

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ
ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ
ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ

проф. Валерій Антонович Скришевський

Протокол No ____ засідання кафедри

від “ ____ ” _____ 2023 р.

**Виготовлення контактів до графену методом оптичної
літографії**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра

студента спеціальності

105 Прикладна фізика та наноматеріали

ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології»

Ковтуновича Владислава Миколайовича

Науковий керівник

завідувач кафедри нанофізики

конденсованих середовищ

д.ф.-м.н., проф.

Скришевський Валерій Антонович

Оцінка захисту роботи

Київ – 2023 р.

АНОТАЦІЯ

Ковтунович В.М. Виготовлення контактів до графену методом оптичної літографії. - Випускна кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали ОП «Нанофізика та комп'ютерні технології».

У роботі проведено дослідження щодо виготовлення контактів оптичною літографією. Встановлено, що безмаскова літографія ефективний та точний метод. Отримані результати можуть бути використані для досліджень характеристик графену.

Ключові слова: оптична літографія, графен, травлення.

Зміст

Вступ	4
1. Теоретичне підґрунтя	5
1.1 Основні характеристики графену	5
1.2 Електричні властивості графену	6
2. Оптична літографія	8
2.1 Процес оптичної літографії	8
2.2 Позитивний і негативний фоторезист	9
2.3 Безмаскова літографія	11
3. Процес реактивного іонного травлення	14
4. Метод фізичного осадження з газової фази для напилення контактів	16
5. Підготовка зразків	18
5.1 Очищення підкладки	18
5.2 Графенове відлущування	18
5.3 Графенове укладання за допомогою hBN	20
6. Результати експерименту	23
6.1 Налаштування дози та дефокусування	23
6.2 Перевірка налаштувань вирівнювання	25
6.3 Травлення немоношарового графену	28
6.4 Виготовлення золотих контактів	32
6.5 Остаточні виміри	34
Висновки	37
7. Документація процесів	38
8. Список використаних джерел	39

Вступ

Сфера електронних пристроїв на основі графену привернула до себе значну увагу в останні роки завдяки унікальним властивостям графену, таким як висока рухливість носіїв заряду, виняткова механічна міцність і чудова теплопровідність. Ці характеристики роблять графен перспективним матеріалом для різних застосувань, включаючи високошвидкісні транзистори, сенсори та гнучку електроніку. Одним з найважливіших аспектів використання повного потенціалу графенових пристроїв є точне виготовлення контактів, які відіграють вирішальну роль у забезпеченні ефективного перенесення заряду між графеновим шаром і зовнішньою схемою. Метою цієї роботи є дослідження методу безмаскової літографії для виготовлення контактів у графені та оцінка його ефективності в досягненні високоякісних і надійних контактних структур. У цьому контексті обґрунтування вибору теми дослідження полягає у важливості розробки ефективних і відтворюваних методів виготовлення графенових контактів. Можливість точного моделювання та з'єднання контактів з графеновим шаром є фундаментальною для реалізації повної функціональності та продуктивності пристроїв на основі графену. Об'єктом цього дослідження є процеси виготовлення безмаскової літографії графенових контактів. Вивчаючи різні етапи та параметри, такі як доза, розфокусування та створення шаблону вирівнювання, ми прагнемо зрозуміти їхній вплив на кінцеву якість контакту. Методологія, застосована в цьому дослідженні, включає експериментальні дослідження з використанням комбінації методів літографії, включаючи літографію без маски, травлення і осадження. Вирішуючи ці завдання, це дослідження сприяє ширшому розумінню методів виготовлення графенових контактів і надає цінну інформацію для розробки високоефективних електронних пристроїв на основі графену.

1. Теоретичне підґрунтя

1.1 Основні характеристики графену

Графен - це форма вуглецю, яка складається з одного шару атомів і має двовимірну структуру. Кожен атом вуглецю в графені має чотири валентні електрони на зовнішній оболонці, які можуть взаємодіяти з електронами інших атомів, включаючи атоми вуглецю. В основному стані електронна конфігурація вуглецю складається з двох електронів на s-орбіталі та двох електронів на p-орбіталі. Типовий механізм зв'язування молекулярних орбіталей передбачає утворення зв'язків між орбіталями одного типу.

Виняткові електронні та оптичні властивості, які демонструють кристали графену, призвели до широких експериментальних і теоретичних досліджень, сфокусованих виключно на графені. Електрони в графені мають довгі середні вільні пробіги, що забезпечує безперервну електрон-електронну взаємодію і мінімальну неупорядкованість. В результаті графен проявляє унікальні властивості, які відрізняються від властивостей звичайних металів і напівпровідників завдяки своїй специфічній фізичній структурі та електронним характеристикам.[1]

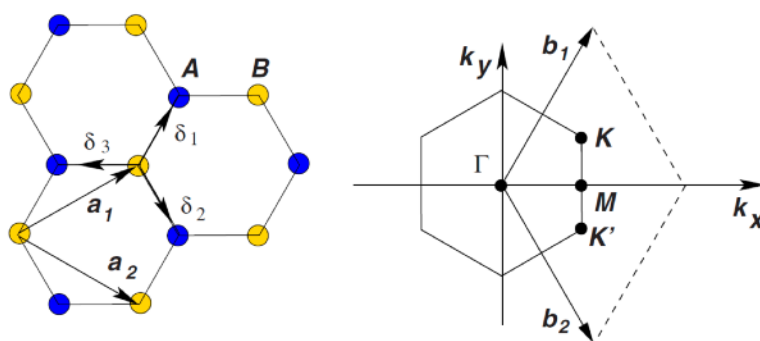


Рисунок 2. На лівому зображенні показана структура гексагональної решітки графену. Гексагональна решітка складається з гексагональних комірок, де кожен атом вуглецю у вершині з'єднаний з трьома сусідніми атомами. Ця структура створює регулярну, повторювану плоску мережу, яка характеризує графен. На правому зображенні показана зона Бріллюена для гексагональної

решітки графену. Для гексагональної решітки графену зона Бріллюена має форму шестикутника з двома точками Дірака (K і K'), розташованими на краю зони.[1]

Одиничні вектори решітки можуть бути представлені наступним чином:

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1)$$

Де відстань між 2 атомами вуглецю приблизно дорівнює 1.42 Å

Вектори задньої решітки можна записати у вигляді:

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2)$$

Дві точки K і K' , розташовані на краю зони Бріллюена графену, відомі як точки Дірака, відіграють важливу роль у фізиці графену. Їхнє положення в імпульсному просторі можна виразити так:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right), \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) \quad (3)$$

Три найближчі сусідні вектори в графені $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ та шість других найближчих векторів $\delta'_1, \delta'_2, \delta'_3$, виражаються через вектори зв'язку між атомами вуглецю як:

$$\begin{aligned} \delta_1 &= \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), & \delta_2 &= \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), & \delta_3 &= -a(1, 0) \\ \delta'_1 &= \pm a_1, & \delta'_2 &= \pm a_2, & \delta'_3 &= \pm (a_2 - a_1) \end{aligned} \quad (4)$$

1.2 Електричні властивості графену

Чудова властивість графену проявляється в його чітко вираженому ефекті амбіполярного електричного поля. За звичайних умов графен демонструє носії заряду з високою рухливістю (μ), що перевищує $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, і ці носії можуть легко переключатися між електронами і дірками в концентраціях (n). Примітно, що навіть в електрично і хімічно легованих пристроях з високою концентрацією носіїв заряду ($n = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), рухливість графену залишається стабільно високою. [2]

Гамільтоніан з жорстким зв'язком, який описує електронну поведінку графену, включає в себе перескоки електронів як до найближчого сусіда, так і до наступного найближчого сусіда атома ($\hbar = 1$)[3]:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + \text{H.c.}) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + \text{H.c.}) \quad (5)$$

Де $t \approx 2.8eV$ і енергія переходу найближчого сусіда (перехід між різними підгратками) а t' енергія переходу наступного найближчого сусіда (перехід у тій самій підгратці).

Діапазони енергій, що впливають з цього гамільтоніану, описуються наступним чином[3]:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t\sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t'f(\mathbf{k}) \quad (6)$$

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (7)$$

Зонна структура графену, зображена на рисунку 2, може бути апроксимована розкладанням Тейлора першого порядку поблизу точок Дірака К або К'. У цьому поясненні, $k = \vec{K} + \vec{q}$ and $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$, дисперсійне відношення графену можна виразити наступним чином:

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) \approx \pm v_F |\mathbf{q}| + O[(q/K)^2] \quad (8)$$

Імпульс \vec{q} вимірюється відносно точки Дірака, а швидкість Фермі, позначена v_f у графені становить приблизно 10^6 м/с. [3].

$$v_f = \frac{3at}{2} \quad (9)$$

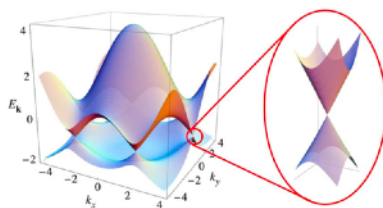


Рисунок 2. Електронну дисперсію в комірчастій решітці можна візуалізувати за допомогою енергетичного спектра, представленого в одиницях t , для скінченних значень $t \approx 2.8eV$ and $t' = -0.2t$ та енергетичних зон в околі точки Дірака

2. Оптична літографія

2.1 Процес оптичної літографії

Традиційна фотолітографія передбачає використання фотомаски та крокового або масочного вирівнювача для перенесення шаблону на покриту резистом пластину або підкладку. Цей метод широко використовується для великосерійного виробництва субмікронних елементів. Мікросхеми складаються з декількох шарів, кожен з яких потребує осадження і точного вирівнювання шаблонів на всіх шарах. Хоча матеріали, що наносяться на кожен шар, можуть відрізнятися (наприклад, SiO_2 як ізолятор, Al як провідник), операції літографії відбуваються за схожою схемою.

Після нанесення кожного технологічного шару на пластину, на поверхню наносять тонкий шар світлочутливого матеріалу, який називається фоторезист. Щоб визначити бажаний малюнок для певного шару, використовується скляна пластина-маска або системи безмаскової літографії. Маскова пластина містить заздалегідь визначений візерунок, створений за допомогою тонкого шару хрому. Безмаскова літографія усуває необхідність використання фотомаски і дозволяє безпосередньо переносити малюнок на пластину. Малюнок з пластини-маски переноситься на фоторезист під впливом ультрафіолетового (УФ) світла. Ділянки фоторезисту, що відповідають малюнку на формній пластині, зазнають хімічних змін. Після експонування відбувається проявлення фоторезисту, під час якого видаляються неекспоновані ділянки, залишаючи фоторезист лише у визначеному малюнку на поверхні пластини.

Решта фоторезисту виконує роль захисної маски, захищаючи основний матеріал під час наступних процесів. У цій роботі використовувався фоторезист S1805. Для однорідного нанесення шару фоторезисту використовувався метод спін-покриття, який дозволяє рівномірно розподілити фоторезист на поверхні. Для розчинення фоторезисту ми використовували AZ351, який є травителем.

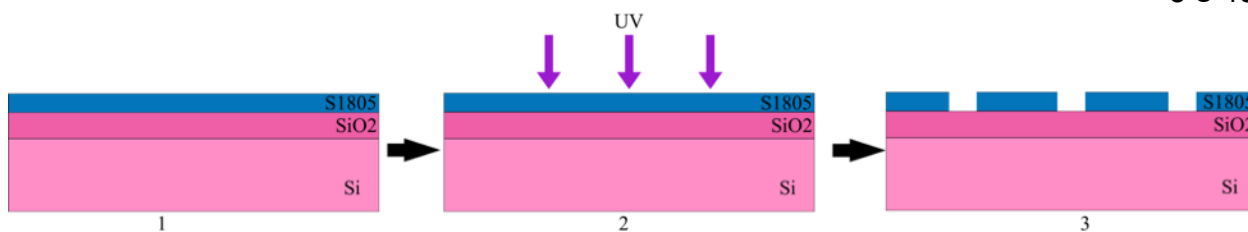


Рисунок 3. Схематичне зображення оптичної літографії: 1. на поверхню наноситься шар фоторезисту. 2. Освітлення фоторезисту ультрафіолетовим світлом. УФ-світло взаємодіє з фоторезистом, викликаючи в ньому хімічні зміни. Освітлений фоторезист має іншу реакційну здатність і розчинність у порівнянні з неосвітленим фоторезистом. 3. Травлення освітленого фоторезисту за допомогою AZ351.

Ця хімічна речовина була розведена в дистильованій воді у співвідношенні 1:4. Таке розведення допомагає досягти оптимальної концентрації травильного розчину для ефективного розчинення фоторезисту.

2.2 Позитивний і негативний фоторезист

Фоторезисти складаються з декількох основних компонентів.

Плівкоутворююча смола: Цей компонент забезпечує фоторезисту здатність утворювати рівномірну плівку на підкладці. Смола може бути полімером або комбінацією полімерів, які забезпечують належну адгезію і формування плівки.

Система розчинників: Система розчинників забезпечує нанесення плівки фоторезисту на підкладку. Вона допомагає досягти потрібної в'язкості та сприяє рівномірному нанесенню резистового матеріалу.

Сенсибілізатор або фотоініціатор: Сенсибілізатор або фотоініціатор відповідає за ініціювання хімічних змін у фоторезисті під впливом світла. Він змінює швидкість розчинення резиста в розчині проявника після експонування, що призводить до формування бажаного малюнка.

Добавки: До складу фоторезисту можуть бути додані додаткові сполуки для покращення його характеристик. Ці це можуть бути антиоксиданти або

стабілізатори, які допомагають збільшити термін придатності, чутливість або інші бажані властивості фоторезисту.[5]

Фоторезисти можна класифікувати як негативні або позитивні залежно від їхньої поведінки під час експонування та проявлення.

У негативних фоторезистах під впливом ультрафіолетового світла експоновані ділянки плівки стають менш розчинними в розчині проявника. Неекспоновані ділянки розчиняються, залишаючи після себе бажаний малюнок.

Позитивні резисти, з іншого боку, демонструють протилежну поведінку. Вплив світла збільшує розчинність експонованих ділянок у проявнику. Отже, експоновані ділянки видаляються під час проявлення, що призводить до формування бажаного візерунка. У позитивних фоторезистах найчастіше використовуються новолакові смоли, які зазнають хімічних змін під час експонування, що призводить до диференційованої розчинності в розчині проявника. У роботі використовувався фоторезист S1805. S1805 - це широко використовуваний позитивний фоторезист. Він має кілька бажаних властивостей, які роблять його придатним для точного нанесення візерунків і літографії з високою роздільною здатністю.

1. Чутливість: Фоторезист S1805 має високу чутливість до ультрафіолетового (УФ) світла, що забезпечує швидке експонування та ефективне перенесення малюнка. Він потребує відносно низьких доз опромінення, щоб ініціювати бажані хімічні зміни.
2. Роздільна здатність: S1805 пропонує чудову роздільну здатність, що дозволяє виготовляти тонкі елементи з високою точністю. Він може досягати субмікронних розмірів елементів, що робить його придатним для передових мікроелектронних і нанотехнологічних застосувань.
3. Адгезія: Фоторезист добре прилипає до різних підкладок, включаючи кремній, скло і металеві поверхні. Ця адгезія забезпечує належне формування

плівки і перенесення малюнка без проблем з відшаруванням або відшаровуванням.

4. Сумісність зі спін-покриття: S1805 добре підходить для нанесення цим методом, що дозволяє сформувати рівномірну і тонку плівку резисту по всій поверхні підкладки.

5. Стійкість до травлення: Після експонування і проявлення фоторезист S1805 демонструє хорошу стійкість до процесів травлення. Він слугує ефективною маскою під час наступних етапів травлення для перенесення малюнка на нижчі шари або підкладки.

2.3 Безмаскова літографія

Безмаскова літографія має низку переваг над традиційними методами фотолітографії, особливо в тих випадках, коли потрібне швидке створення прототипів і великі розміри елементів. Усуваючи необхідність у фізичній фотомасці, літографія без масок значно скорочує час виконання замовлення і витрати, пов'язані з виготовленням і вирівнюванням маски.

Одним з ключових компонентів безмаскової літографії є просторовий модулятор світла (ПМС), який діє як динамічна фотомаска. ПМС дозволяє точно контролювати і маніпулювати проектованим зображенням, забезпечуючи гнучкість у створенні візерунків і модифікації дизайну. Ця можливість програмованої маски дає змогу безпосередньо експонувати малюнок на поверхню підкладки, усуваючи необхідність проміжних етапів, таких як виготовлення та вирівнювання фотомаски.

Система на основі ПМС у безмасочному друці працює, поєднуючи кілька окремих зображень, що проектуються у вигляді смуг, для створення повного зображення. Це дозволяє точно переносити складні малюнки на поверхню пластини, навіть з неоднорідними візерунками або неправильної форми. Гнучкість системи на основі ПМС дозволяє вносити зміни та модифікації "на льоту", що робить її придатною для швидкого створення прототипів та ітеративних процесів проектування. Крім того, безмаскова літографія

пропонує підвищену роздільну здатність і точність зображення порівняно з традиційними методами фотолітографії. Використання передової оптики та точне керування ПМС дозволяє проектувати на підкладку дрібні деталі та візерунки з високою роздільною здатністю. Літографія з використанням масиву зонних пластин (МЗП) - це особлива техніка в області безмасочної літографії, яка використовує масив дифракційних мікролінз, відомих як зонні пластини. МЗП пропонує унікальні переваги та можливості для створення візерунків з високою роздільною здатністю. Масив зонних пластин слугує основним елементом для фокусування падаючого світла на поверхню підкладки, як показано на рисунку 4. Кожна зонна пластина фокусує світло в точку на підкладці, і інтенсивність світла в кожній точці може незалежно контролюватися пікселями на розташованому вище просторовому модуляторі світла (ПМС). Така схема забезпечує точний і гнучкий контроль над схемою експозиції, що дозволяє створювати складні конструкції з високою роздільною здатністю. Робота МЗП полягає у скануванні підкладки, на яку записуються візерунки у матричному форматі. Просторовий модулятор світла, що діє як динамічна маска, контролює інтенсивність світла для кожної точки під час сканування підкладки. Модулюючи інтенсивність світла в різних місцях, на поверхні підкладки можна створювати складні візерунки. Використання зонних пластин у МЗП має кілька переваг. По-перше, дифракційна природа зонних пластин дозволяє фокусувати світло з високою роздільною здатністю, що призводить до формування плям малого розміру на підкладці. Це дозволяє точно розміщувати елементи і реалізовувати дрібні деталі у візерунках. По-друге, масивна конфігурація забезпечує паралельну обробку і високопродуктивне нанесення візерунків. Багатозонні пластини можуть одночасно фокусувати світло на підкладці, що дозволяє швидко виготовляти складні візерунки. МЗП є універсальною платформою для різних застосувань, включаючи мікроелектроніку, фотоніку і нановиробництво. Здатність гнучко та ефективно генерувати шаблони з високою роздільною

здатністю робить її придатною для швидкого створення прототипів, дрібносерійного виробництва та виготовлення складних пристроїв.

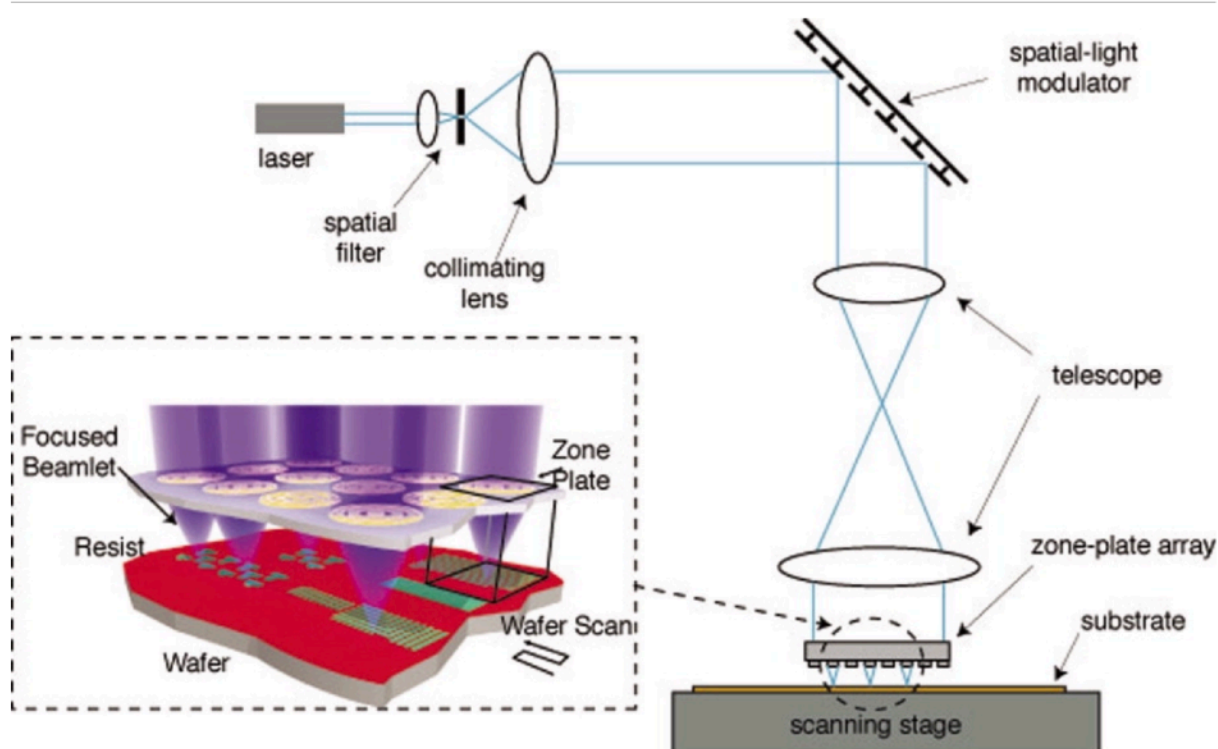


Рисунок 4. Представлення зонної пластинчастої літографії, використовує розташування зонних пластин, які є дифракційними мікролінзами, для фокусування вхідного світла перпендикулярно до поверхні підкладки. Зонні пластини функціонують спільно, створюючи масив плям на підкладці. Інтенсивність світла в кожній плямі індивідуально контролюється пікселями на просторовому модуляторі світла, розташованому зверху. Для створення візерунків довільної форми підкладка сканується, і бажана геометрія записується на поверхню за допомогою "точково-матричного" підходу[6].

3. Процес реактивного іонного травлення

Плазмове травлення працює за простим принципом: він використовує газовий тліючий розряд для дисоціації та іонізації стабільних молекул, генеруючи хімічно активні та іонні форми. При виборі відповідної хімії ці види можуть реагувати з твердим матеріалом, що підлягає травленню, утворюючи леткі продукти. Система реактивного іонного травлення (РІТ), яка широко використовується в плазмовому травленні, є чудовою конфігурацією для цього процесу. Тліючий розряд створюється в газі (наприклад, SF₆ для травлення кремнію) за допомогою електронно-ударної дисоціації та іонізації. Це створює середовище для травлення, що складається з нейтралів, електронів, фотонів, радикалів (таких як F*), а також позитивних (SF₅⁺) і негативних (F⁻) іонів.[7]

Кремнієва пластина розміщується на ємнісно зв'язаному електроді з радіочастотним керуванням. Через різницю в рухливості між електронами та іонами на електроді розвивається негативний заряд, що призводить до утворення постійної напруги самозсуву. Реактивні проміжні продукти з об'єму плазми переносяться до поверхні кремнію шляхом дифузії. Напруга самозсуву постійного струму змушує позитивні іони з області світіння спрямовуватися до поверхні підкладки, сприяючи процесу травлення. Реактивні радикали адсорбуються на поверхні кремнію. Одночасне іонне бомбардування може прискорити цей етап, полегшуючи видалення пасивуючих шарів (наприклад, SiF_x) і створюючи активні ділянки для подальших реакцій. Відбувається реакція між адсорбованими речовинами і поверхнею кремнію. У випадку травлення кремнію фтором, хімічна реакція між атомами F і поверхнею спонтанно призводить до утворення летких речовин, таких як SiF₄ або їх попередників, SiF_x (де x < 4). При травленні на основі хлору адсорбовані атоми Cl можуть більш ефективно атакувати кремній за допомогою іонного бомбардування, утворюючи леткі молекули SiCl₄. Цей механізм відомий як іонно-індуковане травлення. Продукти реакції

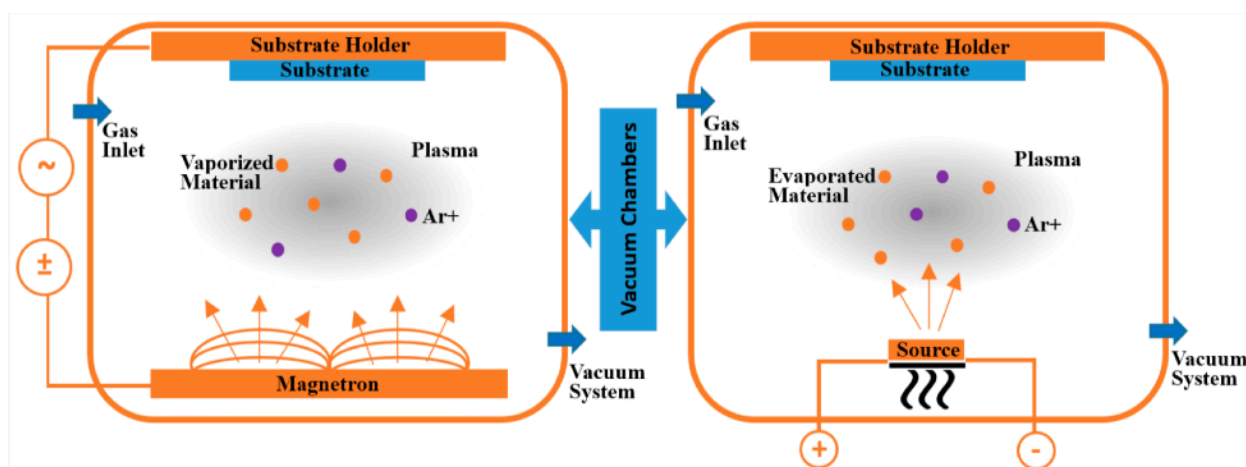
повинні десорбуватися з поверхні в газову фазу. Це вимагає високого тиску пари при температурі підкладки і відсутності осаджених блокуючих плівок. Іонне бомбардування може прискорити видалення цих плівок через розпилення, відоме як іонний інгібітор. Десорбовані речовини дифундують з поверхні травлення в об'єм плазми і повинні бути відкачані, щоб запобігти індукованій плазмою дисоціації і повторному осажденню молекул продукту.

[7]

4. Метод фізичного осадження з газової фази для напилення контактів

Випаровування золота в методах фізичного осадження передбачає фізичне перетворення цільового матеріалу в атомні частинки, які потім спрямовуються на підкладки у вакуумному середовищі за наявності газоподібної плазми. Це призводить до конденсації або накопичення спроектованих атомів, в результаті чого утворюється фізичне покриття. Методи фізичного осадження пропонують гнучкість у виборі матеріалу і кращий контроль над складом плівки. У методі використовуються два електроди, підключені до високовольтного джерела живлення, а також вакуумна камера. Процес магнетронного розпилення зазвичай використовується для нанесення тонких шарів різних матеріалів. У вакуумну камеру поміщають мішень і вводять інертний газ. Іони газу прискорюються високою напругою між мішенню і підкладкою, що призводить до вивільнення атомних частинок з мішені. Потім ці частинки проєктуються на підкладку, створюючи суцільну тонку плівку. Магнетрон допомагає в цьому процесі. Катодне очищення, що досягається зміною полярності напруги, допомагає видалити забруднення з поверхні підкладки. При електронно-променевому випаровуванні мішень діє як катод і містить матеріал, який потрібно осадити. Процес включає нагрівання мішені при високому тиску пари шляхом бомбардування її електронами у високовакуумному середовищі. Вивільнені частинки стикаються з молекулами газу в реакторі, створюючи плазму. Ця плазма проходить через камеру осадження, з більшою інтенсивністю в середньому положенні. Стиснуті шари послідовно осаджуються, покращуючи адгезію до підкладки. Напилення вважається більш чистим процесом осадження, що призводить до кращого ущільнення плівки і зменшення залишкових напружень на підкладці, навіть при низьких або середніх температурах. Напруження плівки і швидкість осадження можна контролювати, регулюючи потужність і тиск. Використання мішеней більшої

площі сприяє однорідності і дозволяє контролювати товщину шляхом регулювання параметрів процесу і часу осадження.



Малюнок 5. Схема двох варіацій методу фізичного осадження. Зліва: процес розпилення. У процесі розпилення матеріал-мішень використовується як джерело для осадження. Справа: Процес випаровування. У процесі випаровування матеріал-мішень нагрівається до утворення пари, яка осаджується на підкладку.

5. Підготовка зразків

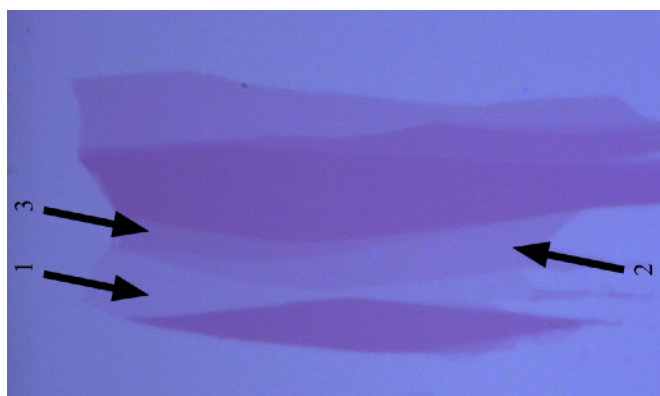
5.1 Очищення підкладки

Графенові пластівці акуратно наносяться на кремнієвий чіп з р-легованим кремнієм, який був вирізаний приблизно до розмірів 10 мм в напрямку x і 10 мм в напрямку y . Кремнієвий чіп має шар SiO_2 товщиною приблизно 300 нм. Важливо зазначити, що через процес відокремлення мікросхем від пластини можуть бути незначні відхилення в точних розмірах мікросхем. Перед процесом різання на пластину наносять резист, щоб захистити поверхню SiO_2 від можливих подряпин. Після того, як чіпи вирізані, резист видаляється за допомогою ультразвукового методу очищення з використанням ацетону. Згодом мікросхеми промивають пропанолом і сушать за допомогою азоту. Цей ретельний процес очищення допомагає усунути будь-які домішки, що залишилися, включаючи органічні сполуки. Для подальшого видалення будь-яких залишкових домішок використовується плазмовий оксидатор. Плазмовий оксидатор використовує кисень як реактивний газ, але не впливає на шар SiO_2 і не робить його шорстким. Цей крок допомагає досягти чистої поверхні, на якій можна розмістити графенові пластівці для подальшого визначення характеристик або експериментів.

5.2 Графенове відлущування

Під час механічного відшарування шматок стрічки Nitto використовується як підкладка, на яку притискається графіт, а потім видаляється. Коли стрічка відшаровується, тонкі шари графіту або графену залишаються приклеєними до стрічки, включаючи невеликі шматочки графіту. Цей процес повторюється протягом декількох ітерацій, зазвичай від 3 до 10 разів. З кожною ітерацією кілька шарів графену, включаючи одношаровий графен, можуть бути відокремлені один від одного завдяки слабким Ван дер Ваальсовим силам, які з'єднують окремі шари. Це призводить до відносно рівномірного розподілу відшарованого матеріалу на стрічці. Крім того, металевий блиск графіту або

графену поступово зменшується після кожної ітерації. У наших дослідженнях ми використовуємо як вихідний матеріал високочисту форму природного графіту, відому як "пластівці з прапорцями", яка зазвичай використовується іншими дослідницькими групами. На відміну від високоупорядкованого піролітичного графіту, синтетичної форми графіту, відомої своєю високою чистотою та впорядкованою структурою. Після відшарування стрічка з відшарованим матеріалом притискається до гарячої стружки з плазмового аспіратора, а потім видаляється. Графен або графіт прилипає до поверхні підкладки. При спостереженні відшарованого графену під світловим мікроскопом він виглядає з низьким контрастом відносно своєї підкладки. На рисунку 6 показано відшарований графен з типовими залишками стрічкового клею. Щоб розрізнити одношаровий графен, двошаровий графен, тришаровий графен і малошаровий графен, можна порівняти контраст між підкладкою і графеном. Спостерігаючи за варіаціями товщини в межах одного пластівця, можна візуально визначити кількість шарів (як показано на рисунку 6). Основна увага в цій роботі була зосереджена на ідентифікації та характеристиці одношарового графену.



Зображення 6. Зображення під мікроскопом для спостереження пластівців графену, які були відшаровані за допомогою стрічки Nitto. Зображення зроблені при збільшенні 100. 1 - моношар графену. 2 - двошаровий графен 3 - тришарова графенова структура. Контрастні відмінності між цими різними шарами графену роблять їх легко помітними під мікроскопом.

5.3 Графенове укладання за допомогою hBN

Процес отримання повністю інкапсульованої гетероструктури hBN/графена методом сухого переносу починається з приготування розчину полі-бісфенол-А-карбонату (ПК). Кристали ПК розчиняють у хлороформі для створення 5% розчину ПК. Потім на скляному предметному склі утворюється тонка плівка ПК шляхом нанесення розчину ПК і притискання до нього іншого скляного предметного скла. Два скла роз'єднують, даючи хлороформу випаруватися і залишаючи тонкий шар ПК на обох скельцях. Далі в скотчі вирізають невеликий отвір і переносять на нього частину шару ПК з попередньо підготовленого предметного скла. Готується ще одне предметне скло зі штампом з полідиметилсилоксану (PDMS), а зверху на нього накладається скотч з шаром ПК. Ця збірка, яка називається маскою, використовується для збирання попередньо відлущених пластівців графену та hBN.

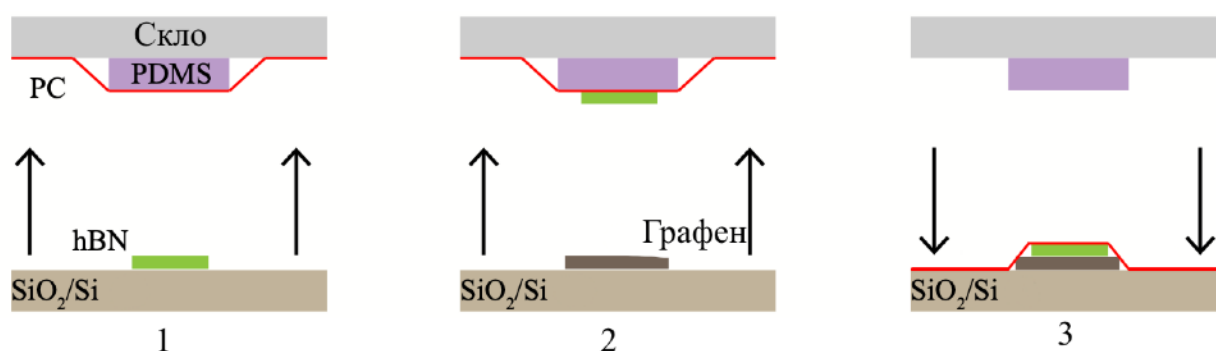


Рисунок 7. Зображення процесу укладання графену. 1 - Захоплення hBN. 2 - Захоплення графенового пластівця. 3 - Накладання стеку на маркований мікрочіп

Маску встановлюють на вирівнювач масок шаром ПК донизу, а підкладки, що містять пластівці, які потрібно зібрати, закріплюють у патроні вирівнювача. За допомогою оптичного мікроскопа вирівнюють чисту ділянку маски з потрібним пластівцем. Патрон з підкладкою наближається до маски до тих пір, поки підкладка SiO_2 не торкнеться ПК. Потім патрон нагрівається приблизно до $110^{\circ}C$. Коли кремнієва підкладка нагрівається, полікарбонат розширюється і покриває пластівці. Коли пластівці повністю покриті,

нагрівач вимикається, щоб охолодити полікарбонат, змушуючи його стискатися і піднімати пластівці з підкладки. Цю процедуру можна повторити, щоб підняти кілька пластівців.

Одношаровий графеновий пластівець, відшарований на іншу підкладку SiO_2 / Si , вирівнюється з уже підібраним тунельним бар'єрним пластівцем hBN у вирівнювачі маски. Коли графеновий пластівець контактує з бар'єрним пластівцем hBN на плівці, знову застосовується нагрівання приблизно до $110^\circ C$, що дозволяє графеновому пластівцю бути захопленим бар'єрним пластівцем hBN за рахунок ван-дер-ваальсової взаємодії.

Повний блок, що складається з PC/hBN/графена, поміщається на маркований мікрочіп для подальшого вирівнювання за допомогою безмасочного вирівнювача. Для забезпечення стабільності структури на мікрочіпі його нагрівають приблизно до $190^\circ C$.

Останнім кроком плівка ПК розчиняється шляхом занурення мікрочіпу в розчин хлороформу на 10 хвилин при кімнатній температурі, залишаючи повністю інкапсульовану гетероструктуру hBN та графена для подальшої характеристики та аналізу.



Рисунок 8. Зображення готової структури на мікрочіпі. Графен - маркований моношар графену. Синій колір відповідає hBN. На зображенні можна спостерігати наявність маркерів мікрочіпа, при цьому чітко видно напис "3430" як одну з опорних точок на мікрочіпі.

При уважному розгляді зображення стає очевидним, що є ділянки з більш темним затіненням, що вказує на наявність шарів графену за межами бажаного моношару. Ці додаткові шари необхідно видалити, щоб забезпечити точні вимірювання електричних властивостей графену. Процес видалення необхідний для усунення будь-яких перешкод або спотворень сигналу, які можуть виникнути через наявність декількох графенових шарів. Крім того, на зображенні видно наявність складок, які утворилися в процесі перенесення графену на мікročіп. Ці складки можуть створювати проблеми з точки зору досягнення плоского і рівномірного графенового шару, що має вирішальне значення для точних експериментальних вимірювань і продуктивності пристрою.

6. Результати експерименту

6.1 Налаштування дози та дефокусування

Для оптичної літографії важливими параметрами є доза та дефокусування. Доза - це кількість світлової енергії або інтенсивність, яка встановлюється для експонування в літографії без масок. Необхідна інтенсивність дози залежить від різних факторів, включаючи обраний режим запису, товщину резиста і його чутливість до світла.

Щоб визначити необхідну дозу, необхідно провести серію експозицій з різною інтенсивністю. Це передбачає вплив на резист різних рівнів світлової енергії та спостереження за наслідками впливу на резист. Систематично регулюючи інтенсивність і оцінюючи результати, можна визначити оптимальну дозу, необхідну для досягнення бажаного перенесення малюнка. Важливо зазначити, що необхідна доза може змінюватися залежно від конкретних вимог процесу виготовлення, характеристик матеріалу резиста і бажаної роздільної здатності малюнка.

Розфокусування - це значення яке вибирається для поточної експозиції в літографії без масок. Це параметр, який дозволяє точно налаштувати фокус експозиції. Значення розфокусування зазвичай знаходиться в діапазоні від -10 до 10 і може бути відрегульоване перед початком експонування дизайну.

Маніпулюючи значенням розфокусування, можна навмисно змістити фокус експозиції від оптимальної точки фокусування. Таке регулювання може мати різні ефекти на отриманий візерунок, наприклад, контролювати розмір, форму або глибину експонованих елементів. Під час налаштування значення розфокусування важливо враховувати конкретні параметри експозиційної системи, характеристики матеріалу резиста та бажані результати.

Було проведено експеримент для визначення оптимальних значень розфокусування та дози для фоторезисту S1805 із зазначеними налаштуваннями. Дизайн штрихування включав лінії шириною 1 мкм та відступи в 1 мкм.

Після експозиції з різними значеннями дози від 80 мДж/см^2 до 180 мДж/см^2 і дефокусуванням від -10 до 8, під час перевірки за допомогою оптичного мікроскопа були отримані наступні результати.



Рисунок 9. Зображення оптичного мікроскопа, що демонструють вплив дози та дефокусу на якість експозиції

При низьких значеннях дози (80-110) спостерігалася недостатня експозиція резисту. Лінії мали відносно слабкий контраст і не були повністю розвинені.

Зі збільшенням величини дози (120-140) спостерігалось помітне покращення експозиції. Лінії ставали чіткішими та більш пропрацьованими.

При високих значеннях дози (150-180) спостерігається занадто велика експозиція резисту. Лінії ставали ширшими, а деякі могли зливатися між собою. Щодо дефокусу, то від'ємні значення (від -10 до 3) призводили до звуження ліній і втрати роздільної здатності. Позитивні значення дефокусу (від 6 до 8) призводили до розширення ліній, але з меншою втратою роздільної здатності. Тобто, оптимальними значеннями дефокусу були 4 і 5.

6.2 Перевірка налаштувань вирівнювання

Для досягнення точного вирівнювання між дизайном і цільовим зразком використовується інструмент ручного вирівнювання. Процес вирівнювання починається з вибору чотирьох опорних точок, розташованих на краях дизайну маркерної мікросхеми. Координати цих точок переносяться на шаблон інструменту вирівнювання. Для початку вирівнювання оператор вручну позначає відповідні опорні точки на підкладці. Цей крок інформує інструмент вирівнювання про точні місця на зразку, які відповідають попередньо вибраним опорним точкам зміщення. Точно позначивши ці точки, інструмент вирівнювання створює просторову базу для вирівнювання дизайну і фактичного зразка. Цей інструмент пропонує три регульовані параметри: кут повороту, масштабування і зсув.

Кут повороту: Кут повороту визначає кутову орієнтацію дизайну відносно цільового зразка. Цей параметр особливо важливий при вирівнюванні деталей, які вимагають певного кутового розташування, або при компенсації будь-яких розбіжностей в обертанні між дизайном і зразком.

Масштабування: Масштабування - це регулювання розміру або розмірів шаблону відносно цільового зразка. Це дозволяє збільшити або зменшити дизайн, зберігаючи його пропорції. Масштабування корисне, коли потрібно точно змінити розмір дизайну відповідно до розмірів зразка або коли потрібні точні співвідношення масштабування для передбачуваного застосування.

Зсув: Зсув передбачає зміщення дизайну вздовж певної осі, щоб виправити будь-яке зміщення або викривлення, спричинене механічними або технологічними факторами. Це дає змогу точно вирівняти дизайн по горизонталі або вертикалі, не впливаючи на його загальну форму. Зсув особливо корисний при роботі з нерівномірними викривленнями, такими як нахил або перекіс, які необхідно виправити для точного вирівнювання.

Мета полягає в тому, щоб визначити необхідність кожного параметра для досягнення точного вирівнювання. Для оцінки впливу цих параметрів на точність вирівнювання було розроблено конструкцію з перехрещеними лініями. Точка перетину ліній повинна точно збігатися з центром маркерів на мікрочіпі. За стандартною процедурою спіні-покриття було підготовлено три зразки для тестування, а параметри вибірково вмикалися або вимикалися під час процесу освітлення.

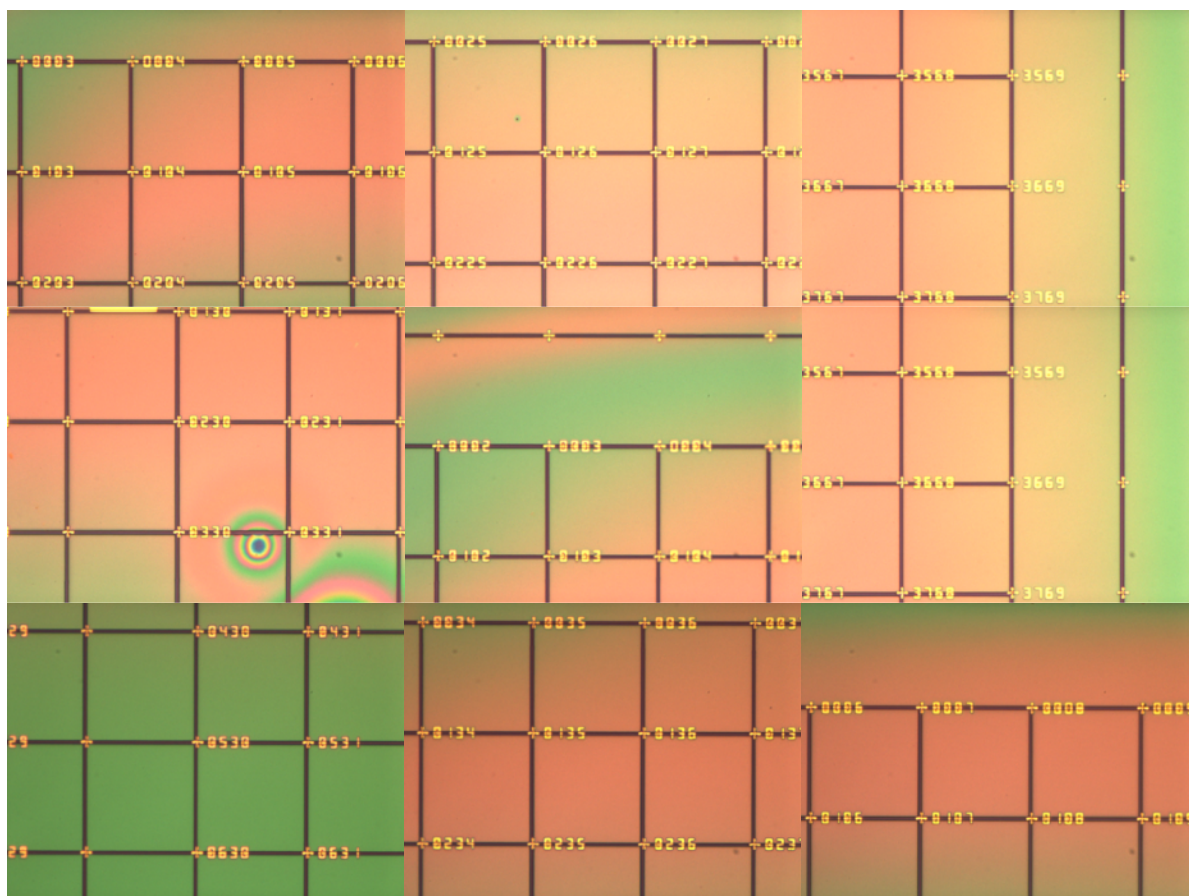


Рисунок 9. Витравлена структура на мікрочіпі. 1 ряд: тільки обертання. 2 ряд: обертання та масштабування. 3 ряд: обертання, масштабування та зсув.

Систематично змінюючи налаштування і порівнюючи результати, можна оцінити вплив кожного параметра на точність вирівнювання. Цей експериментальний підхід дасть змогу зрозуміти значення кута повороту, масштабування та зсуву для досягнення бажаного вирівнювання між зразком та цільовим зразком. Результати цього дослідження сприятимуть оптимізації процесу вирівнювання, дозволяючи більш точно позиціонувати шаблони на мікросхемах і підвищуючи загальну якість і надійність виготовлених пристроїв. На рисунку 9 показано кілька фотографій, зроблених з різних місць зразка. Однак, щоб забезпечити повне розуміння всього мікрочіпа розміром 4,5 на 4,5 мм, була проведена ретельна перевірка. На основі аналізу було зроблено наступні висновки:

1. Відхилення від середнього зсуву ліній спостерігалися переважно на краях зразка. Ця розбіжність може бути пов'язана з такими факторами, як дефекти методу спін-покриття, нерівномірність товщини фоторезисту саме на краях, а також відповідні відхилення фокусування в цій ділянці.
2. Лінії, розташовані в центральній частині зразка, мають найточніше вирівнювання.
3. Після оцінки трьох зразків було визначено, що використання лише параметра обертання дало найкращі результати. Внесення змін масштабу в дизайн потенційно може призвести до перетину ліній і порушити цілісність зразка. Параметр зсуву, з іншого боку, мав мінімальний вплив на загальний результат і тому був визнаний непотрібним для фінальних експериментів.

Наближення опорних точок до цільового графену допоможе значно зменшити похибку, але тоді шаблон не буде універсальним і значення опорних точок потрібно буде налаштовувати знову. Це ускладнює процедуру використання інструменту безмаскової літографії. Для унікальних випадків, коли потрібна максимальна точність, можна наблизити опорні точки до цільового розташування. Незважаючи на заявлену компанією точність 500 нм, результати експериментів показали середнє зміщення 700 нм. Хоча отримане

зміщення трохи перевищує заявлену точність, воно знаходиться в межах прийняттого діапазону. Дуже важливо оцінити компроміс між досяжною точністю і конкретними потребами проекту, такими як універсальність, щоб переконатися, що отримані результати підходять для передбачуваних застосувань.

6.3 Травлення немоношарового графену

Для видалення зайвих шарів графену в процесі використовували систему плазмового травлення. Перш ніж приступити до травлення самого зразку, було проведено початковий експеримент для визначення відповідних значень потужності травлення. Цей експеримент мав на меті визначити глибину травлення як захисного шару фоторезисту, так і підкладки. Дуже важливо було знайти правильний баланс під час процесу травлення. Використання надто високих значень потужності травлення може призвести до ненавмисного видалення захисного шару фоторезисту, що призведе до небажаного витравлення корисних ділянок. З іншого боку, тривале травлення шару SiO_2 може призвести до значних перепадів висоти в незахищених ділянках, тим самим порушуючи цілісність золотих контактів. Отже, для досягнення бажаного результату був необхідний ретельний контроль потужності травлення. Знайшовши оптимальні значення потужності травлення, вдалося вибірково видалити надлишкові шари графену, зберігши цілісність фоторезисту і мінімізувавши варіації висоти в незахищених ділянках. Травлення проводилося двома газами: SF_6 та O_2 .

Перш за все, було виміряно товщину фоторезисту за допомогою атомно-силового мікроскопа і отримано результат 400 нм. Після цього було виготовлено кілька зразків з однаковим шаблоном і протестовано процес травлення з різною концентрацією кисню. Результат атомно-силової мікроскопії був проаналізований і отримані наступні графіки.

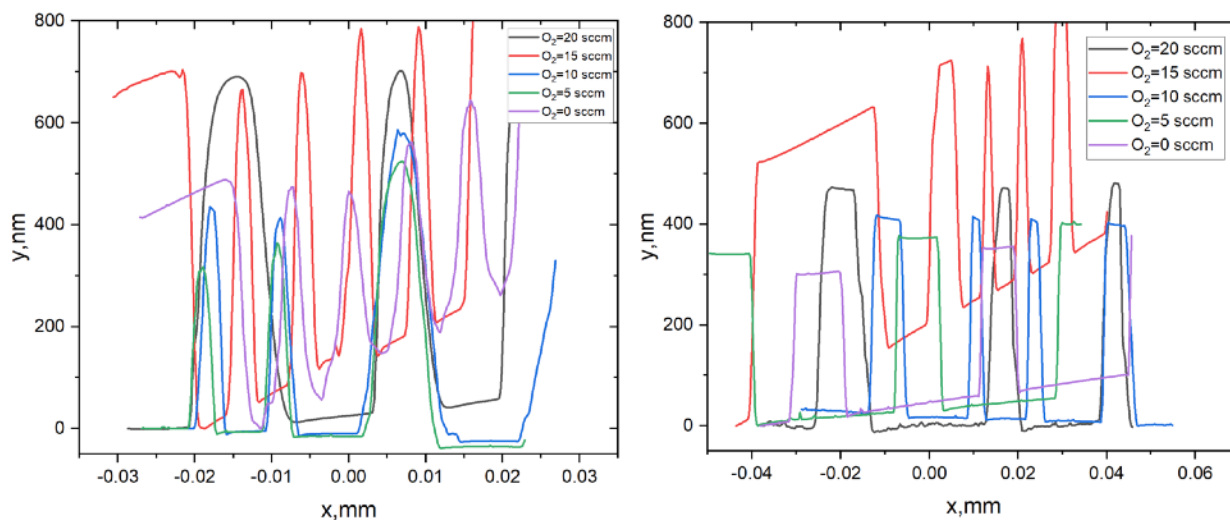


Рисунок 10. Графіки за результатами атомно-силової мікроскопії, що показують глибину травлення (ліворуч - глибина з фоторезистом, праворуч - без фоторезисту)

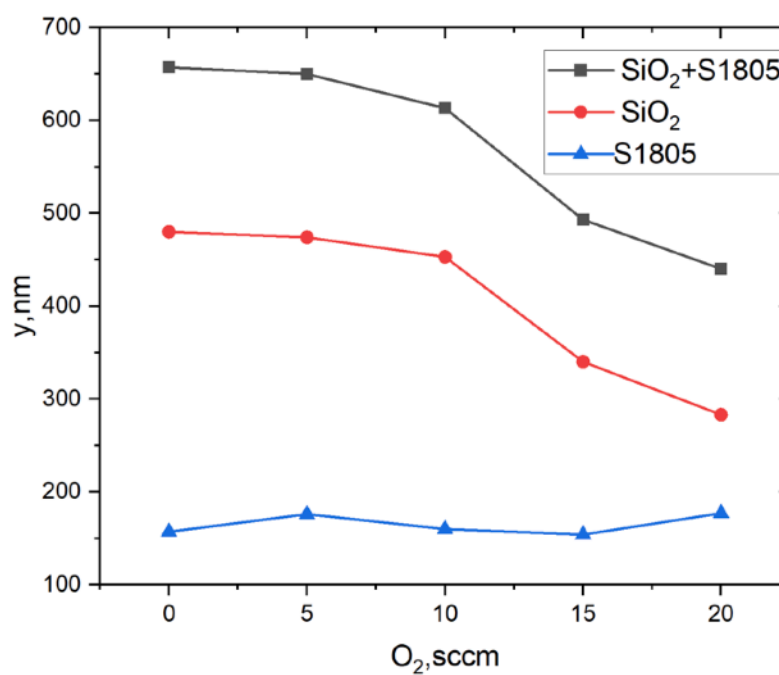


Рисунок 11. Графік залежності глибини травлення від концентрації кисню. Чорний колір - глибина травлення кремнієвої підкладки і фоторезисту, червоний - глибина травлення кремнієвої підкладки, синій - залишкова товщина фоторезисту.

Процес травлення проводився при початковій потужності 100 Вт. Однак було помічено, що хоча захисний шар фоторезисту залишився неушкодженим, травлення кремнієвої підкладки було відносно глибоким. Таке глибоке травлення потенційно може погіршити якість майбутніх контактів. Для вирішення цієї проблеми та забезпечення оптимальних результатів було прийнято рішення зменшити потужність травлення до 50 Вт. Очікується, що завдяки зменшенню потужності процес травлення буде більш контрольованим і точним, мінімізуючи ризик надмірного травлення підкладки. Це регулювання спрямоване на досягнення балансу між видаленням зайвих шарів графену і hBN зі збереженням цілісності основної підкладки. Початковий зразок, разом з інформацією, отриманою на попередніх етапах, слугує основою для розробки дизайну для оптичної літографії. Мета полягає в тому, щоб видалити багат шаровий графен, присутній на краях зразка. Для цього за допомогою програми Klauout було створено спеціальний дизайн. Дизайн розміщується поверх дизайну мікросхеми, враховуючи точне розташування графену на підкладці. Точне вирівнювання дизайну в програмі забезпечує розміщення літографічних візерунків на зразку. Програма Klauout пропонує потужні можливості для створення та маніпулювання дизайнами, що дозволяє створювати складні та індивідуальні візерунки. За допомогою цього програмного забезпечення дизайн пристосований для вибіркового видалення небажаного багат шарового графену при збереженні бажаних областей моно шарового графену. Під час процесу виготовлення було проведено два етапи травлення для досягнення бажаних результатів:

Перший етап травлення включав використання газу SF_6 для вибіркового видалення небажаного шару hBN (гексагонального нітриду бору). Шар hBN виконує захисну функцію і повинен бути видалений, щоб відкрити шар графену, що лежить під ним.

На другому етапі травлення використовувався газ O_2 зі зниженою потужністю порівняно з тестовими зразками, щоб витравлювати багатошаровий графен.



Рисунок 12: Порівняння зразка до і після травлення.

У лівій частині малюнка виділена частина зразка показана до процесу травлення. На правій стороні рисунка зображено зразок після завершення процесу травлення. Травлення успішно видалило небажані шари, такі як шар hBN і багатошаровий графен, залишивши бажану структуру. Хоча слабкі контури попередніх структур все ще можна спостерігати, слід зазначити, що це лише тіні, які виникли внаслідок нерівномірного травлення силіконової підкладки. Область під попередніми шарами hBN і графену була витравлена повільніше, що призвело до дещо підвищеної висоти порівняно з непокритою областю. Така зміна висоти в протравленій області є поширеним явищем. Тим не менш, загальний результат процесу травлення демонструє точність і ефективність вибіркового видалення небажаних шарів зі збереженням бажаної структури.

Для того, щоб приступити до виготовлення контактів на зразку, необхідний ретельний дизайн і точний процес освітлення. Мета полягає у створенні чітко визначених контактних областей шляхом вибіркового видалення шару hBN за допомогою газового травлення SF_6 . Цей крок гарантує, що контакти безпосередньо наносяться на основний графеновий шар, що сприяє ефективній електропровідності. На етапі проектування контактні схеми

ретельно викладаються на зразку з урахуванням бажаних електричних з'єднань і функціональності пристрою. Контактні області зазвичай визначаються як певні геометричні фігури або візерунки, які збігаються з цільовими областями на шарі графену. Після завершення проектування зразок піддається процесу травлення за допомогою газу SF_6 . Газ SF_6 вибірково реагує з шаром hBN і видаляє його, залишаючи шар графену відкритим в місцях контакту. Це забезпечує прямий контакт між графеном, що лежить в основі, і наступним осадженням металу, що дозволяє ефективно переносити заряд і покращувати електричні характеристики.

6.4 Виготовлення золотих контактів

Для виготовлення контактів використовувався метод фізичного осадження. Підкладка, без видалення шару фоторезисту, була поміщена всередину камери. Був проведений процес осадження, в результаті якого був нанесений шар хрому товщиною 5 нм, а потім шар золота товщиною 60 нм. Шар хрому слугує адгезивним шаром, що покращує контакт між золотом і графеном. Після процесу осадження шар фоторезисту був видалений шляхом промивання ацетоном. Підкладку занурювали в ацетон при температурі 60 градусів Цельсія на 1 годину. За таких умов ацетон ефективно проникає в шар фоторезисту з боків і розчиняє його, залишаючи тонку плівку між шаром золота і кремнієвою підкладкою. Цей крок має вирішальне значення, оскільки він гарантує, що золота плівка не прилипає до підкладки, встановлюючи з'єднання між двома або більше контактами, оминаючи графеновий шар. Це запобігає будь-якому потенційному пошкодженню зразка.

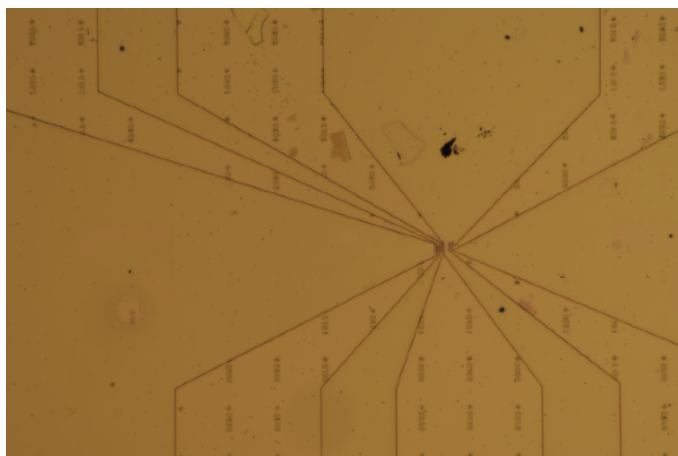


Рисунок 13. Показано випаровуване золото на поверхні всієї підкладки.

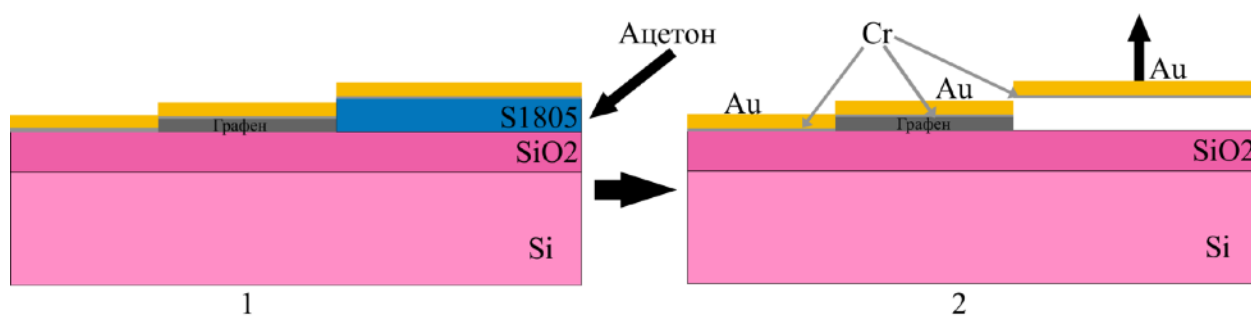


Рисунок 14. Процес відшарування зайвого шару золота від підкладки

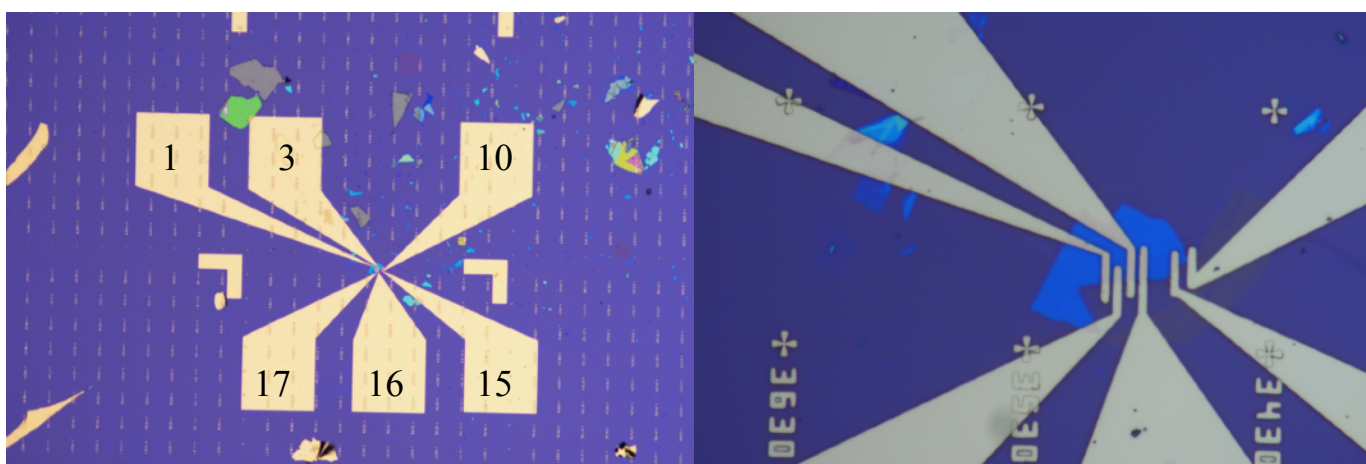


Рисунок 15. Вигляд вже очищених контактів з нумерацією. 10-кратне збільшення зліва, 100-кратне - справа

Після огляду контактів чітко видно, що нанесення, експозиція та всі процеси були виконані правильно, оскільки контакти не перекриваються і є неушкодженими.

Для створення контакту заземлення підкладка була прикріплена до тримача зразка за допомогою пасти, що містить срібло. Це забезпечило надійне електричне з'єднання між підкладкою і тримачем, що дозволяє виміряти напругу та обрахувати опір.

Для з'єднання контактів на зразку з відповідними контактами на тримачі зразка використовували ультразвукове з'єднання. Ця техніка з'єднання використовує ультразвукові коливання для створення міцного і точного з'єднання між контактними точками. Необхідно пронумерувати контакти на мікрочіпі відповідно до контактів на тримачі. В подальшому це дозволить розуміти які частини графену вимірюються.

6.5 Остаточні виміри

Для вимірювання опору та якості контактів до графену використовувався синхронний підсилювач. Синхронний підсилювач відомий своєю винятковою здатністю вимірювати слабкі сигнали в умовах присутності флікер-шуму або білого шуму, що робить його широко застосовуваним інструментом в лабораторних умовах. Синхронний підсилювач працює на основі принципу ортогональності синусоїдальних функцій. Коли синусоїдальний сигнал з частотою f_1 множиться на інший синусоїдальний сигнал з частотою f_2 (при $f_1 \neq f_2$) і інтегрується за тривалий період, результат дорівнює нулю. Однак, якщо обидва сигнали мають однакову частоту і знаходяться у фазі, то середнє значення пропорційне добутку їхніх амплітуд. Щоб виділити сигнал з шуму, підсилювач з фіксацією множить вхідний сигнал на опорний сигнал з відомою частотою і фазою. Отриманий результат інтегрується протягом певного періоду часу, зазвичай від мілісекунд до декількох секунд. Інтегрований сигнал являє собою компонент постійного струму, де будь-який шум або сигнали не на опорній частоті ослаблені близько до нуля. Крім того,

будь-які несинхронні з опорною частотою компоненти також послаблюються. Для вимірювання слабкого сигналу підсилювачу з фіксованою частотою потрібен як вхід сигналу, так і вхід опорного сигналу з відомою частотою, фазою і амплітудою, зазвичай близько 10 мВ. Будь-які сигнали, що відхиляються від опорної частоти, наприклад, шумові сигнали, ефективно відфільтровуються і не впливають на процес вимірювання. Синхронний підсилювач починає роботу з посилення слабкого сигналу, який може бути до 10 нВ. Потім він аналізує опорний сигнал, часто у формі прямокутної синусоїди, і генерує новий синусоїдальний опорний сигнал з регульованою користувачем фазовою маніпуляцією. Згодом посилений сигнал і новий опорний сигнал перемножуються, а потім пропускаються через фільтр низьких частот, що дозволяє зберегти лише постійну складову сигналу. Якщо опорний сигнал має ту саму частоту, що й зашумлений сигнал, результуюча складова постійного струму стає пропорційно пов'язаною з чистим сигналом. Кінцевий фільтр низьких частот використовується для забезпечення точного вимірювання сигналу, позбавленого супутніх шумів.

Формула для розрахунку опору графену:

$$V_{sample} = \frac{R_{sample}}{R_s + R_{sample}} * V_{source} \quad (10)$$

Де $V_{source} = 10mV$ напруга джерела, $R_s = 1M\Omega$. Припускаючи, що R_{sample} (опір зразку) є дуже низьким, ми можемо переписати формулу як:

$$V_{sample} = \frac{R_{sample}}{R_s} * V_{source} \quad (11)$$

Підключивши 12-й вивід і по черзі підключаючи контакти, можна виміряти падіння напруги і розрахувати опір. Таким чином, ви вже можете перевірити якість контактів і відсутність струму витoku між графеном і підкладкою. Розрахунки наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Результати 2-контактних вимірювань.

Номер контакту	$V_{sample}, \mu V$	R_{sample}, Ω
1	4.1	410
3	1.684	168,4
10	7.733	773,3
15	4.3	430
16	2.16	216
17	2.16	216

Метод 4-контактного вимірювання використовується для отримання більш точних значень опору шляхом пропускання струму між крайніми контактами, в нашому випадку контактами 1 і 10, і з'єднання пар контактів для вимірювання падіння напруги на певних ділянках графенового зразка. Така конфігурація допомагає усунути потенційні неточності, спричинені контактним опором, і забезпечує більш точні вимірювання опору.

Розрахунки показані в таблиці 2. Через наявність графенових складок між контактами 16 і 15, вимірювання опору в цій конкретній області може не дати точних результатів. Однак вимірювання, проведені між контактами 17 і 3, а також між контактами 16 і 3, показують надійні значення опору графену.

Таблиця 2. Результати 4-х контактних вимірювань.

Пари контактів	$V_{sample}, \mu V$	R_{sample}, Ω
17-3	3.86	386
16 - 3	2.73	273
16-15	9.16	916

Висновки

Отже, безмаскова літографія виявилася ефективною технікою для виготовлення контактів у пристроях на основі графену. Завдяки низці процесів та оптимізацій було досягнуто виготовлення високоякісних контактів на графені. Процедура вирівнювання з використанням ручних інструментів вирівнювання, опорних точок і шаблонів дозволила точно позиціонувати контакти на підкладці, забезпечуючи точні електричні вимірювання. Процес літографії для виготовлення контактів у графені передбачає різні налаштування, включаючи дозу, розфокусування та створення шаблону вирівнювання. Ці налаштування відіграють вирішальну роль у досягненні високої повторюваності процесу та полегшенні освітлення потрібних шаблонів. Аналіз процесу травлення дозволив видалити небажані шари, такі як hBN і багат шаровий графен, зберігаючи при цьому цілісність зразка. Осадження хрому і золота сприяло утворенню надійних контактів з поліпшеною адгезією між золотом і графеном, завдяки хромовому адгезивному шару. Використання синхронного підсилювача при вимірюванні опору продемонструвало його ефективність в отриманні точних і надійних результатів, особливо при використанні 4-контактного методу вимірювання. Загалом, оптимізувавши процес безмаскової літографії дозволив швидко виготовляти високоякісні контакти для пристроїв на основі графену. Крім того, цей процес сприяє збільшенню кількості досліджуваних зразків, оскільки більше немає необхідності шукати відповідні зразки графену, які відповідають шаблону контакту. Натомість для кожного зразка можна створити унікальний шаблон, що забезпечує більшу гнучкість та індивідуальність експериментального дизайну. Ці досягнення сприяють розвитку і вдосконаленню технологій на основі графену і прокладають шлях для подальших досліджень і застосувань у різних галузях.

7. Документація процесів

7.1 Підготовка Si/SiO₂-підкладки

- Різання пластини Si/SiO₂ з р-домішками (300 нм) до розмірів 10 мм у напрямку x та 10 мм у напрямку y.
- Очищення мікросхеми в ацетоні в ультразвуковій ванні протягом 5 хвилин
- Відмивання ацетоном в пропанолі протягом 30 секунд
- Сушіння азотом
- Плазмова чистка киснем при потужності 90% протягом 5 хвилин

7.2 Відшарування графену

- Скотч: "Nitro tape", тип: "ELP BT-150E-CM"
- Графіт: "Флагманські пластівці", постачальник: "НГС Натурграфіт"
- Відшарування графену та притискання його до підкладки
- Пошук відповідного графену за допомогою світлового мікроскопа

7.3 Метод спін-покриття та проявлення фоторезисту

- Фоторезист: S1805
- Спін-покриття: час: 30 секунд, швидкість: 6000 об/хв, прискорення: 2000 об/хв/с
- Розчинник: AZ351 з водою у концентрації 1:4
- Розчинення: 40 секунд в AZ351 і 20 секунд у воді

7.4 Оптична літографія

- Доза: 140 мДж/см²
- Розфокусування: 4

7.5 Травлення

- Для графену: 3.99 Па, 100 куб.см/хв, 50 Вт, 60 с.
- Для hBN: 6.66 Па, 3 куб.см/хв, 10 Вт, 120 с.

8. Список використаних джерел

1. Electronic and Thermal Properties of Graphene and Recent Advances in Graphene Based Electronics Applications / M. Sang et al. *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9, no. 3. P. 374. URL: <https://doi.org/10.3390/nano9030374>
2. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007. Vol. 6, no. 3. P. 183–191. URL: <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
3. The electronic properties of graphene / A. H. Castro Neto et al. *Reviews of Modern Physics*. 2009. Vol. 81, no. 1. P. 109–162.
4. Making consistent contacts to graphene: effect of architecture and growth induced defects / B. Krishna Bharadwaj et al. *Nanotechnology*. 2016. Vol. 27, no. 20. P. 205705. URL: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/20/205705>
5. Stevenson J. T. M., Gundlach A. M. The application of photolithography to the fabrication of microcircuits. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1986. Vol. 19, no. 9. P. 654–667. URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3735/19/9/001>
6. Maskless lithography / R. Menon et al. *Materials Today*. 2005. Vol. 8, no. 2. P. 26–33. URL: [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(05\)00699-1](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(05)00699-1)
7. Effect of oxygen plasma etching on graphene studied using Raman spectroscopy and electronic transport measurements / I. Childres et al. *New Journal of Physics*. 2011. Vol. 13, no. 2. P. 025008. URL: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/2/025008>
8. Gurram M., Omar S., van Wees B. J. Electrical spin injection, transport, and detection in graphene-hexagonal boron nitride van der Waals heterostructures: progress and perspectives. *2D Materials*. 2018. Vol. 5, no. 3. P. 032004. URL: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aac34d>
9. A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology / H. Jansen et al. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 1996. Vol. 6, no. 1. P. 14–28. URL: <https://doi.org/10.1088/0960-1317/6/1/002>

10. Few-Layer Graphene from Mechanical Exfoliation of Graphite-Based Materials: Structure-Dependent Characteristics / A. Pirzado et al. *ChemEngineering*. 2019. Vol. 3, no. 2. P. 37. URL: <https://doi.org/10.3390/chemengineering3020037>
11. Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands / A. Baptista et al. *Coatings*. 2018. Vol. 8, no. 11. P. 402. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings8110402>
12. Spintronics with graphene-hexagonal boron nitride van der Waals heterostructures / M. V. Kamalakar et al. *Applied Physics Letters*. 2014. Vol. 105, no. 21. P. 212405. URL: <https://doi.org/10.1063/1.4902814>
13. A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology / H. Jansen et al. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 1996. Vol. 6, no. 1. P. 14–28. URL: <https://doi.org/10.1088/0960-1317/6/1/002>
14. Stevenson J. T. M., Gundlach A. M. The application of photolithography to the fabrication of microcircuits. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1986. Vol. 19, no. 9. P. 654–667. URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3735/19/9/001>
15. Synthesis of Patched or Stacked Graphene and hBN Flakes: A Route to Hybrid Structure Discovery / S. M. Kim et al. *Nano Letters*. 2013. Vol. 13, no. 3. P. 933–941. URL: <https://doi.org/10.1021/nl303760m>
16. Measurements of the Electrical Conductivity of Monolayer Graphene Flakes Using Conductive Atomic Force Microscopy / S. Lim et al. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, no. 10. P. 2575. URL: <https://doi.org/10.3390/nano11102575>
17. Chu T., Chen Z. Understanding the Electrical Impact of Edge Contacts in Few-Layer Graphene. *ACS Nano*. 2014. Vol. 8, no. 4. P. 3584–3589. URL: <https://doi.org/10.1021/nn500043y>
18. Electrical properties of graphene-metal contacts / T. Cusati et al. *Scientific Reports*. 2017. Vol.7, no.1.URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05069-7>
19. High quality and large-scale manually operated monolayer graphene pasters/ Y.Weï et al. *Nanotechnology*.2014.Vol.25,no.27.P.275704.URL: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/27/275704>