungs- und Übertragungsverfahren

Eine Zusammenstellung von Elektronendichten und Beweglichkeiten sowie der zugehörigen Graphenherstellungsarten bietet die Übersicht in der Tabelle 2-4. Mit Werten bis zu $200.000 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ [Bol08] ist die Ladungsträgerbeweglichkeit von Graphen bei Raumtemperatur höher als in jedem bekannten Halbleiter. Bolotin et al. [Bol08] haben damit den höch-

ten Wert für die Beweglichkeit der Elektronen in einer Graphenschicht publiziert. In vielen anderen Graphen-relevanten Veröffentlichungen liegt die Beweglichkeit zwischen 1.000 und 10.000 cm² / (Vs) bei gleichzeitigen Elektronendichten von $n = 10^{11}$ bis 10^{13} cm⁻². Dabei ist kein Trend zwischen den verschiedenen Graphenherstellungsverfahren wie der Exfoliation, CVD auf Kupfer oder Graphenwachstum auf SiC zu erkennen. Bolotin's Spitzenwert der Beweglichkeit [Bol08] wurde allerdings mit besonders hochqualitativem Exfoliations-Graphen erzielt, welches nach der Übertragung auf Si / SiO₂ und der Kontaktprozessierung speziell getempert ($T \approx 850$ K) wurde.

Interessant sind die Werte in Caldwell's [Cal10] Veröffentlichung. Nach dem Transfer von SiC-Graphen auf SiO₂ mit Hilfe eines trockenen Übertragungsverfahrens sinkt die Beweglichkeit auf 14 Prozent des ursprünglichen Wertes ab und auch die Elektronendichte fällt auf 32 Prozent des Ausgangswerts. Der Transfer von einem SiC-Wafer auf ein neues Substrat mit Hilfe eines Klebebands und hohem Druck hat das Graphen belastet und das Kristallgitter beschädigt. Der zuerst ballistische Ladungsträgertransport ohne große Streuung der Elektronen auf dem Weg durch die Probe wird nach dem Übertrag durch entstandene Defekte und damit erzeugte Streuzentren behindert.

Mit Hilfe der Bestimmung der Transporteigenschaften von transferiertem Graphen ist es möglich, aufgenommene Ramanspektren zu überprüfen. Durch die Kombination beider Untersuchungsmethoden kann gut abgeschätzt werden, ob das neu entwickelte Übertragungsverfahren von CVD-Graphen auf semiisolierende Substrate erfolgreich ist.

Befindet sich ein stromdurchflossener Leiter in einem stationären Magnetfeld, so werden die Elektronen im Leiter von der Lorentzkraft abgelenkt. Es entsteht an einer Seite des Leiters ein Elektronenüberschuss und an der gegenüberliegenden Seite ein Elektronenmangel. Es kommt zur Ladungstrennung. Die sich gegenüberstehenden positiven und negativen Ladungsüberschüsse verursachen ein elektrisches Feld (E-Feld). Das elektrische Feld ist senkrecht zum Stromfluss und zum Magnetfeld gerichtet. Das E-Feld übt eine Kraft auf die Elektronen aus, die der Lorentzkraft entgegen wirkt. Die Verstärkung der Ladungstrennung kommt zum Stillstand, wenn sich beide Kräfte gerade kompensieren. Die auftretende Spannung wird als Hall-Spannung U_H bezeichnet.

$$U_H = R_H \frac{I \cdot B}{d_L} \quad (2-11)$$

Die Hall-Spannung ist ein Produkt aus dem materialspezifischen Hall-Koeffizient R_H , der Stromstärke I und der magnetischen Flussdichte B . Diese drei Größen werden durch die Dicke des Leiters d_L geteilt. Der amerikanischen Wissenschaftler Edwin Hall konnte den nach ihm benannten Effekt 1879 als Erster nachweisen [Hal79].

Der Hall-Koeffizient R_H entspricht dem Anstieg des Hall-Widerstands und lässt sich bei einem linearen Verhalten aus dem Quotienten aus der Widerstandsdifferenz ΔR (Hall-Widerstand ρ_{xy} bzw. Flächenwiderstand R_{\square}) zur Differenz der magnetischen Induktion ΔB

$$R_H = \frac{\Delta R}{\Delta B} \quad (2-12)$$

berechnen.

Zur Bestimmung der Beweglichkeit der Ladungsträger

$$\mu = \frac{\Delta \rho_{xy}}{\Delta B} = \frac{R_H}{\rho_{xx}} \quad (2-13)$$

wird der Hall-Koeffizient R_H im Grenzwert von $B = 0$ T betrachtet und durch den longitudinalen Widerstandswert ρ_{xx} geteilt [Nov04], [Schum12].

Außerdem zeigt Graphen als zweidimensionales Elektronengas Oszillationen im elektrischen Widerstand, so genannte Schubnikow-de-Haas-(SdH)-Oszillationen [Schub30] in Abhängigkeit von einem starken äußeren Magnetfeld bei tiefen Temperaturen (wenige Kelvin) [Zud08]. Die Abbildung 2-25 zeigt exemplarisch SdH-Oszillationen [Tan11] im longitudinalen Widerstand ρ_{xx} (schwarze Kurve), der über der magnetischen Induktion B aufgetragen ist. Außerdem ist die Hall-Widerstandskurve (rote Kurve) in der Abbildung dargestellt. Sie zeigt Quanten-Hall-Plateaus, auf die hier aber nicht weiter eingegangen wird.

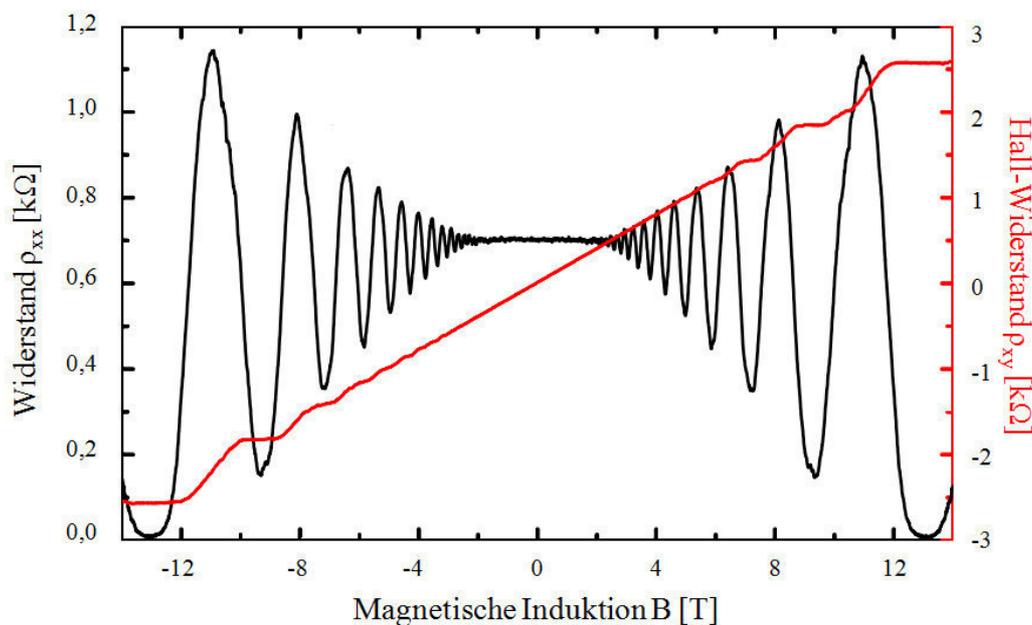


Abb. 2-25 Typische Schubnikow-de-Haas-Oszillationen im longitudinalen Widerstand in dem zweidimensionalen Elektronengas Graphen aufgenommen bei $T = 2$ K (schwarze Kurve) und Quanten-Hall-Plateaus im Hall-Widerstand (rote Kurve) [Tan11]

Wenn die Frequenz der SdH-Oszillationen als Funktion eines reziproken B dargestellt wird, dann können wichtige Materialeigenschaften des zu untersuchenden Systems bestimmt werden. Über die ermittelte Fermi-Fläche kann direkt auf die Ladungsträgerdichte geschlossen werden. Es kann die effektive Masse von Ladungsträgern bestimmt werden sowie eine Charakterisierung von Übergitter-Halbleiterstrukturen und hoch-dotierten, inhomogenen Strukturen vorgenommen werden [Zud08].

Aus den Minima bzw. Maxima der SdH-Oszillation [Schum12], [Tan11] und unter der Zuhilfenahme der Arbeit von A. Das et al. [Das08] kann die Elektronendichte n in Graphen über

$$n = \frac{g \cdot e_0}{h} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta \frac{1}{B_v}} \quad (2-14)$$

bestimmt werden. Dabei steht g für die Anzahl der Entartungen. Für Graphen ist $g = 4$. Der Faktor setzt sich zusammen aus zwei Spin-Entartungen und zwei Taylor-Entartungen (formaler Pseudospin) [Nov05b], [Tra07]. Der Vorfaktor aus g , der Elementarladung e_0 und dem

Plank'schem Wirkungsquantum h beträgt $\frac{g \cdot e_0}{h} = \frac{4 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As}}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} = 9,67 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{Vs}}$.

$\frac{\Delta v}{\Delta \frac{1}{B_v}}$ steht für eine Steigung der Geraden, wenn die SdH-Minima bzw. SdH-Maxima über dem reziproken B aufgetragen werden.

Die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften aus Transportmessungen an übertragenem CVD-Graphen, aber auch an Graphen, gewachsen auf SiC-Wafern [Schum12], wird mit einer Vierpunkt-Messung vorgenommen. Dafür wird die Graphenschicht derart mit einem Trockenätzverfahren behandelt, dass sie einer Hall-Struktur oder einem Hall-Element (aus dem Englischen als Hall bar bekannt) gleicht. Eine typische Hall-Strukturgeometrie ist in der Abbildung 2-26 zu sehen. Neben der hier abgebildeten linearen Form des Hall-Elements (vergleiche Abbildung 2-26) können die Kontakte auch in einer L-förmigen Geometrie angeordnet sein. Ein Vorteil der Vierpunktmessung mit einem Hall-Element ist die Vielzahl von Möglichkeiten, wobei auch die genaue Probengeometrie bekannt ist. So kann eine Probe für

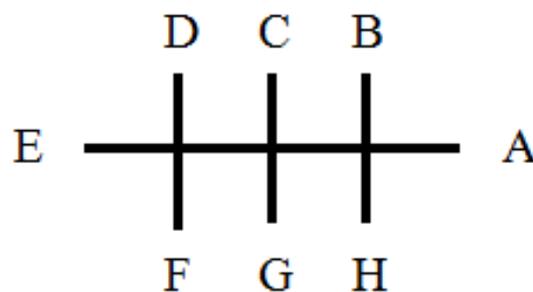


Abb. 2-26 Prinzip der linearen Hall-Strukturgeometrie

Messungen genutzt werden, auch wenn ein Kontakt bei der Herstellung misslingt. Außerdem ist durch die gegebene Geometrie gewährleistet, dass die Hallspannung immer senkrecht zum Strom gemessen werden kann.

Am PDI können Messungen für den Ladungstransport von Materialien an zwei Standorten durchgeführt werden. Der Raumtemperatur-Messplatz erreicht eine magnetischen Induktion bis 0,8 T. Für die einatomigen Graphenschichten sollten einige Mikroampère als angelegte Stromstärke nicht überschritten werden. Es wird der Flächenwiderstand R_{\square} , also der elektrische Widerstand einer Oberfläche oder dünnen Schicht, hier der Graphenschicht sowie der Hall-Koeffizient R_H ermittelt und daraus die Beweglichkeit entsprechend Gleichung (2-13) nach $\mu = R_H / R_{\square}$ errechnet. Die Elektronendichte wird aus der Gleichung für die Hallkonstante für freie Ladungsträger nach $n = 1 / (R_H \cdot e_0)$ ermittelt.

Der Tieftemperaturmessplatz arbeitet mit einem Heliox-He³-Kryostaten von Oxford Instruments. Die Basistemperatur beträgt 0,32 K, und es kann ein B-Feld bis 14 T eingestellt werden. Mit aus den Graphenschichten prozessierten Hall-Strukturgeometrien werden sowohl der longitudinale Widerstand ρ_{xx} als auch der Hall-Widerstand ρ_{xy} von Proben gemessen.

Zur Bestimmung des Transportverhaltens einer von Kupfer auf einen Isolator übertragenen Graphenprobe werden zuerst die Hall-Strukturen mit Hilfe von Photolithographie in die zweidimensionale Schicht übertragen. Dann wird als Nächstes eine Übersichtsmessung an einem Raumtemperatur-Messplatz mit einem kleinen magnetischen Feld vorgenommen. Daraufhin wird die Probe in einen Kryostaten für Tieftemperaturmessungen transferiert. Die ermittelten Daten können mit den hier präsentierten Gleichungen aufgearbeitet werden und die Beweglichkeit sowie die Elektronendichte bestimmt werden. Um die Daten einzuordnen, werden die Werte zuletzt mit den Literaturangaben aus der Tabelle 2-4 verglichen.

3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Herstellung von dreidimensionalen Halbleiterstrukturen und dem Waferbonding von Graphen auf semiisolierenden Substraten präsentiert und diskutiert. Die ersten drei Abschnitte gehen detailliert auf die Entstehung von Rollen, Brückenstrukturen und selbstaufrichtenden periodischen Objekten aus Halbleitermaterialien ein. Der vierte Abschnitt ist eine Überleitung zu dem neuen zweidimensionalen Material Graphen. Hall-Elemente aus Graphen werden mit akustischen Wandlern, bestehend aus einer Titan / Aluminium / Titan-Kombination, auf dem piezoelektrischen Substrat LiNbO_3 kombiniert. Der fünfte und letzte Abschnitt beschreibt die erfolgreiche Entwicklung eines neuen und direkten Übertragungsverfahrens von CVD-Graphen auf ein semiisolierendes Zielsubstrat unter Nutzung von Waferbonding.

3.1 Halbleiterrollen

Das kontrollierte Ablösen von dünnen Halbleiterstrukturen von einer Substratoberfläche ist von großem Interesse in der Halbleitertechnologie. Das von Prinz et al. [Pri00] entwickelte Verfahren basiert auf Heterostrukturen, die unter anderem mit Molekularstrahlepitaxie hergestellt werden. Durch selektives Ätzen werden verspannte Schichten von einer Substratoberfläche gelöst. Das Doppelschichtsystem mit Dicken im Submikrometerbereich rollt sich zu dreidimensionalen Objekten mit einem definierten Radius auf. Neben Mikro- und Nanorollen können mit dieser Technik auch Spitzen, Nadeln und Ringe [Pr03], [Schm01c], [Schm02a], [Schm02b] erzeugt werden. Diese Technologie, die im Englischen als Bottom-up bekannt ist, eröffnet neben dem Nachempfinden eines natürlichen Wachstums [Den02] ganz neue Entwicklungsansätze in der Halbleitertechnologie durch Selbstassemblierung und Selbstorganisation.

Als Weiterentwicklung von zylindrischen Objekten in Mikrometergröße sind Injektionsnadeln [Pri03], Nanoreaktoren [Den04b], [Gri13], Pipelinesysteme [Den04a], [Schm01a], [Schm01b], [Schm01c] und kompakt aufgerollte Feldeffekttransistoren [Gri13] vorstellbar. Die aufgerollten Strukturen bilden ein definiertes Volumen, in dem Fluide eingeschlossen werden können. Voraussetzung dafür ist, dass sich die abgelösten Schichten einmal komplett aufrollen und die Anfangskante wieder die Substratoberfläche berührt, also die Anzahl der Aufrollungen größer oder gleich eins ($p \geq 1$) ist.

Am PDI sind bisher Halbleiterrollen mit Durchmessern von ca. 40 bis 50 μm hergestellt worden. Eine Besonderheit des PDIs ist die Möglichkeit, Rollen zu realisieren, die Halbleiterschichten mit hochbeweglichen Elektronen enthalten. Mit Hilfe der zylindrischen Mikroobjekte werden Elektronentransportmessungen der zweidimensionalen Elektronengase auf gekrümmten Oberflächen durchgeführt [Fri06], [Fri07], [Fri08], [Vor07]. Außerdem werden die

Halbleiterrollen für Schwingungsmessungen [Buc09] genutzt. Diese verwendeten dreidimensionalen Objekte sind maximal einmal aufgerollt ($p \leq 1$).

Um sicher zu stellen, dass die Halbleiterrollen für geplante Pipelinesysteme definitiv geschlossen sind, wird eine Anzahl der Aufrollungen von mindestens eins oder größer angestrebt. Dafür wird die Ätzdauer der photolithographisch vorprozessierten Halbleiterwafer erhöht. Die nasschemischen Versuche finden mit fünfprozentiger Flußsäure und bei Temperaturen von ca. 278 K statt. Die Abtragszeit der offengelegten AlAs-Opferschicht wird von den herkömmlichen zehn Minuten in fünf Minuten Schritten auf bis zu 25 Minuten erhöht.

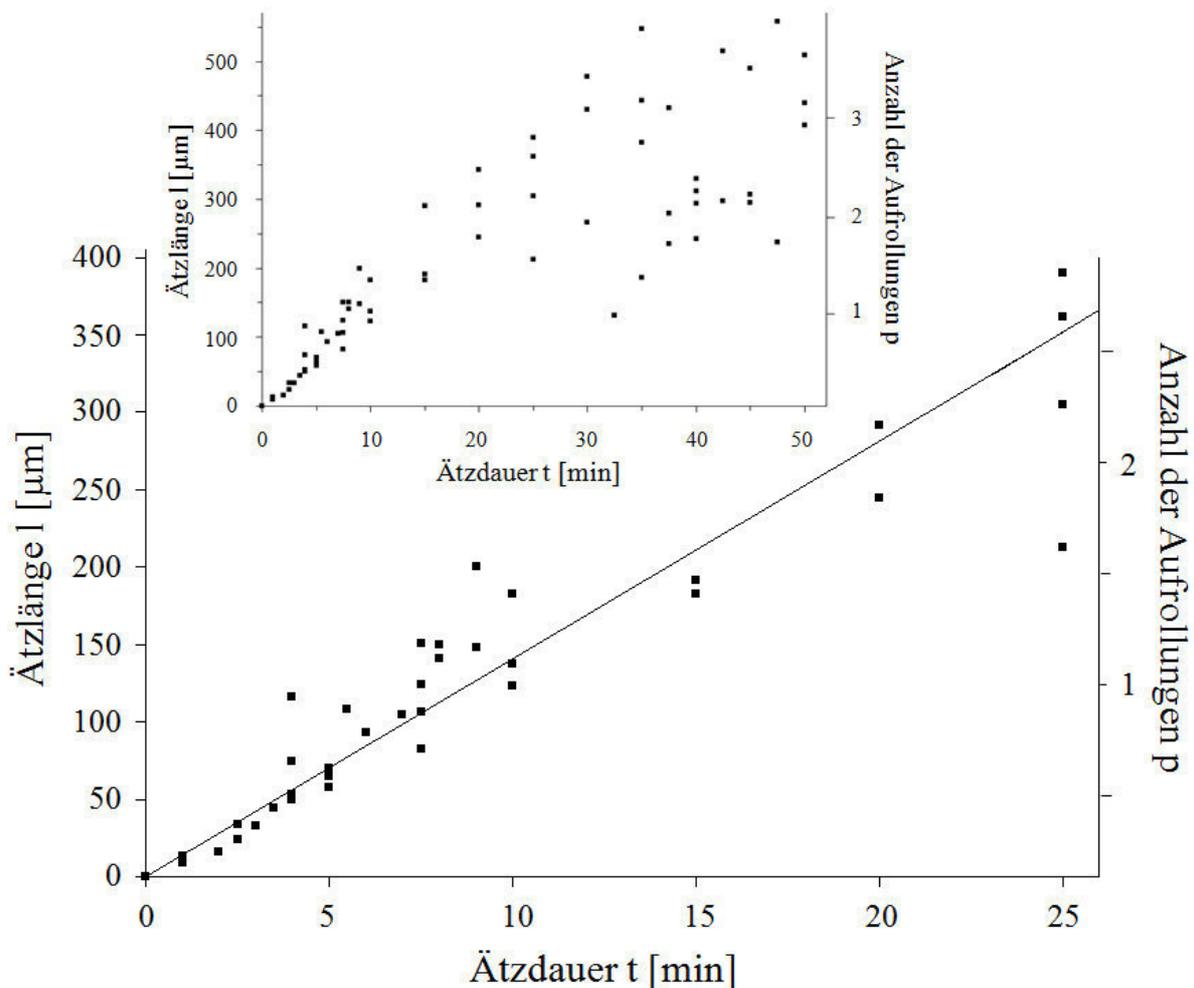


Abb. 3-1 Zusammenhang zwischen Ätzlänge, Ätzdauer und Anzahl der Aufrollungen bei der Herstellung von geschlossenen Mikrorollen. Bildeinsatz: große Streuung der Ätzlängen bei Erhöhung der Ätzzeit bis 50 Minuten (Parameter: HF = 5 %, Temperatur \approx 278 K)

Die Abbildung 3-1 zeigt das Rollverhalten. Dafür ist die Ätzlänge l über der Ätzdauer t aufgetragen. Zudem wird die erreichte Anzahl der Aufrollungen p der einzelnen Rollen angegeben. Bis 25 Minuten besteht bei den gegebenen Ätzparametern ein linearer Zusammenhang zwischen Ätzlänge und Ätzdauer, der nach der Methode der kleinsten Quadrate der folgenden Gleichung

$$l = 14,1 \cdot t \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{min}} \right] \quad (3-1)$$

entspricht. Mit der zur Verfügung stehenden Halbleiterheterostruktur (siehe Abbildung 2-9 aus Unterabschnitt 2.2.1) ist es möglich, geschlossene Mikrorollen herzustellen. Die Abbildung 3-2 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Mikrorolle. Die Anzahl der Aufrollungen kann nach Anwendung von Gleichung (2-8) mit $p = 2,2$ angegeben werden.

Genau wie bei Mikrorollen [Buc09] mit einer Anzahl von Aufrollungen bis eins schwankt der Durchmesser der komplett aufgerollten zylindrischen Objekte mit $p > 1$ zwischen 34 und 59 μm . Die große Streuung resultiert aus dem Einbau von abgebrochenen Halbleiterspänen während des Rollens und unterschiedlichen Spannungen im Ausgangsmaterial. Trotzdem liegt der durchschnittliche Durchmesser mit $2 \cdot r = 44 \mu\text{m}$ sehr nahe am dem Wert für den zu erwartenden Rollendurchmesser für das System mit den gegebenen Materialkonstanten ($2 \cdot r = 48,4 \mu\text{m}$), siehe Unterabschnitt 2.2.2.

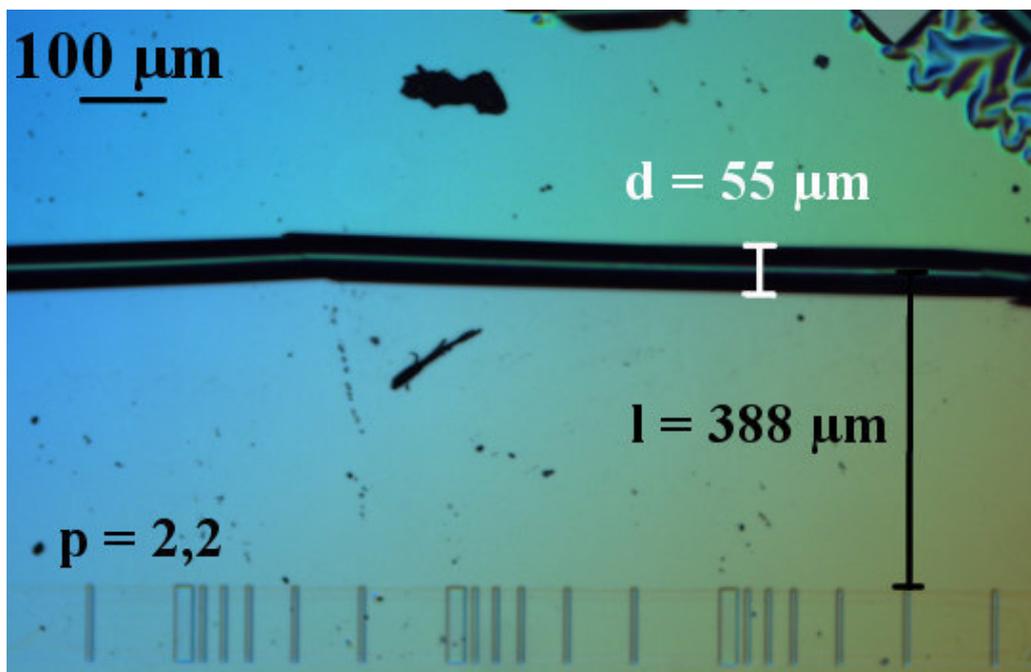


Abb. 3-2 Lichtmikroskopische Aufnahme einer Mikrorolle ($p = 2,2$), Probe M4.2148.3.9-1 (Parameter: HF = 5 %, Temperatur = 279 K, Ätzzeit = 25 Minuten)

Die Erhöhung der Ätzdauer führt zur erfolgreichen Herstellung von geschlossenen Halbleiterrollen mit $p > 1$. Bei Ätzzeiten von 20 Minuten werden Rollen mit einer Anzahl von Aufrollungen bis zu zwei erzeugt.

Es besteht der Bedarf, die Aufrollanzahl bei dem gegebenen Halbleitersystem (169,6 nm (In,Ga)As / (Al,Ga)As, Abbildung 2-9) noch weiter zu erhöhen und höherwandige Rollen herzustellen. Schmidt und Deneke [Schm02b] präsentierten mit ihren wesentlich dünneren

Halbleiterheterostrukturen (4 nm (In,Ga)As / GaAs, innerer Rollendurchmesser zwischen 15 nm und 500 nm) Mikroobjekte mit bis zu 30-facher Aufrollung.

Die Herstellung der Mikrorollen findet in verdünnter Flußsäure statt. Dieses aggressive Ätzmedium ist dafür bekannt, dass es in kleinste Volumina und Kapillaren eindringt, um dort zu reagieren und damit Nebenbereiche abzulösen und ebenfalls zu krümmen. Bei Rollen mit Durchmessern im Nanometerbereich ist der Aufrollprozess bis zur Anzahl von zehn der Aufrollungen in wenigen Minuten abgeschlossen (maximal 20 Minuten) [Den04a]. Die hier in dieser Arbeit präsentierten Rollradien sind deutlich größer, die Objekte sind etwa einhundertmal größer. Sie benötigen eine wesentlich längere Ätzzeit zum Aufrollen. Unter der Annahme eines Rollendurchmessers von 40 μm und einem linearen Zusammenhang zwischen Ätzlänge und Ätzzeit, siehe Gleichung (3-1), werden 27 Minuten für eine Rolle mit drei Aufrollungen, 36 Minuten für $p = 4$ und ca. 4,5 Stunden für eine Rolle mit 30 Wandungen benötigt.

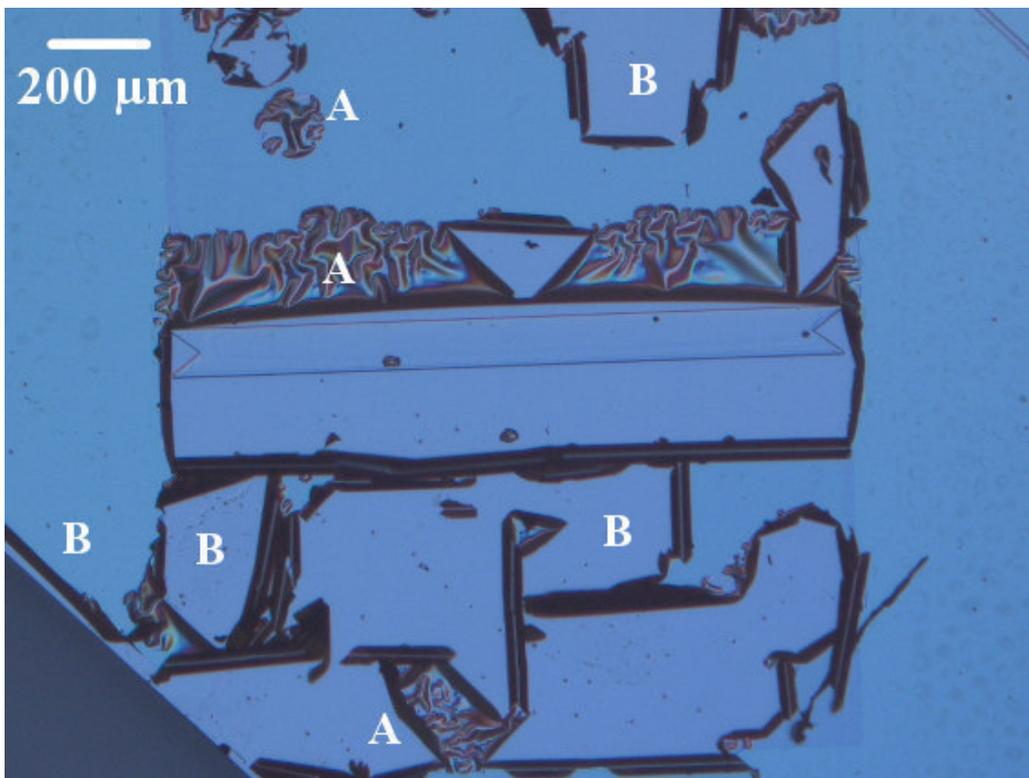


Abb. 3-3 Lichtmikroskopische Aufnahme zweier Mikrorollen, Probe M4.2080.3-6 (Parameter: HF = 5 %, Temperatur = 279 K, Ätzzeit = 15 Minuten), die durch sekundäre Mikrorollen und Riffelungen an der Oberfläche (A) gestoppt wurden. Sekundäre Mikrorollen entstehen durch freiliegende Bruchkanten, bzw. durch ovale Oberflächendefekte (B).

Mit der Erhöhung der Ätzzeit bis zu 50 Minuten kommt es ab ca. 25 Minuten zu einer größeren Streuung der ermittelten Ätzlängen (vergleiche Bildeinsatz in der Abbildung 3-1). Je länger die Halbleiterprobe der Flußsäure ausgesetzt ist, desto stärker greift das Ätzmedium das Präparat an. Dies geschieht an Stellen wie den Bruchkanten der Probe oder an ovalen Ober-

flächendefekten, die während des MBE-Wachstums entstanden sind. Das Ätzmittel erreicht die offenliegende AlAs-Opferschicht, wobei es zu weiteren Unterätzungen und Aufrollungen in alle erdenkbaren Richtungen kommt. Es entstehen sekundäre Rollen auf dem Substrat. Außerdem werden wellenartige Verformungen an der Oberfläche beobachtet. Wenn diese beiden Ereignisse an den falschen Stellen auf der Probe auftreten, können sie den Aufrollprozess der primären Rolle stoppen. Beide blockierende Ereignisse sind in der lichtmikroskopischen Aufnahme von der Abbildung 3-3 zu sehen.

Der nasschemische Herstellungsprozess von Halbleiterrollen mit einem Durchmesser von $40\ \mu\text{m}$ ist bis ca. 25 Minuten kontrollierbar durchführbar. Dabei entstehen Rollen mit etwa zwei Aufrollungen. Somit können auch geschlossene Rollen mit den hier vorliegenden verspannten Halbleiterstrukturen erzeugt werden. Das ist die Voraussetzung für eine genaue Flüssigkeitsdosierung mit Pipelinesystemen, Mikroreaktoren und Spritzen für chemische, biologische oder pharmazeutische Anwendungen, aber auch für die Entwicklung von Druckersystemen und kompakt aufgerollten Feldeffekttransistoren.

Für Objekte mit $p > 3$ sind die gegebenen Heterostrukturen nicht geeignet. Der lange Aufenthalt der Probe in der Flusssäure mit über 30 Minuten behindert den primären Rollprozess durch Oberflächenaufwerfungen und ungewolltes sekundäres Rollen. Die maximale Aufrollung einer innerhalb dieser Arbeit hergestellten $(\text{In,Ga})\text{As} / (\text{Al,Ga})\text{As}$ Mikrorolle beträgt $p = 3,8$. Für Rollen mit einer größeren Anzahl an Windungen müsste die Rolle verkürzt werden, damit die Wahrscheinlichkeit, dass sie auf ein Hindernis trifft, verringert wird. Bei der Erzeugung des Ausgangsmaterials ist darauf zu achten, möglichst wenig ovale Defekte in die Halbleiterstruktur einzubauen. Außerdem sollten Bruchkanten versiegelt werden.

3.2 Brückenstrukturen

Im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojekts mit der Tohoku Universität in Sendai, Japan, wurden Brückenstrukturen entwickelt. Das Ziel des Brückenentwurfs ist es, eine freitragende Hall-Struktur aus einem (Al,Ga)As-Heterostruktursystem mit einem darin befindlichen zweidimensionalen Elektronengas durch selektives Ätzen einer Opferschicht zu entwickeln. Die erste konzipierte Struktur liegt auf einem 100 μm breiten und mehrere hundert Nanometer hohen Steg. Das ganze freitragende System soll für spätere Schwingungsmessungen, die durch Piezo-Aktuatoren angeregt werden, genutzt werden. Die Untersuchung des piezoelektrischen Effektes in elektromechanischen Systemen ist ein aktuelles Forschungsgebiet [Mah12], [Yam12]. Neben der praktischen Anwendung von Sensoren, Aktoren und Generatoren bietet dieses System auch die Möglichkeit grundlegende Fragen zu erforschen. Es kann zum Beispiel untersucht werden, wie die mechanische Bewegung den Elektronenzustand eines Halbleitersystems (z.B. Quanten-Hall-System) beeinflusst und vice versa.

Der CAD-Entwurf des Probenaufbaus ist in der Abbildung 3-4 dargestellt. Bei der erstellten Aufbauskizze entspricht die schwarz-umrandete Ebene den Metallkontakten. Innerhalb der grün-umrandeten Ebene findet die tiefe Ätzung in das Substrat statt, um die Opferschicht für die spätere Unterätzung der Brücke freizulegen. Die Hall-Struktur wird durch die rot-umrandete Ebene dargestellt.

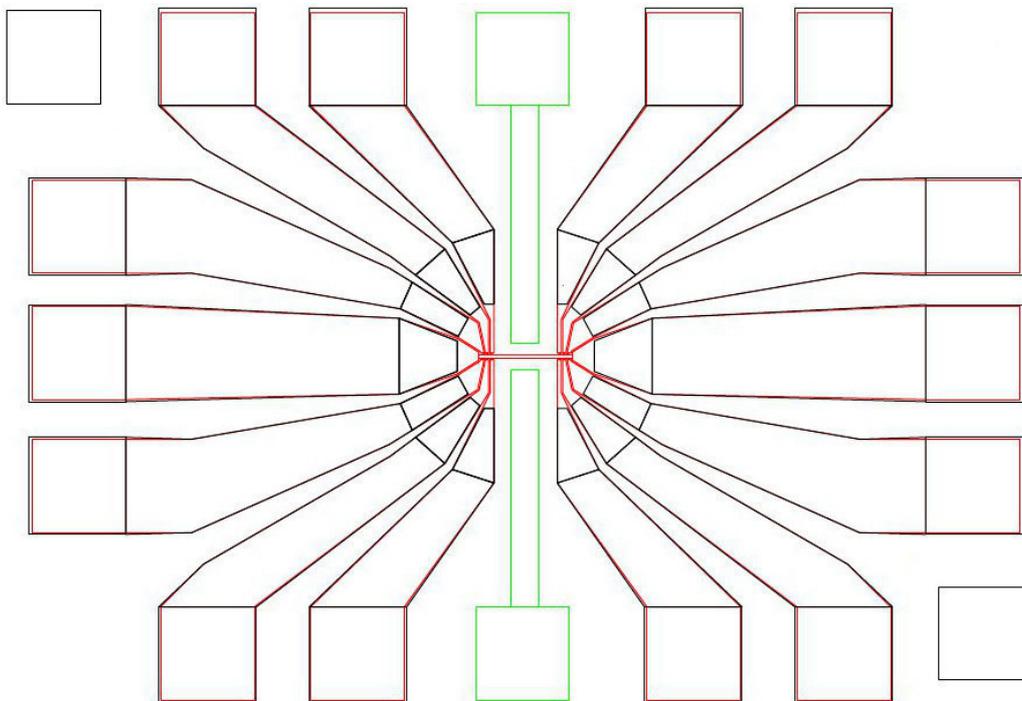


Abb. 3-4 CAD-Entwurf der Brückenstruktur mit den Metallkontakten (schwarz), der Hall-Struktur (rot) und der tiefen Ätzung zur Freilegung der Opferschicht (grün) [Fau09]

Für die Umsetzung dieses Projekts standen zwei Halbleiterheterostrukturen mit unterschiedlichen Opferschichten und verschieden dicken aktiven Schichten mit darin enthaltenen zweidimensionalen Elektronengasen zur Verfügung. Die Opferschicht von Wafer 1 besteht aus 50 nm AlAs, (aktive Schicht = 444,7 nm $(\text{Al}_{0,33},\text{Ga}_{0,67})\text{As}$). Wafer 2 hat eine 1.750 nm dicke $\text{Al}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$ -Opferschicht, (aktive Schicht = 219,2 nm $(\text{Al}_{0,33},\text{Ga}_{0,67})\text{As}$).

Zunächst wurden auf beiden Wafern das Hall-Element, die Kontakte und die tiefe Ätzung photolithographisch erzeugt. Das Hall-Element wurde in einem ersten photolithographischen Zyklus definiert. Das geschah durch eine Ätzung in die aktive Schicht. Das dafür passende Ätzmedium ist ein Gemisch aus Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser (1 : 1 : 100 = H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O). Als Zweites wurden die 100 nm dicken Ohm'schen Kontakte aufgedampft. Sie bestehen aus Gold mit einer Germaniumbeimischung. Es folgte die schnelle tiefe Ätzung des Substrats zur Freilegung der Opferschicht mit 1 : 1 : 5 = H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O , einem wesentlich höher konzentrierten Gemisch aus Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser.

Zuerst werden hier die erzeugten Proben von Wafer 1 betrachtet. Die Opferschichtzusammensetzung ist bereits aus dem Abschnitt 3.1 der vorliegenden Arbeit bekannt. Genau wie bei den Substraten der Halbleiterrollenherstellung hat Wafer 1 eine 50 nm dicke AlAs-Opferschicht. Es wurden Testätzungen an den Waferstücken durchgeführt. Aus den gemessenen Ätzzeiten und ermittelten Ätzlängen wurde die Ätzrate für Wafer 1 abgeschätzt. Wie bei der Gleichung (3-1) beträgt die Ätzrate von 50 μm AlAs bei einer Temperatur von 293 K mit fünfprozent-

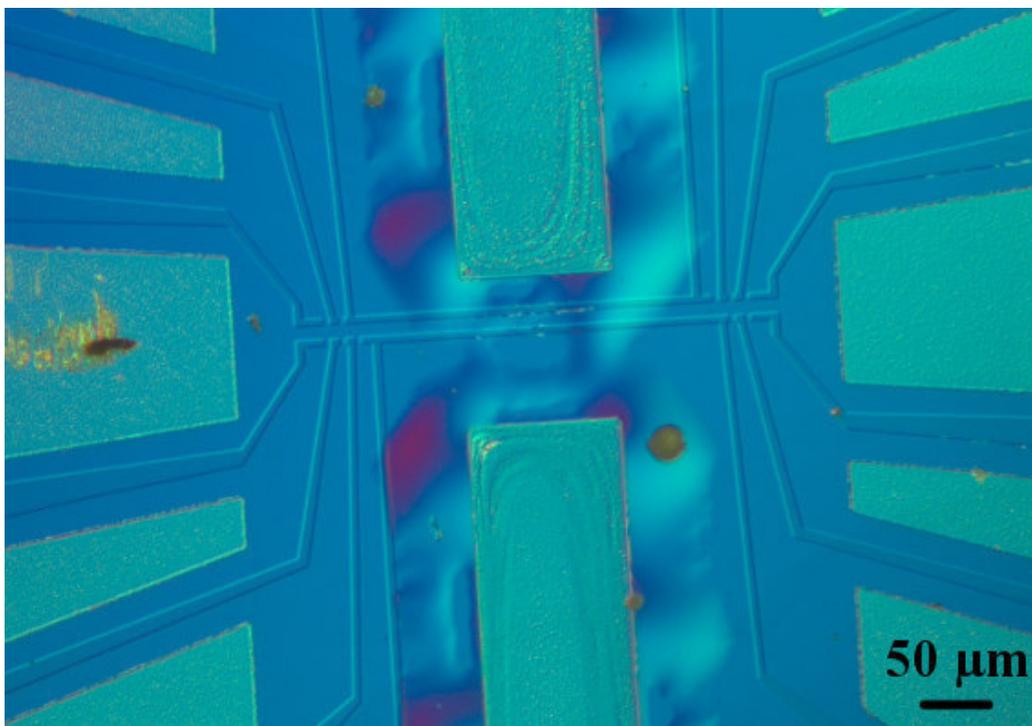


Abb. 3-5 Lichtmikroskopische Aufnahme der unterätzten Brückenstruktur von Wafer 1, Probe M4.2200 BB (Parameter: HF = 5 %, Temperatur = 293 K, Ätzzeit = 4 Minuten)

ger Flusssäure etwa $r_{\text{Ä}} = 14 \mu\text{m} / \text{min}$. Es werden somit 3,6 Minuten benötigt, um die $100 \mu\text{m}$ breite Brücke, bestehend aus 50 nm AlAs , von beiden Seiten lateral zu unterätzen. Um die Brücke komplett freizulegen, wurden die lithographisch prozessierten Proben dem Ätzmedium vier Minuten lang ausgesetzt. Eine Draufsicht des Ätzergebnisses ist in der lichtmikroskopische Aufnahme in der Abbildung 3-5 zu sehen. Der Bereich nahe der tiefen Ätzkante (bis $50 \mu\text{m}$) weist Verwerfungen in der Oberfläche auf, die für eine erfolgreiche Unterätzung sprechen.

Mit Hilfe von REM-Untersuchungen wurde überprüft, ob die Halbleiterbrücke, auf der die Hall-Struktur liegt, tatsächlich unterätzt ist oder ob die Aufwerfungen wieder mit dem Substrat in Kontakt gekommen sind. Dafür wurde die Probe in einem Winkel von 45° auf den REM-Halter geklebt, damit zumindest ein kleiner Teil unter der Brücke mit dem Elektronenstrahl detektiert werden kann. Die REM-Aufnahme in der Abbildung 3-6 zeigt deutlich, dass der Steg vom Untergrund abgehoben ist.

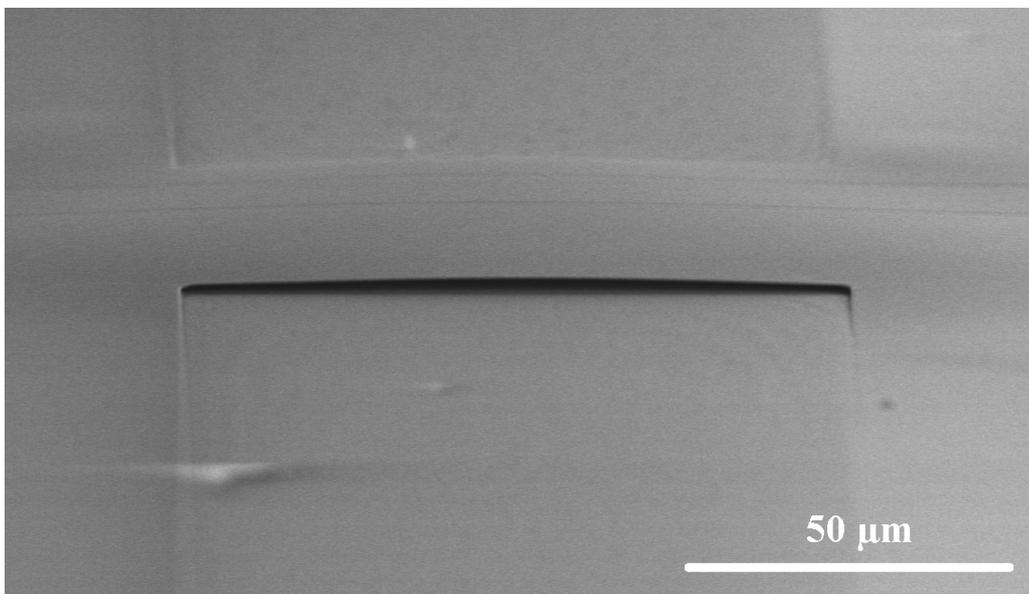


Abb. 3-6 REM-Aufnahme der freitragenden Brückenstruktur von Wafer 1, Probe M4.2200CB [Blu13]

Nach Berichten der japanischen Kooperationspartner sind bei den Messungen der Schwingungseigenschaften des mit Wafer 1 prozessierten Brückensystems Schwierigkeiten aufgetreten. Die Qualitäts- oder Gütefaktoren, die ein Maß für die Halbwertsbreite der Schwingungslinien sind, fallen sehr schlecht aus. Es ist denkbar, dass die freitragenden Brücken den Transport nach Japan nicht überstanden haben. Durch Erschütterungen und elektrische Aufladung während des Transports könnten die fragilen Strukturen mit dem Untergrund in Berührung gekommen sein und durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden.

Als Zweites werden nun Ergebnisse von Wafer 2 mit der 1.750 nm dicken $\text{Al}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$ -Opferschicht betrachtet. Die Ätzgeschwindigkeit beträgt $1 \mu\text{m} / \text{min}$ mit fünfprozentiger

Flusssäure bei einer Temperatur von 293 K. Es werden somit 50 Minuten benötigt, um 50 μm $\text{Al}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$ aufzulösen und die 100 μm breite Brücke beidseitig lateral zu unterätzen. Durch die Herabsetzung des AlAs-Anteil in der Opferschicht ist im Vergleich zu reinem AlAs die Flusssäure als Ätzmedium nicht mehr so wirksam (die Ätzrate von AlAs ist in HF um sechs Größenordnungen größer als die von GaAs).

Genau wie bei der Halbleiterrollenherstellung greift die hochreaktive Flusssäure die gesamte Probe an und beschädigt sowohl das Hall-Element als auch die Kontakte. Die Zerstörungskraft der HF ist in der lichtmikroskopischen Aufnahme in der Abbildung 3-7 zu sehen. Wenn die einzelnen Strukturen nicht vor der Flusssäure geschützt werden, ist eine komplette und schadenfreie Unterätzung des verwendeten Brückenentwurfs nicht möglich. Deshalb sollte die Breite der Brücke von 100 μm verringert werden. Die Hall-Struktur kann ohne Weiteres auf einem schmaleren Steg liegen. Die so minimierte Ätzdistanz führt zu kürzeren Ätzzeiten der Halbleiterstruktur in der Flusssäure. Ein weiterer Vorschlag ist, ganz auf $\text{Al}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$ als Opferschichtmaterial zu verzichten. Dabei gibt es aber Einschränkungen in der Höhe der Opferschicht. Nach Erfahrungswerten von PDI-Kollegen kann AlAs auf GaAs durch den Einbau von inneren Verspannungen nicht über eine Dicke von 1 μm hinaus aufwachsen. Es bleibt die Frage bestehen, wie hoch die freitragenden Brückenstrukturen für die Schwingungsmessung sein müssen.

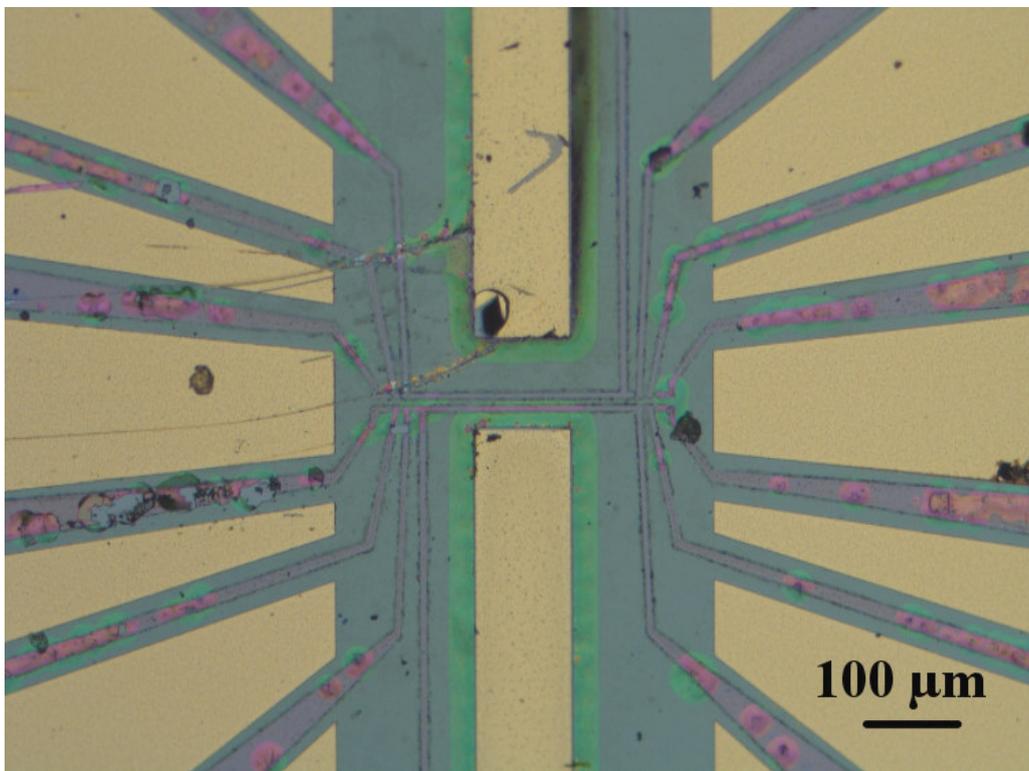


Abb. 3-7 Lichtmikroskopische Aufnahme vom prozessierten und geätzten Wafer 2, Probe M4 2219 AA. Die Strukturen wurden durch Flusssäure beschädigt (Parameter: HF = 5 %, Temperatur = 293 K, Ätzzeit = 28 Minuten).

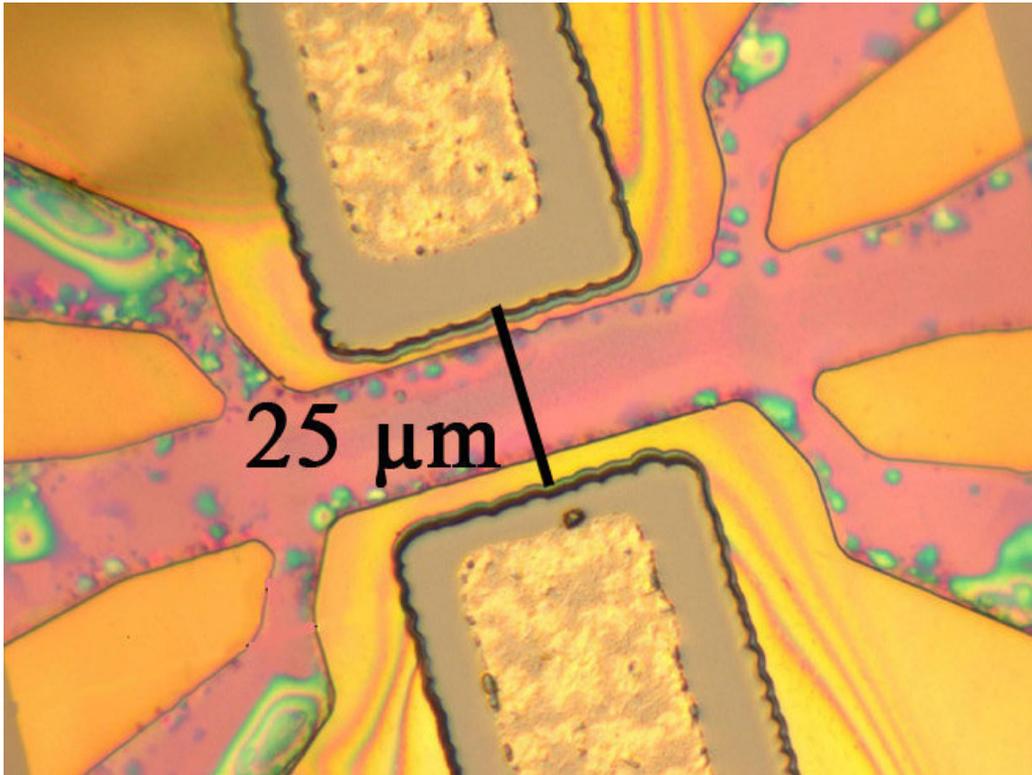


Abb. 3-8 Lichtmikroskopische Aufnahme der auf 25 μm verringerten Brückenbreite mit darauf liegender Hall-Struktur [Fau12]

Sämtliche Erkenntnisse, dieses Projekts wurden an die Tohoku Universität in Sendai, Japan übermittelt. Schwingungsfähige Brückenstrukturen mit einer 50 nm AlAs-Opferschicht wurden dort hergestellt. Auch der Entwurf für Wafer 2 mit der 1.750 nm $\text{Al}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$ -Opferschicht wurden nach den hier erwähnten Vorschlägen abgewandelt. Die zu unterätzenden Brückenbreiten wurden auf 25 μm verringert, siehe Abbildung 3-8. Die Ätzdauer in Flusssäure beträgt durch die Variationen maximal 20 Minuten.

3.3 Periodische Objekte

Inspiziert durch die Arbeiten von Vaccaro und Kubota [Kub03], [Vac01], [Vac03], der Präsentation ihrer Mikroorigami-Technik und der daraus resultierenden selbstaufrichtenden Mikroobjekte wie sie exemplarisch in der Abbildung 3-9 zu sehen sind, wird versucht, eine Matrix von freistehenden Objekten herzustellen.

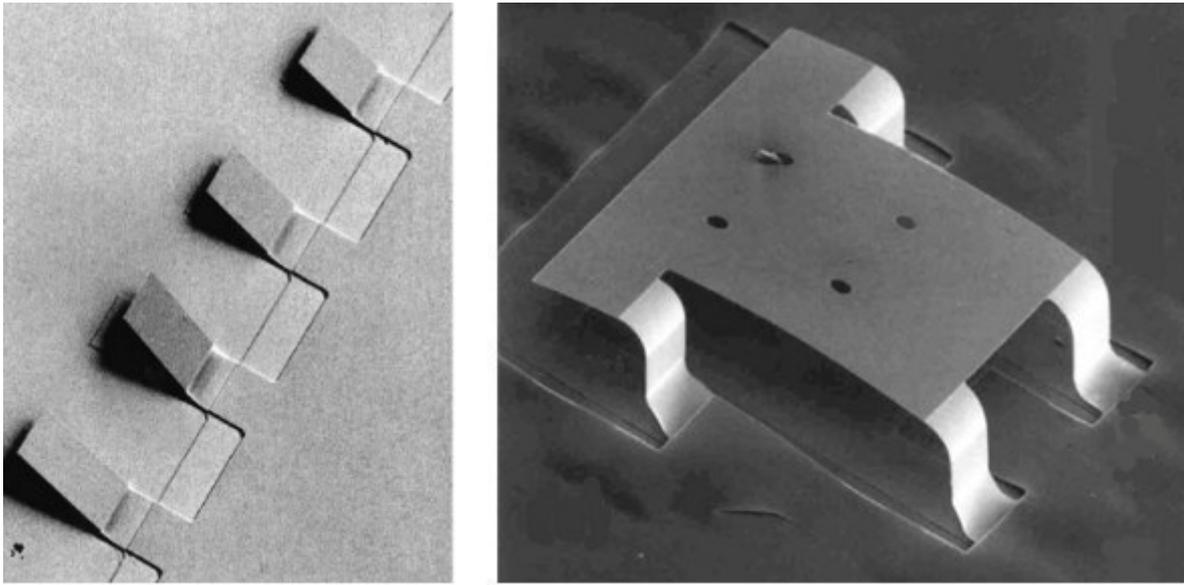


Abb. 3-9 REM-Aufnahme von Mikrospiegeln mit verschiedenen Längen nach dem Ablösen von ihrem Substrat (links) [Vac01] sowie einer Mikrobühne mit verschiedenen langen Gelenken (rechts) [Vac03]

Mikro- und nanoelektromechanische Systeme (MEMS, NEMS) sind von wachsendem Interesse in der aktuellen Forschung und Entwicklung. Dabei stehen Silizium-basierende Systeme im Vordergrund, aber auch III-V-Verbindungshalbleiter wie GaAs kommen zum Einsatz. Herkömmliche Bauelemente, die von einem Wafer abgehoben sind, werden oft mit Gelenken und Scharnieren versehen. Die Herstellung dieser fragilen Teile ist mit vielen Prozessschritten verbunden. Außerdem neigen die Scharniere und Gelenke zu Defekten, und sie können sich schnell abnutzen. Deshalb ist die Herstellung von sich selbst aufrichtenden Spiegeln und Bühnen erstrebenswert, siehe Abbildung 3-9. Unter Zuhilfenahme der Methode von Prinz et al. [Pri00] können robuste Objekte ohne Verschleißteile entwickelt werden. Selbst beim Stoß mit einer Nadel brechen die Mikrospiegel nicht ab und bewegen sich zurück in ihre Ausgangsposition [Vac01].

Für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte dreidimensionale Halbleiterstrukturmatrix wurde die gleiche Heterostruktur wie die für die Mikrorollen in Abschnitt 3.1 verwendet, siehe Abbildung 2-9. Die dreidimensionalen Objekte wurden nach einer Anleitung für Mikrospiegel, wie sie links in der Abbildung 3-9 zu sehen sind, prozessiert [Vac01]. Die Prozessanlei-

tung ist schematisch in der Abbildung 3-10 zu sehen. Zuerst wachsen die Heterostruktur und die darin erzeugten Spannungen mittels MBE auf einem Substrat auf. Als Zweites folgt die Definition der Objektdimensionen. Dabei wurde das Substrat mit einem Gemisch aus Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure und Wasser (1 : 1 : 8 = H₂O₂ : H₂SO₄ : H₂O) geätzt, um die Opferschicht freizulegen. Das Gemisch besitzt eine hohe Ätzrate für (Al,Ga)As und ätzt mehrere hundert Nanometer Material in weniger als zwei Minuten, wie anhand von Probewafern getestet wurde. Bei einem zweistufigen Ätzvorgang (erste Stufe: 30 Sekunden, zweite Stufe: 40 Sekunden) wurden 810 nm der vorliegenden Halbleiterheterostruktur abgetragen.

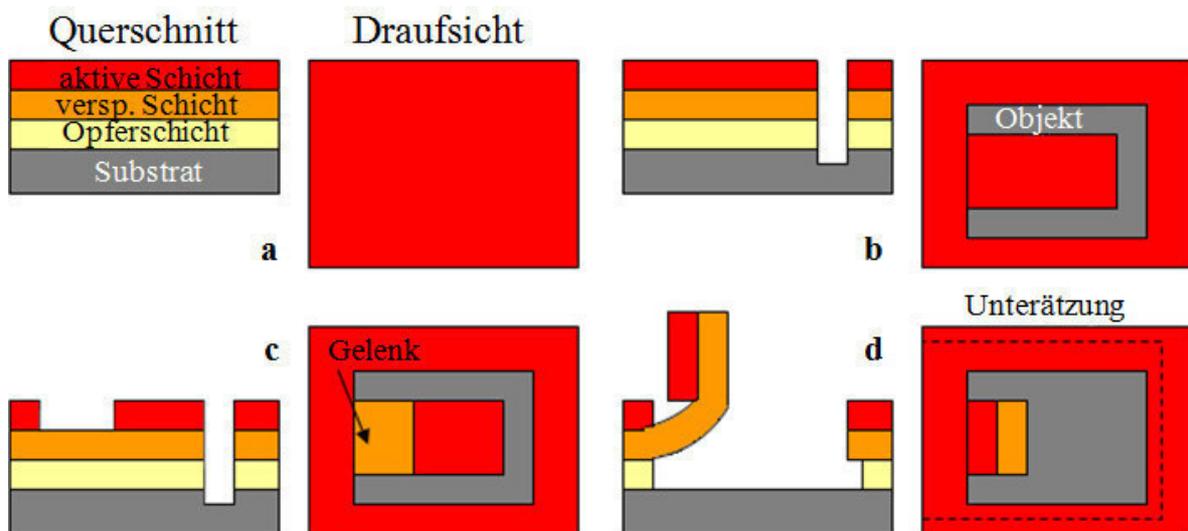


Abb. 3-10 Schematische Prozessanleitung für sich selbst aufrichtende Bauteile: a = Heterostrukturherstellung mittels MBE, b = Definition der Objektdimensionen durch Ätzen bis unterhalb der Opferschicht, c = Gelenkarealdefinition durch Ätzen in die aktive Schicht, d = selektives Ätzen der Opferschicht mit HF und Aufrichtung des Objekts [Vac01]

Als Nächstes wurde das Gelenkareal abgegrenzt. Dafür wurde ein Ätzmittel aus 1 : 8 : 100 = H₂O₂ : H₂SO₄ : H₂O genutzt, das in die aktive Schicht hinein ätzt. Die ätzende Wirkung ist deutlich schwächer als bei dem ersten Medium. Das erlaubt ein präziseres Ätzen über einen längeren Zeitraum, um eine genau definierte Ätztiefe zu erreichen. Nach 30 Sekunden wurde eine Ätztiefe von ca. 60 nm erreicht. Als finaler Schritt wurde die AlAs-Opferschicht selektiv mit Flusssäure geätzt, und die Objekte richteten sich aufgrund der eingebauten Spannungen zwischen aktiver und verspannter Schicht selbständig auf.

Für eine große Variabilität wurden pro Maske 24 verschiedene Entwürfe mit unterschiedlichen Objektdimensionen konzipiert, die während des photolithographischen Prozessierens gemeinsam auf ein Waferstück übertragen werden können. Eine schematische Darstellung der Entwürfe ist in der Abbildung 3-11 zu sehen. Es gibt zwei verschiedene Gelenktiefen (20 bzw. 40 µm), für die jeweils drei verschiedene Gelenkbreiten (30, 50 und 70 µm) und vier verschiedene Objektlängen (40, 60, 80 und 100 µm) verwendet wurden.

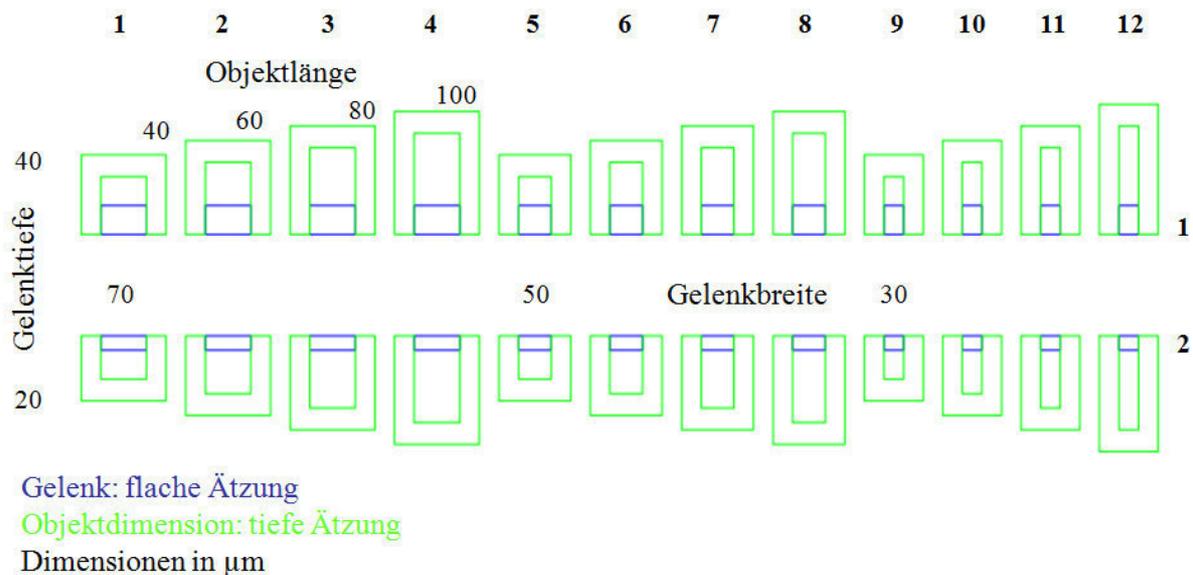


Abb. 3-11 CAD-Entwurf der Objektdimensionen

Da weiterhin mit der bekannten Halbleiterheterostruktur (vergleiche Abbildung 2-9) gearbeitet wird, beträgt die Ätzrate der 50 nm AlAs-Opferschicht $r_{\text{A}} = 14 \mu\text{m} / \text{min}$ bei einer HF-Konzentration von fünf Prozent und der Flusssäuretemperatur von ca. 280 K. Das Unterätzen der Objekte dauert mindestens 2,5 Minuten für eine Gelenkbreite von $70 \mu\text{m}$, also einem maximalen Ätzweg von $35 \mu\text{m}$. Die Abbildung 3-12 zeigt REM-Aufnahmen von den entstandenen dreidimensionalen Objekten in verschiedenen Stadien. Auf der linken Seite in der Abbildung 3-12 wurde der Ätzvorgang gestoppt, bevor die Struktur komplett vom Untergrund abgelöst war. Die Halbleiterstruktur konnte sich nicht zu dem anvisierten Objekt formen. Wenn der finale Ätzvorgang komplett durchgeführt wird, dann entstehen sowohl Rollen (siehe Abbildung 3-12, Mitte) als auch Lamellen, vergleiche Abbildung 3-12, rechts. Bei den umgeklappten Strukturen gibt es Lamellen, die sich kaum von der Oberfläche abheben, andere stehen 90° senkrecht zur Oberfläche, aber eine große Anzahl der Lamellen ist komplett umgeklappt und berühren beinahe die gegenüberliegende Seite des Substrats.

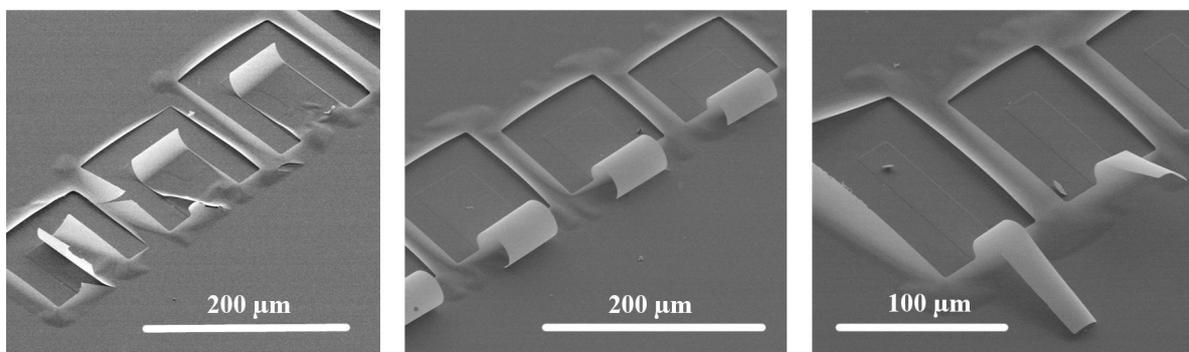


Abb. 3-12 REM-Aufnahme in einer Matrix angeordneter dreidimensionaler Objekte [Blu13], Ätzstopp vor kompletter Unterätzung (links), Rollen (Mitte) und Lamellen (rechts)

Die Analyse der einzelnen Objektdimensionen führt zu der in der Abbildung 3-13 und in der Tabelle 3-1 zusammengefassten statistischen Verteilung. Dabei ist in der Abbildung 3-13 die Ereignisanzahl über der Position des jeweiligen Objektentwurfs auf dem Wafer aufgetragen, siehe Abbildung 3-11. Die fliederfarbenen (Gelenktiefe: 40 μm) und lilafarbenen (Gelenktiefe: 20 μm) Balken repräsentieren das Erzeugen einer Rolle durch den Ätzvorgang. Bei den grün- (Gelenktiefe: 40 μm) und flachsfarbenen (Gelenktiefe: 20 μm) Balken ist eine Lamelle durch das Ätzen mit HF entstanden. Nach zwölf Ätzversuchen konzentriert sich die Lamellenbildung bei Gelenkbreiten von 30 μm . Um eine Rolle zu erzeugen, ist eine Gelenkbreite von 70 μm von Vorteil. Außerdem sollte das Gelenk 40 statt 20 μm tief sein. An den Positionen (2.10), (2.11), (1.12) und (2.12) ist keine einzige Rolle durch die vorgegebenen Strukturen erzeugt worden.

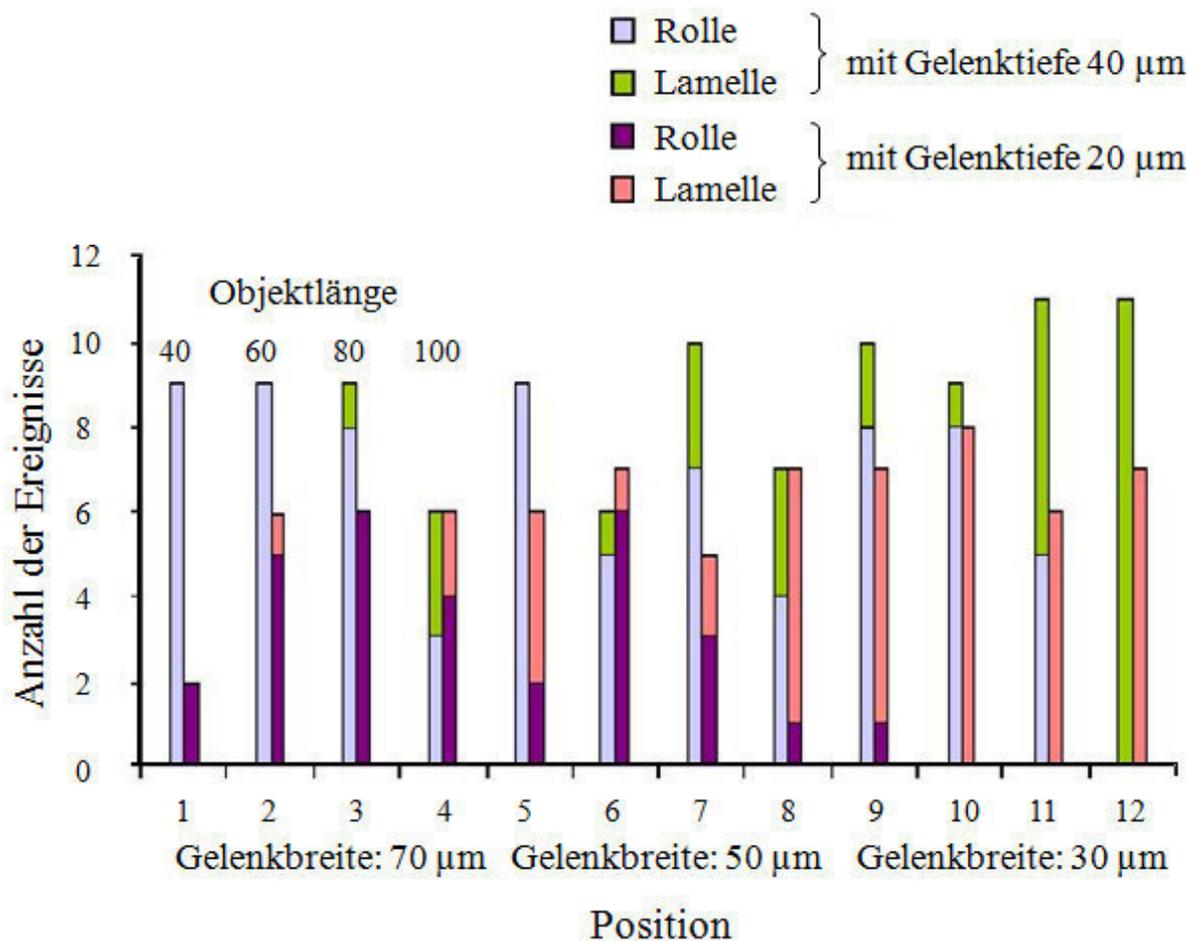


Abb. 3-13 Ereignisanzahl aus 12 HF-Ätzversuchen bei 24 verschiedenen Objektentwürfen in Abhängigkeit der CAD-Entwurfposition entsprechend der Abbildung 3-11

Die Tabelle 3-1 bezieht sich mit den Positionsangaben auf den CAD-Entwurf in der Abbildung 3-11. Es wurde ausgewertet, wie oft nach zwölf Ätzversuchen an der entsprechenden Position eine Rolle (R) oder eine Lamelle (L) entstanden ist.

Position	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	R = 9 L = 0	R = 9 L = 0	R = 8 L = 1	R = 3 L = 3	R = 9 L = 0	R = 5 L = 1	R = 7 L = 3	R = 4 L = 3	R = 8 L = 2	R = 8 L = 3	R = 5 L = 6	R = 0 L = 11
2	R = 2 L = 0	R = 5 L = 1	R = 6 L = 0	R = 4 L = 2	R = 2 L = 4	R = 6 L = 1	R = 3 L = 2	R = 1 L = 6	R = 1 L = 6	R = 0 L = 8	R = 0 L = 5	R = 0 L = 7

Tab. 3-1 Objekterzeugung anhand der Position der Struktur auf dem CAD-Entwurf entsprechend der Abbildung 3-11, L = Lamelle, R = Rolle

Bei genauerer Betrachtung der Lamellen auf der rechten Seite in der Abbildung 3.12 ist zu erkennen, dass die Strukturen leicht gewölbt sind. Eine Aufrollung in Gelenkrichtung ist nicht mehr möglich. Bei breiteren Gelenken hat die Rolle Zeit, sich zu formen. Die Unterätzungen vom Rand können die freitragende Schicht nicht biegen. Trotzdem dominiert das Rollverhalten der zur Verfügung gestellten Halbleiterheterostruktur, obwohl die lithographische Strukturierung des Substratmaterials für die Herstellung von ebenen Mikrosiegeln [Vac01] gedacht ist.

Um eine ganze Matrix aus aufgerollten und freistehenden Objekten zu erzeugen, sind nun alle Parameter bekannt. Benötigt werden Gelenkbreiten von 70 μm . Die Gelenktiefe sollte 40 μm betragen. Somit kann bei dem CAD für die Lithographiemaske die Objektlänge variiert werden, um Rollen mit verschiedenen Anzahl von Rollwandungen zu erzeugen.

Für Lamellen und planare Objekte, wie sie Vaccaro und Kubota erschaffen, werden andere Halbleiterzusammensetzungen des Ausgangsmaterials benötigt. Es sollten Halbleiterheterostrukturen mit einer dünneren verspannten Schicht und einer dickeren aktiven Schicht verwendet werden. Die Zusammensetzung der Heterostruktur bestimmt die Mikroobjektform, während die photolithographisch aufgeprägte Strukturierung des Halbleitermaterials keinen großen Einfluss hat.

3.4 Hall- und SAW-Kombination mit Graphenschichten auf LiNbO_3

In Kooperation mit Ya-Hong Xie von der University of California in Los Angeles, USA (UCLA) und seinen Mitarbeitern soll eine aus Graphen bestehende Hall-Struktur mit Komponenten für die SAW-Technologie kombiniert werden. Ziel dieses Vorhabens ist es, dass sich die akustisch erzeugten zweidimensionalen Wellen an der Oberfläche des Wafermaterials ausbreiten und die elektrische Aktivität in der einatomar-dicken Graphenschicht beeinflussen.

Die erste Aufgabe zur Umsetzung dieses Projekts bestand aus dem Entwurf des CAD-Bauplans für die neue Struktur, bestehend aus Hall-Element, SAW-Elementen und Ohm'schen Kontakten wie er in der Abbildung 3-14 zu sehen ist. Die blau-umrandete Ebene stellt die akustischen Wandler dar. IDTs sind fingerartige Strukturen aus Metall, die wie Zinken zweier Käme ineinander greifen, ohne sich zu berühren. Wenn eine Spannung zwischen den Kämmen angelegt wird, kommt es zu einer Längenänderung im Trägermaterial. Es können sogar Oberflächenwellen erzeugt werden, die sich im Trägermaterial ausbreiten, wenn eine Wechselspannung an die IDTs angelegt wird. Die Frequenzen der am PDI erzeugten Oberflächenwellen sind materialabhängig und liegen zwischen 100 MHz und 2 GHz bei Ausbreitungsgeschwindigkeiten um $v \approx 3.000 \text{ m/s}$. Die Wellen können von einem zweiten akustischen Wandler wiederum detektiert und in eine Wechselspannung zurückgewandelt werden. Jeweils zwei der Wandler schließen ein Hall-Element (grün-umrandete Ebene) ein. Die zu übertragenden Graphenschichten sind nur in Dimensionen bis $10 \mu\text{m}$ stabil. Darüber hinaus behin-

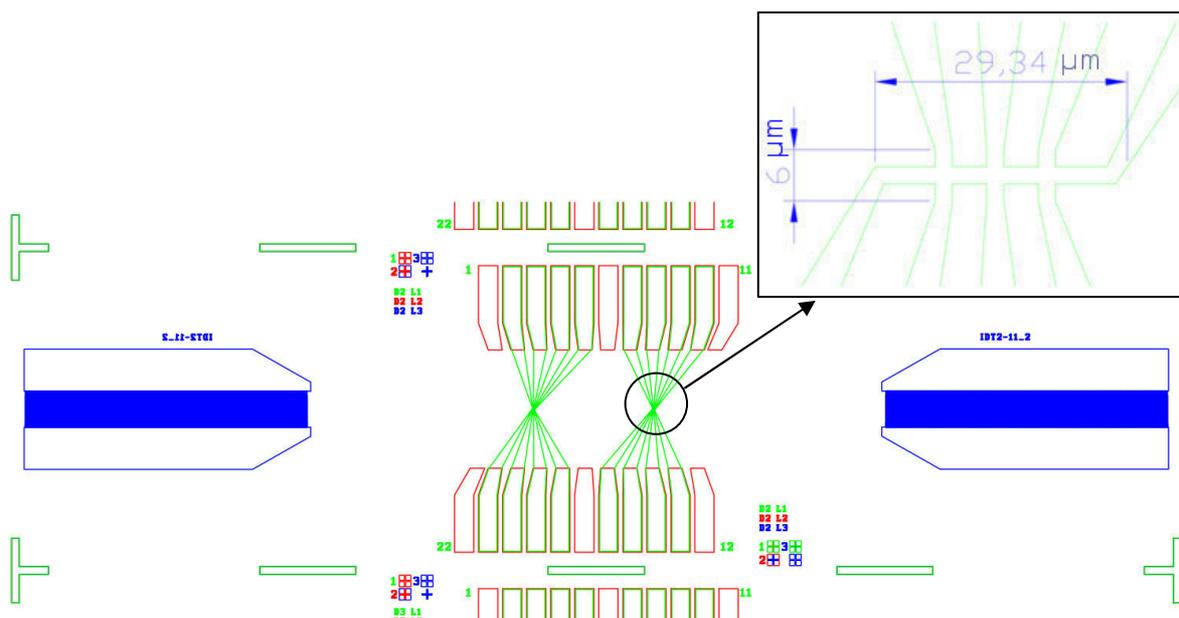


Abb. 3-14 CAD-Entwurf der Hall- und SAW-Kombination (blau: IDT, grün: Hall-Struktur, rot: Ohm'sche Kontakte). Vergrößerung: Dimension der Hall-Struktur.

den Störstellen den zweidimensionalen Kristall. Die Größe des Hall-Elements (siehe Vergrößerung in der Abbildung 3-14) wurde genau an diese einschränkenden Abmaße angepasst. Ein IDT dient als Sender der akustischen Wellen, der zweite als Empfänger. Die Flächen innerhalb der roten Begrenzungen zeigen die Ohm'schen Metallkontakte. Bei dem vollständigen Maskenentwurf werden vier der in der Abbildung 3-14 dargestellten Strukturen übereinander angeordnet.

Nach dem Schreiben der Maske wurden als Erstes die IDTs prozessiert. Als Substrat wurde ein Drei-Zoll-Lithiumniobatwafer mit einem 128° y-cut gewählt. LiNbO_3 ist neben Quarz und Lithiumtantalat das gebräuchlichste Material für die SAW-Technologie [Tok09]. Der Isolator ist stark piezoelektrisch. Damit ist die akustische Welle, die sich entlang der Oberfläche ausbreitet, mit einem elektrischen Feld verknüpft. Der Wafer ist zusätzlich mit Kohlenstoff versetzt. Das macht das Material leicht leitfähig und die Pyroelektrizität ist vermindert, was das Prozessieren vereinfacht. Die Maske wurde genau einmal auf den Wafer abgebildet. Die Wandler bestehen aus einer 40 nm dicken Aluminiumschicht. Über dem Aluminium liegen 10 nm Titan als Oxidationsschutz und unter dem Aluminium befinden sich 10 nm Titan als Haftvermittler zum Wafer. Die Abbildung 3-15 zeigt zwei lichtmikroskopische Aufnahmen eines akustischen Wandlers, prozessiert auf dem LiNbO_3 -Wafer vor (siehe Abbildung 3-15, links) und nach dem Graphentransfer, siehe Abbildung 3-15, rechts.

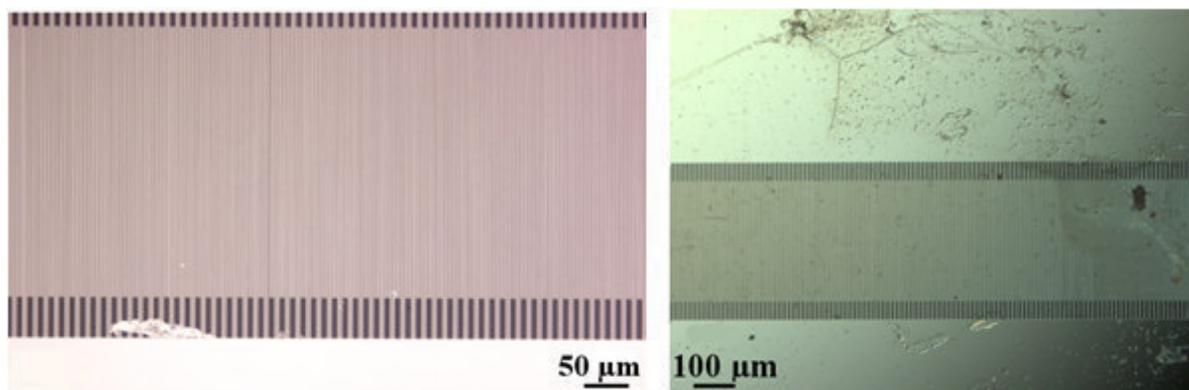


Abb. 3-15 Lichtmikroskopische Aufnahmen eines akustischen Wandlers vor (links) und nach dem Graphentransfer (rechts)

Es wurden Absorptionsmessungen der angelegten Wechselspannung an den acht Wandlern durchgeführt. Ein Teil der Energie wird für die Umwandlung vom elektrischen Signal in ein akustisches Signal durch das Piezomaterial benötigt. Ebenso wird Energie von der akustischen Welle durch das Material zu dem zweiten Wandler benötigt. Ein dritter Teil wird bei der Rückwandlung der akustischen Welle in ein elektrisches Signal aufgebraucht. Die Differenz zwischen der Energie der eingekoppelten Wechselspannung und der Energie der ausgekoppelten Wechselspannung entspricht der Absorption eines sich gegenüberliegenden Wandlerpaars. Gleichzeitig zu den Absorptionsmessungen wurden die Widerstandswerte der

Wandler bestimmt. Die gemessenen Werte sind in der Tabelle 3-2 zusammengefasst. Bis auf IDT 1.2, 3.1 und 4.1 liefern alle Wandler einen Widerstand im Megaohmbereich.

IDT	Absorption		Widerstand	
	vor Graphen	nach Graphen	vor Graphen	nach Graphen
1.1	8 dB	11,6 dB	80 MΩ	300 Ω
1.2	7 dB	6,4 dB	42 Ω	41 Ω
2.1	9-10 dB	10,5 dB	80 MΩ	195 Ω
2.2	9-10 dB	13,1 dB	43 MΩ	85 Ω
3.1	8 dB	8,8 dB	105 Ω	101 Ω
3.2	14 dB	22,3 dB	43 MΩ	72 Ω
4.1	3,5 dB	4,5 dB	37 Ω	33 Ω
4.2	10 dB	9,4 dB	40 MΩ	?? Ω

Tab. 3-2 Absorptions- und Widerstandswerte der akustischen Wandler vor und nach der Graphenprozessierung

Während der Waferprozessierung sind einige Rückstände auf der Oberfläche haften geblieben. Auf den akustischen Wandlern können diese zu Kurzschlüssen führen und in den geringen Widerstandswerten von IDT 1.2, 3.1 und 4.1 resultieren. Im Anschluss an die optische und elektrische Analyse wurde der Wafer zur UCLA geschickt, um das Graphen zu übertragen. Dafür wurde auf Kupfer gewachsenes CVD-Graphen verwendet, welches mit Hilfe einer PMMA-Schicht als Zwischenträger transferiert wurde, siehe Abschnitt 2.4.

Die rechte Seite von der Abbildung 3-15 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines akustischen Wandlers nach dem Graphenübertrag. Erneute Absorptionsmessungen und Widerstandsmessungen an den graphenbedeckten Wandlern zeigen keine klaren Linien (Linienhöhe maximal 1 dB) und mehr ein Rauschen bei der Absorption. Auf dem gesamten Wafer kann ein Widerstand zwischen 2 bis 7 kΩ je nach Spitzendruck gemessen werden. Die oberste Schicht ist leitend. Der Graphenübertrag ist recht erfolgreich verlaufen, was auch die aufgenommenen Ramanspektren von der Probenoberfläche bestätigen. Ein exemplarisches Spektrum mit den drei typischen Ramanlinien zeigt die Abbildung 3-16. Die Tabelle 3-3 beinhaltet die Ramanlinienanalyse für das übertragene Graphen. Die D-Linie ist vorhanden. Sie liegt bei 1.340 cm^{-1} und hat eine Halbwertsbreite von 38 cm^{-1} . Die G-Linie ist auf der halben Intensitätshöhe 24 cm^{-1} breit und liegt bei 1.578 cm^{-1} . Die 2D-Linie hat die höchste Intensität in dem aufgenommenen Ramanspektrum. Sie liegt bei 2.694 cm^{-1} und die FWHM beträgt 41 cm^{-1} .

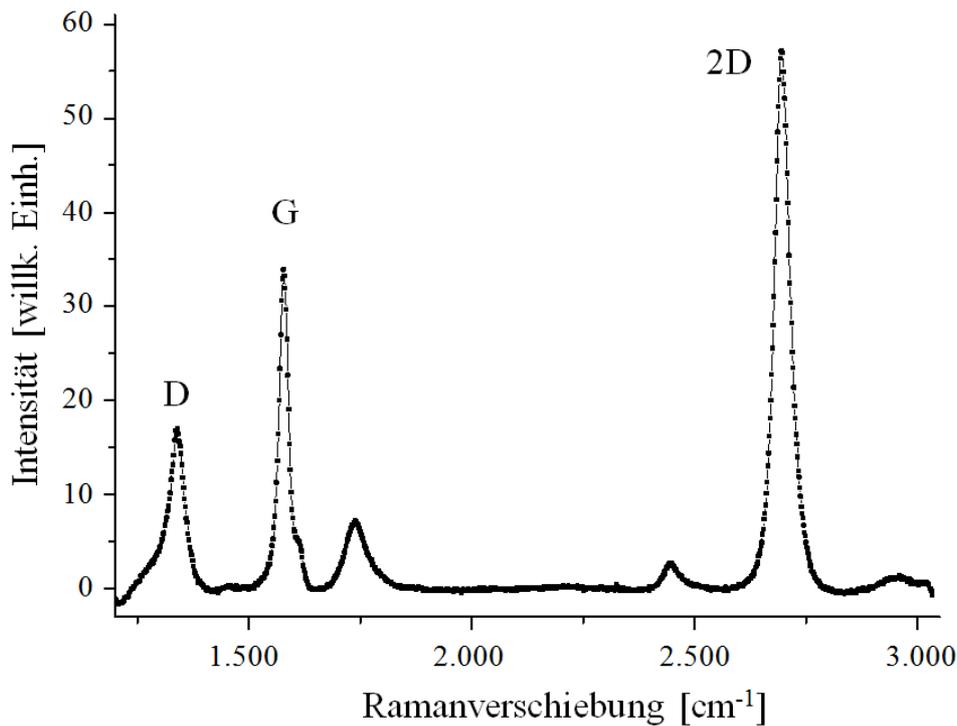


Abb. 3-16 Ramananalyse des übertragenen Graphens auf dem LiNbO₃-Wafer

Die schmalen G- und 2D-Linien sowie das Intensitätsverhältnis von $I_G / I_{2D} = 0,6$ deuten auf eine Monolage Graphen hin. Die deutliche Ausprägung der D-Linie im Verhältnis zu den anderen Graphenlinien lässt auf einige Defekte in der Graphenschicht schließen. Ob diese Defekte bei der Graphenherstellung oder durch den Übertragungsprozess entstanden sind, lässt sich nicht feststellen. Zudem sind während der Graphenprozessierung Ätزرückstände auf dem Wafer haften geblieben. Insbesondere die empfindlichen Wandler können dadurch beeinträchtigt werden.

Linie	Position [cm ⁻¹]	Intensität [willk. Einheiten]	FWHM [cm ⁻¹]
D	1.340	17,0	38
G	1.578	33,9	24
2D	2.694	57,1	41

Tab. 3-3 Ramanlinienanalyse des übertragenen Graphens

Der nächste Prozessschritt in der Umsetzung des Hall- und SAW-Projekts war die Definition der Hall-Elemente. Bis auf deren Ausmaße (siehe Abbildung 3-14, innerhalb der grünen Umrandungen) wurde das Graphen mit Hilfe eines Sauerstoffplasmas wieder von dem Wafer entfernt. Der Positivlack X AR-P 5800/7 mit einer Dicke von 0,55 µm schützt derweil die Bereiche der Hall-Elemente. Die störenden Ätزرückstände sind bedauerlicherweise so dauerhaft mit der Waferoberfläche verbunden, dass sie durch das Sauerstoffbombardement nicht entfernt werden konnten. Zum Schluss wurden die Ohm'schen Kontakte prozessiert. Dabei

dient eine 10 nm Titanschicht als Haftverstärker für 90 nm Gold. Nach der Fertigstellung der Probe wurden erneut die Absorption und der Widerstand der akustischen Wandler vermessen, siehe Tabelle 3-2. Die Absorption der Wechsellspannung steigt bei den Wandlern 1.1, 2.1, 2.2, 3.1, 3.2 und 4.2 nach der Graphenprozessierung an. Die erzeugte akustische Welle benötigt durch das zusätzliche Graphen auf der Oberfläche mehr Energie, um von einem Wandler zu dem zweiten zu gelangen. Die deutlich reduzierten Widerstandswerte können ihre Ursache in der Verunreinigung der IDTs haben. Auffällig ist, dass die bereits nach der Prozessierung geringen Widerstandswerte von IDT 1.2, 3.1 und 4.1 sich nicht mehr verändern.

Unglücklicherweise zeigen die Hall-Strukturen nach dem Testen der Kontakte an einem Spitzenmessplatz keine elektrische Leitung. Das Graphen ist trotz Schutz mit Photolack dem Sauerstoffplasma zu lange ausgesetzt gewesen und das Sauerstoffbombardement hat die filigranen Hall-Strukturen von wenigen Mikrometern Breite (Vergrößerung in der Abbildung 3-14) zerstört. Es kann keine Aussage darüber getroffen werden, in wie weit die Oberflächenwellen das Ladungsträgertransportverhalten des Graphens beeinflussen oder ob die Graphenschicht mit ihrer guten elektrischen Leitungsfähigkeit die Oberflächenwellen in irgendeiner Weise manipulieren.

Trotzdem hat die Durchführung dieses Projekts neue Prozessschritte der Reinraumtechnologie verdeutlicht. Es ist die erste Berührung mit dem zweidimensionalen Material Graphen. Es konnten Ramanspektren aufgenommen und analysiert werden. Darüber hinaus haben die Projektpartner einen ausführlichen Einblick in ihren PMMA-Graphenübertragungsprozess gewährt.

Wenn der Graphentransfer weiterhin auf diese Weise mit PMMA durchgeführt wird, sollte im ersten Schritt der einlagige Kohlenstoff auf den Lithiumniobatwafer übertragen werden und im Anschluss die Hall- und SAW-Strukturen darüber prozessiert werden. Auf diese Weise wird vermieden, dass die gegebenenfalls auftretenden Ätzrückstände die filigranen IDTs behindern und es zu Kurzschlüssen kommt.

Aufgrund der großen räumlichen Entfernung zwischen dem PDI und den Forschungspartnern der UCLA, aber vor allem wegen der auftretenden Ätzrückstände durch das verwendete, komplexe PMMA-Übertragungsverfahren, ist es das zweite Ziel der vorliegenden Arbeit, ein neues Transferverfahren für auf Kupfer gewachsenes Graphen zu entwickeln. Das Hall- und SAW-Projekt wird von anderen PDI-Mitarbeitern mit institutseigenem SiC-Graphen fortgesetzt.

3.5 Waferbonding von Graphen auf semiisolierenden Substraten

Der umfangreichste Teil dieser Dissertation bestand in der Aufgabe, ein neues Verfahren zum direkten Transfer von auf Kupfer gewachsenem Graphen auf ein semiisolierendes Substrat zu entwickeln. All die hervorragenden Eigenschaften des neuen Werkstoffs sind nur losgelöst von dem metallischen Trägermaterial von Interesse. Gerade für die Bauelementeentwicklung muss das Graphen mit isolierenden und semiisolierenden Materialien zusammengebracht werden, um die hohe Leitfähigkeit nutzen zu können.

Die Graphenqualität der Kooperationspartner von der UCLA ist gut, aber die weite Entfernung zwischen den Standorten und die Probleme mit den anhaftenden Ätzrückständen sind von Nachteil. Selbst den Übertragungsprozess von CVD-Graphen mit Hilfe eines Polymers [Rei08] als Zwischenträger einzuführen, ist ein zeitintensiver Prozess. Die PMMA-assistierte Übertragungsmethode erweist sich als viel komplexer, als in vielen Publikationen [Bae10], [Li09a], [Li09b], [Pha10], [Rei09], [Suk11], [Wan11] dargestellt, und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Qualität des Graphens durch die Übertragung vom metallischen Träger auf ein neues Substrat gemindert wird [Cal10], [Tru12]. Je mehr Schritte über Zwischenträger wie PMMA oder andere Polymerfolien für den Übertrag von Kupfer auf das Zielsubstrat notwendig sind, desto größer ist die Gefahr, das Graphen zu beschädigen.

Am PDI gibt es intensive Bemühungen, Graphen mittels epitaktischem Wachstum auf Siliziumcarbid (SiC) [Oli11] herzustellen. Trotz großem Erfolg und vielversprechenden Mess-ergebnissen [Schum12] gibt es noch keinen etablierten Weg, ein- oder zweilagiges Graphen vom SiC zu lösen und auf ein anderes Substrat zu übertragen. Im Hinblick auf die Entwicklung von MEMS und NEMS aus anderen Halbleitermaterialien als SiC, zum Beispiel zur Kostenreduzierung (Preise für SiC-Wafer ca. USD 20 / cm² [Don13]) oder auf Grund des Wissensvorsprungs mit etablierteren Materialien wie Silizium, wäre dies aber erforderlich. Außerdem werden die elektronischen Eigenschaften der Graphenschicht von dem Siliziumcarbid-Substrat beeinflusst [Tra07].

Darüber hinaus wird am PDI begonnen, Graphen mit Hilfe von MBE auf Saphir zu wachsen [Oli13]. Nach der Optimierung von Wachstumszeit und Wachstumstemperatur zeigen Ramananalysen bereits Graphenspektren von hoher Qualität. Die Graphendomänen sind größer als 30 nm.

Der Umgang mit CVD-Graphen auf einem metallischen Träger ist die logische Konsequenz des PDIs, seine Aktivität auf diesem Forschungsgebiet zu erweitern.

3.5.1 Neuer experimenteller Ansatz zum Waferbonding von Graphen auf ein semiisolierendes Substrat

Wie in dem Unterabschnitt 2.2.4 beschrieben, ist es kein Problem, zwei Wafer aus gleichem Material mit sehr sauberen und glatten Oberflächen über den Aufbau von Van-der-Waals-Bin-

dungen aufeinander zu bonden. Die Abbildung 3-17 zeigt eine REM-Aufnahme eines gebondeten Galliumarsenid-Waferstücks auf GaAs im Querschnitt. Auf der linken Seite ist die Grenzfläche zwischen den beiden Wafernteilen kaum noch auszumachen. Es ist ein monolithischer Hybrid durch das Waferbonden entstanden.



Abb. 3-17 REM-Aufnahme von GaAs auf GaAs gebonded [Blu13]

Das erste Ziel für die Entwicklung eines Graphenübertragungsverfahrens war, institutseigenes SiC-Graphen zu benutzen und mittels direktem Waferbonding auf ein Zielsubstrat zu transferieren. Auch nach mehrstufiger gründlicher Reinigung der Oberflächen von SiC und GaAs mit einem Masken- und Waferreiniger, dem Plasmareiniger und mit Hilfe von Lösungsmitteln und Ultraschall waren alle Versuche, SiC mit epitaktischem Graphen auf einen GaAs-Wafer zu bonden, nicht erfolgreich. Es kommt zu keiner Ausbildung von Van-der-Waals-Bindungen zwischen den beiden Wafern. Grund ist die geringe Haftkraft von mit Graphen bedecktem SiC [Don13]. Auch unter der Annahme, dass ein SiC-Wafer mit darauf gewachsenem Graphen auf einem anderen isolierenden Substrat erfolgreich gebondet werden kann, sind noch weitere Fragen der Übertragung des Graphens von einem Wafer auf den zweiten offen. Welche Bindung ist stärker, die zwischen Graphen und SiC oder zwischen Graphen und GaAs? Wenn das SiC abgelöst wird, löst sich auch das Graphen vom neuen Substrat? Wie kann das SiC entfernt werden, ohne dabei das Graphen zu beschädigen?

Aufgrund des mangelnden Erfolgs dieses Ansatzes wurde diese erste Methodenentwicklung beendet und ein anderer Übertragungsweg mit auf Kupfer gewachsenem CVD-Graphen gesucht. Das Ausgangsmaterial für die Entwicklung dieses neuen Graphenübertragungsverfahrens stellte die TH Wildau zur Verfügung. Sie lieferte auf Kupfer gewachsenes CVD-Graphen [Lux12]. Die Herstellung ist im Detail im Unterabschnitt 2.3.2 beschrieben.

Aus einer 20 μm dicken Kupferfolie wurden ca. 10 × 10 mm² große Stücke geschnitten. Um Verunreinigungen und Fette von der Kupferoberfläche zu lösen, wurden die Proben für meh-

rere Minuten mit den Lösungsmitteln n-Butylacetat, Aceton und Methanol in einem Ultraschallbad gereinigt und im Anschluss an Luft getrocknet. Durch eine chemische Gasphasenabscheidung wurde die Kupferoberfläche mit Graphen bedeckt.

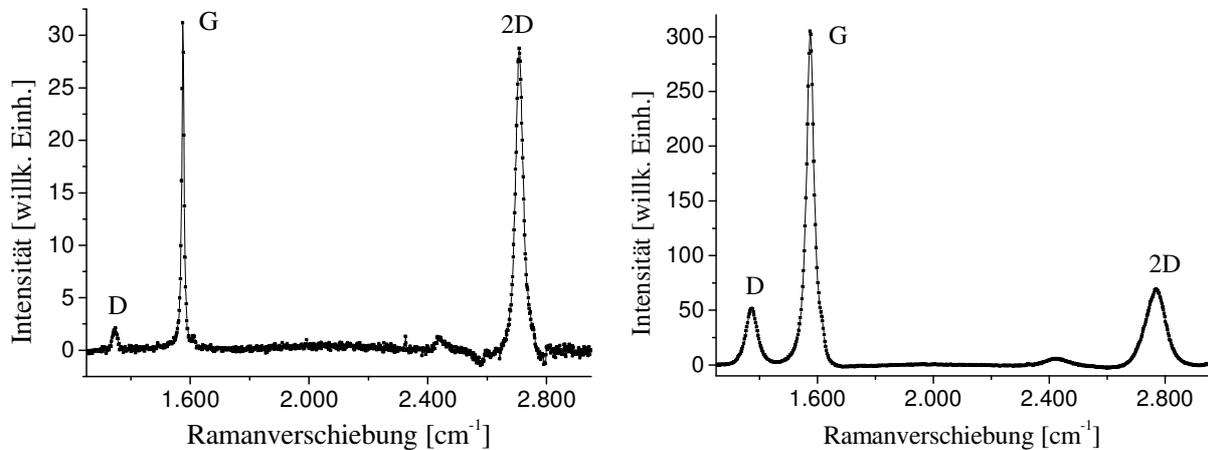


Abb. 3-18 Ramanspektren von zwei verschiedenen, an der TH Wildau auf Kupfer gewachsenen Graphenproben: D110926.3 (links) und D120224.2 (rechts)

Von jeder gelieferten Graphenprobe wurde ein Ramanspektrum aufgenommen, um den Erfolg der Übertragung zu dokumentieren. Dadurch gibt es zudem einen Ausgangswert der Graphenqualität vor dem Transfer. Die Güte der gelieferten Probe wird über die Halbwertsbreiten der Ramanlinien, dem Vorhandensein der D-Linie und dem Intensitätsverhältnis von G- zur 2D-Linie bestimmt. Die Qualität des bereitgestellten Graphens unterscheidet sich von Probe zu Probe, wie in den beiden exemplarischen Ramanspektren in der Abbildung 3-18 deutlich zu sehen ist. Die vollständige Analyse der beiden Messungen an den Beispielproben D110926.3 und D120224.2 ist in der Tabelle 3-4 zusammengefasst. Die Qualität innerhalb einer Probe ist recht stabil. So unterschieden sich aufgenommene Ramanspektren an mehreren Punkten der $10 \times 10 \text{ mm}^2$ großen Folienstücke nur leicht voneinander.

Linie	D110926.3				D120224.2			
	Position [cm ⁻¹]	Intensität [willk. Einh.]	FWHM [cm ⁻¹]	I _G / I _{2D}	Position [cm ⁻¹]	Intensität [willk. Einh.]	FWHM [cm ⁻¹]	I _G / I _{2D}
D	1.348	1,8	14	1,1	1.373	47,6	44	4,3
G	1.574	31,2	10		1.574	304,1	30	
2D	2.708	29,4	29		2.770	70,5	83	

Tab. 3-4 Ramanlinienanalyse von zwei verschiedenen, an der TH Wildau auf Kupfer gewachsenen Graphenproben: D110926.3 und D120224.2

Die Graphenqualität der Probe auf der linken Seite von der Abbildung 3-18 ist gut. Die G- und 2D-Linien haben fast die gleiche Höhe. Das I_G / I_{2D}-Verhältnis liegt bei 1,1. Die Linienbreiten sind mit 10 bis 29 cm⁻¹ gering und die D-Linie ist im Verhältnis zu den anderen

Ramanlinien kaum vorhanden. Dagegen ist bei der zweiten Beispielsprobe (siehe Abbildung 3-18, rechts) die D-Linie schon deutlich ausgeprägter. Auch hat die 2D-Ramanlinie nur eine geringe Höhe. Das Intensitätsverhältnis von G- und 2D-Linie ist mit $I_G / I_{2D} = 4,3$ hoch und auch die Halbwertsbreiten der drei Linien sind mit Werten zwischen 30 und 83 cm^{-1} groß. Es ist sehr selten, dass bei den bereitgestellten Wildauer Proben die 2D-Linie höher als die G-Linie ist und damit das Verhältnis von I_G / I_{2D} kleiner als eins ist.

Die Abbildung 3-19 erläutert den neuen experimentellen Ansatz zum Waferbonding von Graphen auf einem semiisolierenden Substrat. Die mit Graphen bedeckte Kupferfolie wird mit dem Zielsubstrat zusammengebracht, und beide Materialien sollen während des Waferbondings Van-der-Waals-Bindungen miteinander eingehen. Im Anschluss muss das Kupfer durch selektives Ätzen entfernt werden, und der Graphentransfer auf das neue Substrat ist abgeschlossen.

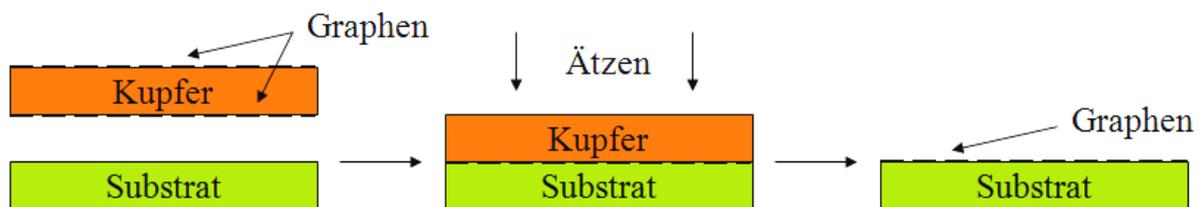


Abb. 3-19 Experimenteller Ansatz zum Waferbonding für den Graphentransfer von Kupfer auf ein Substrat

3.5.2 Kupferätzen

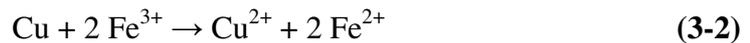
Um sämtliche Eigenschaften des Graphens nutzen zu können, steht bei allen Übertragungsverfahren von epitaktischem Graphen auf metallische Substrate die Frage der Metallreduktion an. Das meistgenannte Ätzmedium für Kupfer innerhalb der Graphenliteratur ist eine wässrige Eisen(III)-chlorid-Lösung.

Das für die Versuche genutzte FeCl_3 ist als gelbbraunes Granulat bei Keptes Systemtechnik erhältlich. Das Granulat wurde in deionisiertem Wasser gelöst und eine Konzentration von 0,125 g / ml eingestellt. Die FeCl_3 -Lösung ist eine bräunliche Flüssigkeit mit kleinen Schwebeteilchen, die sich nach einiger Zeit am Boden absetzen. Zur Reduktion dieser festen Rückstände und damit sie sich während des Ätzvorgangs nicht auf dem Substrat absetzen, wurde die Lösung dekantiert. Die Kupferätzrate von FeCl_3 in einer Konzentration von 0,125 g / ml beträgt bei Raumtemperatur $r_{\bar{A}} = 0,39 \mu\text{m} / \text{min}$.

Um die Ätzrate der angesetzten FeCl_3 -Lösung zu bestimmen, wurden zuerst schmale $5 \times 10 \text{ mm}^2$ Kupferstreifen aus der gleichen Kupferfolie geschnitten, die für die Graphenabscheidung genutzt wurde. Im Reinraum wurden die Streifen bis zur Hälfte mit AR-N 4240 Photolack von Allresist bedeckt. Die Proben wurden für zwei Minuten bei 360 K getempert, um den Lack auszuhärten. Als Nächstes erfolgte eine Belichtung für ca. elf Sekunden

und ein erneuter Tempervorgang. Die Kupferstreifen wurden nochmals für zwei Minuten bei 360 K auf die Heizplatte gelegt.

Es wurden sechs Testätzungen in 0,125 g / ml FeCl₃ mit Ätzdauern zwischen 5 und 50 Minuten bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Proben wurden auf einen Teflonhalter gelegt und komplett in das Ätzmedium getaucht. Dabei schützte der Photolack die eine Hälfte des Kupfers vor der Reaktion mit dem FeCl₃. Das freiliegende Kupfer oxidiert mit der FeCl₃-Lösung zu einem Chlorokupfer(I)-Komplex, einem Eisen(II)-Komplex und zwei Chlorid-Ionen in wässriger Lösung. Die Teilgleichung der ablaufenden Reaktion kann mit



angegeben werden. Die Reaktion zwischen Kupfer und FeCl₃ wurde durch einen Spülvorgang der Proben in deionisiertem Wasser gestoppt. Danach wurde der Photolack mit Aceton von den Kupferstreifen entfernt. Mit Hilfe eines Profilometers (Alpha Step IQ Surface Profiler) wurde der Höhenunterschied zwischen der geschützten und der ungeschützten Kupferstreifen-seite, die Ätztiefe l_t , ermittelt. In der Abbildung 3-20 werden die Werte für die Ätztiefe über den dazugehörigen Ätzdauern t aufgetragen und daraus die Ätzrate bestimmt. Die roten Quadrate repräsentieren dabei die Ätzratenbestimmung von FeCl₃.

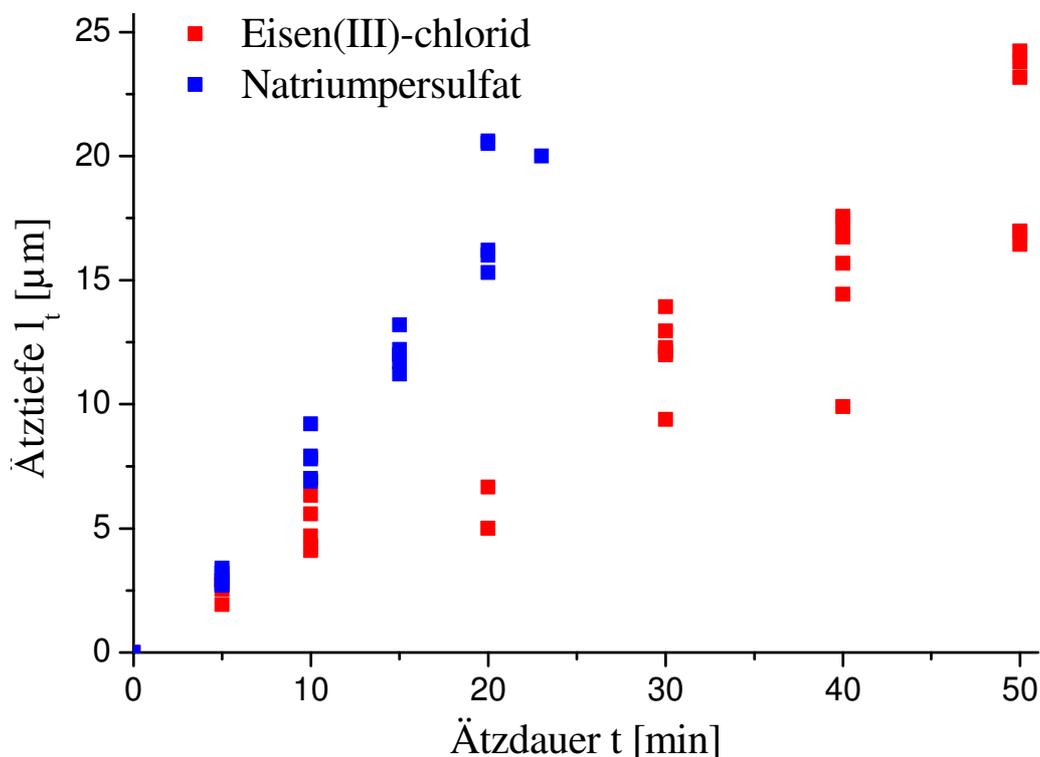


Abb. 3-20 Kupferätzrate von Eisen(III)-chlorid (0,125 g / ml) $r_{\bar{A}} = 0,39 \mu\text{m} / \text{min}$ und Natriumpersulfat (0,2 g / ml) $r_{\bar{A}} = 0,88 \mu\text{m} / \text{min}$ bei Raumtemperatur

Die FeCl₃-Lösung ist sehr trüb und der Ätzvorgang kann nur sehr schwer optisch überwacht werden. Außerdem ließen sich trotz Dekantieren nicht alle Schwebeteilchen entfernen. Diese

könnten sich auf der Probe absetzen und zwischen das Graphen und das Substrat geraten. Ein alternatives Ätzmedium für Kupfer ist Natriumpersulfat der Firma Sigma-Aldrich. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ reagiert nach



mit Kupfer. Genau wie FeCl_3 wird Natriumpersulfat in der Leiterplattentechnik zum Ätzen der Kupferschicht von Platinen eingesetzt. Dort ist Natriumpersulfat unter dem Namen Feinätzkristalle bekannt. Bei diesem Ätzmedium kommt es zu geringeren Unterätzungen, und es kann eine genauere Konturenschärfe gegenüber FeCl_3 erreicht werden. 100 Gramm des weißen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Pulvers wurden in 500 ml deionisiertem Wasser gelöst. Eine Natriumpersulfat-Lösung mit einer Konzentration von 0,2 g / ml ist eine klare, hellblaue Flüssigkeit. Die Kupferätzrate beträgt bei Raumtemperatur $r_{\text{Ä}} = 0,88 \mu\text{m} / \text{min}$, siehe Abbildung 3-20, dort die blauen Quadrate. Sie wurde nach der gleichen Methode mit dünnen Kupferstreifen wie die Ätzrate der FeCl_3 -Lösung bestimmt.

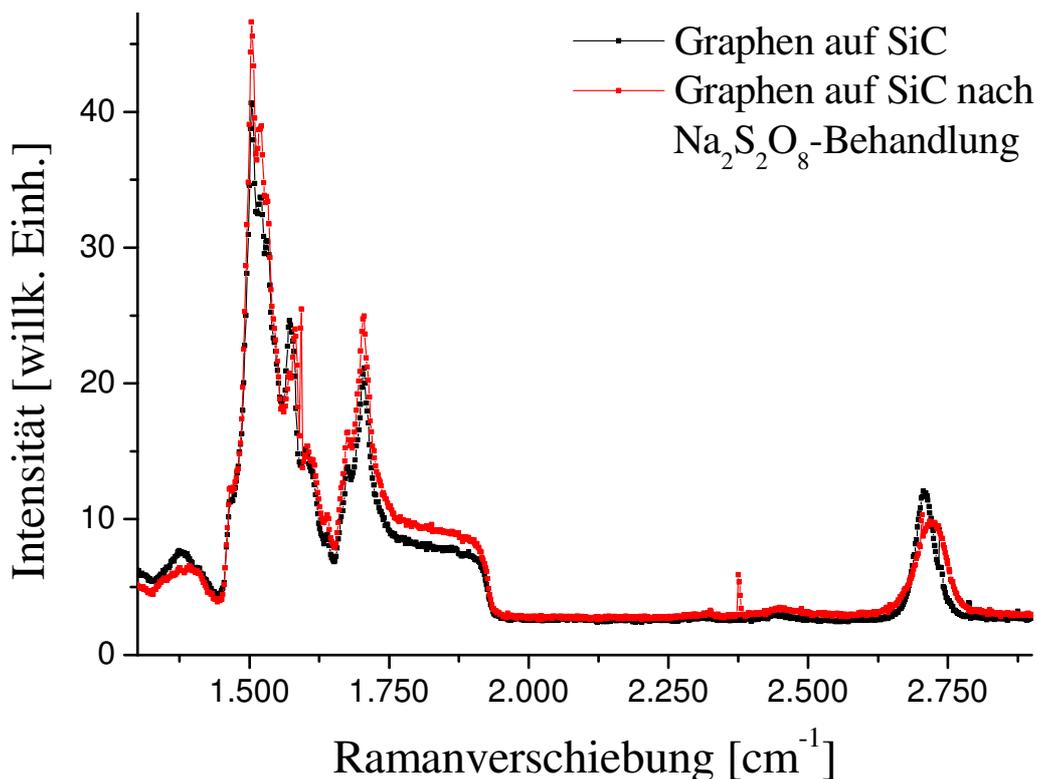


Abb. 3-21 Ramananalysen von Graphen auf einem SiC-Waferstück vor und nach Ätztests in Natriumpersulfat

Parallel zur Bestimmung der Kupferätzrate wurde die Stabilität von Graphen in der $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung überprüft. Dafür wurde ein SiC-Waferstück mit darauf gewachsenem Graphen für 20 Minuten bei ca. 320 K in die Natriumpersulfat-Lösung getaucht. Vor und nach der Behandlung wurde ein Ramanspektrum von der Probe aufgenommen. In der Abbildung 3-21 ist

zu sehen, dass beide Spektren beinahe deckungsgleich sind. Es zeigt sich, dass die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung nicht mit dem Wafer reagiert und dass das Graphen auf dem SiC-Wafer nicht angegriffen wird. Eine Verwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ für das geplante Übertragungsverfahren scheint daher möglich.

Zudem wurde ein Stabilitätstest von dem zur Verfügung gestellten CVD-Graphen auf Kupfer in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ durchgeführt. Eine mit Graphen bedeckte Kupferfolie wurde in die Ätzlösung eingetaucht. Schon nach wenigen Sekunden verfärbte sich die glänzende Kupferoberfläche dunkel und wurde matt. Die gleiche Reaktion tritt bei einem reinen Kupferätzen ohne Graphen auf. In der Ramananalyse zeigt sich, dass das Graphen nicht mehr auf der Kupferfolie vorhanden ist. Aufgrund dieser zweiten Stabilitätskontrolle kann die angesetzte Natriumpersulfatlösung nicht für das Ätzen der hier verwendeten Graphenproben auf Kupfer und das geplante Übertragungsverfahren verwendet werden. Die Gefahr ist zu groß, dass trotz Bindungsaufbau zwischen Graphen und dem neuen Substrat der zweidimensionale Kristall bei dem Kupferätzen angegriffen und beschädigt wird.

Sowohl das epitaktische Wachstum auf SiC als auch der CVD-Prozess auf Kupfer sind reine Oberflächenverfahren. Das Graphen dringt nicht in das Substrat ein. Die Bindungen zwischen Metall und Graphen sind wesentlich schwächer als die zwischen SiC und Graphen. Außerdem zeigen alle auf Kupfer gewachsenen Graphenproben eine D-Linie im Ramanspektrum. Das Graphen hat demnach Defekte, und es könnte in kleinen Domänen vorliegen. Zwischen den Grenzflächen dieser Domänen kann das Ätzmedium besser an das Kupfer gelangen und so durch Unterätzungen eventuell das Graphen lösen.

Im Zuge der Kupferätzttests wurde auch die Stabilität von verschiedenen Substraten in den getesteten Ätzmedien überprüft. Spätestens nach dem Waferbonding zwischen Kupfer mit Graphen auf dem neuen Wafer muss das Kupfer entfernt werden. Dabei wird der Wafer mit der Ätzlösung in Berührung kommen. Bei den Tests stellte sich heraus, dass Galliumarsenid, das favorisierte Substratmaterial, sowohl in Eisen(III)-chlorid als auch in Natriumpersulfat nicht stabil ist. Die Ätzlösungen griffen die Oberfläche an. Keine Reaktion mit Eisen(III)-chlorid und Natriumpersulfat zeigten Glas, Silizium, Saphir (Al_2O_3) und Lithiumniobat. Sie sind für ein Graphentransferverfahren als neues Substrat besser geeignet.

3.5.3 Transfermethodenentwicklung

Wie gelingt das Waferbonding zwischen graphenbedecktem Kupfer und einem semiisolierenden Wafer? Ist es möglich, dass Van-der-Waals-Bindungen zwischen den beiden Materialien aufgebaut werden können?

Wird die 20 μm dicke Kupferfolie auf einen Wafer gelegt, kommt es zu keiner Bindung. Auch wenn die Waferoberfläche gesäubert und von Partikeln befreit wurde, ist die Folie sehr rau und wellig. Auch bei Tests mit polierter Kupferfolie kommt es zu keiner Ausbildung von Van-der-Waals-Bindungen zwischen Metall und Substrat.

3.5.3.1 Fixierung mit Teflonhalter

Wenn die 20 μm dicke Kupferfolie mit dem CVD-Graphen nicht selbstständig am Substrat haftet, muss sie während des Ätzvorgangs über dem Wafer fixiert werden. Nach dem Auflösen des Kupfers sollte sich die einatomare Graphenschicht auf den Wafer legen und dort haften bleiben. Eine anschauliche Darstellung der Fixiermethode ist in der Abbildung 3-22 gezeigt.

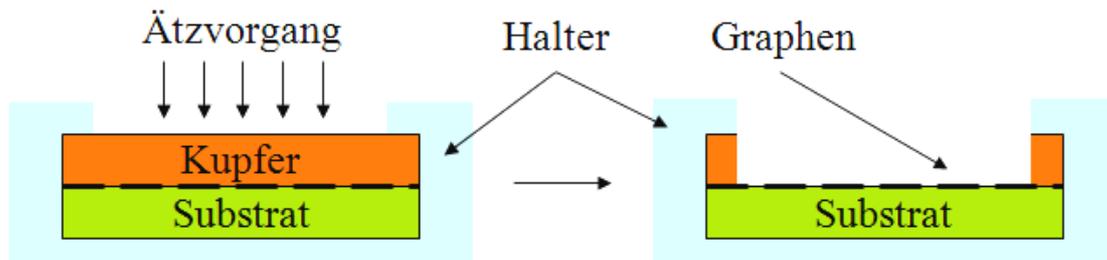


Abb. 3-22 Schematischer Aufbau der Fixiermethode: Kupfer mit CVD-Graphen wird während des Ätzvorganges über einem neuen Substrat befestigt

Für diese Übertragungsidee wurde ein spezieller Halter aus Teflon angefertigt. In einen 8 mm hohen Teflonzylinder mit 35 mm Durchmesser wurde eine 2 mm tiefe quadratische Mulde ($10 \times 10 \text{ mm}^2$) gefräst. Für die Mulde wurde ein passender Stempel ebenfalls aus Teflon hergestellt, der die Kupferfolie während des nasschemischen Ätzens über dem Substrat festhält. Darüber hinaus verhindert der Stempel, dass das Ätzmedium zwischen den Wafer und Graphen gelangt und sich dort Rückstände ablagern.

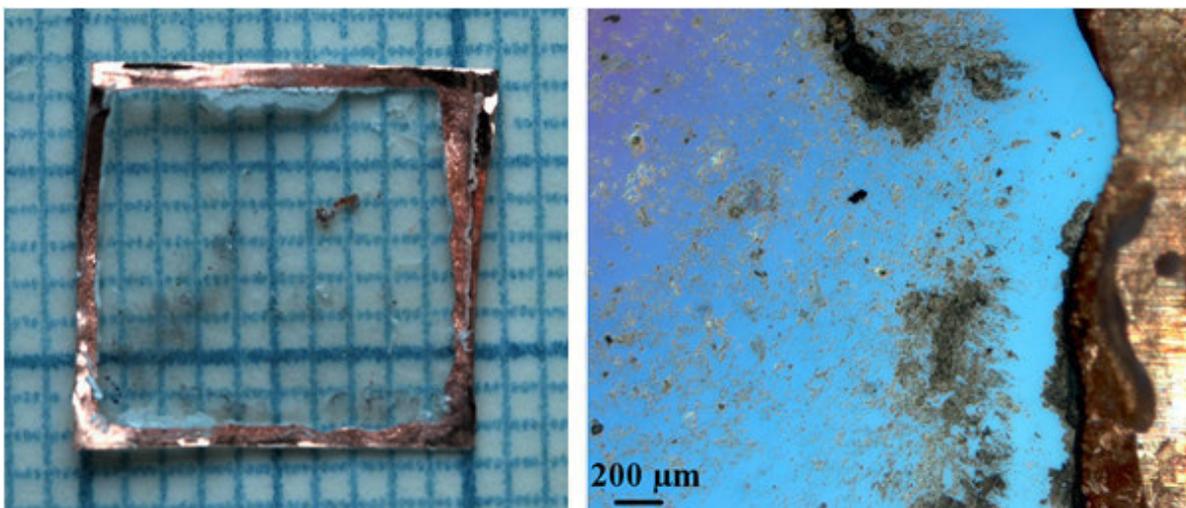


Abb. 3-23 Photographische Aufnahme von Glas nach dem Kupferätzen, Unterlage: Millimeterpapier (links) [Hol12], lichtmikroskopische Aufnahme dunkler und wolkiger Rückstände auf dem Glas nahe dem Randbereich (rechts).

Als erstes Testsubstrat für die vorgestellte Übertragungsidee mit dem Einspannen von graphenbedeckter Kupferfolie und Substrat in einen Teflonhalter wurde Glas eingesetzt. Dafür wurde ein Deckglas, wie es ursprünglich in der Lichtmikroskopie zum Präparatabdecken genutzt wird [Mey72], auf $10 \times 10 \text{ mm}^2$ zurechtgeschnitten. Das $150 \mu\text{m}$ dicke Glasplättchen wurde gesäubert, damit sich keine Partikel auf der Oberfläche befinden. Zusammen mit der Kupferfolie wurde das Substrat in den Teflonhalter gespannt und geätzt. Die Abbildung 3-23 zeigt links das Glas mit dem überstehenden Kupferrand nach dem Ätzschritt. Die Ätzflüssigkeit ist nicht hinter den Stempel gedrungen. Außerdem sind über der gesamten Glasoberfläche dunkle und wolkige Areale zu erkennen, wie sie gut rechts in der lichtmikroskopischen Aufnahme in der Abbildung 3-23 zu sehen sind.

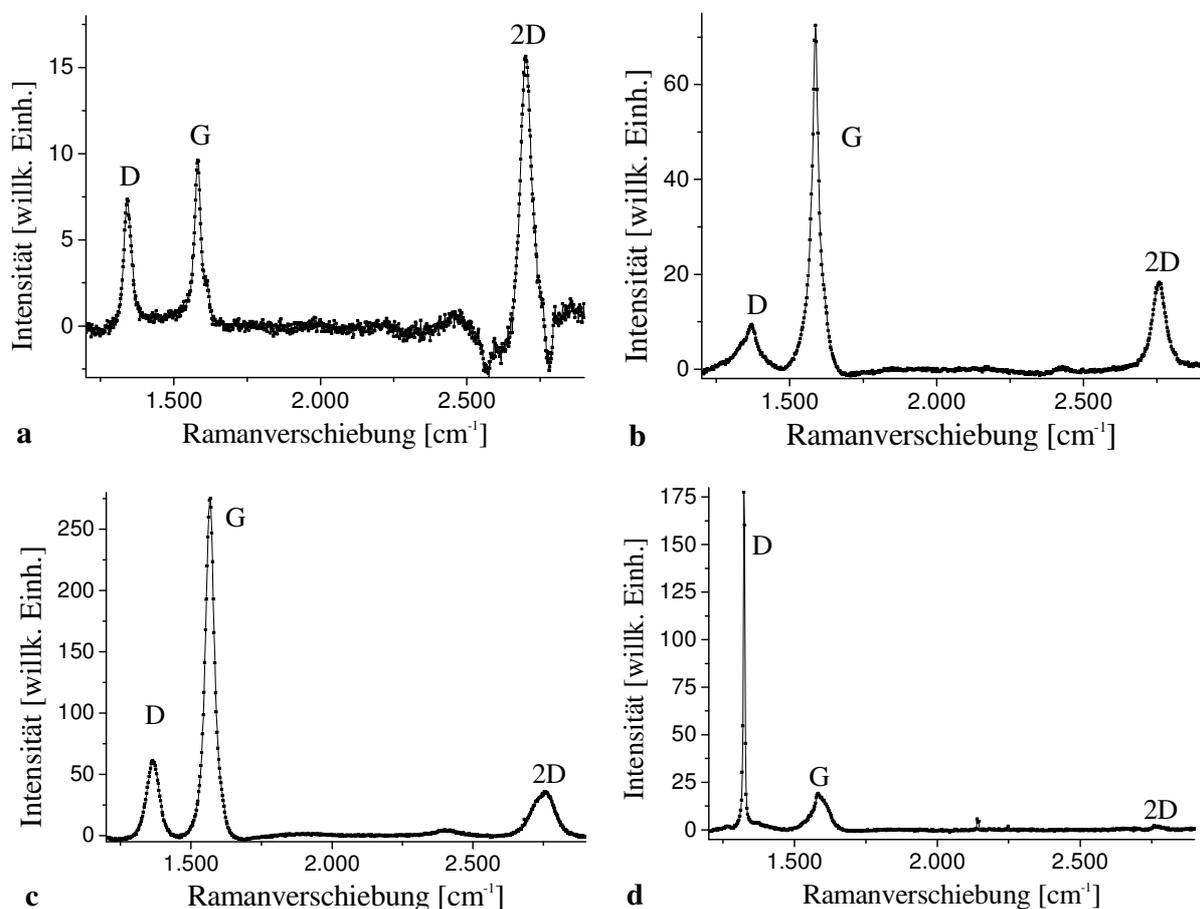


Abb. 3-24 Ramananalyse von Graphen auf Kupfer (a) und von drei verschiedenen Stellen dunkler Rückstände auf Glas nach dem Kupferätzen (b), (c), und (d).

Mit Hilfe des Ramanaufbaus wurden nach dem Ätzen mehrere dunkle Rückstände auf der Glasoberfläche genauer untersucht. Die Abbildung 3-24 vergleicht drei exemplarische Ramanspektren dieser dunklen Rückstände mit der Analyse des Graphens auf Kupfer vor dem Ätzen, siehe Abbildung 3-24 a. Die optische Analyse der Rückstände (vergleiche Abbildung 3-24 b bis d) wurde mit einer Laserwellenlänge von $\lambda = 413,1 \text{ nm}$ bei einer Leistung von

103 mW vorgenommen. Das Spektrum von Graphen auf Kupfer ist mit einer Laserwellenlänge von $\lambda = 482,5$ nm bei einer Leistung von 42 mW entstanden. Alle vier Spektren wurden jeweils über einen Zeitraum von fünf Minuten gemessen.

Eine Ramananalyse von reinem Glas zeigt keine Linien an den Positionen der D-, G- und 2D-Linien bei den Wellenzahlen um 1.350, 1.580 und 2.700 cm^{-1} . Das Spektrum in der Abbildung 3-24 b repräsentiert eine vielversprechende dunkle Stelle. Bei weiteren dunklen Bereichen wurden vergleichbare Spektren gemessen. Viele haben aber ein deutlich schlechteres Intensitätsverhältnis zwischen der G- und 2D-Linie. Außerdem sind die Ramanlinien viel breiter oder die D-Linie zu intensiv, vergleiche Abbildung 3-24 c und d. Die Tabelle 3-5 fasst die Linienanalyse für die drei exemplarischen Spektren sowie das Spektrum von Graphen auf Kupfer vor dem Ätzen aus der Abbildung 3-24 zusammen. Im Verhältnis zur G-Linienintensität bei 1.582 cm^{-1} ist die Intensität der D-Linie bei der Graphen-auf-Kupfer-Probe sehr stark ausgeprägt, aber das Intensitätsverhältnis zwischen G und 2D ($I_G / I_{2D} = 0,5$) und die geringen Halbwertsbreiten stufen die Qualität der Ausgangsprobe innerhalb der gelieferten Graphenproben trotzdem als gut ein.

Linie	Graphen auf Kupfer Abb. 3-24 a				Rückstände auf Glas Abb. 3-24 b			
	Position [cm^{-1}]	Intensität [willk. Einh.]	FWHM [cm^{-1}]	I_G / I_{2D}	Position [cm^{-1}]	Intensität [willk. Einh.]	FWHM [cm^{-1}]	I_G / I_{2D}
D	1.342	7	30	0,5	1.370	9	64	4
G	1.582	9	19		1.587	72	24	
2D	2.701	17	46		2.758	18	51	
Linie	Rückstände auf Glas Abb. 3-24 c				Rückstände auf Glas Abb. 3-24 d			
	Position [cm^{-1}]	Intensität [willk. Einh.]	FWHM [cm^{-1}]	I_G / I_{2D}	Position [cm^{-1}]	Intensität [willk. Einh.]	FWHM [cm^{-1}]	I_G / I_{2D}
D	1.365	61	49	7,6	1.323	178	8	
G	1.568	275	36		1.585	19	57	
2D	2.758	36	90		2.760	-	-	

Tab. 3-5 Ramanlinienanalyse von Graphen auf Kupfer sowie von drei verschiedenen Stellen dunkler Rückstände auf Glas nach dem Kupferätzen, entsprechend den Diagrammen in der Abbildung 3-24

Nach dem Übertragungsversuch kann nur eine Stelle auf dem Glas gefunden werden (siehe Abbildung 3-24 b), die ein graphenähnliches Spektrum aufweist. Obwohl das Intensitätsverhältnis zwischen den G- und 2D-Ramanlinien ($I_G / I_{2D} = 4$) ungenügend ist, sind die Halbwertsbreiten der beiden Linien nur jeweils 5 cm^{-1} breiter als bei der Ausgangsprobe. Sämtliche anderen Spektren, die von den dunklen Rückständen aufgenommen worden sind (vergleiche Abbildung 3-24 c und d sowie weitere vier hier nicht gezeigte Messungen), zeigen ebenfalls Linien an den Positionen von D-, G- und 2D-Linie. An den blanken Stellen des Glassubstrates zwischen den dunklen Rückständen wiederum können keine Ramanlinien in dem Intervall zwischen 1.200 und 2.900 cm^{-1} detektiert werden.

Die Fixierung der Kupferfolie über dem Glassubstrat mit Hilfe eines Halters ist ein erster Schritt für ein neues Graphenübertragungsverfahren. Die Ergebnisse sind noch nicht ausreichend. Es gibt nur wenige und sehr kleine Stellen, an denen qualitativ gutes Graphen übertragen worden ist. Es gibt aber keine optischen Unterschiede zwischen den verschiedenen dunklen Bereichen. Ohne vorprozessierte Orientierungsmarken auf dem neuen Substrat wäre ein späteres Prozessieren des übertragenen Graphens unmöglich. Außerdem ist nicht auszuschließen, dass Ätzflüssigkeit zwischen das Graphen und das Substrat gelangt ist. Auf der einen Seite hält der Stempel das Ätzmedium gut vom Rand der Folie fern. Aber das Vorhandensein der D-Linie bei den CVD-Graphenproben lässt darauf schließen, dass das Graphen in vielen kleinen Domänen und nicht in einer großen durchgängigen Monolage vorliegt. So kann die Ätzflüssigkeit leicht zwischen die Korngrenzen gelangen.

Bei der hier vorgestellten Methode liegt die Kupferfolie auf dem Substrat auf, ohne eine Bindung einzugehen. Während zahlreicher Diskussionen zu Beginn dieser Fixiermethode wurde die Hypothese aufgestellt, dass nach dem Ätzen des Kupfers das Graphen sich an das Substrat schmiegt und aufgrund der geringen Dicke zwischen der zweidimensionalen Kohlenstoffschicht und dem Substrat eine Verbindung aufgebaut wird. Das geschieht nur an wenigen Stellen bei dem durchgeführten Experiment. An einigen Stellen wird die Graphenmonolage so verdreht, gefaltet und übereinander gelegt, dass zumindest noch Grundzüge des Graphens im Ramanspektrum zu sehen sind. Aber an über 70 Prozent des Glassubstrats ist überhaupt keine Übertragung eingetreten.

Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass mit dem zur Verfügung gestellten CVD-Graphen auf Kupfer erst eine Verbindung zwischen den Materialien eintreten muss, bevor der Kupferträger wegätzt werden kann. Wenn das Graphen über große Areale über Bindungskräfte komplett am Wafer haftet, kann das Ätzmedium die einzelnen kleinen Domänen nicht mehr wegspülen.

3.5.3.2 Blattkupfer

Wie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt, kommt es zu keinem Aufbau von Van-der-Waals-Bindungen und eintretendem Waferbonding zwischen einer 20 μm Kupferfolie und einem Glassubstrat aber auch nicht zwischen der standardmäßig für die CVD eingesetzten Kupferfolie und anderen Wafermaterialien wie GaAs, LiNbO₃ oder Saphir. Die Folie ist zu rau und wellig. Im Gegensatz dazu haftet Blattgold ohne großen Aufwand auch an unebenen Flächen aus den verschiedensten Materialien wie Gestein, Leder, Holz und Keramiken [Mey72].

Blattgold bezeichnet eine 100 bis 1.000 Atomlagen dicke Folie und wird aus einer hochgoldhaltigen Legierung hergestellt. Das Gold und die Zusatzstoffe wie Platin, Silber und Kupfer werden geschmolzen und in Barren gegossen. Diese Barren werden im Anschluss zu einem Goldband ausgewalzt. Um das Band weiter abzdünnen, wird es in mehreren Arbeitsgängen

auf die gewünschte Dicke geschlagen [Ram12]. Neben Gold können auch Aluminium, Silber und Kupfer zu Schlagmetallen verarbeitet werden.

Für erste Tests wurde Blattkupfer ($140 \times 140 \text{ mm}^2$) der Firma Gerstendörfer erworben. Die Handhabung der $0,6 \mu\text{m}$ dicken Folie ist nicht einfach. Schon durch geringen Zug reißt die Folie. Außerdem haftet die Folie an Pinzetten, sowohl aus Metall als auch aus Kunststoff, eher als an den verschiedenen getesteten Substraten, mit denen sie eine Verbindung eingehen soll. Wenn allerdings auf den Wafer ein Wasserfilm aufgetragen wird, schmiegt sich die Folie gut an die Oberfläche an. Das Wasser verdunstet nach einer kurzen Zeit und die Folie liegt glatt auf dem Untergrund. Eine auf diese Weise mit einem Substrat verbundene Kupferfolie lässt sich ohne große Schwierigkeiten photolithographisch prozessieren.

Das Blattkupfer wurde für die Graphenabscheidung zur TH Wildau gegeben. Die Folie wurde in der Prozesskammer auf über 1.150 K erwärmt, und es wurde ohne Schwierigkeiten eine Reinigung mit Wasserstoff durchgeführt. Beim Einleiten des Precursorgases (Methan) wellte sich das Kupfer stark und knäuelte sich wie Papier zusammen. Nach dem Auseinanderfalten der Folie ist die Oberfläche ganz fein zerknittert, wie auf der Photographie in der Abbildung 3-25 zu sehen ist. Die Ramananalyse der TH Wildau zeigt, dass trotzdem Kohlenstoff auf der Oberfläche abgeschieden wurde.

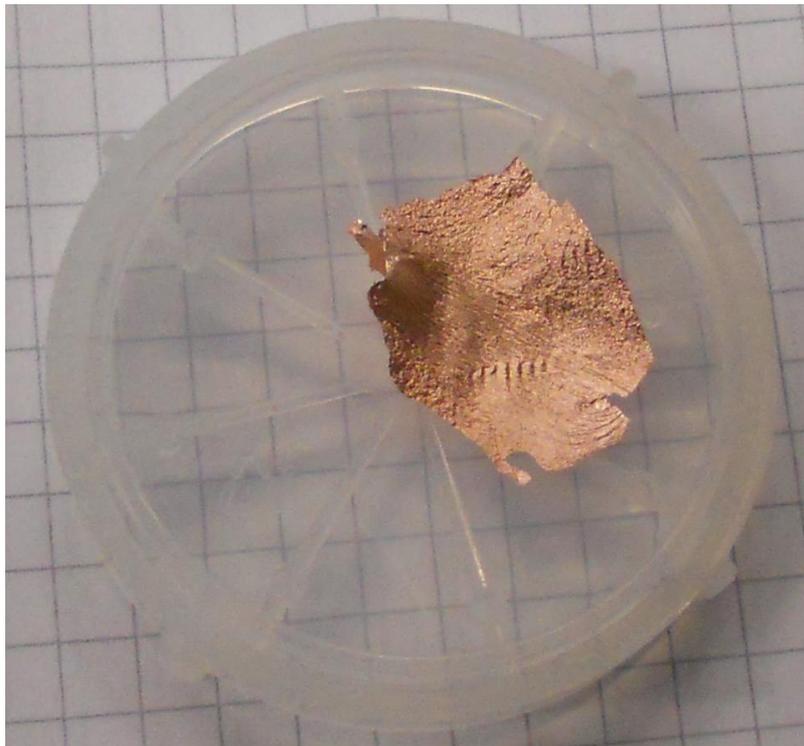


Abb. 3-25 Photographische Aufnahme von zerknittertem Blattkupfer nach der CVD-Graphenabscheidung [Lux11]

Auch das Einspannen der Folie hilft nicht. Die Eigenspannung des abgeschiedenen Graphens ist zu groß, und die Folie reißt bei der CVD-Prozessierung ein. Ein zweiter Weg, das viel-

versprechende Blattkupfer zu nutzen, ist, die dünne Folie auf ein Substrat zu fixieren, um der Graphenspannung entgegenzuwirken. Sowohl auf einem Glasträger als auch auf einer 20 μm Kupferfolie wurde ein Wasserfilm aufgetragen und darüber das Blattkupfer an das Substrat gehaftet. Glas schmilzt bei den hier verwendeten CVD-Prozesstemperaturen und auch das CVD-Prozessieren von Blattkupfer auf 20 μm Kupferfolie ist nicht gelungen. Nach dem Prozess war das dünne Blattkupfer sublimiert. Es wirkte wie eine Maske während der CVD. Auf der 20 μm dicken Kupferfolie wurde nur an den Stellen, die nicht von dem Blattkupfer bedeckt war, Graphen abgeschieden. Unabhängig durchgeführte Tests der Wildauer Projektpartner zeigten ebenfalls, dass dünne Kupferschichten während eines 750 K CVD-Prozesses sublimieren. Versuche, Graphen auf 200 nm dicken gesputterten Kupferschichten abzuscheiden, sind gescheitert. Die Sublimationsrate bei den vorherrschenden Temperaturen ist zu hoch. Das Kupfer ist gasförmig, bevor der Graphenprozess abgeschlossen ist.

Blattkupfer haftet mit Hilfe eines Wasserfilms an semiisolierenden Substraten. Auf der dünnen Folie kann Graphen abgeschieden werden. Allerdings sind die Eigenspannungen des einlagigen Kohlenstoffs so groß, dass das Kupfer sich zusammenzieht. Dabei bleibt die Frage offen, wie dünn das Kupfer sein kann, ohne dass sich die Folie während des CVD-Prozesses zusammenknäuelst, bzw. wo sich die Grenze zwischen der in der CVD-Graphenliteratur am meisten eingesetzten Kupferfolie mit einer Dicke von 20 bis 25 μm und dem Blattkupfer mit einer Dicke von 0,6 μm befindet. Ohne Erfolg blieb auch der Versuch, das Blattkupfer auf einen Träger zu fixieren und im Anschluss das Graphen zu prozessieren.

3.5.4 Graphentransfer

Wie die vorhergehenden Versuche deutlich zeigen, müssen für einen erfolgreichen Graphentransfer unter Nutzung von Waferbonding und dem Aufbau von Van-der-Waals-Kräften zwischen Kupfer und einem neuen Substrat zwei auf den ersten Blick unvereinbare Methoden miteinander vereinigt werden. Zuerst muss der CVD-Prozess auf einer genügend starken Metallfolie ablaufen. Graphen kann problemlos auf 20 μm dicker Kupferfolie abgeschieden werden, ohne dass sich die Folie wegen hoher Oberflächenspannungen der zweidimensionalen Kohlenstoffschicht zusammenknüllen. Als Zweites muss die Kupferfolie so weit abgedünnt werden, dass sie Dimensionen für den erfolgreichen Aufbau von Van-der-Waals-Bindungen erreicht und auf dem neuen semiisolierenden Substrat gebondet werden kann. Wenn das Graphen über diese Van-der-Waals-Kräfte auf dem Substrat haftet, kann das verbleibende Kupfer weggeätzt werden, und der Übertragungsprozess ist abgeschlossen.

3.5.4.1 Abdünnen

Es gibt mehrere Methoden, graphenbedecktes Kupfer so weit abzdünnen, so dass die Dimension der Folie für Waferbonding geeignet ist. Die Foliendicke kann zum Beispiel über Polie-

ren bzw. Schleifen verringert werden. Das Kupfer wird dabei in Kreisen über eine drehende Veltexscheibe von Buehler geführt. Eine $0,06\ \mu\text{m}$ SiO_2 -Suspension unterstützt dabei den Poliervorgang.

Für dieses Vorgehen wird ein Halter, in dem die Folie eingespannt wird oder ein Stempel benötigt, auf den die Folie geklebt wird. In Vortests wurde die Kupferfolie auf einen Metallzylinder mit doppelseitigem Klebeband fixiert. Der Poliervorgang war ohne Probleme zu absolvieren. Es war nur schwierig, die Folie wieder vom Halter zu lösen. Der Halter mit der Folie lag über mehrere Stunden in Aceton. Danach war immer noch einige Kraft nötig, die Folie vom Klebeband zu ziehen. Über Schleifen und Polieren das Kupfer abzdünnen ist innerhalb dieser Arbeit nicht weiter verfolgt worden. Es ist nicht abzusehen, welchen Einfluss die mechanischen Kräfte und der Klebstoff auf die einlagige Kohlenstoffschicht haben, wenn später die zu übertragende Graphenseite auf den Halter geklebt wird.

Eine geeignetere Methode, die Kupferfolie von der Rückseite aus abzdünnen, ist nasschemisches Ätzen. So kommt es zu einem gleichmäßigen Abtrag von Kupfer. Wie bereits in dem Unterabschnitt 2.3.2 beschrieben, wird die gesamte Kupferfolie während der CVD mit Graphen bedeckt. Dabei ist die Graphenqualität auf der Seite, die während des chemischen Abscheidungsprozesses nach oben zeigt, besser als die Qualität auf der Rückseite. Trotzdem ist auch dort Graphen vorhanden, wie die Ramananalyse links in der Abbildung 3-26 zeigt.

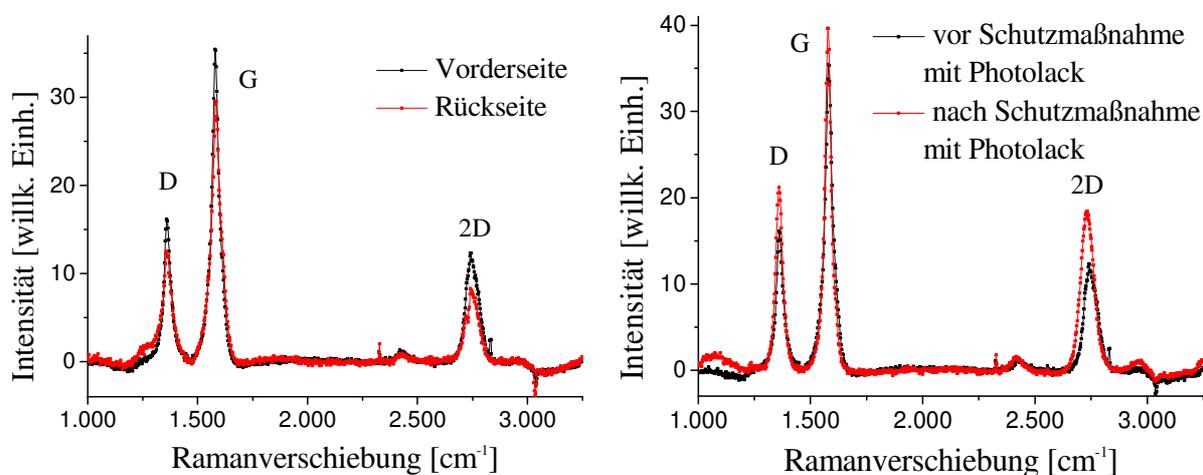


Abb. 3-26 Ramananalyse von Probe 120208.1, Graphen auf Vorder- und Rückseite der Kupferfolie (links), Graphenspektrum vor und nach Schutzmaßnahme mit Photolack (rechts)

Bereits während der verschiedenen vorhergehenden und weniger erfolgreichen Graphenübertragungsversuche wurden Wege gesucht, wie das Graphen von der Rückseite entfernt werden kann, um danach das Kupferätzen vorzunehmen. Nach verschiedenen Tests mit einem Sauerstoffplasma und dem beschriebenen Polieren, die beide Probleme verursachten, wurde ein nasschemisches Ätzverfahren zur Rückseitengraphenreduktion entwickelt.

Dafür wird die Kupferfolie mit der „guten“ Graphenseite nach oben auf die Oberfläche der Ätzflüssigkeit gelegt. Nach Rücksprache mit den Projektpartnern der UCLA wird Eisen(III)-

nitrat-Nonahydrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$ von Merck verwendet, um das Graphen von der Rückseite zu ätzen. Durch die große Oberflächenspannung der wässrigen Lösung und aufgrund des hohen Oberfläche-zu-Gewicht-Verhältnisses taucht die Folie nicht unter, und das Graphen wird schonend von der Rückseite entfernt. Die Oberseite der Folie kann während des Ätzens mit einem Photolack geschützt werden. Wenn mit genügender Sorgfalt gearbeitet wird, ist es nicht nötig, diesen photolithographischen Zwischenschritt einzufügen. Trotzdem wurde überprüft, ob der Photolack und die Entwicklerflüssigkeiten das Graphen beeinträchtigen. Die aufgenommenen Ramanspektren vor und nach der Prozedur aus der Abbildung 3-26, rechts zeigen, dass es zu keiner Qualitätsminderung des einlagigen Kohlenstoffs kommt.

Dieses selbstständig entwickelte Verfahren ist ebenfalls für das Kupferabdünnen geeignet. Es ist eine gute Möglichkeit, die Foliendicke von der Kupferrückseite ausgehend zu reduzieren, ohne das Graphen auf der Vorderseite zu beschädigen. Mit der Entdeckung, dass Natriumpersulfat neben der Reaktion mit Kupfer auch das Graphen der zur Verfügung gestellten Proben auflöst (siehe Unterabschnitt 3.5.2), reduzieren sich die beiden Prozessschritte auf einen gemeinsamen nasschemischen Ätzschritt. Das Freilegen der Kupferfolienrückseite von Graphen sowie das Abdünnen der Kupferfolie zur Erlangung der Dimensionen für Waferbonding kann gleichzeitig stattfinden.

3.5.4.2 Prozessablauf Graphentransfer

Die Abbildung 3-27 zeigt schematisch den gesamten Transferprozessablauf von CVD-Graphen auf ein neues semiisolierendes Substrat. Als Substrate für die Übertragung werden Saphir, Lithiumniobat, Glas und Silizium getestet. GaAs ist auch ein favorisiertes Substratmaterial, da das PDI viele Erfahrungen im Umgang mit diesem Material besitzt. Es kann aber wegen der Instabilität in den Kupferätzmedien FeCl_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ nicht verwendet werden.

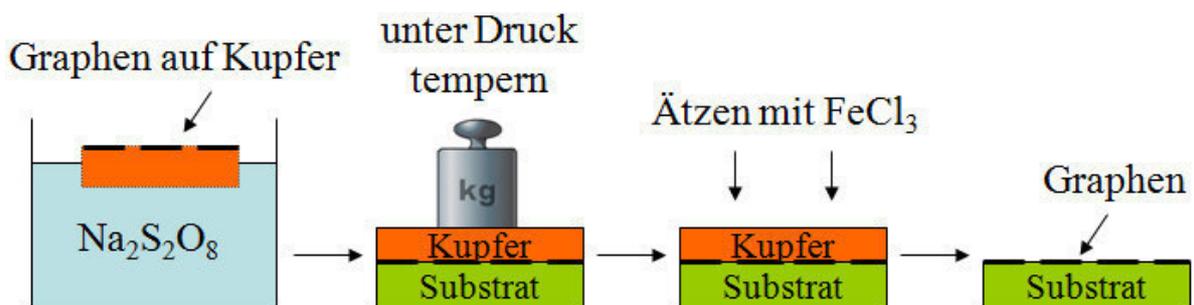


Abb. 3-27 Schematische Darstellung des Prozessablaufs zum Transfer von CVD-Graphen auf ein semiisolierendes Substrat

Voraussetzung für einen erfolgreichen Graphentransfer ist ein partikelfreier Wafer. Die semiisolierenden Substrate werden dafür mit Lösungsmitteln wie Aceton und Ethanol mehrere

Minuten in einem Ultraschallbad gereinigt. Dann werden die Wafer mit deionisiertem Wasser gespült, und zum Schluss werden sie in eine Petrischale mit deionisiertem Wasser gelegt.

Um die Stärke der 20 μm dicken Kupferfolie mit darauf prozessiertem CVD-Graphen zu reduzieren, wird sie nasschemisch geätzt. Dafür wird die Kupferfolie mit der Rückseite auf die Oberfläche der wässrigen Natriumpersulfatlösung gelegt. Für ein gleichmäßiges Abdünnen ist darauf zu achten, dass die gesamte Folienunterseite gut von der Ätzflüssigkeit benetzt ist. Während des Ätzens kommt es zu einer schwachen Gasblasenbildung. Wenn die Folie vorsichtig über die Oberfläche geführt wird, ist der gleichmäßige Ätzvorgang nicht von den auftretenden Blasen beeinträchtigt. Der Ätzvorgang ist so lange durchzuführen, bis erste Anzeichen von Transparenz bei der Kupferfolie zu erkennen sind. Dies ist leicht zu sehen, wenn die bläuliche Färbung des Natriumpersulfat durch die kupferfarbene Folie scheint.

Die abgedünnte Kupferfolie wird mit Hilfe eines zu einer Öse gebogenen Drahts aus dem Ätzmedium gehoben. Durch die Oberflächenspannung der wässrigen Lösung kann die Kupferfolie gehalten werden, ohne sich zu falten oder sich zusammenzuziehen. Die dünne Folie gelangt zuerst in ein Becherglas mit deionisiertem Wasser, um den Ätzvorgang zu stoppen. Als Zweites wird die Folie erneut mit der Drahtöse in eine Petrischale mit deionisiertem Wasser transportiert. Dort befindet sich bereits das Zielsubstrat. Die Folie wird behutsam unter die Wasseroberfläche gedrückt, gedreht und mit der Graphenseite auf dem Waferstück platziert.

Wafer und Kupferfolie werden gemeinsam aus dem deionisierten Wasser gehoben. Es folgt ein Tempervorgang für 1,5 h bei 353 K. Außerdem lastet ein runder Metallstempel mit einem Durchmesser von 2 cm und einem Gewicht von 100 Gramm auf den Proben, um das Waferbonding zu unterstützen. Bei einer quadratischen Probe mit 5 mm Kantenlänge lastet ein Druck von ca. 40.000 Pa auf der abgedünnten Folie mit dem Graphen und dem Substrat. Die Probe wird über mehrere zehn Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt. Der so genannte Borstentest überprüft, ob sich Van-der-Waals-Bindungen zwischen Substrat und Kupferfolie ausgebildet haben. Die Probe wird unter ein Lichtmikroskop gelegt und mit einer Borste wird behutsam die Folie berührt. Das ist ein zerstörungsfreies Verfahren, um die Haftung zwischen Folie und Wafer zu testen. Falls sich die Kupferfolie unter dem Borstendruck vom Wafer löst, kann ohne Probleme versucht werden, sie erneut auf einen anderen Wafer zu bonden.

Wenn es zu einem Waferbonding und der Ausbildung von Van-der-Waals-Bindungen zwischen Substrat und Kupferfolie kommt, kann das restliche Kupfer durch Ätzen entfernt werden. Die Probe wird auf einen Teflonhalter gelegt und so lange in die FeCl_3 -Lösung getaucht, bis das Kupfer aufgelöst ist. Das Spülen der Probe in deionisiertem Wasser und anschließende Trocknen an der Luft komplementiert den Transferprozess von CVD-Graphen auf ein neues semiisolierendes Substrat.

Das neue Übertragungsverfahren funktioniert gut mit Saphir als semiisolierenden Wafer. Zwischen Glas, Silizium und Lithiumniobat und der abgedünnten Kupferfolie kommt es zu keinen Ausbildungen von Van-der-Waals-Kräften während des Waferbondings. Die Proben überstehen den Borstentest nicht.

3.5.4.3 Ergebnisse

Für eine erste optische Untersuchung wurden die vom Kupfer befreiten Graphenproben auf Saphir unter ein Lichtmikroskop gelegt. Die Abbildung 3-28 zeigt ein zusammengefügtes Bild aus sechs Mikroskopaufnahmen der grünen Saphiroberfläche. Auf dem Substrat sind einige Kupferreste zu finden. Sie sind mit bloßem Auge durch die charakteristische rötliche Farbe zu erkennen. Unter dem Lichtmikroskop wirken sie schwarz. Neben vielen kleinen Rückständen auf der Oberfläche sind große dunkle zusammenhängende Bereiche auszumachen. Diese wolkigen Stellen haben bei den bis jetzt durchgeführten Übertragungsverfahren Dimensionen bis 1,5 mm erreicht.

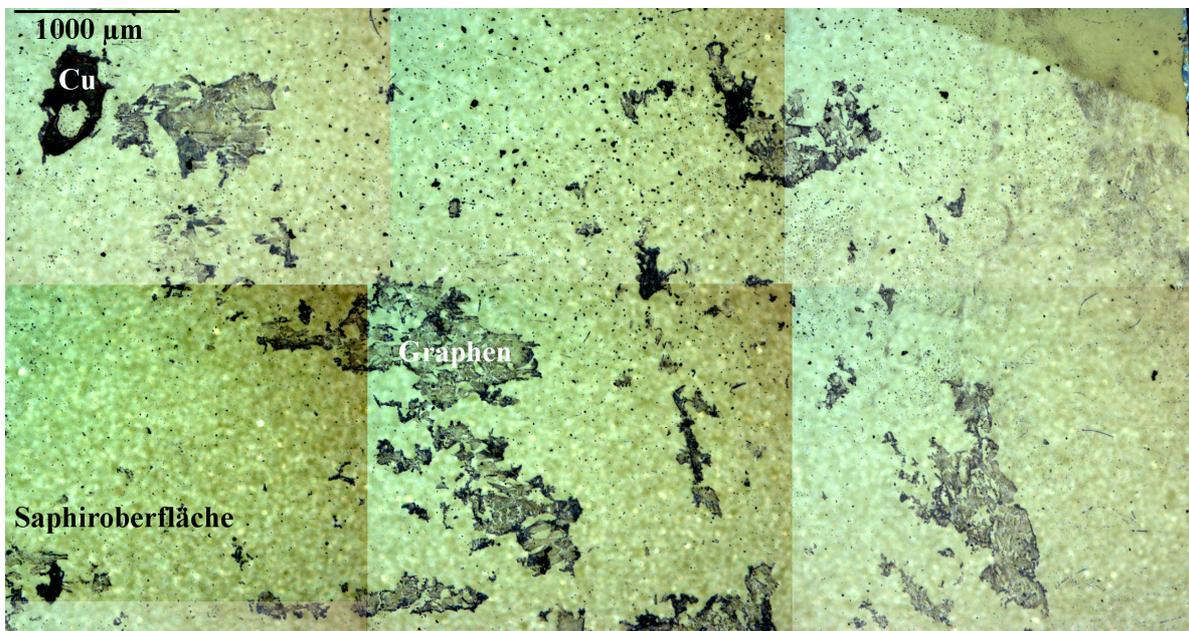


Abb. 3-28 Lichtmikroskopische Aufnahme der Saphiroberfläche nach dem Graphentransfer, Probe 120207.2 d

Um die dunklen Rückstände genauer zu betrachten, wurde im Anschluss an die lichtmikroskopische Untersuchung eine der Saphirproben in ein Rasterelektronenmikroskop des PDIs geschleust. Die Abbildung 3-29 zeigt die dunklen Rückstände in verschiedenen REM-Vergrößerungen. Unter dem Elektronenstrahl wirken die Übertragungsrückstände links in der Abbildung 3-29 fadenförmig. Bei noch höherer Vergrößerung sind außerdem an einer anderen Stelle sternförmige Gebilde innerhalb der Rückstände zu erkennen (siehe Abbildung 3-29, rechts, dort der rote Kreis).

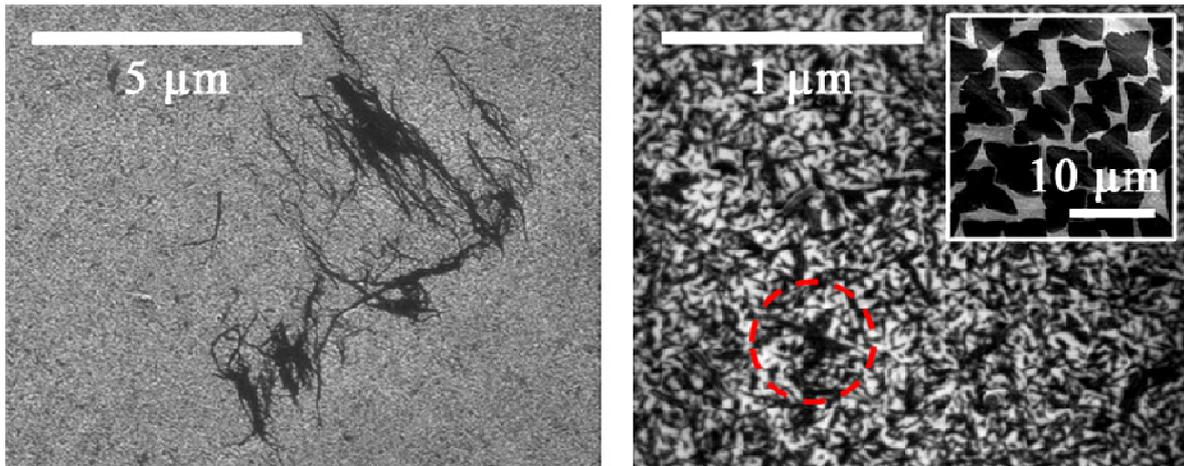


Abb. 3-29 REM-Aufnahmen einer Saphiroberfläche nach dem Graphentransfer mit fadenförmigen (links) und sternförmigen (rechts) Rückständen, Probe 120208.1 b [Blu13], Bildeinsatz: REM-Aufnahme von Grapheninseln auf Kupfer [Li10]

Diese sternförmigen Strukturen erinnern stark an die Grapheninseln in der Arbeit von Li [Li10], siehe Bildeinsatz auf der rechten Seite von der Abbildung 3-29 und der Abbildung 2-16 a im Unterabschnitt 2.3.2. Li et al. [Li10] haben große Graphenareale mittels CVD-Technik auf Kupfer gewachsen. Sie untersuchten in ihrer Veröffentlichung den Einfluss der Wachstumsparameter wie Temperatur, Methanfluss und Methandruck auf die Graphendomänengröße. Diese ersten Anzeichen sprechen dafür, dass das eigens entwickelte Übertragungsverfahren, Graphen von Kupfer auf ein semiisolierendes Substrat zu transferieren, erfolgreich ist.

Zur weiteren Unterstützung dieser Behauptung erfolgte die Ramananalyse an den dunklen Übertragungsrückständen. Die Spektren wurden mit einer Laserwellenlänge von $\lambda = 413,1$ nm aufgenommen. Die Ramananalyse des Graphens auf Kupfer erfolgte zu einem früheren Zeitpunkt bei einer Leistung von 105 mW. Die Analyse der betrachteten Saphiroberfläche nach dem Transfer wird mit einer Leistung von 150 mW durchgeführt. Die Ramanspektren der optisch blanken Areale der Oberfläche zeigen keine Linien bei den charakteristischen Wellenzahlen des Graphens.

In den Ramanspektren in der Abbildung 3-30 stellt die rote Kurve die Messung Graphen-auf-Kupfer vor dem Transfer dar. Wie in dem zusammengesetzten lichtmikroskopischen Bild der Saphiroberfläche nach dem Graphentransfer (siehe Abbildung 3-30, rechts) zu sehen ist, wurden bei dieser Saphirprobe elf verschiedene Stellen, markiert mit den Nummern 27 bis 37, der dunklen Rückstände analysiert. Die schwarze Kurve auf der linken Seite von der Abbildung 3-30 entspricht dem Ramanspektrum an der Position 31.

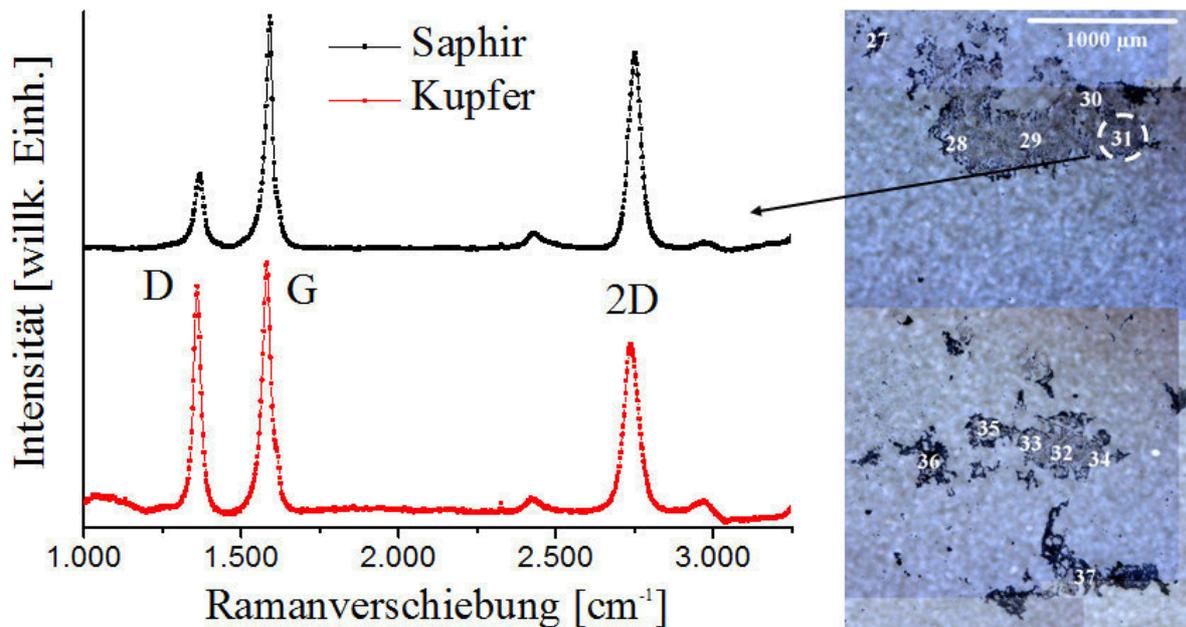


Abb. 3-30 Ramananalyse von Graphen auf Kupfer (rot) und Graphen auf Saphir (schwarz) an der Position 31 (links). Zusammengesetzte lichtmikroskopische Aufnahme einer Saphiroberfläche nach dem Graphentransfer, Probe D110926.3 b (rechts).

Für einen besseren Vergleich des Graphenspektrums auf Kupfer (rot) vor dem Transfer und auf Saphir (schwarz) nach dem Transfer, werden beide Datensätze im Diagramm auf der Intensitätsachse gegeneinander verschoben. Das Graphenspektrum, das vor dem Transfer aufgenommen wurde, entspricht relativ gut der Analyse der Rückstände nach dem Transfer. Nach genauer Betrachtung der Liniendaten wie Position, Intensität und Halbwertsbreite beider Spektren, die in der Tabelle 3-6 zusammengefasst sind, lässt sich feststellen, dass die dunklen Rückstände auf der Saphiroberfläche Graphen sind. Die Positionsdaten der Linien stimmen mit den typischen Wellenzahlen von Graphen-Ramanlinien und den Werten aus der Tabelle 2-3 überein. Auffällig ist, dass das Intensitätsverhältnis zwischen G- und 2D-Linie nach dem Übertrag geringer und die D-Linie vor dem Transfer ausgeprägter ist. Es scheint auf den ersten Blick so, dass die Graphenqualität durch den Transfer zugenommen hat. Aber bei der Messung von Graphen auf Kupfer wurde eine andere Stelle als Punkt 31 vermessen. Die Graphenqualität und die daraus resultierenden Ramanspektren und Linien schwanken leicht über der Gesamtfläche der Kupferfolie. Außerdem beeinflusst auch die unterschiedliche Laserleistung und Laserfokussierung an den verschiedenen Messtagen (CVD-Graphen auf Kupfer, dunkle Rückstände auf dem Saphirsubstrat) das Spektrum.

	Linie	Position [cm ⁻¹]	Intensität [willk. Einheiten]	FWHM [cm ⁻¹]	I _G / I _{2D}
Kupfer	D	1.359	71,1	28	1,48
	G	1.582	78,2	30	
	2D	2.738	52,9	54	
Saphir	D	1.367	23,3	33	1,19
	G	1.590	73,3	24	
	2D	2.753	61,6	44	

Tab. 3-6 Ramanlinienanalyse der beiden Spektren aus der Abbildung 3-30 von Probe D110926.3 b: CVD-Graphen auf Kupfer vor dem Transfer, dunklen Rückstände auf dem Saphirsubstrat in Position 31 nach dem Transfer (siehe Abbildung 3-30, rechts)

Die restlichen zehn Ramanmessungen an dieser Probe mit dem übertragenen Graphen lieferten ähnlich gute Ergebnisse. Dabei liegen die Halbwertsbreiten bei den 2D-Linien zwischen 44 und 59 cm⁻¹. Die G-Linienbreiten variieren zwischen 22 und 38 cm⁻¹ und die D-Linie hat Halbwertsbreiten zwischen 30 und 42 cm⁻¹. Das Intensitätsverhältnis zwischen G- und 2D-Linie hat sogar bei einer Messung einen Wert unter 1 angenommen. Das bedeutet, dass die Intensität der 2D-Ramanlinie höher als die der G-Linie ist. Bei einer anderen Messung entspricht das I_G / I_{2D}-Verhältnis wiederum 3,5.

Das Schwanken der Positionen um einige Wellenzahlen zwischen den einzelnen charakteristischen Graphenlinien ist nicht ungewöhnlich. Bei den elf Messungen, die an der Probe aus der Abbildung 3-30 innerhalb von zwei Stunden vorgenommen wurden, variiert das Zentrum von D-, G- und 2D-Linie zwischen 8 und 22 cm⁻¹. Die Tabelle 3-7 liefert die genauen Schwankungen der einzelnen Linienpositionen.

Ramanlinie	Position [cm ⁻¹]	Differenz [cm ⁻¹]
D	1.362...1.370	8
G	1.574...1.596	22
2D	2.748...2.758	10

Tab. 3-7 Schwankung der einzelnen Linienpositionen von elf Messungen aufgenommen über einen Zeitraum von zwei Stunden

Das neuentwickelte Verfahren zum Transferieren von CVD-Graphen auf ein semiisolierendes Substrat liefert durchgehend positive Ergebnisse. Es ist möglich, 20 µm dickes Kupfer mit Graphen zu bedecken und die Dicke der Folie im Anschluss mit einem nasschemischen Ätzverfahren zu reduzieren. Folie und Substrat gehen bei dem Waferbondingvorgang eine Van-der-Waals-Bindung ein und das restliche Kupfer kann durch Ätzen entfernt werden. Nach dem Metallätzen bleiben dunkle Flächen auf der Saphiroberfläche zurück, die einen bis zu 1,5 mm großen Durchmesser aufweisen. Die Ramananalyse zeigt charakteristische Graphenlinien genau in diesen dunklen Bereichen. Es ist möglich, unter Ausnutzung von Waferbonding CVD-Graphen von Kupfer auf ein anderes Material zu übertragen.

Es ist zu beobachten, dass das Waferbonding und damit der Graphenübertrag nicht über die gesamte Folienfläche stattfindet, sondern nur in Arealen bis zu 1,5 mm im Durchmesser. Die Kantenlänge der Kupferfolie beträgt 5 mm, bevor sie nasschemisch abgedünnt wird. Um das gesamte Graphen einer $5 \times 5 \text{ mm}^2$ großen Kupferfolie zu transferieren, ist es notwendig, die Metallfolie zu polieren und zu glätten, bevor das Graphen prozessiert wird. So kann das Ätzen zum Reduzieren der Folienstärke noch gleichmäßiger stattfinden. Außerdem sollte die Blasenbildung an der Unterseite der Kupferfolie noch stärker überwacht werden. Wenn die Folie über ihre gesamte Fläche die gleiche Stärke besitzt, sollte das Ausbilden von Van-der-Waals-Bindungen zwischen Kupfer und Wafer während des Waferbondings über noch größere Bereiche eintreten. Ebenso sollte die Sauberkeit der Zielmaterialien weiter erhöht werden. Je weniger Partikel sich zwischen Graphenschicht und Waferoberfläche befinden, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit eines erfolgreichen Waferbondings.

Es bleibt die Frage offen, wieso die Graphenareale auf dem neuen Substrat mit dem bloßen Auge zu sehen sind. Eines der Vorteile von Graphen ist die geringe Lichtabsorption mit 2,3 Prozent aufgrund der Dicke des zweidimensionalen Materials mit 4 \AA . Das CVD-Graphen auf der Kupferfolie ist unter einem Lichtmikroskop nicht zu identifizieren. Auch das mit PMMA übertragene CVD-Graphen der Projektpartner von der UCLA (siehe Abschnitt 3.4) ist nur im Ramanspektrum zu erkennen. Genau wie bei der Exfoliationsmethode, wobei Graphen mit einem Klebestreifen auf Siliziumoxid transferiert wird, könnte es bei dem hier vorgestellten Verfahren zu Interferenzerscheinungen kommen. Nicht auszuschließen ist auch ein Fremdmaterialeinschluss zwischen dem Wafer und Graphen während des Transfers. Es kann auch eine Kombination aus Druck und Temperatur während des Waferbondingvorganges und dem Ätzen des letzten Kupfers sein, die eine Veränderung der Saphiroberfläche hervorruft.

Natürlich kann sich diese Sichtbarkeit des Graphens als Nachteil erweisen, gerade im Hinblick auf spätere Anwendungen wie zum Beispiel bei Solarzellen und dem Einsatz als transparente Elektrode bei Touchscreens. Aber solange noch nicht das gesamte Graphen einer Kupferprobe auf einen Wafer übertragen werden kann, sondern nur auf einzelne Areale, macht das Auftreten dieser dunklen und wolkigen Bereiche an den übertragenen Graphenstellen weiteres Untersuchen und Prozessieren der einlagigen Kohlenstoffschicht leichter.

3.5.5 Ladungsträgertransport

Der letzte Nachweis eines erfolgreichen Graphentransfers auf ein semiisolierendes Substrat ist die Bestimmung der Transporteigenschaften der übertragenen Schicht. Dabei wurden Messungen an lithographisch strukturierten Proben durchgeführt, um die Elektronendichte n und die Beweglichkeit μ im transferierten zweidimensionalen Graphenkristall zu ermitteln.

3.5.5.1 Probenaufbau

Für weitere Experimente an den übertragenen Graphenschichten wie zum Beispiel die Bestimmung der Ladungsträgertransporteigenschaften und im Zusammenhang mit einer späteren Halbleiterbauelementeentwicklung wurden die Saphirproben mit dem transferierten Graphen photolithographischen Tests unterzogen.

Zuerst wurde geprüft, ob die Photolacke, das Tempern oder die flüssigen Entwicklerchemikalien das übertragene Graphen beeinflussen. Dafür musste eine Testprobe, wie sie links in der lichtmikroskopischen Aufnahme in der Abbildung 3-31 zu sehen ist, einen photolithographischen Zyklus aus Belacken, Tempern, Belichten, Entwickeln und Sauerstoffplasmaätzen durchlaufen. Als Struktur wurde eine Maske mit Rechtecken ($13 \times 16 \text{ mm}^2$) gewählt, um zum einen das Graphen teilweise einem Sauerstoffbombardement auszusetzen und es zum anderen großflächig mit der Lackmaske zu schützen. In der Mitte von der Abbildung 3-31 ist die Saphirprobe mit dem schützenden Photolack nach einem dreiminütigen Sauerstoffplasmaätzen zu sehen. Der Photolack wurde im Anschluss an das Trockenätzen mit Aceton von der Probe entfernt, vergleiche Abbildung 3-31, rechts.

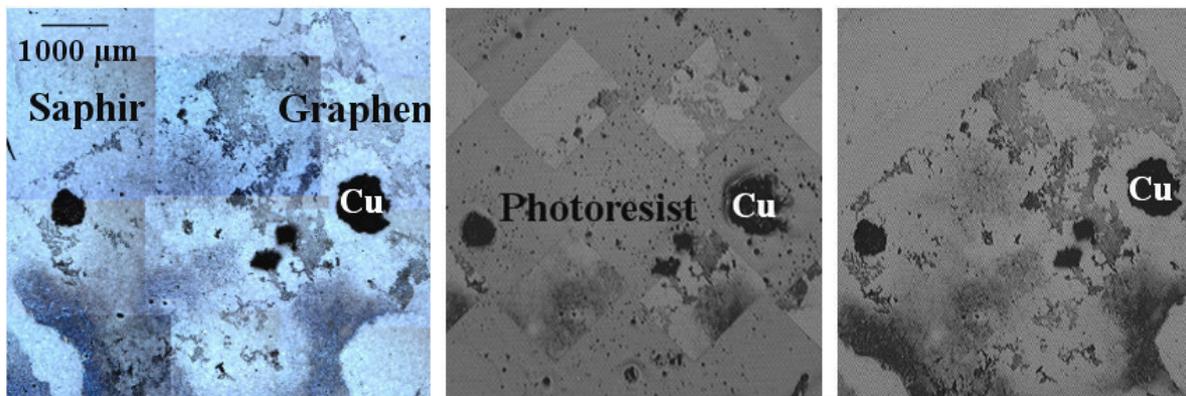


Abb. 3-31 Teilweise zusammengesetzte lichtmikroskopische Aufnahmen von der Testprobe 120207.1 b. Graphen auf Saphir (links), Testprobe teilweise bedeckt mit einer Lackmaske nach dem Sauerstoffplasmaätzen (Mitte), Testprobe nach dem Entfernen des Photolacks mit Aceton (rechts).

Optisch kann keine Veränderung der Probenoberfläche durch den photolithographischen Zyklus festgestellt werden, vergleiche Abbildung 3-31, rechts und links. Sowohl die durch die Lackmaske geschützten als auch die freien Stellen wurden mit dem Ramanspektrometer analysiert. Die Daten wurden im Anschluss mit Spektren vor dem lithographischen Zyklus verglichen. Die Graphenqualität an den abgedeckten Stellen ist unverändert. Die Probe übersteht den lithographischen Prozess und die Behandlung mit Flüssigkeiten wie Entwickler, Lösungsmittel und Wasser sowie Photolack gut. Einem Messprobenaufbau von Graphen auf Saphir steht nichts im Weg.

Es fällt weiterhin auf, dass die Areale, die dem Sauerstoffplasma ausgesetzt sind, sich nicht optisch verändern. Die Ramananalyse zeigt, dass das Graphen durch das Trockenätzen entfernt worden ist. Es genügen somit drei Minuten im Sauerstoffplasma, um eine Lage Kohlenstoffatome von einem Substrat abzulösen. Trotzdem sind die dunklen und wolkigen Bereiche weiterhin sichtbar. Diese Stellen repräsentieren das übertragene Graphen. Aber auch nach dem Entfernen des Graphens sind diese Stellen noch auf der Waferoberfläche vorhanden. Der Kontrast auf der Saphiroberfläche nach dem Graphenübertrag ist demnach keine Interferenzerscheinung zwischen der zweidimensionalen Kohlenstoffschicht und dem Saphirwafer. Als Erklärung für die dunklen Areale bleibt entweder eine Veränderung der Waferoberfläche durch Druck und Temperatur während des Waferbondingvorgangs oder die Ablagerung von Ätزرückständen.

Für die Identifizierung der dunklen Bereiche wurde zunächst eine kombinierte REM- und EDX-Analyse (siehe Abbildung 3-32 a und b) durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die dunklen Areale überwiegend Eisen und Sauerstoff in einem Verhältnis von $\text{Fe} : \text{O} = 2 : 3$, also

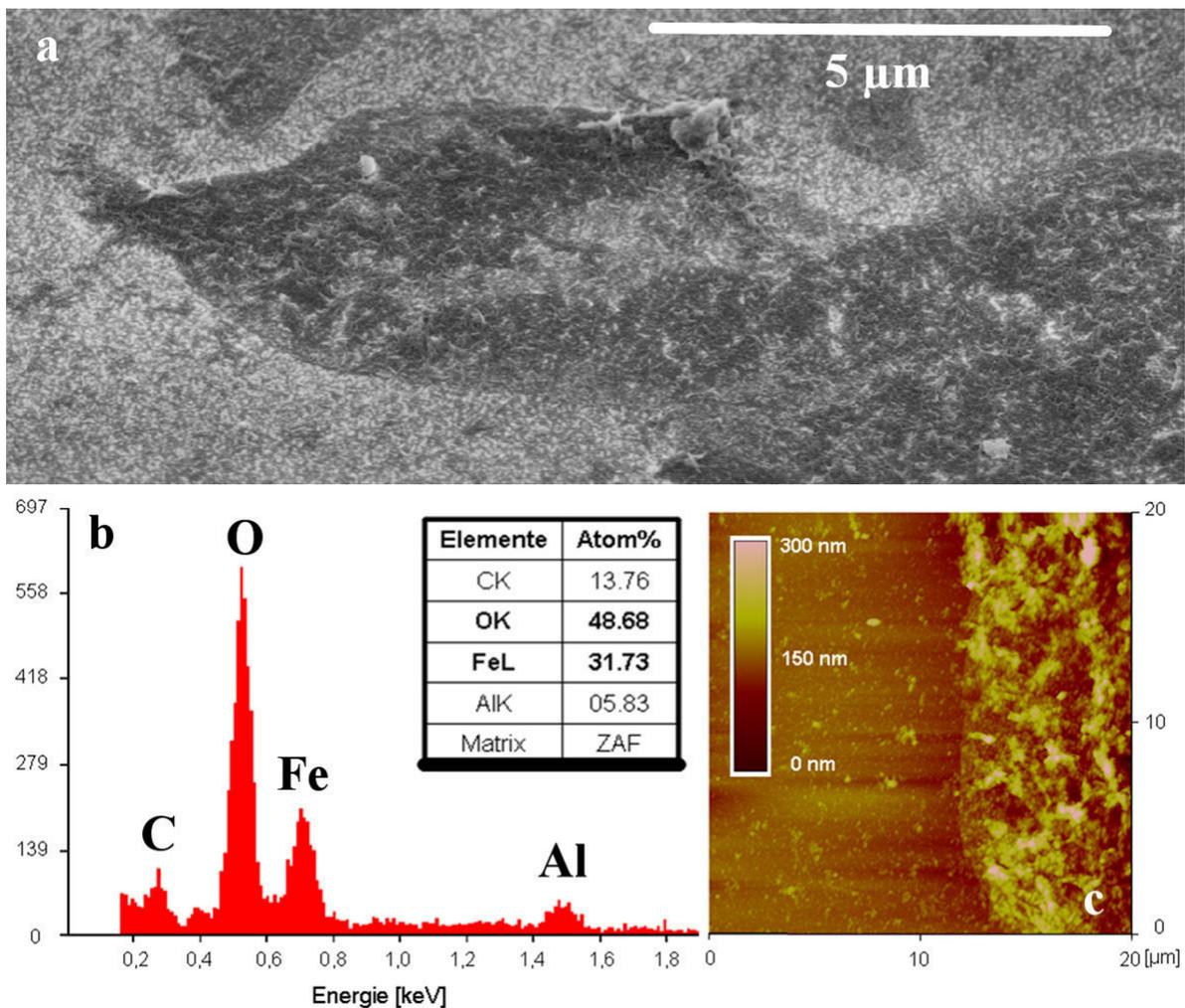


Abb. 3-32 REM-Aufnahme einer Saphiroberfläche mit Fe_2O_3 -Rückständen nach der Entfernung des transferierten Graphens im Sauerstoffplasma (a) [Blu13], EDX- Untersuchung der Fe_2O_3 -Rückständen (b) [Jah13], AFM-Aufnahme einer Fe_2O_3 -Kante (c) [Hen13].

Eisenoxid (Fe_2O_3), enthalten. Der einzige Einfluss von Eisen im gesamten neuentwickelten Graphenübertragungsverfahren ist das letzte Kupferätzen mit Eisen(III)-chlorid. Das Eisenoxid muss sich demnach während des Ätzens gebildet haben. Die Abbildung 3-32 a zeigt die flache Eisenoxidschicht, aber auch größere Eisenoxidpartikel auf der Saphiroberfläche in einer 10.000-fachen REM-Vergrößerung. Die Dicke der Fe_2O_3 -Schicht wird mit einem Rasterkraftmikroskop bestimmt. Sie beträgt je nach vermessener Kante etwa 40 bis 100 nm, siehe Abbildung 3-32 c.

Für die Bestimmung der Elektronendichte und der Beweglichkeit der transferierten Graphenschicht, aber auch um zu überprüfen, ob das Eisenoxid einen Einfluss auf die Kohlenstoffschicht hat, wurden Hall-Strukturen auf dem Saphirsubstrat prozessiert. Die Maske mit den linearen und L-förmigen Hall-Strukturen in verschiedenen Dimensionen sowie die dazugehörige Anleitung der Reinraumprozedur beziehen sich auf [Schum11]. Die vorgeschlagenen Ablaufstationen (siehe Unterabschnitt 2.1.5) wurden für die eigenen Proben angepasst. In drei Schritten wurden Justiermarken, Hall-Strukturen und Ohm'sche Kontakte über bzw. in die Graphenschichten prozessiert. Das Ergebnis ist in der lichtmikroskopischen Aufnahme in der Abbildung 3-33 zu sehen.

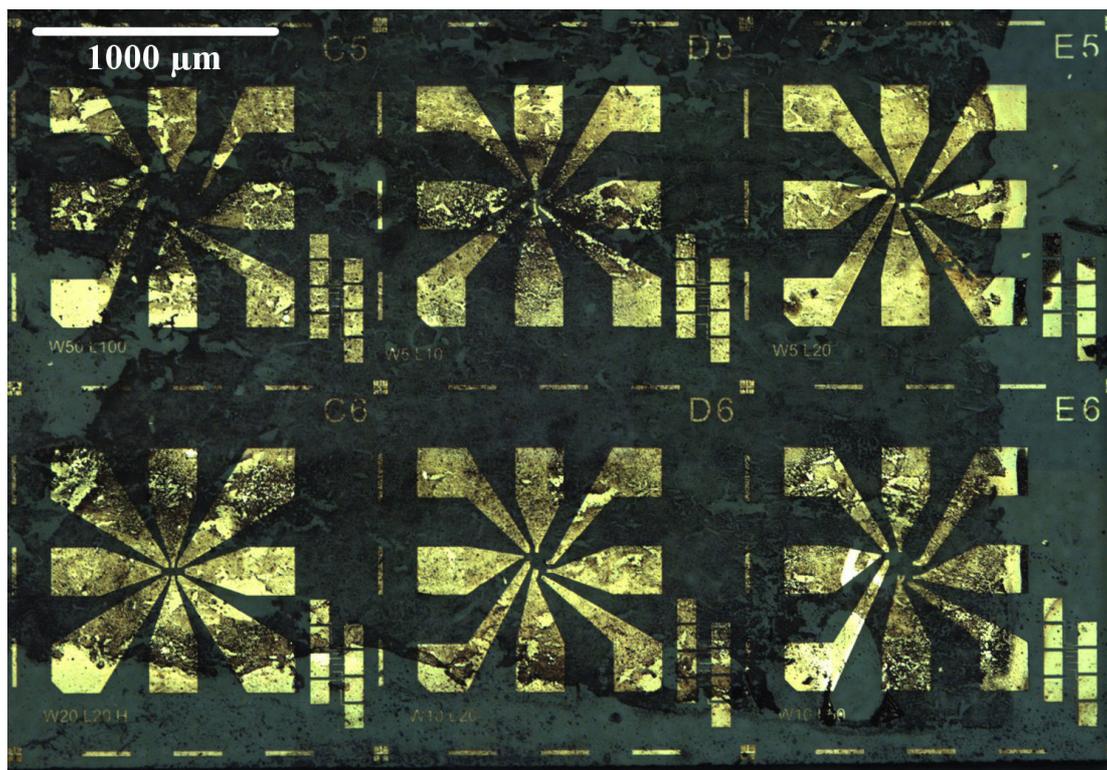


Abb. 3-33 Lichtmikroskopische Aufnahme von verschiedenen Hall-Strukturen auf einem Saphirwafer mit übertragenem Graphen, Probe 120207.2 c

Im Anschluss wurde der Saphirwafer mit einer DAD 322 Disco Automatic Dicing Saw in einzelne Chips gesägt. Jeder Chip wurde in einem passenden Träger zu einer Probe für Transportmessungen aufgebaut. Die einzelnen Kontakte auf der Probe wurden über einen $25 \mu\text{m}$

dicken Aluminiumdraht mit dem Chipträger verbunden. Die Abbildung 3-34 zeigt die schematische Kontaktierung der Probe, mit der die Messungen bei Raumtemperatur sowie bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden. Die Breite der linearen Hall-Struktur beträgt $20\ \mu\text{m}$. Die Kontakte haben einen Abstand von $20\ \mu\text{m}$ und die Kontaktbreite ist $5\ \mu\text{m}$.

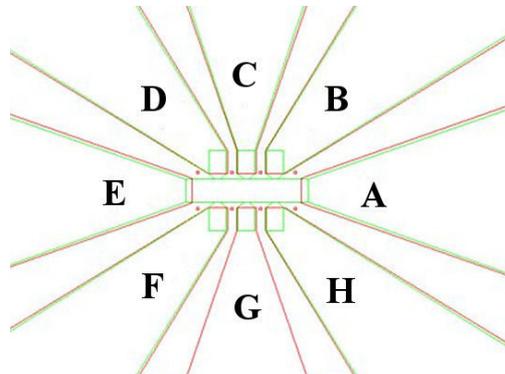


Abb. 3-34 Schematische Darstellung der Kontaktierung der verwendeten Transportmessprobe.
Breite der Hall-Struktur: $20\ \mu\text{m}$, Abstand der Kontakte: $20\ \mu\text{m}$, Kontaktbreite: $5\ \mu\text{m}$

3.5.5.2 Transportmessung bei Raumtemperatur

Für einen ersten Überblick wurde die aufgebaute Probe am Raumtemperatur-Hall-Messplatz vermessen. Dabei wurden zuerst die acht Kontakte (A bis H) auf ihre Ohm'sche Leitfähigkeit überprüft. Es wurde ein Strom von $0,1\ \mu\text{A}$ zwischen den Kontakten angelegt und dabei immer ein Kontakt gegen alle anderen kurzgeschlossen. Die einzelnen Widerstandswerte können in der Tabelle 3-8 eingesehen werden. Die Widerstandswerte der Kontakte schwanken zwischen 20.000 und $90.000\ \Omega$. Es fällt auf, dass Kontakt C kein Ohm'sches Verhalten zeigt. Trotz Variation der gewählten Stromstärke bis $1\ \mu\text{A}$ ändert sich dieses Verhalten nicht. Es findet keine Ohm'sche Leitung durch Kontakt C statt. Somit wurde dieser Kontakt von den geplanten Transportmessungen ausgeschlossen.

Kontakt	Widerstand [$10^4\ \Omega$]
A	2,584
B	4,732
C	nicht ohmsch
D	3,698
E	9,047
F	4,098
G	4,094
H	1,939

Tab. 3-8 Widerstandswerte der Kontakte A bis H

Das Problem, dass einzelne Kontakte kein Ohm'sches Leitungsverhalten zeigen, tritt bei mehreren aufgebauten Proben auf. Das macht in vielen Fällen die gesamte Probe für elektrische Messungen unbrauchbar. Das photolithographische Prozessieren ist trotz guter Sichtbarkeit der Graphenschicht nicht einfach. Nach dem Aufschleudern des rötlichen Photolacks sind die kontrastreichen Areale nicht mehr zu erkennen. Das erschwert das Justieren der Maske, bzw. die Synchronisation von der Hall-Struktur mit dem Graphenareal. Für nachfolgende Experimente wären vorprozessierte Justiermarken zur Lokalisierung der Graphenflächen von Vorteil. Die Herstellung in einem zusätzlichen lithographischen Zyklus beeinflusst das Graphen auf dem Isolatormaterial nicht.

Bei der erfolgreichen prozessierten Probe (siehe Abbildung 3-34) wurden mehrere Kontakt-Kombinationen zur Bestimmung der Elektronendichte und der Beweglichkeit der transferierten Graphenschicht bei Raumtemperatur vermessen. Aufgrund des nicht sehr starken B-Felds dieses Hall-Messplatzes, das zwischen $-0,8$ T und $+0,8$ T liegt, schwanken die erzeugten Flächenwiderstandswerte R_{\square} in diesem Intervall und liefern oft keine Gerade, um den Hall-Koeffizient R_H , folglich den Anstieg des Hall-Widerstand, zu ermitteln. Die Abbildung 3-35

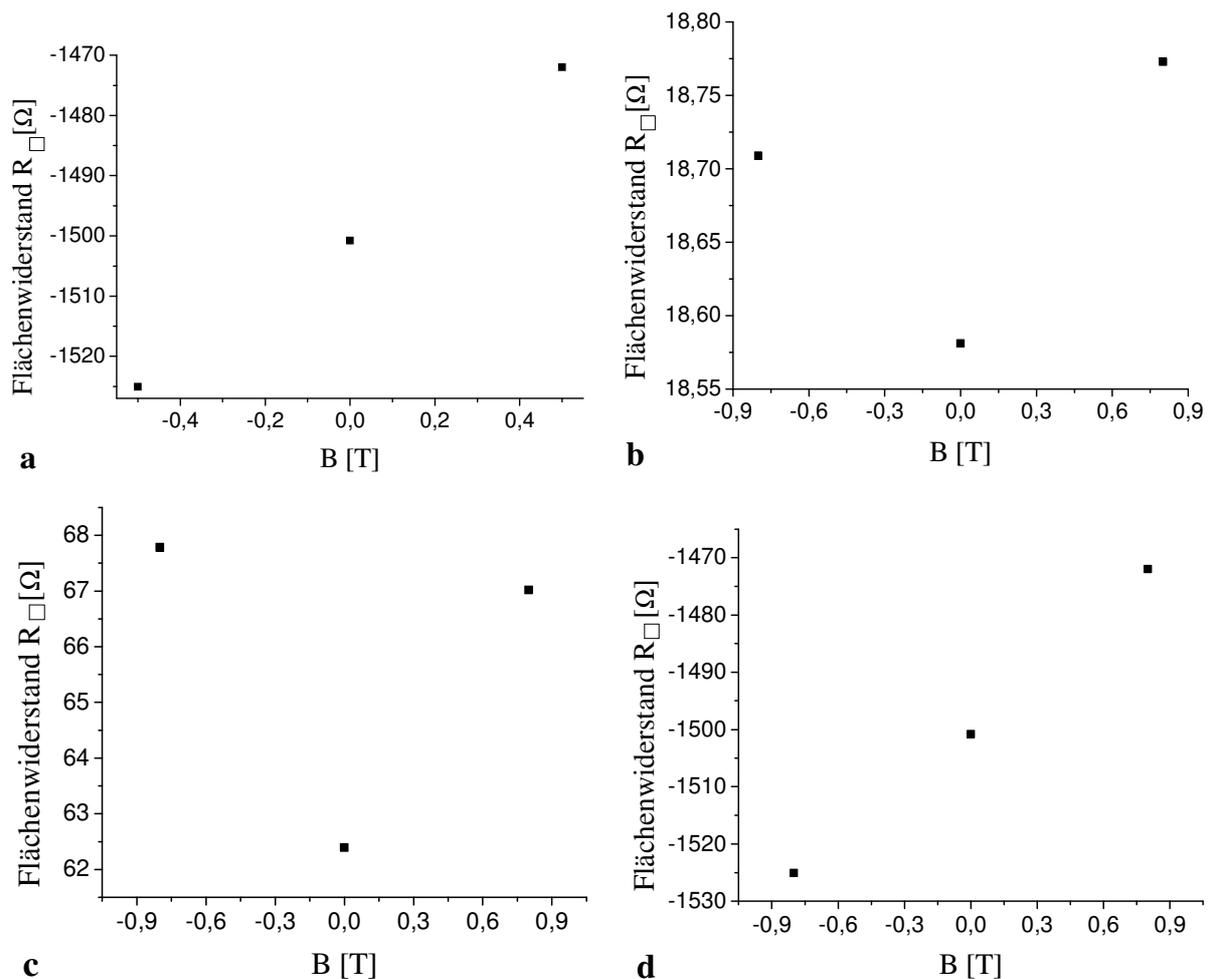


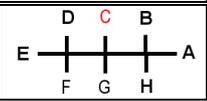
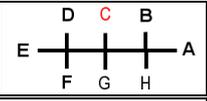
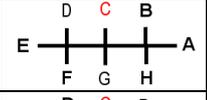
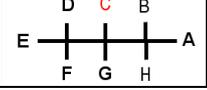
Abb. 3-35 Raumtemperatur-Hallmessungen an einer Graphenprobe zur Bestimmung des Hall-Koeffizienten R_H

zeigt exemplarisch vier durchgeführte Hall-Messungen. Nur bei zwei der Messungen (vergleiche Abbildung 3-35 a und d) liegen die ermittelten Widerstandswerte auf einer Geraden. Die Versuchsparameter sowie die erhaltenden Daten der exemplarischen Messungen sind in der Tabelle 3-9 zusammengefasst. Als Beispiel für die Bestimmung des Hall-Koeffizientens, siehe Gleichung (2-12), dient Fall d

$$R_H = \frac{\Delta R_{\square}}{\Delta B} = \frac{53,1 \Omega}{1,8T} = 33 \frac{\Omega}{T}$$

Bei den zwei gelungenen Messungen fließt der Strom in beiden Fällen über die Kontakte A - E. Die Widerstandskontakte sind im ersten Fall (vergleiche Abbildung 3-35 a) B - D und im zweiten Fall (vergleiche Abbildung 3-35 d) F - G. Die Hall-Kontakte sind B - H bzw. D - F.

Mit dem Raumtemperatur-Hall-Messplatz ist es schwierig, Messdaten von den Proben mit dem übertragenen Graphen zu erhalten oder zu reproduzieren. Die aufgenommenen Daten sind daher sehr kritisch zu betrachten.

		Stromstärke I [μ A]	Magnet. Induktion B [T]	Flächenwiderstand R_□ [k Ω / sq]	Hall-Koeffizient R_H [Ω / T]	Elektronendichte n [cm ⁻²]	Beweglichkeit μ [cm ² / (Vs)]
a		2	0.5	13,783 \pm 0,006	48 \pm 6	1,29 · 10 ¹³	35
b		7	0.8	993 \pm 0.03			
c		7	0.8	1490 \pm 0.05			
d		7	0.8	12,04 \pm 0,02	33 \pm 6	1,88 · 10 ¹³	28

Tab. 3-9 Hall-Widerstand, Elektronendichte und Beweglichkeit einer Hall-Messprobe bei verschiedenen Kontakt-Kombinationen

Die ermittelte hohe Elektronendichte in Fall (a) und (d) von durchschnittlich $n \approx 1,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ist trotzdem sehr vielversprechend. Der Wert gleicht den von anderen Graphenforschungsgruppen sehr, siehe Tabelle 2-3 aus dem Abschnitt 2.6. Die Beweglichkeit ist dagegen im Mittel mit $\mu \approx 30 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ deutlich geringer als die Angaben in der Literatur.

3.5.5.3 Transportmessung bei tiefen Temperaturen

Das Auftauchen von SdH-Oszillationen im elektrischen Widerstand ρ_{xx} ist ein weiterer Nachweis für den Erfolg des neu entwickelten Graphenübertragungsverfahrens. Mit der Bestimmung von Elektronendichte und Beweglichkeit kann das Ladungsträgertransportverhalten des transferierten Systems überprüft werden. Dafür wurde die aufgebaute Probe in den Heliox He³-Kryostaten von Oxford Instruments eingeschleust. Die Tieftemperaturmessung an dem Hall-Element wurde bei 0,35 K und einem B bis 14 T durchgeführt. Die Widerstandskontakte sind F - H und die Hall-Kontakte B - H. Der Strom wird über die Kontakte A - E angelegt. Die schematische Kontaktierung ist in der Abbildung 3-36 dargestellt.

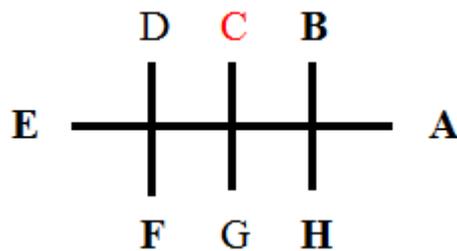


Abb. 3-36 Schematische Darstellung der Kontaktierung für die Tieftemperatur-Hall-Messung an der aufgebauten Probe 120207.2 c.

In dieser festen Einstellung wurden vier Messungen durchgeführt, die als Magn01–04 bezeichnet worden sind. Dabei verläuft Magn01 zwischen 0 T und +14 T, Magn02 zwischen +14 T und -14 T, Magn03 zwischen -14 T und +14 T und Magn04 zwischen +14 T und 0 T. Die Abbildung 3-37 zeigt die Kurven des Hall-Widerstands ρ_{xy} (rot) und des longitudinalen Widerstands ρ_{xx} (schwarz) der Messungen Magn02 und Magn03. Der Widerstand ist linear über B aufgetragen. Dabei zeigt die Kurve des longitudinalen Widerstands von -7 T bis 0 T

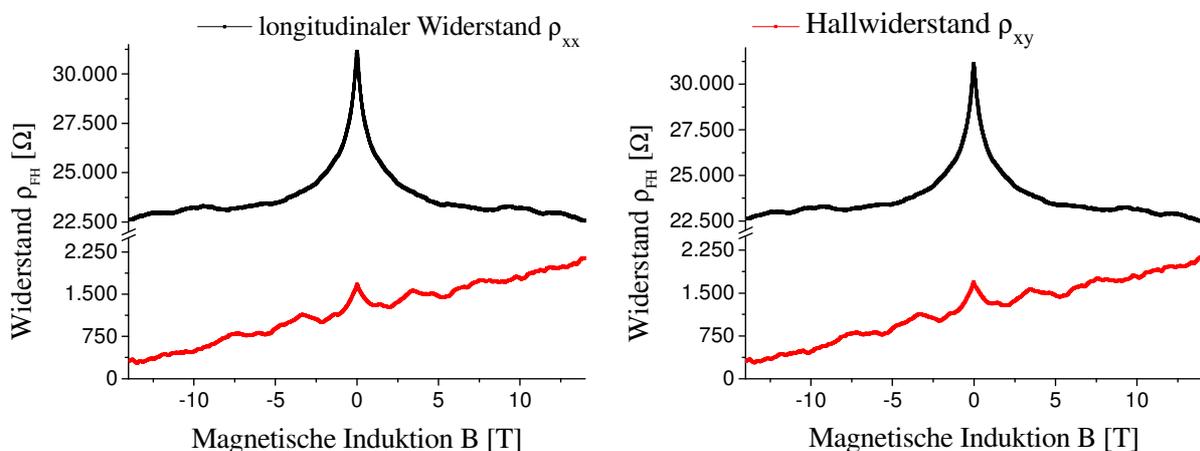


Abb. 3-37 Tieftemperatur-Messungen von longitudinalem Widerstand ρ_{xx} und Hall-Widerstand ρ_{xy} bei 0,35 K zwischen -14 T bis +14 T von Magn02 (links) und Magn03 (rechts), Probe 120207.2 c

bzw. von 0 T bis +7 T quadratisches Verhalten. Die Hall-Widerstandskurve zeigt dagegen kein lineares Verhalten. Das bedeutet, dass der Strom nicht in einer Ebene durch die Probe fließt.

Beim Vergleich der Daten von Magn02 und Magn03, aber auch von den hier nicht dargestellten Kurven Magn01 und Magn04, die insgesamt über mehrere Stunden aufgenommen wurden, zeigt sich, dass der Verlauf aller Kurven nahezu identisch ist. Trotz langsamer Erwärmung des Kryostaten während der Messungen auf ca. 10 K ist keine Temperaturabhängigkeit bei den aufgenommenen Widerstandsdaten zu erkennen.

Um die Beweglichkeit der Ladungsträger in der übertragenen Graphenschicht zu ermitteln, wird die Gleichung (2-13) aus dem Abschnitt 2.6 verwendet. Der Hall-Koeffizient R_H wird durch den longitudinalen Widerstandswert ρ_{xx} bei $B = 0$ T geteilt. In der Tabelle 3-10 sind die Beweglichkeitswerte für die vier erfolgten Messungen zusammengefasst.

	Hall-Koeffizient R_H [Ω / T]	longitudinaler Widerstand ρ_{xx} [Ω]	Beweglichkeit μ [$\text{cm}^2 / (\text{Vs})$]
Magn01	72	31.190	23
Magn02	64	31.130	21
Magn03	63	31.100	20
Magn04	72	31.100	23

Tab. 3-10 Gemessener Hall-Koeffizient und longitudinaler Widerstand, daraus ermittelte Beweglichkeiten von Magn01-04

Mit Werten knapp über $20 \text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ liegt die Ladungsträgerbeweglichkeit der übertragenen Graphenschicht weit unter den Literaturangaben in der Tabelle 2-4 und ist damit auch geringer als die ermittelten Werte bei der Raumtemperaturmessung. Es scheinen sehr viele Defekte und daraus resultierende Streuzentren in dem zweidimensionalen Kristall vorzuliegen, welche die Beweglichkeit der Ladungsträger in der einatomaren Kohlenstoffschicht reduzieren. Der zweidimensionale Kristall schmiegt sich an das eingeschlossene, raue Eisenoxid an und hat dadurch keine planare Geometrie mehr. Ein Hinweis darauf findet sich in der nicht-linearen Hall-Widerstandskurve. Die Ladungsträger gelangen nicht in einer Ebene durch die Graphenschicht, die der Topographie des Eisenoxids folgt. Zudem ist der Ausgangswert der Beweglichkeit im zur Verfügung gestellten CVD-Graphen auf dem Kupferträger nicht bekannt. Parallellleitung von Kupfer und Graphen verhindern eine Bestimmung. Es kann demnach nicht gesagt werden, wie stark die neu entwickelte Übertragungstechnik den Wert von μ absenkt. Es ist auch nicht auszuschließen, dass die Hall-Elemente und die Kontakte nicht perfekt prozessiert wurden. Es könnte zu Kurzschlüssen auf der Probe kommen und nur ein Teil des angelegten Stroms fließt durch das Graphen.

Für die Ermittlung der Elektronendichte in der übertragenen Graphenschicht werden die longitudinalen Widerstandskurven (siehe Abbildung 3-37) nach Oszillationen abgesucht. Zwi-

schen 5 und 14 T sind leichte Oszillationen zu erkennen, die zu beiden Seiten symmetrisch abfallen. Um zu überprüfen, ob diese Oszillationen nicht nur statistisches Rauschen sind, werden die beiden Messungen Magn02 und Magn03 in der Abbildung 3-38 parallel betrachtet. Zur Erinnerung: bei der Messung Magn02 (schwarze Kurve) wurde B von +14 T nach -14 T durchgefahren und bei Magn03 (rote Kurve) lief die Messung genau entgegengesetzt ab. Um die Oszillationen genauer erkennen zu können, wird in der hier gewählten Darstellung der Hall-Widerstand über dem reziproken Wert der magnetischen Induktion aufgetragen, siehe Abbildung 3-38.

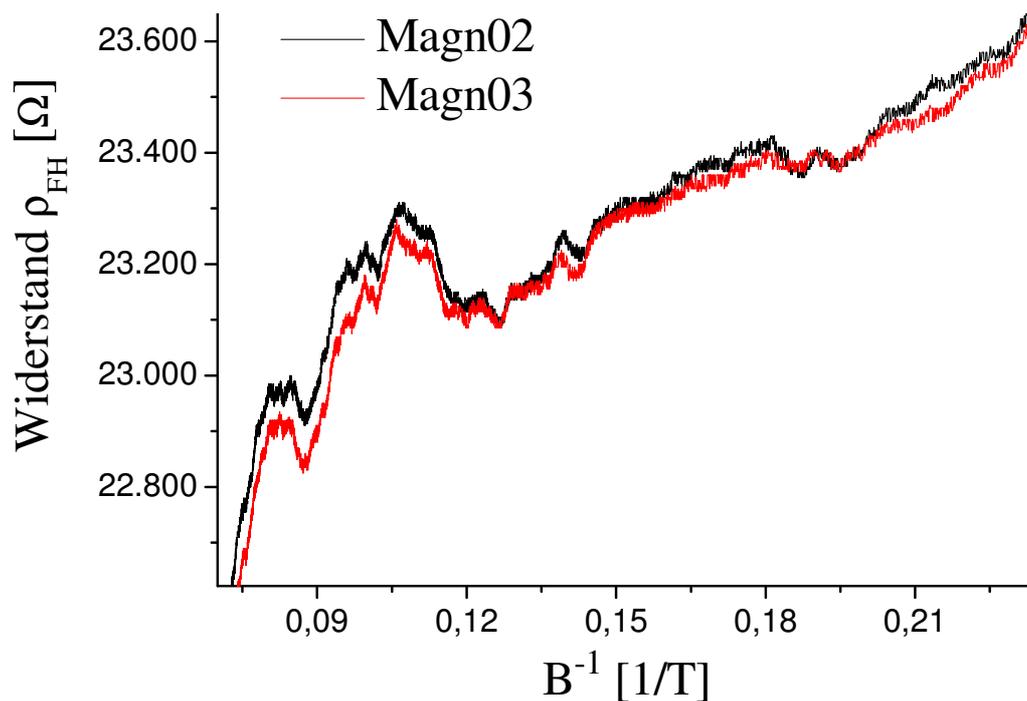


Abb. 3-38 Vergleich der Oszillationen in den Widerstandskurven bei den zwei Hall-Messungen Magn02 (schwarz) und Magn03 (rot) an Probe 120207.2 c

Die Oszillationen in beiden Messungen wiederholen sich zwischen 5 und 14 T bzw. im Reziproken zwischen 0,2 und 0,07 $1/T$. Es liegt demnach kein statistisches Rauschen vor. Ob die Minima und Maxima aus der Abbildung 3-37 bzw. 3-38 äquidistant sind, klärt eine schnelle Fourier-Transformation (FFT, aus dem Englischen: Fast Fourier Transform) der Daten, die in der Abbildung 3-39 graphisch zu sehen ist. Fourier-Transformationen helfen bei der Signalverarbeitung. Sie untersuchen Signale nach den hauptsächlich vorkommenden Frequenzen und geben die dazugehörigen Amplituden an. Die Einheit der resultierenden Frequenz der hier durchgeführten Transformation an den Daten aus der Abbildung 3-38 ist weiterhin T^{-1} .

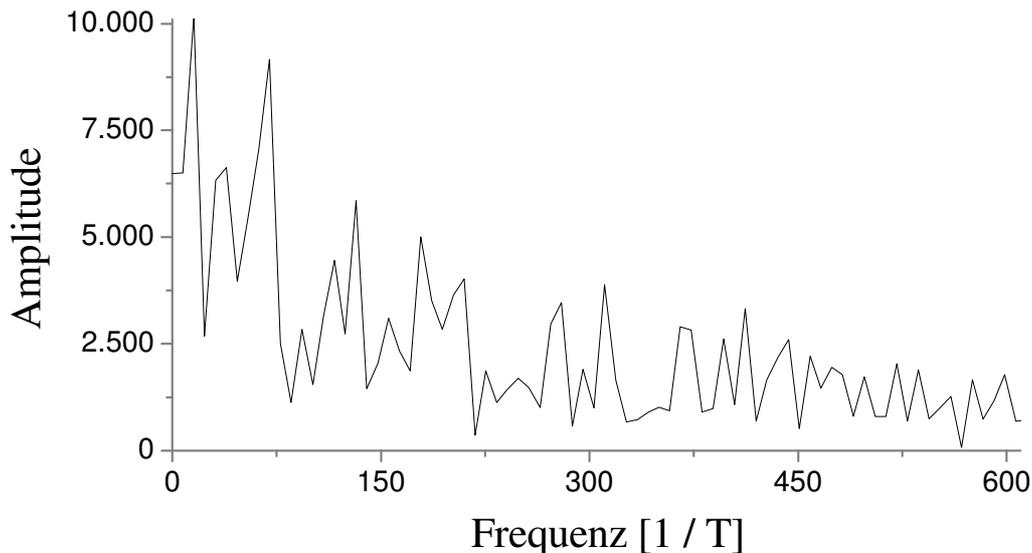


Abb. 3-39 Fourier-Analyse an den Oszillationen der Widerstandskurve aus der Abbildung 3-37

Die Fourier-Analyse der auftretenden Oszillationen zeigt eine erste Linie bei ca. 16 T^{-1} . Darüber hinaus ist deutlich eine charakteristische Doppellinienstruktur in der FFT zu erkennen. Die Frequenz der Grundmode beträgt 62 T^{-1} . Mit diesem ermittelten Wert, der dem Term

$\frac{\Delta v}{\Delta \frac{1}{B_v}}$ entspricht, kann die Elektronendichte n nach der Gleichung (2-14) bestimmt werden.

Die berechnete Elektronendichte der übertragenen Graphenschicht auf Saphir erreicht mit $n = 6,0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ die gleiche Größenordnung wie die gemessenen Werte von Geim und Novoselov sowie anderer Arbeitsgruppen, siehe Tabelle 2-4. Die Messungen bei Raumtemperatur zeigen außerdem, dass die Elektronendichte sowie die Beweglichkeit in dem übertragenen Graphen nicht stark temperaturabhängig sind. Die Elektronendichte schwankt um den Faktor zwei zwischen den beiden Temperaturen und bei der Beweglichkeit ist der Faktor mit 1,4 noch geringer.

3.5.6 Diskussion und Bewertung

Dieser letzte Abschnitt fasst die erfolgreiche Entwicklung eines neuen Übertragungsverfahrens von auf Kupfer gewachsenem CVD-Graphen auf ein semiisolierendes Substrat zusammen. Es erläutert detailliert die einzelnen Schritte des Graphentransfers. Ausgangspunkt ist der neue experimentelle Ansatz, Waferbonding für das Übertragungsverfahren zu nutzen und dadurch graphenbewachsenes Kupfer mit dem Zielsubstrat über das Ausbilden von Van-der-Waals-Kräften dauerhaft in Verbindung zu bringen.

Für diese Dissertation wurde Graphen von der TH Wildau zur Verfügung gestellt. Nach dem CVD-Prozess muss die $20 \mu\text{m}$ dicke Kupferfolie abgedünnt werden, damit das Waferbonding erfolgreich ist. Es ist nicht möglich, $0,6 \mu\text{m}$ dünnes Blattkupfer mit Hilfe von der CVD-

Technologie mit Graphen zu bewachsen. Die Eigenspannungen des zweidimensionalen Kohlenstoffs lassen die Folien zusammenknäulen. Auch bilden sich keine Van-der-Waals-Kräfte zwischen einem semiisolierenden Wafermaterial und einer 20 µm dicken Kupferfolie aus. Das Reduzieren der Folienstärke geschieht über ein nasschemisches Ätzverfahren mit Natriumpersulfat, indem die Folie auf die Flüssigkeitsoberfläche des Ätzmediums gelegt wird. Von der Rückseite wird das metallische Trägermaterial gleichmäßig abgedünnt. Wenn die beiden Materialien Kupfer und Saphir über Van-der-Waals-Kräfte aneinander haften, kann das restliche Kupfer mit Eisen(III)-chlorid entfernt werden.

Die Resultate der Übertragung werden mit Lichtmikroskopie, REM und Ramanspektroskopie analysiert und zeigen, dass das neue Übertragungsverfahren erfolgreich ist. Die Analyse der drei typischen Graphen-Ramanlinien (siehe Tabelle 3-6) bestätigt, dass Graphen ohne Qualitätsverlust von Kupfer auf Saphir transferiert werden kann. Außerdem wird der Ladungsträgertransport in Form der Elektronendichte der Graphenschicht bestimmt. Die Größe der ermittelten Elektronendichte liegt mit $n = 6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ in der gleichen Größenordnung wie bei anderen Graphenherstellungsmethoden bzw. Übertragungsverfahren, vergleiche Tabelle 2-4.

Bei dem neu entwickelten Übertragungsverfahren weicht die Beweglichkeit der Ladungsträger in der übertragenen Graphenschicht sehr stark von publizierten Werten ab. Unter Umständen sind die Hall-Elemente beim Prozessieren nicht perfekt definiert, und es kommt zu Kurzschlüssen in der Probe, wobei der Strom nicht ausschließlich durch das Graphen fließt. Es kann aber nicht bestimmt werden, wie stark die Beweglichkeit durch das Übertragungsverfahren sinkt. Messungen der Transporteigenschaften des Graphens vor dem Transfer sind aufgrund von Parallelleitung im Kupfer nicht möglich. Das metallische Trägermaterial würde die Ergebnisse des halbleitenden Graphens überlagern. Für die Ermittlung von Vergleichswerten ist die Nutzung einer anderen Übertragungsmethode, zum Beispiel mit PMMA als Zwischenträger, denkbar. Dass die Einführung dieser Technologie Zeit benötigt, um alle mitwirkenden Einflussfaktoren für einen fehlerfreien Transfer ohne Qualitätsverlust zu bestimmen, wurde bereits im Abschnitt 2.4 verdeutlicht und ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Ein zweiter Nachteil ist der Einschluss von Eisenoxid zwischen Trägersubstrat und Graphen, was den zweidimensionalen Kristall sichtbar macht. Für die Nutzung des übertragenen Graphens in vielen optischen Technologien wie Solarzellen und Touchscreens darf das Graphen nicht sichtbar sein. Die hohe Transparenz von Graphen ist schließlich eine der bedeutenden Eigenschaften des neuen Materials. Der ungleichmäßige Einbau des rauen Fe_3O_2 hat keinen Einfluss auf die Elektronendichte, er könnte aber ein Grund für die geringen Beweglichkeitswerte sein. Es wäre zu überlegen, das Kupferätzmedium auszutauschen oder die Konzentration der Eisen(III)-chlorid Lösung weiter herabzusetzen.

Ein anderes Ätzmittel für Kupfer ist Natriumpersulfat. Wie sich herausstellte, greift $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ das Graphen an. Suk et al. [Suk11] benutzen Ammoniumperoxodisulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ zum Kupferätzen. Sowohl Li [Li09a], [Li09b] als auch Lee [Lee10] benutzen Eisen(III)-nitrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in einer Konzentration von 0,05 g / ml, um den Kupferträger vom Graphen zu entfernen. Durch eigens durchgeführte Teststützungen ist bekannt, dass $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit ei-

ner Konzentration von 0,25 g / ml Graphen in kurzer Zeit auflöst. Nach Auskunft der Projektpartner von der UCLA reichen 0,1 g / ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung aus, Graphen aufzulösen. Es ist bedenklich, eine Ätzflüssigkeit zu verwenden, die sowohl Kupfer als auch Graphen angreift, wohingegen $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ als alternatives Kupferätzmedium definitiv einen Versuch wert ist. Trotzdem ist die Sichtbarkeit der Graphenareale durch das eingelagerte Eisenoxid bei der Entwicklung des neuen Verfahrens auch vorteilhaft. Insbesondere für die Prozessierung von Hall-Strukturen und Kontakten zur Messung der Transporteigenschaften mussten die Saphirwafer nicht mit Orientierungsmarken vorprozessiert werden.

Bis jetzt hat das neue Übertragungsverfahren von CVD-Graphen auf Kupfer nur mit Saphir als semiisolierendem Wafer funktioniert. Trotz mehrfacher Versuche mit Glas, Silizium und Lithiumniobat mit genau den gleichen Prozessschritten kommt es nicht zur Ausbildung von Van-der-Waals-Kräften zwischen Substrat und abgedünnter Kupferfolie während des Waferbondings. Es müssen noch größere Anstrengungen unternommen werden, auch andere Zielsubstrate in die neu entwickelte Technik einzubinden, insbesondere im Hinblick auf die Versuche, Graphen direkt mit Hilfe von MBE-Technologie auf Saphir abzuschneiden [Jer11], [Oli13].

Zur Optimierung des neu entwickelten Übertragungsverfahrens von auf Kupfer gewachsenem CVD-Graphen auf ein semiisolierendes Substrat sollte der Wachstumsprozess auf sehr glattem Kupfer ablaufen. Folien mit geringen Rauheitswerten und geringer Welligkeit können über die gesamte Fläche gleichmäßig durch den Ätzvorgang abgedünnt werden und erreichen überall die gleiche Stärke, was das Waferbonden erleichtert. Außerdem sollte qualitativ hochwertiges Graphen verwendet werden. Für die Entwicklung der Technik war das von der TH Wildau bereitgestellte Graphen sehr gut geeignet. Es ist aber möglich, industriell hergestelltes CVD-Graphen mit guter Qualität und weniger Defekten auf glatter Kupferfolie zum Beispiel bei ACS Material[®] [ACS13] oder CVD Equipment Corporation [CVD13] zu erwerben. Die Dimension der bedeckten Kupferfolie kann bis zu $500 \times 500 \text{ mm}^2$ betragen [Gra12]. Eine verbesserte Graphenqualität erhöht direkt die Beweglichkeit des zweidimensionalen Kristalls [Bol08]. Darüber hinaus könnten die Temperschritte variiert werden. Es besteht die Frage, ob durch Modulation des Drucks, der Temperatur und der Zeit die Ausbeute beim Waferbonding und der damit verbundene Graphentransfer erhöht werden kann.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teilgebiete. Der erste Schwerpunkt umfasst die Erzeugung von Mikrorollen, Brücken und periodisch angeordneten, selbstaufrichtenden Rollen und Lamellen. Dabei werden die zur Verfügung gestellten Halbleiterausgangsmaterialien zuerst photolithographisch strukturiert. Der wichtigste Punkt neben der Dimensionsfestlegung des zu erschaffenden Objekts ist die Freilegung einer AlAs-Opferschicht. Während eines nasschemischen Ätzschritts kommt es zur selektiven Entfernung der Opferschicht, die eine sechs Größenordnungen höhere Ätzrate in Flusssäure als die umgebenden Halbleitermaterialien besitzt. Das Mikroobjekt richtet sich aufgrund von gezielt eingebauten Spannungen zwischen den einzelnen Halbleiterschichten selbstständig auf oder es wird zum Freitragen unterätzt.

Es ist ohne große Probleme möglich, Mikrorollen mit einem Durchmesser von $2 \cdot r \sim 40 \mu\text{m}$ zweimal aufrollen zu lassen. Das gesteckte Ziel, die zylindrischen Objekte definitiv zu schließen, ist damit erfüllt. Das ist eine wichtige Bedingung insbesondere in Hinblick für spätere Anwendungen dieser MEMS als Pipelinesystem, Mikroreaktor und Spritze für chemische, biologische oder pharmazeutische Anwendungen sowie für die Entwicklung von Druckern, Feldeffekttransistoren und anderer Systeme zur genauen Flüssigkeitsdosierung.

Vielversprechend ist auch die Herstellung von Brückenstrukturen für freitragende Hall-Strukturen zur Kombination von Schwingungsmessungen mit Ladungsträgertransport in zweidimensionalen Elektronengassystemen. Es ist möglich, Hall-Strukturen bestehend aus einem (Al,Ga)As-Heterostruktursystem, auf unterätzten Brücken mit einer 50 nm dicken AlAs-Opferschicht herzustellen. Nach einigen Anpassungen der Konstruktionsentwürfe gelingt dies auch mit einer fast $2 \mu\text{m}$ hohen $\text{Al}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$ -Opferschicht. Schwingungs- und Transportmessungen an dem Heterostruktursystem konnten erfolgreich von den japanischen Projektpartnern durchgeführt werden.

Mit der hier zur Verfügung gestellten Halbleiterheterostruktur ist es zudem möglich, periodisch angeordnete Matrizen aus genau definierten Rollen anzulegen. Für eine maximale Ausbeute an Rollen sollten die Gelenkbreiten $70 \mu\text{m}$ und die Gelenktiefen etwa $40 \mu\text{m}$ betragen. Für die Herstellung von ebenen Objekten wie zum Beispiel Mikrospiegel muss die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, oder die einzelnen Schichtdicken, verändert werden.

Die Kombination von Hall-Elementen aus Graphen mit SAW-Technik auf LiNbO_3 ist die Überleitung von der mehr technologisch geprägten Seite dieser Dissertation zum Arbeiten mit dem neuen zweidimensionalen Werkstoff Graphen. Viele physikalische und chemische Verfahren sowie Analysemethoden, die während der Herstellung von dreidimensionalen Halbleiterstrukturen erlernt wurden, finden ihre Anwendung auch bei dem Umgang mit einlagigem Kohlenstoff. Der sichere Umgang mit diesen Technologien erleichterte den Einstieg und das Bearbeiten des komplexen Graphenthemas sehr.

Der zweite Schwerpunkt der vorliegenden Dissertationsschrift umfasst die Entwicklung eines neuen Verfahrens zum direkten Übertragen von CVD-Graphen. Es ist möglich, auf Kupfer gewachsenes Graphen unter Ausnutzung von Waferbonding auf ein semiisolierendes Substrat, in diesem Fall Saphir, zu übertragen. Durch die Loslösung des zweidimensionalen Werkstoffes von seinem metallischen Träger können all die hervorragenden Grapheneigenschaften wie hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit, Transparenz und Flexibilität zum Einsatz kommen.

Wie sich in Vorversuchen gezeigt hat, kann eine 20 μm dicke Kupferfolie, auf der ohne Probleme Graphen mittels CVD-Technologie abgeschieden werden kann, nicht auf ein anderes Material gebondet werden. Der Metallträger ist zu wellig und uneben. Das raue Kupfer kann keine Van-der-Waals-Bindungen mit einem anderen Substrat eingehen. Blattkupfer mit Dicken von 0,6 μm hingegen haftet leicht auf den verschiedensten Materialien. Blattkupferfolien in Kombination mit einem Wafer können ohne Probleme prozessiert werden. Es ist aber nicht möglich, Graphen auf diesen dünnen Cu-Folien durch CVD abzuscheiden. Durch die große Eigenspannung des zweidimensionalen Kohlenstoffgeflechts knäuelte sich das Blattkupfer zusammen. Es kommt auch zur Sublimation des Kupfers bei den verwendeten Prozessparameter für den CVD-Vorgang. Diese zwei unvereinbar scheinenden Gegebenheiten lassen sich über folgende Schritte trotzdem zu der hier entwickelten Übertragungsmethode kombinieren.

Zuerst wird Graphen auf der ca. 20 μm dicken Kupferfolie mit Hilfe von CVD abgeschieden. Dann muss die Trägerfolie chemisch über einen Ätzschritt abgedünnt werden. Wenn die Folie erste Anzeichen von Transparenz zeigt, ist die passende Dicke für erfolgreiches Waferbonding erreicht. Der Ätzvorgang wird gestoppt, und die dünne Kupferfolie wird mit dem darauf befindlichen Graphen auf dem Zielsubstrat platziert. Es folgt ein Tempervorgang unter Druck, wobei Van-der-Waals-Kräfte zwischen der Kupferfolie mit dem Graphen und dem neuen Substrat aufgebaut werden. Im Anschluss wird das letzte Kupferträgermaterial durch eine zweite chemische Ätzung entfernt. Das Graphen ist auf einen neuen Träger transferiert worden.

Diese neue direkte Übertragungsmethode bedarf keiner großen technischen Anlagen und keiner kostenintensiven Materialien. Sie ist innerhalb von wenigen Stunden von einer Person durchführbar. Die übertragenen Graphenflächen haben Durchmesser bis zu 1,5 mm. Raman-spektroskopiemessungen an dem Graphen auf Kupfer vor dem Übertragen und Graphen auf Saphir nach dem Übertragen zeigen, dass die strukturelle Qualität des zweidimensionalen Kohlenstoffkristalls durch den Transfer nicht gemindert wird. Ladungsträgertransporteigenschaften des transferierten Graphens bei tiefen Temperaturen ($T = 0,35\text{ K}$), vor allem die Elektronendichte, liegt mit $n = 6 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ im gleichen Bereich wie publizierte Werte von anderen Graphenarbeitsgruppen, siehe Tabelle 2-4. Lediglich die sehr geringe Beweglichkeit mit Werten knapp über $\mu = 20\text{ cm}^2 / (\text{Vs})$ zeigt, dass das entwickelte Verfahren nicht fehlerfrei ist. Es spricht für viele Defekte in dem zweidimensionalen Kohlenstoffkristall. Mit der Weiterentwicklung der neuen Technologie kann sicherlich auch die Ladungsträgerbeweglichkeit in dem übertragenen Graphen erhöht werden. Zusätzliche Messungen von Beweglichkeit

und Elektronendichte bei Raumtemperatur bestätigen, dass beide Werte kaum temperaturabhängig sind und nur um den Faktor zwei schwanken.

Mit übertragenen Graphenarealen von bis zu 1,5 mm Durchmesser gliedert sich das neue direkte Transferverfahren mit seiner Größe zwischen der Exfoliation (10 – 100 μm) und der Auf-und-Abroll-Technologie von Bae [Bae10] (ca. 750 mm) ein, der ein Polymer als Zwischenträger benutzt. Um die erreichten zusammenhängenden Graphenflächen mit der hier präsentierten Methode weiter zu erhöhen, sollten Maßnahmen wie das Polieren der Kupferfolie, Variation des Temperschrittes und Benutzung von hochwertigem Graphen getestet werden. Falls durch diese Anpassungen die übertragene Graphenfläche auf $5 \times 5 \text{ mm}^2$, also auf die bis jetzt verwendeten Ausmaße der Kupferfolie, erhöht werden kann, dann können auch größere mit Graphen bewachsene Kupferfolien zum Einsatz kommen, um die Dimensionen der übertragenen Graphenflächen weiter zu erhöhen. Das würde dieses neu entwickelte Graphenübertragungsverfahren für die industrielle Nutzung interessant machen.

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde mit den bereitgestellten Ressourcen und erlernten Techniken ein neues und unabhängiges Übertragungsverfahren von auf Kupfer gewachsenem CVD-Graphen entwickelt. Die Methode ist direkt und benötigt keinen Zwischenträger wie ein Polymer, um das Graphen auf ein semiisolierendes Substrat zu transferieren. Ramananalysen vor und nach dem Transfer sowie die Messung der Elektronendichte an dem übertragenen zweidimensionalen Kristall zeigen, dass die entwickelte Technologie sehr vielversprechend und weiter ausbaufähig ist.

5 Quellenverzeichnis

- [ACS13] ACS Material[®], Single Layer Graphene on Copper Foil, 2013, <http://www.acsmaterial.com/product.asp?cid=85&id=103> [Stand: 12.06.2013]
- [Ada85] Adachi, S., GaAs, AlAs and Al_xGa_{1-x}As: Material parameters for use in research and device applications, Journal of Applied Physics 58, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 1985.
- [Ada93] Adachi, S., Bhattacharya, P., Properties of lattice-matched and strained Indium Gallium Arsenide: Optical and acoustic phonons in InGaAs, 8. Auflage, INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, Michigan, 1993
- [Ale10] AlexanderAIUS, Graphen, 2010, <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graphen.jpg> [Stand 30.05.2013]
- [ALS13] ALSCO Berufskleidungs-Service GmbH, Reinraumkleidung, Bildnachweis, Köln, 2013, <http://www.alsco.de/Reinraum/Produkte/Reinraumkleidung/9227,de> [Stand 19.03.2013]
- [APA13] APA/red, derStandard.at, Graphen als neues EU-Flaggschiff-Projekt, 2013, <http://derstandard.at/1358304882123/Graphen-als-neues-EU-Flaggschiff-Projekt> [Stand 30.05.2013]
- [Avo07] Avouris, P., Chen, Z., Perebeinos, V., Carbon-based electronics, Nature Nanotechnology 2, Macmillan, Hampshire, 2007.
- [Bae10] Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J. Lei, T., Kim, H.R., Song, Y. I., Kim, Y.-J., Kim, K.S., Özyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B.H., Iijima, S., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, Nature Nanotechnology 5, Macmillan, Hampshire, 2010.
- [Bar03] Bardot, C., Potemski, M., Martinez, G., Riedel, A., Hey, R., Friedland, K.-J., Excitations of a dense two dimensional electron gas: Luminescence and resonant Raman magneto-spectroscopy in the regime of quantum Hall effect, Proceedings of the 26th International Conference on the Physics of Semiconductors, herausgegeben von Long, A. R. und Davies, J. H., IOP Conference Series 171, 2003
- [Bla07] Blake, P., Hill, E. W., Castro Neto, A. H., Novoselov, K. S., Jiang, D., Yang, R., Booth, T. J., Geim, A. K., Making graphene visible, Applied Physics Letters 91, 063124, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 2007

- [Bla08] Blake, P., Brimicombe, P. D., Nair, R. R., Booth, T. J., Jiang, D., Schedin, F., Ponomarenko, L.A., Morozov, S.V., Gleeson, H.F., Hill, E.W., Geim, A.K., Novoselov, K.S., Graphene-based liquid crystal device, *Nano Letters* 8, American Chemical Society, Washington D.C., 2008
- [Blu13] Bluhm, A.-K., Bildnachweis: REM-Aufnahmen von: dreidimensionale freistehende Halbleiterobjekte (2011), Waferbonding von GaAs auf GaAs (2011), Saphiroberfläche mit Rückständen nach Graphenübertrag (2012), freitragende Brückenstruktur (2013), Saphiroberfläche mit Fe₂O₃-Rückständen (2013), Paul-Drude-Institut, Berlin, 2011-2013
- [Boe62] Boehm, H. P., Clauss, A., Fischer, G. O., Hofmann, U, Dünnsche Kohlenstoff-Folien, *Zeitschrift für Naturforschung B* 17, Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen, 1962
- [Boe86] Boehm, H. P., Setton, R., Stumpp, E., Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds, *Carbon* 24, Elsevier B.V., Philadelphia, 1986
- [Boe94] Boehm, H. P., Setton, R., Stumpp, E., Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds, *Pure and Applied Chemistry* 66, International Union of Pure and Applied Chemistry, Zürich, 1994
- [Böh02] Böhm, S., Der epitaktische Lift-off als Methode, elektrische- und optische Eigenschaften in III-V-Halbleiter-Strukturen zu beeinflussen, Dissertation, Fachgebiet Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002
- [Bol08] Bolotin, K. I., Sikes, K.J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., Stormer, H.L., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Communications* 146, Elsevier B.V., Philadelphia, 2008.
- [Bri13] Britnell, L., Ribeiro, R. M., Eckmann, A., Jalil, R., Belle, B. D., Mishchenko, A., Kim, Y.-J., Gorbachev, R. V., Georgiou, T., Morozov, S. V., Grigorenko, A. N., Geim, A. K., Casiraghi, C., Castro Neto, A. H, Novoselov, K. S., Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films, *Science* 340, High Wire Press, Stanford, 2013
- [Bro59] Brodie, B. C., On the atomic weight of graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 149, the Royal Society, London, 1859
- [Buc09] Buchholz, A., Mechanische Eigenschaften von Halbleiterrollen, Diplomarbeit, Fachgebiet Physikalische Technik der Technische Hochschule Wildau [FH], 2009
- [Cal10] Caldwell, J. D., Anderson, T. J., Culbertson, J. C., Jernigan, G. G., Hobart, K. D., Kub, F. J., Tadjer, M. J., Tedesco, J. L., Hite, J. K., Mastro, M. A., Myers-Ward, R. L., Eddy Jr., C. R., Campbell, P. M., Gaskill, D. K., Technique for the dry transfer of epitaxial graphene onto arbitrary substrates, *ASC Nano* 4, American Chemical Society, Washington D.C., 2010

- [Cal07] Calizo, I., Bao, W., Miao, F., Lau, C. N., Balandin, A. A., The effect of substrates on the Raman spectrum of graphene: Graphene- on-sapphire and graphene-on-glass, *Applied Physics Letters* 91, 201904, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 2007
- [Cas09] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K., The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics* 81, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 2009
- [Cha94] Charlier, J.-C., Gonze, X., Michenaud, J.-P., Graphite interplanar bonding: Electronic delocalization and van der Waals interaction, *Europhysics Letters*, IOP Publishing, Italien, 1994
- [Cho13] Choleva, P., Trockenätzen, Dornbirn, o.J., <http://www.fhv.at/forschung/mikrotechnik/aetzen> [Stand 22.08.2013]
- [Cho09] Choucair, M., Thordarson, P., Stride, J. A., Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication, *Nature Nanotechnology* 4, Macmillan, Hampshire, 2009
- [Con05] Cong, P., Young, D. J., Single crystal 6H-SiC MEMS fabrication based on smart-cut technique, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, IOP Publishing, Bristol, 2005
- [Cor08] Coraux, J., N'Diaye, A. T., Busse, C., Michely, T., Structural Coherency of Graphene on Ir(111), *Nano Letters* 8, American Chemical Society, Washington D.C., 2008
- [CVD13] CVD Equipment Corporation, CVDGraphene™ on Copper Foil, 2013, <http://www.products.cvdequipment.com/applications/cvdgraphene/> [Stand: 12.06.2013]
- [Das08] Das, A., Pisana, S., Chakraborty, B., Piscanec, S., Saha, S. K., Wagnhmare, U. V., Novoselov, K. S., Krishnamurthy, H. R., Geim, A. K., Ferrari, A. C., Sood, A. K., Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nature Nanotechnology* 3, Macmillan, Hampshire, 2008
- [Dem93] Demeester, P., Pollentier, I., De Dobbelaere, P., Brys, C., van Daele, P., Epitaxial lift-off and its applications, *Semiconductor Science and Technology* 8, IOP Publishing, Bristol, 1993
- [Den02] Deneke, C., Müller, C., Jin-Phillipp, N.-Y., Schmidt, O. G., Diameter scalability of rolled-up In(Ga)As/GaAs nanotubes, *Semiconductor Science and Technology* 17, IOP Publishing, Bristol, 2002
- [Den04a] Deneke, C., Schmidt, O. G., Lithographic positioning, areal density increase and fluid transport in rolled-up nanotubes, *Physica E* 23, Elsevier B.V., Amsterdam, 2004

- [Den04b] Deneke, C., Jin-Phillipp, N.-Y., Loa, I., Schmidt, O. G., Radial superlattices and single nanoreactors, *Applied Physics Letters* 84, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 2004
- [DiC96] Di Cioccio, L., Le Tiec, Y., Letertre, F., Jaussaud, C., Bruel, M., Silicon carbide on insulator formation using the smart cut process, *Electronics Letters* 32, Institution of Engineering and Technology, Stevenage, 1996
- [Dip11] Dippel, B., www.raman.de, 2011, <http://www.raman.de/index.html> [Stand 06.05.2013]
- [Don13] Dong, R., Guo, Z., Palmer, J., Hu, Y., Ruan, M., Hankinson, J., Kunc, J., Bhattacharya, S. K., Berger, C., de Heer, W. A., Wafer bonding solution to epitaxial graphene – silicon integration, *Journal of Physics D: Applied Physics* 47, IOP Publishing, Bristol, 2013
- [Dre88] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Sugihara, K., Spain, I. L., Goldberg, H. A., Graphite fibers and filaments, Springer-Verlag: Berlin, 1988
- [Dre96] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., P.C. Eklund, Science of fullerenes and carbon nanotubes, Academic Press: San Diego, CA, 1996
- [Dre05] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., Jorio, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports* 409, Elsevier B.V., Philadelphia, 2005
- [Dre10] Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Saito, R., Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano Letters* 10, American Chemical Society, Washington D.C., 2010
- [Dre10] Dreyer, D. R., Ruoff, R. S., Bielawski, C. W., Ein Konzept und seine Umsetzung: Graphen gestern, heute und morgen, *Angewandte Chemie* 122, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2010
- [Dri75] Driscoll, C. M. H., Willoughby, A. F. W., Mullin, J. B., Straughan, B. W., Gallium arsenide and related compounds, Institute of Physics, London 24, IOP Publishing, Bristol, 1975
- [El-K12] El-Kady, M. F., Strong, V., Dubin, S., Kaner, R. B., Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors, *Science* 335, High Wire Press, Stanford, 2012
- [Emt09] Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L., McChesney, J. L., Ohta, T., Reshanov, S. A., Röhl, J., Rotenberg, E., Schmid, A. K., Waldmann, D., Weber, H. B., Seyller, T., Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nature Materials* 8, Macmillan, Hampshire, 2009
- [Fau09] Fauzi, H., Bildnachweis: CAD-Entwurf einer Brückenstruktur, Paul-Drude-Institut, Berlin, 2009

- [Fau12] Fauzi, M. H., Nagase, K., Okamoto, H., Yamaguchi, H., Hirayama, Y., Präsentation: Mechanical oscillation of a doubly clamped beam actuated by electrostatic force, Tohoku Universität, Sendai, 2012
- [Fer06] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., Geim, A.K., Raman spectrum of graphene and graphene layers, Physical Review Letters 97, American Physical Society, College Park, New York, Washington, 2006
- [Fer07] Ferrari, A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, Solid State Communications 143, Elsevier B.V., Philadelphia, 2007.
- [Fir10] First, P. N., de Heer, W. A., Seyller, T., Berger, C., Stroscio, J. A., Moon, J.-S., Epitaxial graphenes on silicon carbide, MRS Bulletin 35, Materials Research Society, Cambridge, 2010
- [Fre37] French, J.W., Propagation of Optical Contact, Nature 140, Macmillan, Hampshire, 1937
- [Fri01] Friedland, K.-J., Riedel, A., Kostial, H., Höricke, M., Hey, R., Ploog, K. H., High mobility electron heterostructure wafer fused onto LiNbO₃, Journal of Electronic Materials 30, Springer-Verlag, Berlin, 2001
- [Fri06] Friedland, K.-J., Hey, R., Kostial, H., Jahn, U., Wiebicke, E., Ploog, K. H., Vorob'ev, A., Yukecheva, Ju., Prinz, V., Magnetotransport in two-dimensional electron gases on cylindrical surfaces, Proceedings of the International Symposium on Mesoscopic Superconductivity and Spintronics, Atsugi, Japan, 2006
- [Fri07] Friedland, K.-J., Hey, R., Kostial, H., Riedel, A., Ploog, K. H., Measurements of ballistic transport at nonuniform magnetic fields in cross junctions of a curved two-dimensional electron gas, Physical Review Letters 75, American Physical Society, College Park, New York, Washington, 2007
- [Fri08] Friedland, K.-J., Hey, R., Kostial, H., Riedel, A., Maude, D., Quantum Hall effect in a high-mobility two-dimensional electron gas on a cylindrical surface, Journal of Physics: Conference Series 100, 042023, IOP Publishing, Bristol, 2008
- [Gai04] Gail, L., Hortig, H.-P., Reinraumtechnik, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 2004
- [Gar12] Garciaa, J. M., Wurstbauer, U., Levy, A., Pfeiffer, L. N., Pinczuk, A., Plaut, A. S., Wang, L., Dean, C. R., Buizza, R., van Der Zande, A. M., Hone, J., Watanabe, K., Taniguchi, T., Graphene growth on h-BN by molecular beam epitaxy, Solid State Communications 152, Elsevier B.V., Philadelphia, 2012.
- [Gas02] Gasteiger, J., Schunk, A., Hofmann, A., sp³-Hybridisierung, 2002, <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/4/cm/bindung.vlu/Page/vsc/de/ch/4/cm/bindung/hybridisierung.vscml.html> [Stand: 10.10.2013]

- [Gei07] Geim, A. K., Novoselov, K. S., The rise of graphene, Nature Materials 6, Macmillan, London, 2007.
- [Gen12] Geng, D., Wu, B., Guo, Y., Huang, L., Xue, Y., Chen, J., Yu, G., Jiang, L., Hu, W., Liu, Y., Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface, Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America 109, High Wire Press, Stanford, 2012
- [Geo13] Georgiou, T., Jalil, R., Belle, B. D., Britnell, L., Gorbachev, R. V., Morozov, S. V., Kim, Y.-J., x Gholinia, A., Haigh, S. J., Makarovskiy, O., Eaves, L., Ponomarenko, L. A., Geim, A. K., Novoselov, K. S., Mishchenko, A., Vertical field effect transistor based on graphene-WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics, Nature Nanotechnology 8, Macmillan, Hampshire, 2013
- [Gös99] Gösele, U., Bluhm, Y., Kästner, G., Kopperschmidt, P., Kräuter, G., Scholz, R., Schumacher, A., Senz, St., Tong, Q.-Y., Huang, L.-J., Chao, Y.-L., Lee, T. H., Fundamental issues in wafer bonding, Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films 17, American Vacuum, Science and Technology Society, New York, 1999
- [Gra07] Graf, D., Molitor, F., Ensslin, K., Stampfer, C., Jungen, A., Hierold, C., Wirtz, L., Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene, Nano Letters 7, American Chemical Society, Washington D.C., 2007
- [Gra12] Graphenano, 2012,
<http://www.graphenano.com/ingles.html#about> [Stand: 12.06.2013]
- [Gra13] Graphene flagship, 2013,
<http://www.graphene-flagship.eu/GF/index.php> [Stand 29.05.2013]
- [Gre00] Greco, V., Marchesini, F., Molesini, G., Optical contact and van der Waals interactions: the role of the surface topography in determining the bonding strength of thick glass plates, Journal of Optics A: Pure and Applied Optics 3, IOP Publishing, Bristol, 2000
- [Gri13] Grimm, D., Bof Bufon, C. C., Deneke, C., Atkinson, P., Thurmer, D. J., Schäffel, F., Gorantla, S., Bachmatiuk, A., Schmidt, O. G., Rolled-up nanomembranes as compact 3D architectures for field effect transistors and fluidic sensing applications, Nano Letters 13, American Chemical Society, Washington D.C., 2013
- [Gup06] Gupta, A., Joshi, P., Tadigadapa, S., Eklund, P. C., Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films, Nano Letters 6, American Chemical Society, Washington D.C., 2006
- [Hal79] Hall, E., On a new action of a magnet on electric currents, American Journal of Mathematics 2, Johns Hopkins University Press, Baltimore, 1879
- [Hen13] Hentschel, T., Bildnachweis: AFM-Aufnahme von Fe₂O₃-Kante, Paul-Drude-Institut, Berlin, 2013

- [Her08] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y., Boland, J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurti, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., Coleman, J. N., High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotechnology* 3, Macmillan, Hampshire, 2008
- [Hir10] Hirsch, A., The era of carbon allotropes, *Nature Materials* 9, Macmillan, Hampshire, 2010.
- [Hir13] Hirsch, A., EU startet neues Großforschungsprojekt im Bereich Graphen, 2013, <http://blogs.fau.de/news/2013/01/28/eu-startet-neues-grosforschungsprojekt-im-bereich-graphen/> [Stand 30.05.2013]
- [Hoh67] Hohenberg, P. S., Existence of long-range order in one and two dimensions, *Physical Review* 158, American Physical Society, College Park, New York, Washington, 1967
- [Hol12] Holldack, A., Bildnachweis: Photographie von Glassubstrat nach dem Kupferätzen, Paul-Drude-Institut, Berlin, 2012
- [Hum13] Human Brain Project, 2013, <http://www.humanbrainproject.eu/> [Stand 29.05.2013]
- [Ihn12] Ihn, T., Dröscher, S., Schnez, S., Knowles, H., Güttinger, J., Huefner, M., Stampfer, C., Meir, Y., Ensslin, K., Electronic transport in graphene nanostructures on SiO₂, *Solid State Communications* 152, Elsevier B.V., Philadelphia, 2012
- [Iij91] Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, Macmillan, Hampshire, 1991
- [Ili10] Iliste, A., The Royal Swedish Academy of Sciences, 2010, Bildnachweis: <http://www.sciencedaily.com/releases/2010/10/101005085507.htm> [Stand 08.05.2013] http://www.airi.se/?page_id=23
- [Ism10] Ismach, A., Druzgalski, C., Penwell, S., Schwartzberg, A., Zheng, M., Javey, A., Bokor, J., Zhang, Y., Direct chemical vapor deposition of graphene on dielectric surfaces, *Nano Letters* 10, American Chemical Society, Washington D.C., 2010
- [Jah13] Jahn, U., Bildnachweis: EDX-Aufnahme von Fe₂O₃-Rückständen, Paul-Drude-Institut, Berlin, 2013
- [Jen08] Jennings, M. R., Pérez-Tomás, A., Guy, O. J., Hammond, R., Burrows, S. E., Gammon, P. S., Lodzinski, M., Covington, J. A., Mawby, P.A., Si/SiC heterojunctions fabricated by direct wafer bonding, *Electrochemical and Solid-State Letters* 11, The Electrochemical Society, Texas, 2008
- [Jer11] Jerng, S. K., Yu, D. S., Kim, Y. S., Ryou, J., Hong, S., Kim, C., Yoon, S., Efetov, D. K., Kim, P., Chun, S. H., Nanocrystalline graphite growth on sapphire by carbon molecular beam epitaxy, *The Journal of Physical Chemistry C* 115, American Chemical Society, Washington D.C., 2011

- [Kim09] Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J.H., Kim, P., Choi, J. Y., Hong, B. H., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* 457, Macmillan, Hampshire, 2009
- [Koh18] Kohlschütter, V., Haenni, P., Zur Kenntnis des Graphitischen Kohlenstoffs und der Graphitsäure, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 105, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1918
- [Kon78] Konagai, M., Sugimoto, M., Takahashi, K., High efficiency GaAs thin film solar cells by peeled film technology, *Journal of Crystal Growth* 45, Elsevier B.V., Philadelphia, 1978
- [Kro85] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E., C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature* 318, Macmillan, Hampshire, 1985
- [Kub03] Kubota, K., Fleischmann, T., Saravanan, S., Vaccaro, P. O., Aida, T., Self-Assembly of microstage using micro-origami technique on GaAs, *The Japan Society of Applied Physics* 42, S. 4079-4083 (2003).
- [Las86] Lasky, J. B., Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies, *Applied Physics Letters* 48, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 1986
- [Lau13] Laube, P., Halbleitertechnologie von A bis Z, 2013, <http://www.halbleiter.org> [Stand 05.03.2013]
- [Lee08] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321, High Wire Press, Stanford, 2008
- [Lee10] Lee, S., Lee, K., Zhong, Z., Wafer scale homogeneous bilayer graphene films by chemical vapor deposition, *Nano Letters* 10, American Chemical Society, Washington D.C., 2010
- [Li09a] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., Ruoff, R. S., Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science* 324, High Wire Press, Stanford, 2009
- [Li09b] Li, X., Zhu, Y., Cai, W., Borysiak, M., Han, B., Chen, D., Piner, R. D., Colombo, L., Ruoff, R. S., Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes, *Nano Letters* 9, American Chemical Society, Washington D.C., 2009
- [Li10] Li, X., Magnusson, C. W., Venugopalb, A., Ana, J., Suka, J. W., Hana, B., Borysiakc, M., Caia, W., Velamakannia, A., Zhua, Y., Fud, L., Vogelb, E. M., Voelkl, E., Colombo, L., Ruoff, R. S., Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process, *Nano Letters* 10, American Chemical Society, Washington D.C., 2010

- [Lip11] Lippert, G., Dabrowski, J., Lemme, M., Marcus, C., Seifarth, O., Lupina, G., Direct graphene growth on insulator, *Physica Status Solidi B* 248, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011
- [Lop04] Lopez, G. A., Mittemeijer, E. J., The solubility of C in solid Cu, *Scripta Materialia* 51, Elsevier B.V., Philadelphia, 2004
- [Lov07] Lovrić, M., Raman-Spektroskopie, Technische Universität Dortmund, 2007, http://e3.physik.uni-dortmund.de/~suter/Vorlesung/Laserspektroskopie_06/8_Raman.pdf [Stand 07.05.2013]
- [Lux11] Lux, H., Bildnachweis: Photographie von zerknittertem Blattkupfer nach CVD-Graphenabscheidung, Technische Hochschule Wildau (FH), Wildau, 2011
- [Lux12] Lux, H., Optimierung einer Vakuumkammer und eines Prozesses zur gezielten großflächigen Abscheidung von Graphen mit anschließender optischer Charakterisierung, Masterarbeit, Fachgebiet Photonik der Technische Hochschule Wildau [FH], 2012
- [Mah12] Mahboob, I., Nishiguchi, K., Okamoto, H., Yamaguchi, H., Phonon-cavity electromechanics, *Nature Physics* 8, S. 387-392, 2012
- [Mar07] Marchini, S., Günther, S., Wintterlin, J., Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001), *Physical Review B Condens. Matter* 76, American Physical Society, College Park, New York, Washington, 2007
- [Mar00] Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F., *Sciences of carbon materials*, Universidad de Alicante, Alicante, 2000
- [Mar11] Martínez-Galera, A. J., Brihuega, I., Gómez-Rodríguez, J. M., Ethylene irradiation: A new route to grow graphene on low reactivity metals, *Nano Letters* 11, American Chemical Society, Washington D.C., 2011
- [Mat11] Mattevi, C., Kim, H., Chhowalla, M., A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *Journal of Materials Chemistry* 21, Royal Society of Chemistry, London, 2011
- [May69] May, J. W., Platinum surface LEED rings, *Surface Science* 17, Elsevier B.V., Philadelphia, 1969
- [McN97] McNaught, A. D., Wilkinson, A., *IUPAC in Compendium of Chemical Terminology*, 2. Auflage, Blackwell Scientific, Oxford, 1997
- [Men05] Mendach, S., InGaAs-Mikro- und Nanoröhrchen, Dissertation, Fachgebiet Physik der Universität Hamburg, 2005
- [Mer66] Mermin, N. D., Wagner, H., Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models, *Physical Review Letters* 17, American Physical Society, College Park, New York, Washington, 1966

- [Mey07] Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Roth, S., The structure of suspended graphene sheets, *Nature* 446, Macmillan, Hampshire, 2007
- [Mey72] Meyers Neues Lexikon, 2. Auflage, VEB Bibliographisches Institut Leipzig, Leipzig, 1972
- [Mor10] Moreau, E., Godey, S., Ferrer, F. J., Vignaud, D., Wallart, X., Avila, J., Asensio, M. C., Bournel, F., Gallet, J.-J., Graphene growth by molecular beam epitaxy on the carbon-face of SiC, *Applied Physics Letters* 97, 241907, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 2010
- [Nai08] Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., Geim, A. K., Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* 320, High Wire Press, Stanford, 2008
- [Ni07] Ni, Z. H., Wang, H. M., Kasim, J., Fan, H. M., Yu, T., Wu, Y. H., Feng, Y. P., Shen, Z. X., Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy, *Nano Letters* 7, American Chemical Society, Washington D.C., 2007
- [Ni08] Ni, Z., Wang, Y., Yu, T., Shen, Z., Raman spectroscopy and imaging of graphene, *Nano Research*, Springer-Verlag, Berlin, 2008
- [Nie11] Nie, S., Wofford, J. M., Bartelt, N. C., Dubon, O. D., McCarty, K. F., Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111), *Physical Review* 84, American Physical Society, College Park, New York, Washington, 2011
- [Nob13] Nobelprize.org, The 2010 Nobel Prize in Physics - Press Release, Nobel Media AB, 2013,
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/press.html
 [Stand 31.05.2013]
- [Nov04] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I.V., Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306, High Wire Press, Stanford, 2004
- [Nov05a] Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S.V., Geim, A.K., Two-dimensional atomic crystals, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 102, High Wire Press, Stanford, 2005
- [Nov05b] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* 438, Macmillan, Hampshire, 2005
- [Nov07] Novoselov, K. S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S. V., Stormer, H. L., Zeitler, U., Maan, J. C., Boebinger, G. S., Kim, P., Geim, A. K., Room-temperature quantum Hall effect in graphene, *Science* 315, High Wire Press, Stanford, 2007

- [Oli11] Oliveira, Jr., M. H., Schumann, T., Ramsteiner, M., Lopes, J. M. J., Riechert, H., Influence of the silicon carbide surface morphology on the epitaxial graphene formation, *Applied Physics Letters* 99, 111901, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 2011
- [Oli13] Oliveira, Jr., M. H., Schumann, T., Gargallo-Caballero, R., Fromm, F., Seyller, T., Ramsteiner, M., Tranpert, A., Geelhaar, L., Lopes, J. M. J., Riechert, H., Mono- and few-layer nanocrystalline graphene grown on Al₂O₃(0 0 0 1) by molecular beam epitaxy, *Carbon* 56, Elsevier B.V., Philadelphia, 2013
- [Oos10] Oostinga, J. B., Sacépé, B., Craciun, M. F., Morpurgo, A. F., Magnetotransport through graphene nanoribbons, *Physical Review* 81, American Physical Society, College Park, New York, Washington, 2010
- [Ozn11] Oznuluer, T., Pince, E., Polat, E. O., Balci, O., Salihoglu, O., Kocabas, C., Synthesis of graphene on gold, *Applied Physics Letters* 98, 183101, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 2011
- [Par10] Parchmann, I., Hybridisierung, 2010,
<http://www.chemiedidaktik.ipn.uni-kiel.de/Kohlenstoff/hybridisierung.htm>
 [Stand 22.07.2013]
- [Par17] Parker, R. G., Dalladay, A. J., On a precision method of uniting optical glass - the union of glass in optical contact by heat treatment, *Transactions of the Faraday Society* 12, Royal Society of Chemistry, London, 1917
- [Pet08] Petzoldt, J., Ätzverfahren: Klassifikation, Präsentation, Fachgebiet Mikro- und Halbleitertechnologie der Technischen Universität Ilmenau, 2008,
http://www.tu-ilmenau.de/fileadmin/media/mne_nano/Lehre/Vorlesung/Mikro-und%20Halbleitertechnologie/12_Aetzen.pdf [Stand 19.03.2013]
- [Pha10] Pham, P., Transferring chemical vapour deposition grown graphene, 2010,
<http://www.nnin.org/sites/default/files/files/2010nninreura/2010NNINreuPhamP.pdf> [Stand 12.05.2013]
- [Pol08] Poland, C. A., Duffin, R., Kinloch, I., Maynard, A., Wallace, W. A. H., Seaton, A., Stone, V., Brown, S., MacNee, W. and Donaldson, K., Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study, *Nature Nanotechnology* 3, Macmillan, Hampshire, 2008
- [Pr03] Prinz, A. V., Prinz, V. Ya., Seleznev, V.A., Semiconductor micro- and nanoneedles for microinjections and ink-jet printing, *Microelectronic Engineering* 67–68, Elsevier B.V., Philadelphia, 2003
- [Pri00] Prinz, V. Ya., Seleznev, V. A., Gutakovskiy, A. K., Chehovskiy, A. V., Preobrazhenskii, V. V., Putyato, M. A., GavriloVA, T. A., Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays, *Physica E* 6, Elsevier B.V., Amsterdam, 2000

- [Pri03] V. Ya. Prinz, A new concept in fabricating building blocks for nanoelectronic and nanomechanic devices, *Microelectronic Engineering* 69, Elsevier B.V., Philadelphia, 2003
- [Ram28] Raman, C. V., Krishnan, K. S., A New Type of Secondary Radiation, *Nature* 121, Macmillan, Hampshire, 1928,
- [Ram08] Ramanathan, T., Abdala, A. A. , Stankovich, S., Dikin, D. A., Herrera-Alonso, M., Piner, R. D., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Chen, X., Ruoff, R. S., Nguyen, S. T., Aksay, I. A., Prud'homme, R. K., Brinson, L. C., Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, *Nature Nanotechnology* 3, Macmillan, Hampshire, 2008
- [Ram12] Ramspeck, J., Goldschlägerhandwerk, 2012
<http://www.schwabach.de/touris/gold/111113.html> [Stand 31.01.2013]
- [Ray36] Lord Rayleigh, A study of glass surfaces in optical contact, *Proceedings of the Royal Society of London A* 156, the Royal Society, London, 1936
- [Rec10] Recher, P., Trauzettel, B., Mit Tesafilm nach Stockholm, *Physik Journal* 9 Nr. 12, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2010
- [Rei08] Reina, A., Son, H., Jiao, L., Fan, B., Dresselhaus, M. S., Liu, Z. F., Kong, J., Transferring and identification of single- and few-layer graphene on arbitrary substrates, *The Journal of Physical Chemistry* 112, American Chemical Society, Washington D.C., 2008
- [Rei09] Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., Kong, J., Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano Letters* 9, American Chemical Society, Washington D.C., 2009
- [Ren12] Renishaw plc, *Anwendungen der Raman-Spektroskopie*, 2012,
<http://www.renishaw.de/de/anwendungen-der-raman-spektroskopie--6259>
 [Stand 06.05.2013]
- [Rin13] Rinke, T.J., Koch, C., Gelbfolie als Filterfolie für den Gelbraun, Ulm, 2013,
<http://www.microchemicals.com/de/produkte/gelbfolie.html> [Stand 15.03.2013]
- [Rob11] Robertson, A. W., Warner, J. H., Hexagonal single crystal domains of few-layer graphene on copper foils, *Nano Letters* 11, American Chemical Society, Washington D.C., 2011
- [Rod07] Roddaro, S., Pingue, P., Piazza, V., Pellegrini, V., Beltram, F., The optical visibility of graphene: interference colors of ultrathin graphite on SiO₂, *Nano Letters* 7, American Chemical Society, Washington D.C., 2007
- [Rot97] Rotter, M., Rocke, C., Böhm, S., Lorke, A., Wixforth, A., Ruile, W., Korte, L., Single-chip fused hybrids for acousto-electric and acousto-optic applications, *Applied Physics Letters* 70, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 1997

- [Rue48] Ruess, G. und Vogt, F., Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd, Monatshefte für Chemie, Springer-Verlag, Berlin, 1948
- [Scha40] Schafhaeutl, C., Über die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gallungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden, Journal für praktische Chemie 21, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1840
- [Sche05] Schermer, J. J., Mulder, P., Bauhuis, G. J., Voncken, M. M. A. J., van Deelen, J., Haverkamp, E., Larsen, P. K., Epitaxial Lift-Off for large area thin film III/V devices, Physica Status Solidi A 202, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005
- [Schi11] Schirmer, M., Kaiser, C., Perseke, D., Allresist, Strausberg, 2011, <http://www.allresist.de/index.php?navanchor=1110000> [Stand 08.03.2013]
- [Schm01a] Schmidt, O.G., Jin-Phillipp, N.Y., Free-standing SiGe-based nanopipelines on Si (001) substrates, Applied Physics Letters 78, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 2001
- [Schm01b] Schmidt, O.G., Eberl, K., Thin solid films roll up into nanotubes, Nature (London) Macmillan, Hampshire 2001
- [Schm01c] Schmidt, O.G., Schmarje, N., Deneke, C., Müller, C., Jin-Phillipp, N.Y., Three-dimensional nano-objects evolving from a two-dimensional layer technology, Advanced Materials 13, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001
- [Schm02a] Schmidt, O.G., Deneke, C., Schmarje, N., Müller, C., Jin-Phillipp, N.Y., Free-standing semiconductor micro- and nano-objects, Materials Science and Engineering C 19, Elsevier B.V., Philadelphia, 2002
- [Schm02b] Schmidt, O.G., Deneke, C., Manz, Y. M., Müller, C., Semiconductor tubes, rods and rings of nanometer and micrometer dimension, Physica E 13, Elsevier B.V., Amsterdam, 2002
- [Schub13] Schubert, Transparente Leitende Oxide (TCO), Präsentation, Universität Bayreuth, o.J., <http://www.ac2.uni-bayreuth.de/teaching/hs/vortraege/ss10-06-Schubert.ppt> [Stand 04.06.2013]
- [Schub30] Schubnikow, L., de Haas, W. J., A new phenomenon in the charge of resistance in a magnetic field of single crystals of bismuth, Nature 136, Macmillan, Hampshire, 1930
- [Schum11] Schumann, T., Chrommaske von linearen und L-förmigen Hall-Strukturen sowie dazugehörige Anleitung der Reinraumprozedur, Paul-Drude-Institut, Berlin, 2011
- [Schum12] Schumann, T., Friedland, K.-J., Oliveira Jr., M. H., Tahraoui, A., Lopes, J. M. J., Riechert, H., Anisotropic quantum Hall effect in epitaxial graphene on stepped SiC surfaces, Physical Review B 85, American Physical Society, College Park, New York, Washington, 2012

- [Schus13] Schuster, I., Bildnachweis: Photographie von Graphit auf Klebeband, Paul-Drude-Institut, Berlin, 2013
- [Shi86] Shimbo, M., Furukawa, K., Fukuda, K., Tanzawa, K., Silicon-to-silicon direct bonding method, *Journal of Applied Physics* 60, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 1986
- [Slo58] Slonczewski, J. C., Weiss, P. R., Band structure of graphite, *Physical Review* 109, American Physical Society, College Park, New York, Washington, 1958
- [Sme23] Smekal, A., Zur Quantentheorie der Dispersion, *Die Naturwissenschaften* 11, Springer-Verlag, Berlin, 1923
- [Sou13] Soutter, W., AZoNano.com., Graphene composite materials, AZoNetwork UK Ltd, Macclesfield, 2013, <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3206> [Stand 20.05.2014]
- [Spi99] Spieß, G., Eine einfache Einführung in die Raman-Spektroskopie, Ludwig Maximilian Universität München, 1999
- [Sri10] Srivastava, A., Galande, C., Ci, L., Song, L., Rai, C., Jariwala, D., Kelly, K. F., Ajayan, P. M., Novel liquid precursor-based facile synthesis of large-area continuous, single, and few-layer graphene films, *Chemistry of Materials* 22, American Chemical Society, Washington D.C., 2010
- [Sta06] Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J. Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., Graphene-based composite materials, *Nature* 442, Macmillan, Hampshire, 2006
- [Ste14] Steffen, D., Bildnachweis: Photographie von einem TEM-Gitter, Paul-Drude-Institut, Berlin, 2014
- [Sto08] Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R. S., Graphene-based ultracapacitors, *Nano Letters* 8, American Chemical Society, Washington D.C., 2008
- [Suk11] Suk, J. W., Kitt, A., Magnuson, C. W., Hao, Y., Ahmed, S., An, J., Swan, A. K., Goldberg, B. B., Ruoff, R.S., Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates, *ASC Nano* 5, American Chemical Society, Washington D.C., 2011
- [Sut11] Sutter, P. W., Flege, J.-I., Sutter E. A., Epitaxial graphene on ruthenium, *Nature Materials* 7, Macmillan, London, 2011
- [Tan11] Tan, Z., Tan, C. L., Ma, L., Liu, G. T., Lu, L., Yang, C. L., Shubnikov-de Haas oscillations of a single layer graphene under dc current bias, *Physical Review B* 84, American Physical Society, College Park, New York, Washington, 2011
- [Tho05] Thomsen, Ramanspektroskopie an Halbleitern, Fachgebiet Festkörperphysik der Technischen Universität Berlin, 2005, <http://www.ifkp.tu-berlin.de/fileadmin/i1/thomsen/FP/fp-ramanspektroskopie.pdf> [Stand 07.08.2013]

- [Tok09] Token – Passive Components, Build a Custom Saw Components, 2009, <http://www.token.com.tw/saw/saw-devices.htm> [Stand 22.01.2013]
- [Tra07] Trauzettel, B., Von Graphit zu Graphen, Physik Journal 6 Nr. 7, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2007
- [Tre09] Trenkle, M., Fachbegriffe im Antiquariat - Ein Glossar, Handbuch 2009/2010 des Verbandes Deutscher Antiquare e.V., Elbingen, 2009/2010
- [Tru12] Trutz, S. T., Transfer und Charakterisierung von CVD-Graphen, Bachelorarbeit, Fachgebiet Physikalische Technik der Technische Hochschule Wildau [FH], 2012
- [Tsu97] Tsui, Y. C., Clyne, T. W., An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings Part 1: Planar geometry, Thin Solid Films Elsevier B.V., Philadelphia, 1997
- [Tui70] Tuinstra, F., Koenig, J. L., Raman spectrum of graphite, The Journal of Chemical Physics 53, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 1970
- [Uet04] Ueta, H., Saida, M., Nakai, C., Yamada, Y., Sasaki, M., Yamamoto, S., Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam, Surface Science 560, Elsevier B.V., Philadelphia, 2004
- [Vaa97] Vaari, J., Lahtinen, J., Hautojärvi, P., The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001), Catalysis Letters 44, Springer-Verlag, Berlin, 1997
- [Vac01] Vaccaro, P. O., Kubota, K., Aida, T., Strain-driven self-positioning of micro-machined structures, Applied Physics Letters 78, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 2001
- [Vac03] Vaccaro, P. O., Kubota, K., Aida, T., Valley-fold and mountain-fold in the micro-origami technique, Microelectronics Journal 34, Elsevier B.V., Philadelphia, 2003
- [Van75] van Bommel, A. J., Crombeen, J. E., van Tooren, A., LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface, Surface Science 48, Elsevier B.V., Philadelphia, 1975
- [Ven84] Venables, J. A., Spiller, G. D. T., Hanbucken, M., Nucleation and growth of thin films, Reports on Progress in Physics 47, IOP Publishing, Bristol, 1984
- [Von04] Voncken, M. M. A. J., Schermer, J. J., van Niftrik, A. T. J., Bauhuis, G. J., Mulder, P., Larsen, P. K., Peters, T. P. J., de Bruin, B., Klaassen, A., Kelly, J. J., Etching AlAs with HF for epitaxial lift-off applications, Journal of The Electrochemical Society 151, Elsevier B.V., Philadelphia, 2004

- [Vor07] Vorob'ev, A. B., Friedland, K.-J., Kostial, H., Hey, R., Jahn, U., Wiebicke, E., Yukecheva, Ju. S., Prinz, V. Ya., Giant asymmetry of the longitudinal magnetoresistance in high-mobility two-dimensional electron gas on a cylindrical surface, *Physical Review B* 75, American Physical Society, College Park, New York, Washington, 2007
- [Wag13] Wagner, W., Hybridisierung und Molekülbau des Ethens, o.J., http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/ab_virtuell/hybridisierung/h3_sp2.htm [Stand: 22.07.2013]
- [Wal47] Wallace, P. R., The band theory of graphite, *Physical Review* 71, American Physical Society, College Park, New York, Washington, 1947
- [Wan08a] Wang, X., Zhi, L., Müller, K., Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano Letters* 8, American Chemical Society, Washington D.C., 2008
- [Wan08b] Wang, Y. Y., Ni, Z. H., Yu, T., Shen, Z. X., Wang, H. M., Wu, Y.H., Chen, W., Wee, A. T. S., Raman studies of Monolayer graphene: The substrate effect, *The Journal of Physical Chemistry* 112, American Chemical Society, Washington D.C., 2008
- [Wan11] Wang, Y., Zheng, Y., Xu, X., Dubuisson, E., Bao, Q., Lu, J., Loh, K. P., Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: toward the recyclable use of copper catalyst, *ASC Nano* 5, American Chemical Society, Washington D.C., 2011
- [Whi65] Whitaker, J., Electrical properties of n-type aluminium arsenide, *Solid State Electronics* 8, Elsevier B.V., Philadelphia, 1965
- [Wof10] Wofford, J. W., Nie, S., McCarty, K. F., Bartelt, N. C., Dubon, O. D., Graphene islands on Cu foils: The interplay between shape, orientation, and defects, *Nano Letters* 10, American Chemical Society, Washington D.C., 2010
- [Wu85] Wu, X. S., Coldren, L. A., Merz, J. L., Selective etching characteristics of HF for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, *Electronics Letters* 21, Institution of Engineering and Technology, Stevenage, 1985
- [Yab87] Yablonovitch, E., Gmitter, T. J., Harbison, J. P., Bhat, R., Extreme selectivity in the lift-off of epitaxial GaAs films, *Applied Physics Letters* 51, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 1987
- [Yab90] Yablonovitch, E., Hwang, D. M., Gmitter, T. J., Florez, L. T., Harbison, J. P., Van der Waals bonding of GaAs epitaxial liftoff films onto arbitrary substrates, *Applied Physics Letters* 56, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 1990

- [Yam12] Yamaguchi, H., Okamoto, H., Ishihara, S., Hirayama, Y., Motion detection of a micromechanical cantilever through magneto-piezovoltage in two-dimensional electron systems, *Applied Physics Letters* 100, 012103, American Physical Society, College Park, New York, Washington D.C., 2012
- [Yoo13] Yoo, B. M., Shin, H. S., Yoon, H. W., Park, H. B., Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers, *Journal of Applied Polymer Science* 131, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2013
- [Yu11] Yu, Q., Jauregui, L. A., Wu, W., Colby, R., Tian, J., Su, Z., Cao, H., Liu, Z., Pandey, D., Wei, D., Chung, T. F., Peng, P., Guisinger, N. P., Stach, E. A., Bao, J., Pei, S.-S., Chen, Y.P., Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition, *Nature Materials* 10, Macmillan, Hampshire, 2011
- [Zha05] Zhang, Y., Tan, Y.-W., Stormer, H. L., Kim, P., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature* 438, Macmillan, Hampshire, 2005
- [Zha13] Zhao, P., Kumamoto, A., Kim, S., Chen, X., Hou, B., Chiashi, S., Einarsson, E., Ikuhara, Y., Maruyama, S., Self-limiting chemical vapor deposition growth of monolayer graphene from ethanol, *The Journal of Physical Chemistry, American Chemical Society C* 117, Washington D.C., 2013).
- [Zhi08] Zhi, L., Müllen, K., A bottom-up approach from molecular nanographenes to unconventional carbon materials, *Journal of Materials Chemistry* 18, Royal Society of Chemistry, London, 2008
- [Zud08] Zudov, M., Shubnikov-de Haas oscillations, 2008
<http://groups.physics.umn.edu/zudovlab/education/index.php> [Stand 31.07.2013]

Die meisten mikroskopisch und photographisch aufgenommenen Abbildungen wurden mit dem Graphikprogramm GNU Image Manipulation Program (GIMP) bearbeitet. Die Bilder wurden aufgehellt, Ausschnitte erstellt, die Größe variiert aber vor allem wurde die Maßstabsleiste und Beschriftungen vereinheitlicht.

6 Anhang

6.1 Verzeichnis der Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie (aus dem Englischen: Atomic Force Microscopy)
CAD	Computer-Aided Design
CCD	Charge-Coupled Device
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (aus dem Englischen: Chemical Vapor Deposition)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (aus dem Englischen: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
E-Feld	elektrisches Feld
ELO	epitaktischer Lift-off
FET	Future and Emerging Technology
FFT	schnelle Fourier-Transformation (aus dem Englischen: Fast Fourier Transform)
FWHM	Halbwertsbreite (aus dem Englischen: Full Width At Half Maximum)
HMDS	Hexamethyldisilazan
IDT	interdigitaler Wandler (aus dem Englischen: Interdigital Transducer)
ITO	Indiumzinnoxid (aus dem Englischen: Indium Tin Oxide)
Kr ⁺	Kryptonionen
LASI	Layout System for Individuals
MBE	Molekularstrahlepitaxie
PMMA	Polymethylmethacrylat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAW	akustische Oberflächenwellen (aus dem Englischen: Surface Acoustic Waves)
SdH	Schubnikow-de-Haas
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TH	Technische Hochschule
TRI	Trichlorethylen
UCLA	University of California, Los Angeles
UV	ultraviolett

6.2 Verzeichnis der Symbole

Formelzeichen / Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Gitterkonstante	nm
a_1	Gitterkonstante der aktiven Schicht	nm
a_2	Gitterkonstante der verspannten Schicht	nm
a_{AlAs}	Gitterkonstante von Aluminiumarsenid	nm
$a_{\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}$	Gitterkonstante von Aluminiumgalliumarsenid	nm
$a_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}}$	Gitterkonstante von Indiumgalliumarsenid	nm
a_{GaAs}	Gitterkonstante von Galliumarsenid	nm
B	magnetische Induktion	T
c	Lichtgeschwindigkeit	m / s
d	Schichtdicke	nm
d_1	Schichtdicke der aktiven Schicht	nm
d_2	Schichtdicke der verspannten Schicht	nm
d_L	Dicke des Leiters	m
e_0	Elementarladung	As
E	Elektronenenergie	eV
f	Anisotropiefaktor	
f_{res}	Resonanzfrequenz	Hz
g	Anzahl der Entartungen	
h	Planck'sches Wirkungsquantum	Js
I	Stromstärke	A
I_{2D}	Intensität der 2D-Ramanlinie	
I_G	Intensität der G-Ramanlinie	
k	Wellenvektor	m^{-1}
l	Ätzlänge	μm
l_t	Äztiefe	μm
λ	Wellenlänge	nm
μ	Beweglichkeit	$\text{cm}^2 / (\text{Vs})$
n	zweidimensionale Elektronendichte	cm^{-2}
ν	Frequenz	Hz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm^{-1}
p	Anzahl der Aufrollungen/Rollwandungen	
Q	Leistung	mW

r	Radius	m
$r_{\ddot{A}}$	Ätzrate	$\mu\text{m} / \text{s}$
$r_{\ddot{A}}^{\text{AlAs}}$	Ätzrate des Aluminiumarsenids	$\mu\text{m} / \text{s}$
$r_{\ddot{A}}^{(\text{Al,Ga})\text{As}}$	Ätzrate des Aluminiumgalliumarsenids	$\mu\text{m} / \text{s}$
R_{\square}	Flächenwiderstand	$\text{k}\Omega / \text{sq}$
R_{H}	Hall-Koeffizient	Ω/T
ρ_{xx}	longitudinaler Widerstand	Ω
ρ_{xy}	Hall-Widerstand	Ω
S_{jk}	Selektivität	
t	Ätzdauer	min
τ	Energie für Hopping zum übernächsten Nachbarn	eV
T	Temperatur	K
T_{Sch}	Schmelzpunkt	K
\dot{V}	Gasfluss	sccm
v	Geschwindigkeit	m / s
v_{D}	Driftgeschwindigkeit	m / s
v_{F}	Fermi-Geschwindigkeit	m / s
Y	Young'scher Modul	GPa
Y_1	Young'scher Modul der aktiven Schicht	GPa
Y_2	Young'scher Modul der verspannten Schicht	GPa

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei all jenen, die mich bei meiner Promotion unterstützt haben, mir mit Rat und Tat zur Seite standen und geholfen haben, die Dissertationsschrift zu vervollständigen.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Klaus-Jürgen Friedland, der in mir das Potential erkannt hat, dass meine akademische Tätigkeit noch nicht nach der Diplomarbeit beendet war. Ich danke ihm für die spannende Themenstellung, die durchgehende Unterstützung und die vielseitigen Diskussionen.

Mein Dank gilt auch Prof. Henning Riechert, Direktor des Paul Drude Instituts, für sein Wagnis, mit einer Fachhochschülerin den Hochschuldschungel zu betreten.

Aber vor allem sind meine Gedanken bei Prof. Martin Schmidt von der Technischen Universität Berlin. Ich dachte, es würde schwer werden, jemanden von der Universität zu finden, der mich bei meiner Promotion betreut. Aber schon nach drei oder vier Anfragen bei verschiedenen Fakultätsstellen hat Prof. Schmidt JA gesagt. Ich hätte niemanden Besseren für mein neues akademisches Abenteuer finden können. Ich war erleichtert, als der Fakultätsrat die von uns vorgeschlagenen Feststellungsprüfungen akzeptiert hat. Mikro- und Nanotechnologie sowie die Funktionseinheiten der Mikrotechnik waren mehr als spannende Vorlesungen, die meinen Horizont noch einmal erweitert haben. Die anschließenden Prüfungen waren die angenehmsten in meiner gesamten Ausbildungszeit. Ich hatte mich sehr darauf gefreut, mit Prof. Schmidt auch die letzte Phase der Promotion zu bestreiten und die Dissertationsschrift mit ihm zu diskutieren. Ich bedauere sehr, dass dies durch sein unerwartetes Ableben nicht mehr möglich war und verbleibe im stillen Gedenken.

Ich bin froh, dass Prof. Heinz Lehr meine universitätsseitige Betreuung übernommen hat und danke ihm und Helena Lehr für die engagierte Unterstützung im letzten Abschnitt meiner Promotion. Auch Prof. Henning Meyer gilt mein Dank. Er übernahm den Vorsitz für meinen Promotionsausschuss.

Der institutsinterne Transfer nach Dr. Friedlands Pensionierung zu Abbes Tahraoui lief reibungslos. Danke Holger Grahn, dass Sie im letzten Jahr auch ein Auge auf mich hatten und mir den Rücken gestärkt haben bei den auftretenden organisatorischen Zwischenfällen. Sie haben immer für mich gekämpft. Außerdem danke ich für die viele Zeit, die Sie sich für die Korrektur meines Manuskripts genommen haben sowie für die Begutachtung meiner Arbeit. Herr Hartung, in der turbulenten Zeit nach Ostern 2013 konnte ich jeder Zeit zu Ihnen kommen. Ihre aufmunternden Worte haben mich mehr als einmal wieder aufgerichtet.

Angela Riedel, Sie haben mir sofort nach meinem Start im PDI die Feinheiten der Mikrorollenprozession nahe gebracht. Auch haben Sie mir den CAD-Platz gezeigt und einige Ihrer Entwürfe für eigene Projekte zur Abwandlung überlassen. Ich konnte mir jeder Zeit Ihrer Unterstützung beim Probenaufbau und der Messplatzeinrichtung sicher sein. Die Bonding-

maschine kann ich dank Ihnen nun auch bedienen. Außerdem danke ich Ihnen auch für die freundschaftliche Bürostimmung in den letzten Monaten.

Walid Anders, ich danke für deine Geduld mir die vielen Schritte der Reinraumprozessierung nahe zu bringen. Jetzt fühle ich mich sicher bei vielen Lithographieabläufen und konnte sogar schon selbst erlerntes Wissen an andere Kollegen weitergeben. Sander Rauwerdink, an so vielen Stellen meiner Promotion hast du mir deine Hilfe angeboten (Lithographie, elektrische Messungen, Wafersägen, HF-Ätz-Beistand, Diskussionen zum Kupferätzen). Ich danke dir für deine Freundschaft. Auf ein Gespräch mit dir, ob nur wegen der Arbeit oder doch privat, habe ich mich immer gefreut. Auch dem restlichen Technologieteam mit Werner Seidel und Bernd Drescher danke ich sehr für ihre Unterstützung bei meinen Reinraumtätigkeiten, ob nun bei dem Maskenherstellen oder der Metallisierung.

Ich danke meiner Alma Mater, der FH Wildau für die Bereitstellung des Graphens für meine Experimente. Besonders möchte ich Helge Lux erwähnen, der bei jeder Anfrage neue Proben für mich gewachsen hat. Aber auch unsere Diskussionen über das zweidimensionale Material, Versuche verschieden dickes Kupfer als Ausgangsmaterial zu verwenden und die Sichtung des Thesenabschnittes, Verfahren zur Herstellung von Graphen, haben mir sehr geholfen. Harald Beyer war oft mein Bote für die Wildauer Graphenproben. Es ist schön, dass wir auch nach der Betreuung meiner Diplomarbeit weiterhin in Kontakt stehen.

Die Graphengruppe des PDI ist klein, aber alle ihre Mitglieder haben mich jeder Zeit bei meiner Dissertation unterstützt. Ich konnte immer mit neuen Fragen über das aufregende zweidimensionale Material zu euch kommen. Danke an Marcelo Lopes, Myriano Henriques de Oliveira Jr. und Joe Wofford, aber vor allem an Timo Schumann. Deine Hilfe zu Themen wie Ramanspektrenanalyse, Hallmessungen und die Überlassung deiner Photomaske und der Prozessanleitung haben meine Arbeit sehr vorangebracht.

Durch Manfred Ramsteiners gute Einweisung und genaue Erklärung der einzelnen Komponenten konnte ich sehr schnell das Ramanspektrometer allein für meine Messungen nutzen.

Doreen, was hätte ich nur ohne deinen Enthusiasmus getan? Wir haben viel ausprobiert beim Polieren und Schleifen der Kupferfolie. Danke für alle deine Ideen. Auch haben wir bei der Suche nach dem passenden blauen Klebeband für die Exfoliation nicht aufgegeben. Du warst immer mein erster Anlaufpunkt für die Überprüfung chemischer Gleichungen.

Mit Mohammad Hamzah Fauzi habe ich eng während des Brückenstruktur-Projekts zusammen gearbeitet. Ich denke gern an die Zeit deines PDI-Besuches zurück. Prof. Ya-Hong Xie aber auch Owen Liang waren meine UCLA Ansprechpartner für den Graphenteil des Hall- und SAW-Projektes. Alberto Hernández-Minguez und Paolo Santos unterstützten mich mit den Informationen über IDTs. Mein Dank geht auch an Thomas Ihn und seinen Mitarbeiter Dominik Bischoff für einen tieferen Einblick in der Exfoliationsgraphengewinnung.

Ohne Anne-Katrin Bluhms hervorragende REM-Aufnahmen und Ilka Schusters Fotografien wäre diese Arbeit nicht halb so anschaulich. Ich danke Thomas Hentschel, Uwe Jahn und Yukihiro Takagaki für die Analyse meiner Proben.

Ich kann nicht Claudia Herrmann, Steffen Behnke, Sabine Krauß und die Kollegen von der Werkstatt unerwähnt lassen. Mein Dank geht auch an Dagmar Dormeyer und Sylvia Räther. Es ist ein großes Privileg, eine Fachbibliothek im Institut zu haben, und unerreichbar scheinende Papers wurden in Windeseile organisiert. Die Verwaltung mit Kerstin Arnold, Petra Grasnick, Andreas Hartung, Anja Holdack, Yulia Kozyrakis, Nadine Möller und Jenny Wagner hat mich immer unterstützt, und ich konnte sicher sein, dass meine Angelegenheiten in fähigen Händen waren.

Es ist schön zu wissen, dass man mit Problemen und Sorgen während der Promotionszeit nicht alleine ist. Vor allem bei Pawel Bruski, Thomas Hentschel, Michael Niehle, Katja Hagemann, Thilo Krause und Oliver Marquardt fühlte ich immer gut aufgehoben. Ich danke für eure Freundschaft.

Mit Snezana Lazic und Wan-Hsien Lin hatte ich die besten Bürokollegen, die ich mir vorstellen konnte. Danke für all die Gespräche und das gemeinsame Lachen. Ihr habt den Arbeitsplatz auch während unruhiger Bauzeiten zu einem Ort der Ruhe und Konzentration, aber auch des Spaßes und der Kameradschaft gemacht.

Ich dachte, ein Erfolgsteam wäre ein zeitverschwendendes New-Age-Konstrukt. Ich wurde eines Besseren belehrt und finde die "regelmäßigen" Treffen mit Julia Seebode und Gundula Meckenhäuser mehr als gewinnbringend.

Besonders danke ich Holger Grahn, Klaus-Jürgen Friedland, Michael Niehle, Doreen Steffen, Timo Schumann, Sander Rauwerdink, Manfred Ramsteiner, Helge Lux und Vera Heinrich für das Lesen der Dissertationsschrift und ihre vielseitigen Kommentare und Vorschläge zur Verbesserung des Manuskripts.

Familie ist alles, und ich bin so dankbar, in einer guten geborgen zu sein. Ohne euren Rückhalt und die Unterstützung meiner Freunde wäre ich verloren. Dass ich mich zu dem Menschen entwickelt habe, der ich heute bin, verdanke ich hauptsächlich meinen Eltern Norbert und Christiane Buchholz und meiner Schwester Silke. Mama, ich glaube wir haben uns in den letzten Jahren recht gut geschlagen und die Freude am Leben zurückerobert. Auch wenn sich jetzt Dinge verändern werden und neue Gewohnheiten einziehen, bleibst du der wichtigste Mensch in meinem Leben.

Gewidmet: Silke,

"Der Tod beendet ein Leben aber nicht eine Beziehung."

Mitch Albom