technische universität dortmund

Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik

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

Entwicklung eines Prozesses zur Vorbehandlung von Kupfersubstraten für CVD-Graphen

Bachelorarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science

vorgelegt von

Maximilian Grüne

1. Prüfer: Prof. Dr. Stefan Tappertzhofen
2. Prüfer: Apl. Prof. Dr. Dirk Schulz
Betreuer: André Kosak, M. Sc. und Timon Runte, M. Sc.

Dortmund, 8. März 2026

Abstract

In this work, a hydrogen-based annealing process is developed for the pretreatment of copper substrates for the production of CVD-graphene. The aim is to create a substrate surface with large grains, low roughness and impurities. To this end, a series of experiments were carried out at different temperatures and pressures, and their advantages and disadvantages with regard to the target parameters were evaluated. During the investigations, spontaneous growth of graphene flakes was observed without the addition of external carbon-containing precursors. By etching the graphene flakes and observing reduced growth during re-annealing, it was demonstrated that the growth is primarily due to intrinsic carbon impurities in the copper bulk. These migrate to the surface under the hydrogen atmosphere and nucleate there, mostly on impurity particles. These spontaneously formed graphene flakes, as well as additionally detected silicon- and oxygen-containing particles, act as undesirable impurities for subsequent growth processes, impairing controlled CVD growth. The results illustrate that the annealing process prior to the growth step already significantly determines the conditions for the final graphene growth.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein wasserstoffbasierter Annealingprozess zur Vorbehandlung von Kupfersubstraten für die Herstellung von CVD-Graphen entwickelt. Ziel ist die Erzeugung einer Substratoberfläche mit großen Körnern, geringer Rauheit und ein Minimung an Verunreinigungen. Dazu wurden Versuchsreihen bei verschiedenen Temperaturen und Drücken durchgeführt und ihre Vor- und Nachteile hinsichtlich der Zielparameter bewertet. Während der Untersuchungen konnte spontanes Wachstum von Graphen-Flakes ohne Zufuhr externer kohlenstoffhaltiger Precursoren beobachtet werden. Durch Abätzen der Graphen-Flakes und abgeschwächtes Wachstum

beim erneuten Glühen konnte nachgewiesen werden, dass das Wachstum primär auf intrinsische Kohlenstoffverunreinigungen im Kupfer-Bulk zurückzuführen ist. Diese migrieren unter der Wasserstoffatmosphäre an die Oberfläche und nukleieren dort größtenteils an Verunreinigungspartikeln. Diese spontan gebildeten Graphen-Flakes sowie zusätzlich nachgewiesene silizium- und sauerstoffhaltige Partikel wirken für anschließende Wachstumsprozesse als unerwünschte Störstellen, die ein kontrolliertes CVD-Wachstum beeinträchtigen. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass der Annealingprozess vor dem Wachstumsschritt bereits die Bedingungen für das finale Graphenwachstum maßgeblich determiniert.

Inhaltsverzeichnis

Akronyme **vii**

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **5**
2.1 Annealing 5
2.2 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) 6
2.3 Rasterelektronenmikroskop (REM) 7
2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) 10
2.5 Atomic force microscopy (AFM) 11
2.6 Raman-Spektroskopie 14
2.7 Graphen 16

3 Wachstum von CVD-Graphen und Rolle des Kupfersubstrats **19**
3.1 Prozessschritte 19
3.2 Wachstumskinetik und Reaktionsmechanismen 20
3.3 Oberflächenmorphologie und Rauheit 21
3.4 Orientierung und Größe der Kupferkörner 22
3.5 Zusammenfassung der Zielparameter 23

4 Entwicklung des Glühprozesses **25**
4.1 Versuchsaufbau 25
4.2 Charakterisierung des Ausgangssubstrats 28
4.3 Versuchsreihe bei 1040 °C 30
4.4 Versuchsreihe bei 900 °C 41
4.5 Variation des Drucks 49

5 Ursachenanalyse des spontanen Graphenwachstums **53**
5.1 Verunreinigung des Reaktorrohres 53
5.2 Glühen unter Vakuum 56
5.3 Ätzen oberflächennaher Schichten 61

5.4 Untersuchung des Bulk-Kohlenstoffs 62

6 Zusammenfassung und Ausblick **69**

Abbildungsverzeichnis **73**

Tabellenverzeichnis **77**

Literaturverzeichnis **79**

A Laufzettel **83**

B Prozessparameter **85**

C Ergänzende Abbildungen **89**

Akronyme

AFM	Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscope)
APS	Ammoniumperoxodisulfat
BSE	Rückstreuelektronen (engl.: backscattered electrons)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapor deposition)
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl.: electron backscatter diffraction)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: energy-dispersive X-ray spectroscopy)
fcc	kubisch flächenzentrierten (engl.: face-centered cubic)
LM	Lichtmikroskop
MFC	Massendurchflussregler
PMMA	Polymethylmethacrylat
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIE	reaktives Ionenätzen
SDD	Siliziumdriftdetektor (engl.: silicon drift detector)

SE Sekundärelektronen (engl.: secondary electrons)

STM Rastertunnelmikroskop (engl.: scanning tunneling microscope)

SWCNT Einwandige Kohlenstoffnanoröhre (engl.: single-walled carbon nanotube)

TEM Transmissionselektronenmikroskop

1 Einleitung

2004 gelang es Konstantin Novoselov und Andre Geim erstmals, monolagige Graphen durch mechanische Exfoliation zu isolieren und den ambipolaren Feldeffekt experimentell nachzuweisen [1]. Bei dem als „Scotch-Tape-Methode“ bekannt gewordenen Verfahren werden handelsübliche Klebestreifen verwendet, um Graphitschichten mechanisch voneinander zu trennen. Nach ausreichend vielen Wiederholungen bleibt nur eine einzelne Schicht des Graphits übrig, welche als Graphen bezeichnet wird. [2] Für ihre Entdeckungen erhielten Geim und Novoselov 2010 den Nobelpreis der Physik [3].

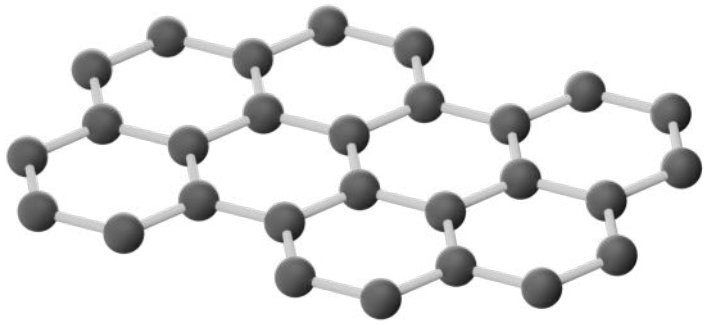


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der zweidimensionalen hexagonalen Anordnung von Kohlenstoffatomen in Graphe [2].

Graphen besteht aus einer zweidimensionalen hexagonal angeordneten Honigwabenstruktur aus Kohlenstoffatomen. Eine schematische Darstellung dieser Anordnung ist in Abbildung 1.1 dargestellt. [2] Die Elektronenbeweglichkeit von Graphen erreicht Werte von bis zu $200\,000\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{Vs}$ und übertrifft mit einer Zugfestigkeit von rund $120\,\mathrm{GPa}$ technische Stähle um etwa zwei Größenordnungen [4–6]. Zudem ist Graphen aufgrund seiner geringen Dicke nahezu transparent. Eine einzelne Lage Graphen absorbiert etwa nur $2{,}3\,\%$ von einfallendem Licht über einen sehr großen Spektralbereich. Diese Eigenschaften machen Graphen zu einem vielversprechenden Werkstoff für diverse Einsatzgebiete. Beispiele hierfür sind Transistoren, Superkondensatoren, Batterien und Sensoren. [2] Für Feldeffekt-Transistoren bietet Graphen als 2D-Material mit atomarer Schichtdicke eine ideale Kontrolle des Kanals. Kombi-

niert mit der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit eignet sich das Material prinzipiell für stark skalierte Transistorstrukturen mit hohen Schaltgeschwindigkeiten [7].

Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten und besonderen Eigenschaften besteht ein großes Interesse an skalierbaren Herstellungsverfahren für qualitativ hochwertiges, monolagiges Graphen. Zur Herstellung von Graphen gibt es verschiedene Verfahren, welche abhängig von ihrer Qualität und ihrer Kosten in Abbildung 1.2 angeordnet sind. Darunter fallen mechanische und chemische Exfoliation, Synthese mit SiC, Molekularstrahlepitaxie und chemische Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapor deposition) (CVD). [8] Mit der klassischen mechanischen Exfoliation kann zwar eine hohe Probenqualität erreicht werden. Die Methode ist aufgrund ihrer Ineffizienz aber nicht skalierbar und für industrielle Herstellung daher ungeeignet. Zudem wird darauf hingewiesen, dass bei der Scotch-Tape-Methode Kleberückstände auf der Substratoberfläche verbleiben können, die die Ladungsträgerbeweglichkeit begrenzen. Eine effizientere etablierte Methode ist das katalytische Wachstum mittels CVD auf Metallsubstraten. Als Vorteile werden unter anderem eine gleichmäßige Abscheidung, ein hoher Grad an Prozesskontrolle, gute Qualität und geringe Kosten genannt. [2] Als bevorzugtes Substratmaterial hat sich Kupfer etabliert, da Kohlenstoff bei den relevanten Prozesstemperaturen nur eine geringe Löslichkeit aufweist und dadurch ein selbstlimitierendes Wachstum begünstigt wird [9, 10]. Zudem ist Kupfer im Vergleich zu Substraten wie Platin, Germanium oder Saphir kostengünstig. Handelsübliche Kupferfolien und -bleche sind jedoch häufig polykristallin und können Verunreinigungen, Walzspuren oder Oberflächendefekte aufweisen [11]. Diese beeinflussen das Nukleationsverhalten sowie die Qualität des gewachsenen Graphens [10].

In der vorliegenden Arbeit soll daher ein Prozess zur gezielten Optimierung von Kupfersubstraten für das CVD-Wachstum von monolagigem Graphen entwickelt werden. Hierbei handelt es sich um einen Annealing-Prozess, der die Oberfläche von Oxiden reduziert, Verunreinigungen minimiert, Kornwachstum fördert und eine geringe Rauigkeit der Probe beibehält.

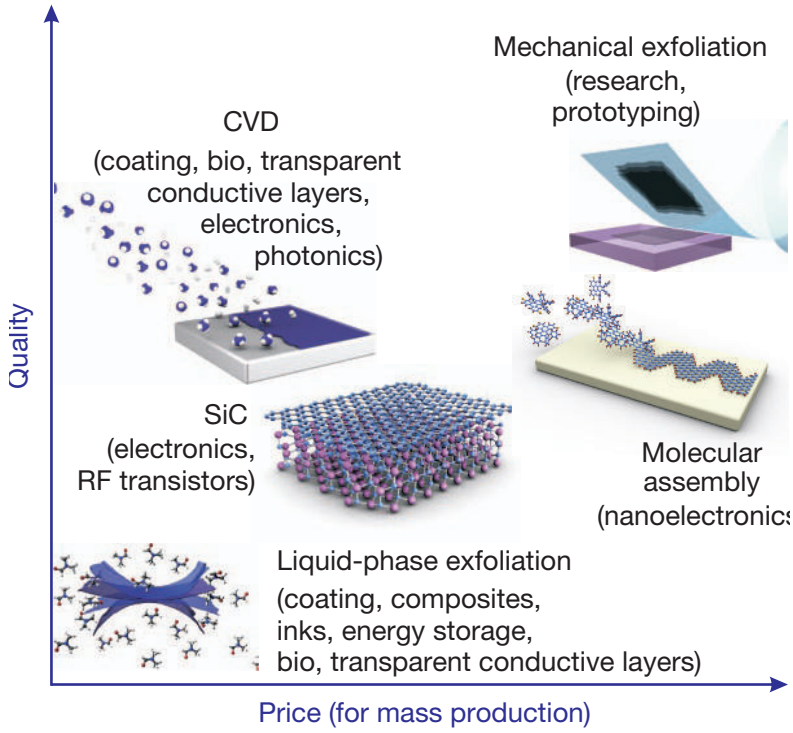


Abbildung 1.2: Herstellungsrouten von Graphen und deren Einordnung bezüglich Qualität und Kosten [8]

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel stellt die theoretischen Grundlagen vor, die für das Verständnis der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente erforderlich sind. Dazu werden zunächst die eingesetzten Prozesstechniken, Analysemethoden und Materialien beschrieben. Abschließend werden die grundlegenden Eigenschaften von Graphen beschrieben.

2.1 Annealing

Das Kaltumformen von Metallen führt zu einer starken Zunahme von Kristalldefekten, wie Versetzungen und Korngrenzen. Diese Defekte erhöhen die freie Gibbs-Energie des Materials gegenüber dem unverformten Zustand und machen die Struktur thermodynamisch instabil. Die gespeicherte Energie der Kaltverformung ist dabei überwiegend auf die hohe Versetzungsdichte zurückzuführen. Punktdefekte leisten nur einen vernachlässigbaren Beitrag. Bei niedrigen Temperaturen sind die atomaren Mechanismen zur Reduktion dieser Defekte stark gehemmt, sodass der verformte Zustand metastabil über lange Zeiträume erhalten bleibt. Erst durch Erhitzen des Materials werden thermisch aktivierte Prozesse ermöglicht, die eine Umordnung oder Beseitigung der Defekte erlauben. Dieser Vorgang wird als Annealing bezeichnet und lässt sich in die drei grundlegenden Mechanismen Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum unterteilen. Diese Prozesse treten typischerweise sequentiell auf, können sich jedoch zeitlich überlappen und sind nicht immer eindeutig voneinander abzugrenzen. [12]

Die Erholung umfasst lokale Vorgänge zur Reduktion der gespeicherten Energie durch Wanderung, Umlagerung und gegenseitiger Auslöschung von Versetzungen, ohne dass dabei weitreichende Bewegungen von Korngrenzen auftreten. Die mikrostrukturellen Änderungen während der Erholung sind daher relativ homogen und auf kleine Längenskalen beschränkt. Obwohl die Versetzungsdichte reduziert wird,

verbleibt nach abgeschlossener Erholung ein erheblicher Anteil der gespeicherten Energie im Material. [12]

Die Rekristallisation stellt einen weitergehenden Mechanismus zur Energiereduktion dar. In lokal stark verformten Bereichen der Mikrostruktur bilden sich neue, nahezu spannungsfreie Körner, die durch mobile Korngrenzen vom umgebenden Material getrennt sind. Diese Körner wachsen und verdrängen das verformte oder erholte Gefüge, sodass eine neue, versetzungsarme Kornstruktur entsteht. Der Rekristallisationsprozess wird häufig in die Phasen Keimbildung und Wachstum unterteilt. Keimbildung und Wachstum können dabei in der gesamten Probe gleichzeitig ablaufen. Erholung und Rekristallisation sind konkurrierende Prozesse, die sich nicht immer eindeutig voneinander trennen lassen. Ist die Rekristallisation jedoch abgeschlossen, sind weitere Erholungsprozesse nicht mehr beobachtbar. [12]

Nach der Rekristallisation kann es bei weiterem Annealing zum Kornwachstum kommen. Die treibende Kraft für diesen Prozess ist die Reduktion der in den Korngrenzen gespeicherten Energie. Während beim normalen Kornwachstum alle Körner statistisch gleichmäßig anwachsen, ist abnormales Kornwachstum durch das selektive Wachstum weniger Körner gekennzeichnet, die ihre Umgebung verdrängen und zu einer inhomogenen Kornverteilung führen. [12]

2.2 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Bei der CVD reagieren gasförmige Ausgangsstoffe (Precursor) unter Zufuhr von Energie auf einer Oberfläche zu einer festen Schicht. Die notwendige Aktivierungsenergie kann in Form von thermischer Energie, durch Gasentladungen in Form eines Plasmas oder durch elektromagnetische Strahlung bereitgestellt werden. Die Triebkraft der Reaktionen während eines CVD-Prozesses wird durch die Thermodynamik beschrieben, wobei für die tatsächliche Abscheiderate auch kinetische Prozesse relevant sind. Für die technische Umsetzung der thermischen CVD werden, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, gasförmigen Reaktanden in einen beheizten Reaktor eingebracht, in dem sich das Substrat befindet. Abhängig von den Prozessbedingungen können sich reaktive Spezies bereits in der Gasphase bilden, die anschließend zur Substratoberfläche transportiert werden. Die eigentliche Schichtbildung erfolgt durch Adsorption

und Reaktion dieser Spezies an der Oberfläche, während gasförmige Nebenprodukte kontinuierlich abgeführt werden. [13]

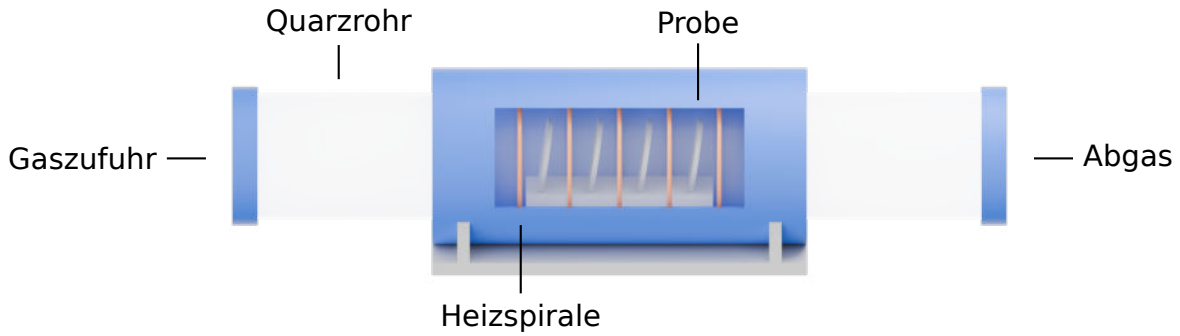


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines CVD-Rohrofens mit eingesetzten Proben

Ob eine CVD-Reaktion thermodynamisch möglich ist, wird durch die Änderung der freien Reaktionsenthalpie bestimmt. Eine Reaktion kann freiwillig ablaufen, wenn die freie Reaktionsenthalpie negativ ist. Neben der Standard-Reaktionsenthalpie beeinflussen insbesondere die Prozesstemperatur, der Gesamtdruck sowie die Partialdrücke der Reaktionsgase den tatsächlichen Reaktionsverlauf. Die Geschwindigkeit der Schichtbildung wird durch eine Abfolge kinetischer Teilschritte bestimmt. Dazu gehören der Transport der Reaktanden durch die Gasphase, mögliche homogene Reaktionen in der Gasphase, die Adsorption an der Substratoberfläche sowie die Oberflächenreaktionen und die Desorption gasförmiger Nebenprodukte. Abhängig von Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung kann entweder der Stofftransport oder die Oberflächenreaktion selbst geschwindigkeitsbestimmend sein. Diese Unterscheidung ist entscheidend für die Kontrolle der Abscheiderate und der Schichtmorphologie. [13]

2.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) erzeugt Abbildungen einer Probe, indem es die Oberfläche mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl abrastert. Ein Detektor registriert die durch die eintreffenden Elektronen erzeugten Signale und moduliert damit die Helligkeit der Bildpunkte. In Abbildung 2.2 ist der schematische Aufbau eines REM dargestellt. Die Elektronenquelle und Beschleunigungsanode bilden zusammen eine Elektronenkanone. Als Elektronenquellen werden unter anderem

Wolfram-Filamente, Lanthanhexaborid-Kathoden (LaB_6) oder Feldemissionsquellen eingesetzt. Mit elektromagnetischen Linsen wird der Elektronenstrahl aus der Kanone zu einem Strahl mit typischen Durchmesser von $1\,\text{nm}$ bis $10\,\text{nm}$ fokussiert. Die durch den Elektronenstrahl erzeugten Signale werden können verschiedenen Detektoren gemessen werden.

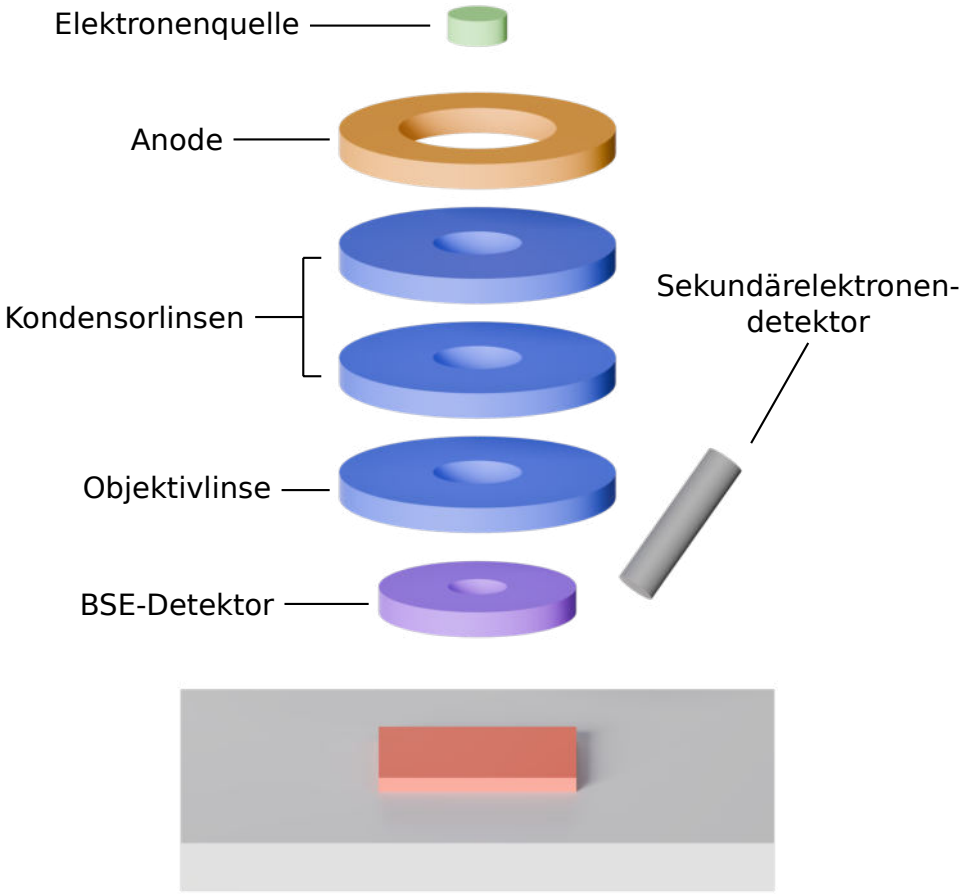


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [14]

Die Bildgebung im REM basiert hauptsächlich auf der Detektion von Sekundärelektronen (engl.: secondary electrons) (SE) und Rückstreuelektronen (engl.: backscattered electrons) (BSE). Beim Auftreffen des primären Elektronenstrahls auf einen Festkörper treten dabei elastische und inelastische Streuprozesse auf. Der Großteil dieser Interaktionen umfasst „vorwärts“ Streuung mit Reflexionswinkeln kleiner als $90°$. Ein Teil der Elektronen wird jedoch elastisch mit einem Winkel größer als $90°$ zurückgestreut, wobei nur ein kleiner Teil der Energie verloren geht. Aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie besteht die Chance, dass die zurückgestreuten Elektronen die Probe wieder verlassen und als BSE erfasst werden. Da ihre Intensität

mit der Ordnungszahl Z des Materials zunimmt, liefern BSE-Aufnahmen einen Materialkontrast. Die inelastische Streuuung umfasst kleine Streuwinkel und trägt wenig zum BSE-Signal bei. Dabei wird die Energie der primären Elektronen durch weitere Streuungen immer weiter reduziert, bis sie zur Ruhe kommen und vom Festkörper absorbiert werden. Das Volumen, welches die gestreuten Elektronen enthält, wird Interaktionsvolumen gennant. Es wird oft als birnenförmiger Querschnitt dargestellt und ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Eindringtiefe der Elektronen hängt dabei primär von der kinetischen Energie E_0 der Primärelektronen und der Ordnungszahl Z der Atome ab. Dadurch steigt die Eindringtiefe mit Erhöhung der kinetischen Energie E_0 und sinkt bei Zunahme der Ordnungszahl Z. Bei den elastischen Streuungen wird Energie der Primärelektronen auf gebundene Elektronen übertragen. Mit genügend Energie lösen sich Elektronen aus dem Atomverbund und die restliche Energie wird in kinetischer Energie behalten. Der Großteil dieser SE kommt aufgrund weiterer Streuungen innerhalb des Interaktionsvolumen wieder zum Stillstand. SE, die jedoch in der Nähe der Oberfläche entstehen, können das Material verlassen und mit einem Detektor erfasst werden. Aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie von unter $50\,\mathrm{eV}$ können sie nur aus einer Austrittstiefe von weniger als $2\,\mathrm{nm}$ entweichen, sodass ihr Kontrast überwiegend topographischer Natur ist. Neben SE und BSE können noch weitere Signale gemessen werden: charakteristische Röntgenstrahlung, kontinuierliche Bremsstrahlung, Auger-Elektronen und Kathodolumineszenz. Durch die Integration spezialisierter Detektionssysteme lässt sich das REM zu einem analytischen Elektronenmikroskop erweitern, wodurch weiterführende Verfahren wie Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: energy-dispersive X-ray spectroscopy) (EDX) (vgl. 2.4) zur Bestimmung der chemischen Elementzusammensetzung ermöglicht werden. [15]

Die räumliche Auflösung des REM wird im Wesentlichen durch den Durchmesser des Elektronenstrahls begrenzt. Der am häufigsten verwendete Detektor für SE ist der Everhart-Thornley-Detektor. Er besteht aus einem Szintillator, der durch ein positiv vorgespanntes Gitter Elektronen anzieht und in Photonen umwandelt. Diese werden über einen Lichtleiter zu einem Photomultiplier geführt, der das Signal verstärkt. Für die Detektion von Rückstreuelektronen kommen häufig ringförmige Halbleiterdetektoren zum Einsatz, die unterhalb der Objektivlinse positioniert sind, um eine hohe Sammeleffizienz zu erreichen. In modernen REM-Systemen können SE zusätzlich mit sogenannten In-Lens-Detektoren erfasst werden, die sich innerhalb des Magnetfelds der Objektivlinse befinden. [15] Im Rahmen dieser Arbeiten wurde

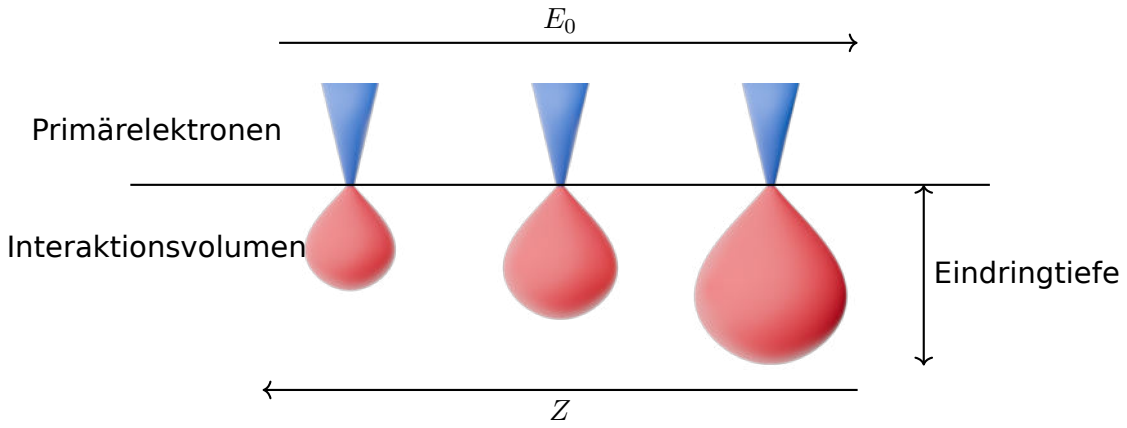


Abbildung 2.3: Schematische Abhängigkeit von Interaktionsvolumen und Eindringtiefe in Abhängigkeit von der kinetischen Energie E_0 und der Ordnungszahl Z [15]

ein REM des Typs Zeiss LEO 982 in Kombination eines Upgradekits der Firma Point Electronic verwendet. Dieses verfügt über einen Inlens- und SE-Detektor. Außerdem ist das REM um eine EDX-Einheit erweitert.

2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

EDX ist ein Verfahren zur ortsaufgelösten Charakterisierung von der in Materialien einer Probe enthaltenen Elemente anhand ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung. Sie wird häufig in Kombination mit REM oder Transmissionselektronenmikroskop (TEM) eingesetzt. Beim Auftreffen der Primärelektronen können innere Schalenelektronen aus den Atomen herausgeschlagen werden, wodurch ein energetisch instabiler Zustand entsteht. Dieser wird durch den Übergang eines Elektrons aus einer höherliegenden Schale kompensiert, wobei ein Röntgenquant emittiert wird. Die Energie dieses Röntgenphotons entspricht der Differenz der beteiligten Energieniveaus und ist charakteristisch für das jeweilige chemische Element. Die Linienintensität ist zudem ein Maß für die Konzentration des entsprechenden Elements innerhalb des angeregten Probenvolumens. Unter geeigneten Annahmen und Korrekturen ist somit eine quantitative Analyse möglich. [15]

Um diese Information experimentell zu erfassen, wird die Röntgenstrahlung mit energieauflösenden Halbleiterdetektoren detektiert. Die räumliche Auflösung der EDX wird im Wesentlichen durch das Wechselwirkungsvolumen der Elektronen in der

Probe begrenzt und liegt im Rasterelektronenmikroskop typischerweise im Bereich von einigen zehn Nanometern bis zu mehreren hundert Nanometern, abhängig von Beschleunigungsspannung und Probenmaterial. [15]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das EDX-System *X-MaxN 150* der Firma Oxford Instruments verwendet, welches auf einem $150\,\mathrm{mm}^2$ großen Siliziumdriftdetektor (engl.: silicon drift detector) (SDD) basiert. Der Nachweisbereich des Detektors reicht von leichten Elementen wie Beryllium bis hin zu schweren Elementen wie Californium. Zur Auswertung der aufgenommenen Spektren wird die vom Hersteller bereitgestellte Software *AZtec* verwendet. Diese erlaubt punktuelle Analyse einzelner Messpositionen und die Erstellung von Schichtbildern, wodurch die Verteilung einzelner Elemente auf der Probenoberfläche visualisiert werden kann. Dies erlaubt eine qualitative Beurteilung von Inhomogenitäten sowie eine Identifikation lokaler Kontaminationen.

2.5 Atomic force microscopy (AFM)

Mit dem Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscope) (AFM) lassen sich Oberflächenprofile von Proben mit hoher lateraler und vertikaler Auflösung erfassen. Die Methode wurde 1985 von Binnig, Quate und Gerber als Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskop (engl.: scanning tunneling microscope) (STM) eingeführt. Während das STM auf der Messung eines Tunnelstroms beruht und daher auf leitfähige Proben beschränkt ist, detektiert das AFM die mechanischen Wechselwirkungen zwischen einer atomar scharfen Messspitze und der Probenoberfläche. Das Prinzip ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Die Messspitze ist an einem elastischen Biegebalken (Cantilever) befestigt. Wirken Kräfte zwischen Spitze und Probe, führt dies gemäß dem Hooke’schen Gesetz zu einer Auslenkung des Cantilevers. Die Detektion der Cantilever-Auslenkung kann mittels optischer Strahlablenkung erfolgen, bei der ein Laserstrahl auf die Rückseite des Cantilevers fokussiert und auf eine segmentierte Photodiode reflektiert wird. Änderungen der Cantilever-Biegung führen zu einer Verschiebung des Laserflecks auf der Diode und können so präzise erfasst werden. Zur Aufnahme der Oberflächentopographie wird die Probe relativ zur Spitze rasterförmig bewegt. Gleichzeitig wird die vertikale Position des Cantilevers mithilfe piezoelektrischer Aktuatoren (z. B. aus Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)) so geregelt, dass eine konstante Kraft zwischen Spitze und Probe aufrechterhalten wird.

Die hierfür erforderliche Änderung der z-Position entspricht der lokalen Topographie der Probe. [16]

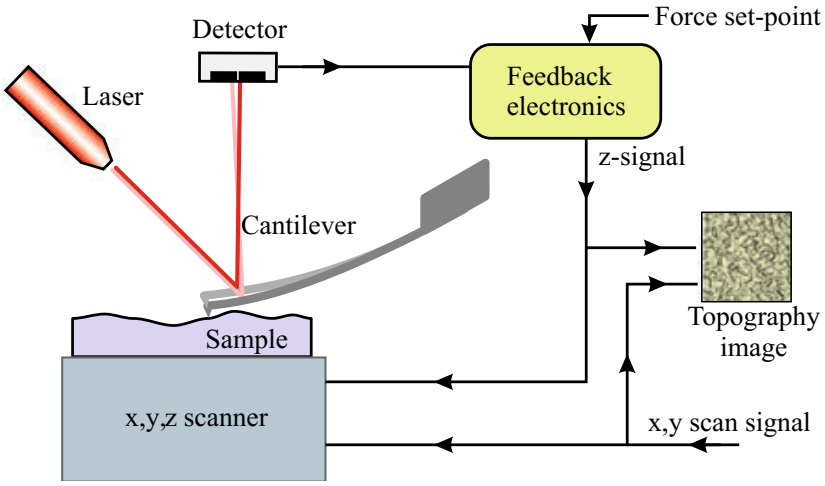


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Funktionsweise der Rasterkraftmikroskopie [16]

Die wirkende Spitze-Probe-Kraft setzt sich aus verschiedenen physikalischen Beiträgen zusammen, die stark vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängen. Die wirkende Kraft lässt sich, wie in Abbildung 2.5 dargestellt, in drei drei Bereiche eines Kraft-Abstands-Verlaufs einteilen: einen Bereich vernachlässigbarer Kräfte bei großen Abständen, einen anziehenden Bereich bei mittleren Abständen sowie einen abstoßenden Bereich bei sehr kleinen Abständen. Abhängig vom jeweils genutzten Kraftregime unterscheidet man verschiedene Betriebsmodi. Im Contact Mode erfolgt die Messung im abstoßenden Regime. Der Non-Contact Mode arbeitet im anziehenden Bereich. Darüberhinach gibt es noch den Tapping Mode in dem der Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt wird. Wechselwirkungen mit der Probe führen zu einer Änderung der Schwingungsamplitude, die typischerweise als Regelgröße zur Einstellung des Spitze-Probe-Abstands verwendet wird. [16]

Zur quantitativen Beschreibung der Oberflächentopographie können in der AFM-Analyse verschiedene Flächenrauheitsparameter verwendet werden. Für die Berechnung der Flächenrauheitsparameter wird die Höhenfunktion $z(x, y)$ in der Regel als zentriert angenommen. Das bedeutet, dass der mittlere Höhenwert der betrachteten Fläche bereits von allen Höhenwerten abgezogen wurde. Die Oberfläche wird also relativ zu ihrer mittleren Höhe beschrieben. Dadurch lassen sich die Parameter in einer vereinfachten Form angeben. In den folgenden Gleichungen wird daher von zentrierten Höhenwerten ausgegangen. Die arithmetische Mittenrauheit S_a

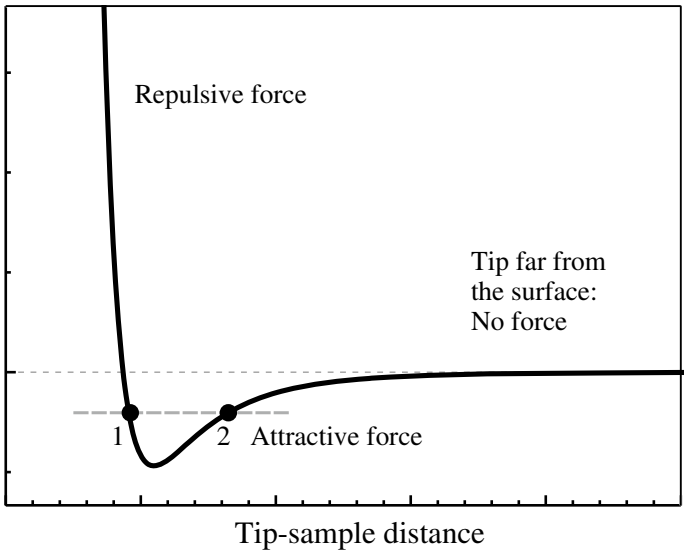


Abbildung 2.5: Qualitative Kraft-Abstands-Kurve zwischen Spitze und Probe [16]

beschreibt den Mittelwert der absoluten Höhenabweichungen relativ zur mittleren Oberfläche. Sie stellt damit ein Maß für die mittlere Amplitude der Oberflächenstruktur dar und ist als arithmetischer Mittelwert der absoluten Höhen innerhalb der betrachteten Fläche definiert [17]:

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x,y)| \, \mathrm{d}A. \tag{2.1}$$

Die quadratische Mittenrauheit S_q (RMS-Rauheit) ist als Wurzel des Mittelwerts der quadrierten Höhen definiert [17]:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A z^2(x,y) \, \mathrm{d}A} \tag{2.2}$$

Der S_{dr}-Parameter beschreibt die relative Vergrößerung der realen Oberflächenfläche gegenüber der projizierten, ebenen Fläche. Zur Bestimmung der entwickelten Fläche wird die Oberfläche in kleine Teilflächen unterteilt, deren reale Flächen berechnet und anschließend aufsummiert. Für eine ideal glatte Oberfläche ergibt sich entsprechend $S_{\mathrm{dr}} = 0\,\%$. Da reale Oberflächen in der Praxis durch ihre Rauheit stets eine größere Fläche als eine ideale, ebene Referenz besitzen, nimmt S_{dr} nur positive Werte an. [17]

Für diese Forschungsarbeit wurde ein WITec Raman Alpha 300R+ AFM verwendet. Dabei handelt es sich um eine kombinierte Anlage, die eine AFM und Raman-Einheit besitzt. Die mitgelieferte Software ermöglicht das Anfertigen von Topographiekarten und Aufbereitung der Daten.

2.6 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie ist eine relativ schnelle Methode zur Molekülspektroskopie von Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen. Die Raman-Spektroskopie beruht auf der inelastischen Streuung von elektromagnetischer Strahlung an Materie. Wird ein Material mit monochromatischem Licht bestrahlt, so wird der Großteil der Photonen elastisch gestreut. Dabei bleibt die Energie der Photonen unverändert. Ein geringer Anteil der Photonen wechselwirkt jedoch mit molekularen Schwingungszuständen des Materials. Dabei findet ein Energieaustausch zwischen den Photonen und Molekülen statt. Die gestreuten Photonen besitzen folglich eine gegenüber der eingestrahlten Strahlung veränderte Energie. Dies führt zu einer Änderung der Frequenz beziehungsweise Wellenlänge. Diese Form der inelastischen Streuung wird als Raman-Streuung bezeichnet. Die Intensität der inelastisch gestreuten Strahlung in Abhängigkeit von der Frequenzverschiebung lässt sich in einem Raman-Spektrum darstellen. Diese sogenannte Raman-Verschiebung wird üblicherweise in Wellenzahlen $1/\text{cm}$ angegeben. [18]

Grundsätzlich treten bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie drei Streuprozesse auf: Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung. Die Rayleigh-Streuung ist der elastische Prozess, bei dem keine Energieübertragung zwischen Photon und Molekül erfolgt. Die Frequenz des gestreuten Lichts entspricht daher der Anregungsfrequenz. Die Stokes- und Anti-Stokes-Streuung sind die inelastischen Prozesse. Bei der Stokes-Streuung überträgt das Photon einen Teil seiner Energie auf das Molekül. Dieses wird aus dem Schwingungsgrundzustand in einen angeregten Schwingungszustand überführt. Das gestreute Photon weist folglich eine geringere Frequenz auf. Bei der Anti-Stokes-Streuung befindet sich das Molekül bereits in einem angeregten Schwingungszustand und überträgt Energie auf das Photon. Das gestreute Photon besitzt daher eine höhere Frequenz als das eingestrahlte Licht. In Abbildung 2.6 ist das Raman-Spektrum des Minerals Realgar dargestellt. Im rechten Bereich der Abbildung sind Einflüsse der Stokes-Streuung zu sehen, bei der Wellenzahl der

gestreuten Strahlung zunimmt. Im linken Bereich sind die Auswirkungen der Anti-Stokes Streuung zu sehen, bei der die Wellenzahl abnimmt. [18]

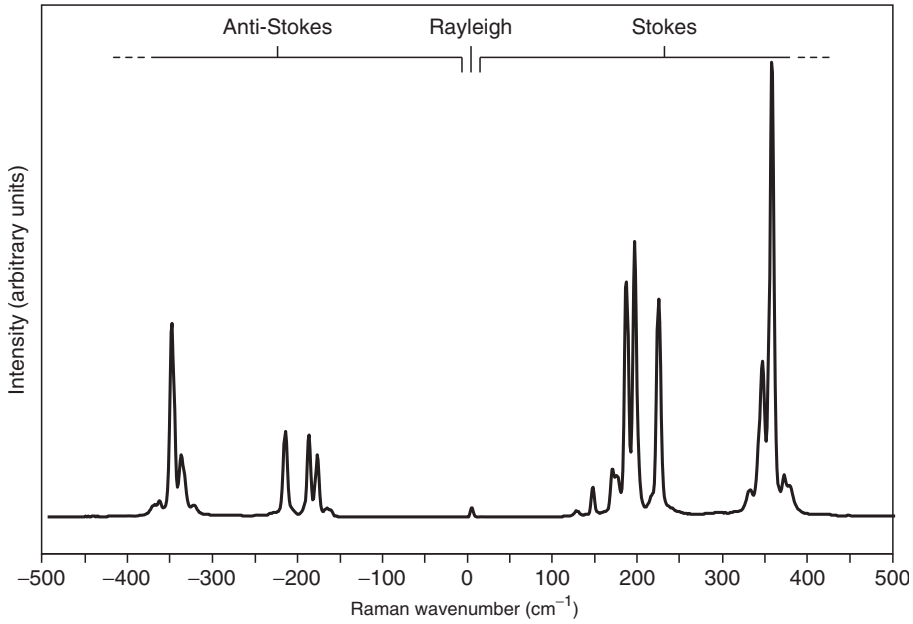


Abbildung 2.6: Raman-Spektrum des Minerals Realgar (As_4S_4) im Anti-Stokes-Bereich, der Rayleigh-Linie sowie im Stokes-Bereich. Die tatsächliche Intensität der Rayleigh-Linie wird im Spektrometer durch einen holografischen Filter unterdrückt. [18]

Da die Raman-Verschiebung direkt der Energie molekularer Schwingungen entspricht, lassen sich aus dem Raman-Spektrum Aussagen über die chemische Struktur eines Materials ableiten. Unterschiedliche Moleküle und funktionelle Gruppen besitzen charakteristische Schwingungsenergien, die als spezifische Raman-Peaks im Spektrum erscheinen. Diese materialspezifischen Banden wirken als spektraler „Fingerabdruck“ und ermöglichen die Identifikation von Molekülen und Bindungstypen. Darüber hinaus beeinflussen strukturelle Faktoren wie Bindungslängen, Hybridisierung, Defekte oder Wechselwirkungen mit der Umgebung die Schwingungsfrequenzen. Solche Veränderungen führen zu Verschiebungen oder Verbreiterungen der Raman-Peaks, sodass aus dem Spektrum auch Rückschlüsse auf die strukturelle Ordnung und die lokale Umgebung der Moleküle gezogen werden können. [18]

Das in der Arbeit verwendete WITec Raman Alpha 300R+ AFM ist mit einem Laser von $488\,\mathrm{nm}$ ausgestattet.

2.7 Graphen

Graphen besteht aus einer zweidimensionalen hexagonal angeordneten Honigwabenstruktur aus Kohlenstoffatomen. Eine schematische Darstellung dieser Anordnung ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Es besitzt eine Gitterkonstante von $2{,}46\,$Å. Je nachdem wie viele Lagen Graphen übereinander gestapelt sind, wird in der Literatur auch von bilayer, few-layer oder multilayer Graphen gesprochen. [2]

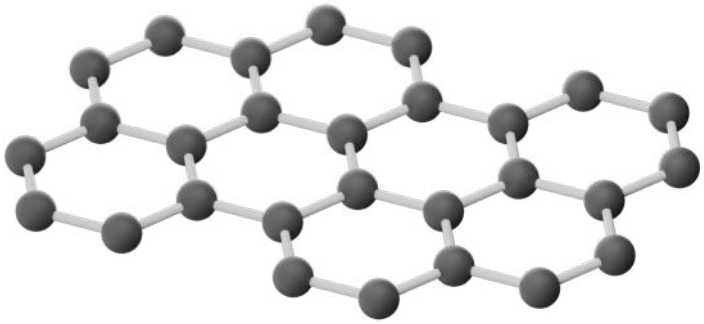


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der zweidimensionalen hexagonalen Anordnung von Kohlenstoffatomen in Graphen.

In Graphen sind die Kohlenstoffatome, welche vier Elektronen auf der äußersten Schale haben, sp^2-hybridisiert. Die drei Hybridorbitale entstehen durch Gruppierung von den s, p_x und p_y Orbitalen. Jedes Kohlenstoffatom ist dann durch σ-Bindungen an seine drei nächsten Nachbarn gekoppelt. Das letzte äußere Elektron füllt das p_z-Orbital auf. Durch seitliche Überlappung dieser Orbitale mit den p_z-Orbitalen benachbarter Kohlenstoffatome entstehen π-Bindungen. Im Gegensatz zu lokalisierten Elektronen der σ-Bindungen sind die π-Elektronen in Graphen über das gesamte hexagonale Gitter delokalisiert. In Abbildung 2.8 ist diese Anordnung der Orbitale dargestellt. Die sp^2-Hybridorbitale in rot liegen parallel in der Ebene und bilden die σ-Bindungen aus. Die p_z-Orbitale in blau stehen senkrecht auf der Ebene. [2] Während die drei σ-Bindungen die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften von Graphen bedingen, bestimmen die p_z-Orbitale die elektronische Struktur nahe dem Fermi-Niveau. Bei einlagigem Graphen ergeben sich daraus charakteristische Merkmale der Bandstruktur: Graphen besitzt keine Bandlücke. Leitungs- und Valenzband berühren sich exakt am Ferminiveau und weisen in der Umgebung dieses Berührungspunktes eine kegelförmige Struktur mit linearer Dispersion auf. [7]

Zur Identifikation und Qualitätsbewertung von Graphen kann Raman-Spektroskopie eingesetzt werden. Charakteristisch sind dabei der 2D-Peak bei etwa $2700/$cm und

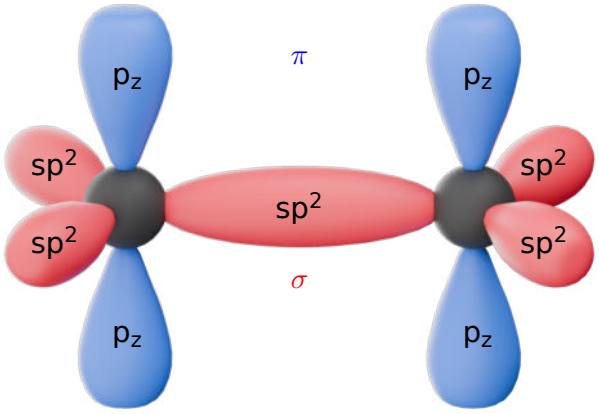


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der sp^2-Hybridisierung von Kohlenstoffatomen in Graphen [2, 19]

der G-Peak bei etwa $1582/\text{cm}$. Der D-Peak bei $1350/\text{cm}$ ist ein defektinduzierter Peak, der in der Nähe von Kanten oder Defekten aktiviert wird. Ein ausgeprägter D-Peak weist daher auf eine hohe Fehlstellendichte hin. Beispielhafte Raman-Spektren für unterschiedliche Graphenstrukturen sind in Abbildung 2.9 dargestellt. Um die Anzahl an Lagen zu bestimmen, kann das Intensitätsverhältnis zwischen 2D- und G-Peak herangezogen werden. Für hochqualitatives einlagiges Graphen wird $I_{2D}/I_G \geq 2$ angegeben. Darüber hinaus ist die Form des 2D-Peaks ebenfalls aussagekräftig für die Lagenzahl: Für einlagiges Graphen wird der 2D-Peak als einzelnes Lorentz-Profil mit einer FWHM von etwa $24/\text{cm}$ beschrieben. Wie in Abbildung 2.9 erkennbar, nimmt mit zunehmender Lagenzahl die Symmetrie des 2D-Peaks ab, sodass er in mehrere überlappende Moden zerfällt. Für weniger als vier Lagen erlauben diese Formänderungen die Unterscheidung zwischen ein- und mehrlagigem Graphen. [2]

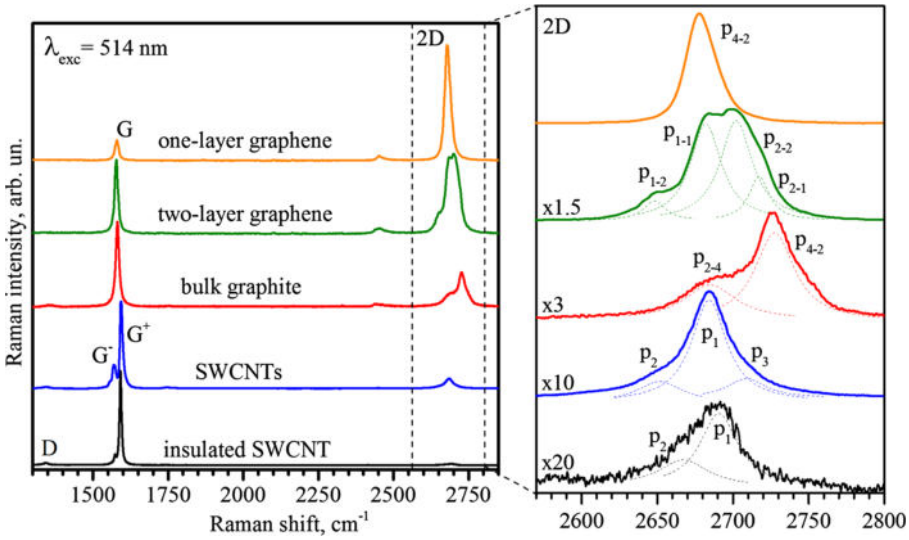


Abbildung 2.9: Raman-Spektren von einlagigem Graphen, zweilagigem Graphen, Graphit und Einwandige Kohlenstoffnanoröhre (engl.: single-walled carbon nanotube)s (SWCNTs) [2, 20]

3 Wachstum von CVD-Graphen und Rolle des Kupfersubstrats

Seit den ersten CVD-Wachstumsprozessen von Graphen auf Kupfer in 2009 durch Li et al. [21], konnte in vielen verschiedenen Veröffentlichungen gezeigt werden, welche Einflüsse die Beschaffenheit der Kupfersubstrate auf das resultierende Graphen hat. In diesem Kapitel werden die Wachstumsmechanismen von CVD-Graphen erläutert sowie die Anforderungen an Kupfersubstrate für das Wachstum von monolagigem, hochqualitativem Graphen diskutiert.

3.1 Prozessschritte

Das Wachstum von Graphen basiert auf der chemischen Reaktion von kohlenstoffhaltigen Precusoren und anschließender Anlagerung des Kohlenstoffs auf dem Substrat. Ein üblicher Wachstumsprozess kann in die Schritte Aufheizen, Glühen, Wachstum, Abkühlen und Belüften unterteilt werden. Beim Aufheizen werden Reaktorraum und Substrat auf die erforderliche Prozesstemperatur gebracht. Dann kann im Glühschritt die Oberfläche des Substrats von Oxidschichten reduziert werden, sodass die katalytisch aktive Oberfläche freigelegt wird, beispielsweise durch Wasserstoff. Darüberhinaus können in diesem Schritt Kristallorientierung, Rauheit, sowie Korngröße modifiziert werden, um bessere Bedingungen für das Graphenwachstum zu schaffen. Im anschließeden Wachstumschritt werden kohlenstoffhaltige Precursoren wie zum Beispiel Methan (CH_4) oder Ethen (C_2H_4) in den Reaktor eingleitet, welche dann innerhalb der Gasphase oder in der Nähe des Substrats chemische Reaktionen eingehen und somit aktive Kohlenstoffspezies bilden. Aus diesen bildet sich auf dem Substrat die Graphenschicht. Je nach Kohlenstofflöslichkeit wächst die Graphenschicht in diesem Schritt oder durch Kohlenstoff-Diffusion und Segregation während des Abkühlungsprozesses. Die Wahl des Metalls bestimmt dabei fundamental den Wachstumsmodus. Während des Wachstums können darüberhinaus verschiedene

Prozessparameter wie Druck, Gasfluss oder Temperatur variiert werden. Das Abkühlen sollte bis auf Temperaturen unter $200\,°C$ in einer geeigneten Atmosphäre erfolgen, um eine Oxidation der Oberfläche zu vermeiden. Insbesondere bei Substraten mit hoher Kohlenstofflöslichkeit ist die gewählte Abkühlrate ein entscheidender Parameter, der den Segregationsprozess und damit das finale Schichtwachstum beeinflusst. Die Belüftung des Reaktors kann dann mit inerten Gasen wie Argon oder Stickstoff stattfinden, um den atmosphärischen Druck wiederherzustellen und eine Entnahme der Probe zu ermöglichen. [10]

3.2 Wachstumskinetik und Reaktionsmechanismen

Der Wachstumsmodus von CVD-Graphen wird durch die Kohlenstofflöslichkeit im Substrat bestimmt. Bei Substraten mit hoher Kohlenstofflöslichkeit (Ni, Co, Ir) findet das Wachstum durch Kohlenstoff-Diffusion und Segregation während des Abkühlungsprozesses statt. Bei Substraten mit niedriger Kohlenstofflöslichkeit, wie Kupfer, ist das Wachstum hauptsächlich oberflächenbestimmt. [10]

Im Idealfall wird die chemische Umwandlung des Precursors während des CVD-Prozesses durch das Kupfersubstrat bestimmt. Aufgrund der niedrigen Kohlenstofflöslichkeit wird nämlich häufig ein selbstlimitierender Effekt beschrieben, da mit fortschreitendem Graphenwachstum die katalytisch aktive Oberfläche abnimmt und keine neue aktive Kohlenstoff Spezies entsteht, falls Gasphasenreaktionen vernachlässigt werden können. [10] Bei $1020\,°C$ weißt Kohlenstoff eine Löslichkeit von circa $7{,}4\,$ppm auf [9]. Als kohlenstoffhaltiger Precursor wird typischerweise Methan verwendet. Die C-H-Bindungen weisen Bindungsenergien von $440\,\mathrm{kJ/mol}$ auf. In dem Review Paper von Roberto Muñoz und Cristina Gómez-Aleixandre zur CVD-Synthese von Graphen wird beschrieben, dass die thermische Dekomposition von Methan erst bei Temperaturen von über $1200\,°C$ stattfindet. [10] Experimentelle Untersuchungen zur nicht-katalytischen Methanpyrolyse zeigen jedoch, dass sehr geringe Methanumsetzung bereits ab etwa $600\,°C$ auftreten können. Signifikante Wasserstoffbildungen werden jedoch erst ab etwa $900\,°C$ beobachtet. [22] Deckend zu diesen Ergebnissen konnten Li et al. 2012 zudem auch experimentell zeigen, dass Gasphasenreaktionen von Graphen bei $1000\,°C$ nicht zu vernachlässigbaren sind und verschiedene Substratpositionen im Reaktorohr zu verschiedenen Schichtdicken des Graphen führen können [23].

Bevor sich jedoch ein ausgedehnter Graphenfilm bilden kann, muss der Wachstumsprozess durch eine initiale Keimbildung (Nukleation) initiiert werden. Es konnte beobachtet werden, dass Graphen zunächst an Verunreinigungen, Stufenkanten und Korngrenzen auf der Kupferoberfläche nukleiert. Auf einer ideal glatten Kupferoberfläche ist die energetische Barriere nämlich deutlich höher. Trotzdem kann dort auch Nukleation beobachtet werden. Sobald die ersten stabilen Keime existieren, geht der Prozess in das eigentliche Flächenwachstum über. Dieses erfolgt primär durch Kantenanlagerung. Die mobilen Kohlenstoff-Spezies diffundieren über die Oberfläche und binden sich an die Ränder der bereits gebildeten Grapheninseln an. [10]

3.3 Oberflächenmorphologie und Rauheit

Jauregui et al. konnten 2011 experimentell zeigen, dass Graphen-Korngrenzen, die bei der CVD-Synthese durch das Zusammenwachsen einzelner Graphen-Flakes entstehen, den Ladungsträgertransport beeinträchtigen. Durch den Vergleich elektrischer Messungen innerhalb einzelner Einkristallbereiche (intra-grain) und über Korngrenzen hinweg (inter-grain) wurde nachgewiesen, dass die Leitfähigkeit an den Korngrenzen reduziert ist. [24]

Um möglichst große monokristalline Graphenschichten zu erzeugen sollte also die Anzahl an Nukleationszentren minimiert werden. First principle Berechnungen zeigen, dass die Graphenkeimbildung besonders an Oberflächenunregelmäßigkeiten wie Stufen begünstigt wird, aber auch über flachen Bereichen auftritt [10].

Cho et al. konnten dazu 2019 zeigen, dass eine erhöhte Oberflächenrauheit von Kupfersubstraten bei der CVD-Synthese von Graphen mit einer gesteigerten Nukleationsdichte korreliert. Darüber hinaus begünstigen rauere Substrate das Wachstum von mehrlagigem Graphen. [25]

2013 haben Kim et al. nasschemische Reinigungsmethoden mit Salpetersäure vorgestellt, um Verunreinigungspartikel auf der Kupferoberfläche zu entfernen. Sie konnten zeigen, dass das Graphen dadurch mit besserer Qualität und Reproduzierbarkeit gewachsen werden kann. [26]

Darüber hinaus zeigten Huet et al. (2020), dass die Oberflächenmorphologie des Kupfersubstrats die Eigenschaften des transferierten Graphens maßgeblich beeinflusst. Für den nasschemischen Transfer wird eine mechanische Stütze mittels Polymethylmethacrylat (PMMA) erzeugt. Dazu wird flüssiges PMMA mit Hilfe eines Spin Coaters auf dem Graphen aufgetragen. Das flüssige PMMA tritt dabei in Rillen an den Korngrenzen ein und härtet aus. Nach dem Ätzen des Kupfers bleibt dieser Abdruck formstabil erhalten. Die daraus resultierende Welligkeit verhindert einen vollständig Kontakt des Graphens mit einem planaren Zielsubstrat wie SiO_2. Dies kann sich nachteilig auf die elektronischen und mechanischen Eigenschaften des transferierten Graphens auswirken. [27]

An dieser Stelle lässt sich festhalten, dass für das Wachstum von monolagigem hochqualitativem Graphen die Oberflächenrauheit und die Verunreinigungen auf der Probe zu minimieren sind. Eine Reduktion der Oberflächenrauheit kann zum Beispiel durch Elektropolieren geschehen und das Entfernen von Verunreinigungen mit geeigneten Säuren. [25, 26]

3.4 Orientierung und Größe der Kupferkörner

2011 konnten Ishihara et al. experimentell nachweisen, dass ein Graphen-Wachstumsprozess auf einem polykristallinen Kupferblech mit (100)-, (101)- und (111)-Orientierung auf der (111)-Fläche das beste I_{2D}/I_G-Verhältnis liefert [28].

In der Literatur wird außerdem hervorgehoben, dass Graphen auf Cu(111) mit zwei bevorzugten Ausrichtungen wächst und Moire-Muster ausbildet [10]. Das Graphen wächst also nicht pseudomorph und behält seine eigene Gitterkonstante bei. Das Ausbilden von nur zwei bevorzugten Ausrichtungen könnte das saubere Zusammenwachsen von Graphen-Flakes begünstigen. Außerdem wird beschrieben, dass die hexagonale Gitterstruktur der Cu(111)-Fläche gut zur Struktur des Graphens passt [10].

Graphen besitzt eine Gitterkonstante von $a_{Gr} = 2{,}46\,\text{Å}$ [2]. Die von Kupfer beträgt $a_{Cu} = 3{,}615\,\text{Å}$ [29]. Aus der kubisch flächenzentrierten (engl.: face-centered cubic) (fcc) Geometrie berechnet sich die in-plane-Gitterkonstante für die (111)-Oberfläche zu

$$a_{Cu(111)} = \frac{\sqrt{2} \cdot a_{Cu}}{2} = \frac{a_{Cu}}{\sqrt{2}} = 2{,}56\,\text{Å}. \tag{3.1}$$

Die Formel leitet sich geometrisch ab: Die Länge der Flächendiagonalen der Elementarzelle beträgt $\sqrt{2} \cdot a_{\mathrm{Cu}}$. Die in-plane-Gitterkonstante ist der Abstand zum nächsten Nachbarn. Dieser entspricht exakt der halben Flächendiagonalen, woraus sich der Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ergibt [30]. Der lattice mismatch zwischen Graphen und Cu(111) beträgt damit nur

$$\text{mismatch} = \frac{a_{\mathrm{Cu(111)}} - a_{\mathrm{Gr}}}{a_{\mathrm{Gr}}} \approx 4\,\%. \tag{3.2}$$

Zuvor wurde beschrieben, dass Graphen bevorzugt an Oberflächenunregelmäßigkeiten und Korngrenzen nukleiert. Durch Kornwachstum kann die Anzahl solcher Nukleationsstellen reduziert werden. Dabei entstehen im Idealfall große Cu(111)-Körner, die das Graphenwachstum begünstigen.

3.5 Zusammenfassung der Zielparameter

Um ein Kupfersubstrat zu erhalten, das das Wachstum von hochqualitativem, monolagigem CVD-Graphen begünstigt, sollte es also möglichst große Körner mit (111)-Orientierung besitzen, eine geringe Oberflächenrauheit aufweisen und frei von Verunreinigungen sein.

4 Entwicklung des Glühprozesses

Dieses Kapitel behandelt die Entwicklung des Glühprozesses für Kupfersubstrate. Ziel ist es, die Substrate in einen Zustand zu überführen, der für die Abscheidung von hochqualitativem monolagigem Graphen geeignet ist (vgl. Kapitel 3). Hierzu sollen die Kupfersubstrate eine möglichst geringe Rauheit, große Kristallkörner sowie wenige Verunreinigungen aufweisen.

Zunächst wird in Abschnitt 4.1 der experimentelle Versuchsaufbau beschrieben. Anschließend erfolgt in Abschnitt 4.2 die Charakterisierung des unbehandelten Kupfersubstrats. In Abschnitt 4.3 wird auf Grundlage von Literaturwerten eine erste Versuchsreihe bei $1040\,°$C durchgeführt. In Abschnitt 4.4 und 4.5 wird dann noch eine Versuchsreihe bei $900\,°$C und die Variation des Prozessdrucks untersucht. Vorab ist anzumerken, dass im Verlauf der Forschungsarbeiten beim Annealing mit Wasserstoff das spontane Wachstum von Graphen-Flakes ohne Zufuhr von kohlenstoffhaltigen Precursoren beobachtet werden konnte. Dies wurde erst bei den Arbeiten an der Versuchsreihe bei $900\,°$C festgestellt. Rückwirkend konnte jedoch gezeigt werden, dass sich auf den Proben der Versuchsreihe bei $1040\,°$C auch bereits Graphen-Flakes gebildet haben. Es wird vermutet, dass die Kohlenstoffverunreinigungen hauptsächlich aus dem Kupfersubstrat selbst kommen. Die Herkunft des Kohlenstoffs wird im Kapitel 5 genauer untersucht.

4.1 Versuchsaufbau

Für die Annealing-Prozesse wurde ein Nabertherm RSH 80/500/13 Rohrofen mit Reaktorrohr aus Quarzglas verwendet. Das Rohr hat einen Außendurchmesser von $8\,$cm und eine Länge von circa $120\,$cm. Die Proben können in ein Quarzschiff eingebaut und dann in die Mitte des Ofens zur Heizzone geschoben werden. In Abbildung 4.1 ist der aufgeklappte Ofen mit eingebautem Quarzschiff und darin positionierten Kupfersubstrat erkennbar. An den Rändern der Heizzone sind Kupferablagerungen

an der Innenwand des Rohres sichtbar, die auf das Abdampfen von Kupfer vom Substrat während des Annealingss zurückzuführen sind.

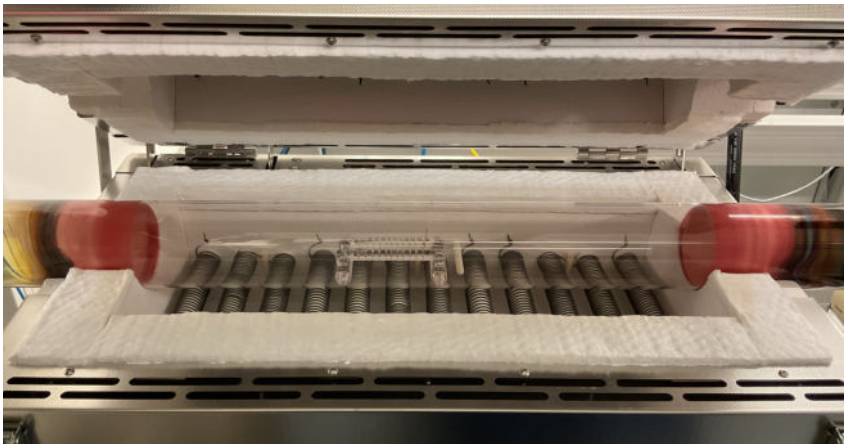


Abbildung 4.1: Aufgeklappter Nabertherm-Rohrofen mit eingebautem Kupfersubstrat im Quarzschiff

Der Rohrofen ist durch das lehrstuhleigene von André Kosak entwickelte ThermKo-System erweitert, das eine Programmierung komplexer Temperatur- und Gasflussprofile sowie die digitale Protokollierung sämtlicher Prozessparameter ermöglicht. Die Hardware umfasst eine ölgeschmierte Vakuumpumpe, die eine Evakuierung des Reaktors und in Kombination mit einem Ventil eine Druckregelung ermöglicht. Die Dosierung der Prozessgase erfolgt über elektronische Massendurchflussregler (MFC). Zusätzlich erfassen Sensoren kontinuierlich die Temperatur und den Druck. In Abbildung 4.2 ist ein Ausschnitt der Benutzeroberfläche des ThermKo-Systems abgebildet. Links im Bild lässt sich erkennen, dass der Ofen zu diesem Zeitpunkt bei Raumtemperatur unter Vakuum steht.

Zur Durchführung der einzelnen Glühprozesse wird das Kupfersubstrat zuerst, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, in das Schiffchen eingebaut. An dem Schiffchen lassen sich Kupferablagerungen erkennen, die aus vorangegangenen Prozessen stammen. Pro Prozess wird immer nur eine einzelne Probe in den hintersten Halterungsschlitz des Quarzschiffs eingebaut, um mögliche Unterschiede im Gasfluss und der Atmosphäre zwischen einzelnen Versuchen zu minimieren. Vor Beginn der Prozesse befindet sich der Ofen bei Raumtemperatur unter Vakuum. Mit dem ThermKo-System kann das Ventil zwischen Pumpe und Reaktor geschlossen werden. Dann kann der Ofen langsam mit Stickstoff geflutet werden, sodass sich der Deckel löst. Das Quarzschiff mit eingebauter $20\,\mathrm{mm} \times 20\,\mathrm{mm}$ Probe wird dann in den Ofen eingesetzt und mit

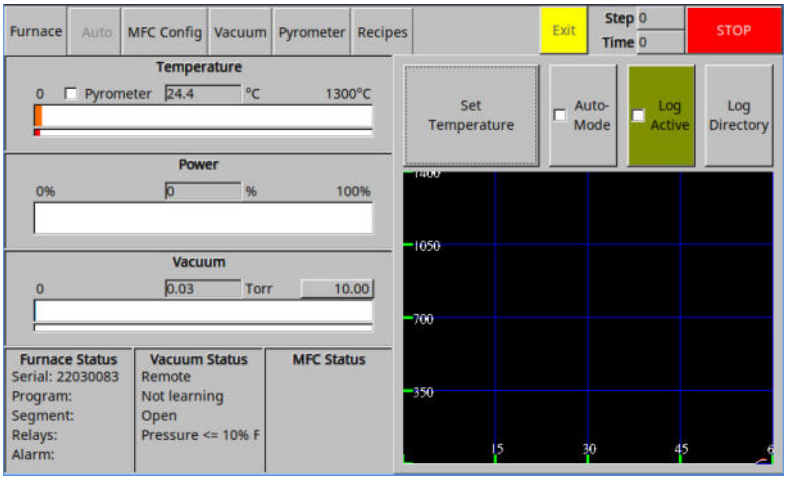


Abbildung 4.2: Benutzeroberfläche des ThermKo-Systems

einem Glasstab in den Reaktor zur Mitte der Heizzone geschoben. Der Glasstab besitzt eine Markierung, sodass das Quarzschiff immer dieselbe Position im Reaktor erreicht. Dann kann der Deckel auf den Ofen gesetzt werden und mit dem Thermko-System die Verbindung zwischen Ofen und Pumpe wiederhergestellt werden, sodass im Reaktor ein Vakuum entsteht. Dann können die Sensordaten protokolliert und der Prozess gestartet werden.



Abbildung 4.3: Eingebaute Kupferprobe im Quarzschiff

Als Prozessgase kommen in den Versuchen ein kommerzielles Wasserstoff-Argon-Gemisch Inoxline H7 mit einer Wasserstoffkonzentration von $7{,}5$ Vol% und reiner Sauerstoff zum Einsatz. Eine Übersicht der Prozessparameter aller durchgeführten Versuche ist im Anhang B zusammengestellt.

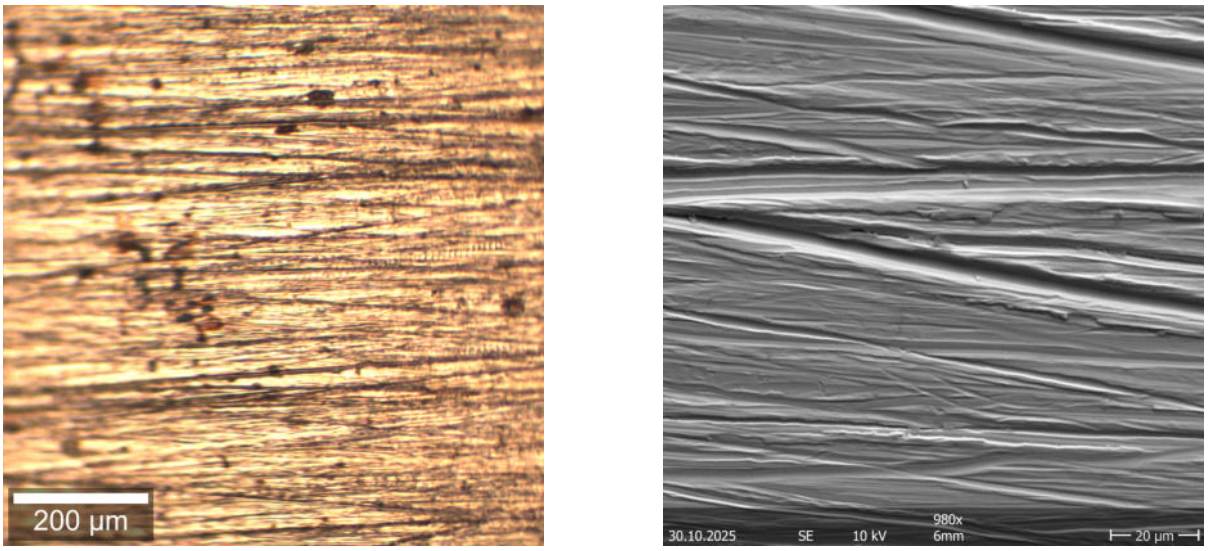
4.2 Charakterisierung des Ausgangssubstrats

In diesem Kapitel wird das verwendete unbehandelte Kupfersubstrat charakterisiert. Diesem wird die Versuchsnummer V1523-0 zugeteilt. Die dabei ermittelten Messwerte dienen in den folgenden Kapiteln als Referenz, um die Auswirkungen der einzelnen Prozesse auf die Eigenschaften des Kupfers sichtbar zu machen.

Bei dem verwendeten Kupferblech handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Substrat der Firma Thermo Fisher Scientific (Katalognummer 013379.CU). Es weist eine Dicke von etwa $250\,\mu m$ auf, wobei die metallischen Verunreinigungen auf maximal $0{,}1\,\%$ begrenzt sind. Für die Glühprozesse wurden jeweils circa $20\,mm \times 20\,mm$ große Proben zugeschnitten.

Zu einer ersten optischen Untersuchung der Oberfläche des unbehandelten Kupferblechs wurden Lichtmikroskop (LM)- und REM-Aufnahmen angefertigt. Diese sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die LM-Aufnahme in Teil (a) wurde mit dem integrierten Lichtmikroskop des WITec Raman Alpha 300R+ AFM aufgenommen. Für die Aufnahmen im $200\,\mu m$ Maßstab wurde ein Objektiv des Typs ZEISS EC Epiplan 10x/0,25 HD M2 verwendet. Die REM-Aufnahme in Abbildungsteil (b) wurde mit dem Zeiss LEO 982 erstellt. Sowohl in der LM- als auch in der REM-Aufnahme sind ausgeprägte Furchen und Rillen erkennbar, die auf mechanische Bearbeitungsschritte wie Walz- und Bürstprozesse während der Herstellung des Kupferblechs zurückgeführt werden können. In der LM-Aufnahme sind außerdem noch schwarze Flecken erkennbar.

Zur detaillierteren Untersuchung der Oberflächenmorphologie und Bürstungen wurde ergänzend eine $50\,\mu m \times 50\,\mu m$ große AFM-Messungen mit dem WITec Raman Alpha 300R+ AFM im Contact Mode angefertigt. In Abbildung 4.5 ist die aus der Messung resultierende Oberflächentopographie des Ausgangssubstrats dargestellt. Auch hier lassen sich die Rillen und Furchen der Kaltumformungsschritte erkennen. Aus der AFM-Messung des unbehandelten Kupferblechs (V1523-0) ergibt sich eine arithmetische Mittenrauheit von $S_a = 201\,nm$. Der quadratische Mittenrauwert beträgt $S_q = 252\,nm$, und die relative Oberflächenvergrößerung liegt bei $S_{dr} = 4{,}69\,\%$.



(a) LM-Aufnahme (b) REM-Aufnahme (SE)

Abbildung 4.4: LM- und REM-Aufnahmen (SE) des unbehandelten Kupferblechs V1523-0

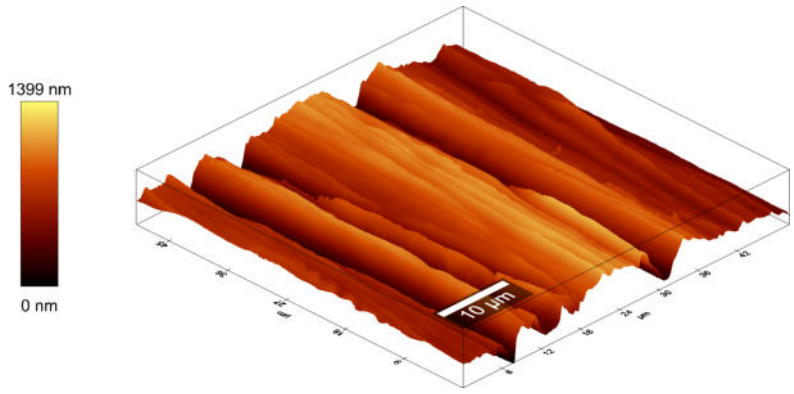


Abbildung 4.5: Oberflächentopographie des unbehandelten Kupferblechs V1523-0

4.3 Versuchsreihe bei 1040 °C

Basierend auf der Arbeit von Guo et al. wurden die ersten Annealing-Prozesse bei einer Temperatur von $1040\,°C$ durchgeführt. Die Forschungsgruppe konnte bei dieser Temperatur und einer Annealingdauer von $1\,h$ Kornwachstum sowie die Ausbildung abnormal gewachsener (111)-Zwillinge (annealing twins) mittels Elektronenrückstreubeugung (engl.: electron backscatter diffraction) (EBSD) nachweisen [11]. Die Schmelztemperatur von Kupfer beträgt $1084{,}62\,°C$ [29]. Die im Prozess eingestellte Temperatur von $1040\,°C$ entspricht somit etwa 96% der Schmelztemperatur. In diesem Temperaturbereich ist die atomare Mobilität im Kristallgitter stark erhöht, sodass Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum in verstärktem Maße einsetzen sollten. Für die vorliegende Arbeit wurde daraus der Prozess V1523-1 abgeleitet. Dieser arbeitet bei einem Prozessdruck von $300\,µbar$ und einem Volumenstrom von $40\,sccm$ des Wasserstoff-Argon-Gemischs. Die Zugabe von Wasserstoff eignet sich in den Annealing-Prozessen, um native Oxidschichten von der Kupferoberfläche zu reduzieren, damit die katalytische Oberfläche für die Graphenwachstumsprozesse freigelegt wird. Der Ofen wird linear innerhalb von $2\,h$ auf die Zieltemperatur aufgeheizt und nach Ende des Annealingss passiv für $4\,h$ unter Wasserstoffatmosphäre auf Umgebungstemperatur abgekühlt.

In Abbildung 4.6 sind der protokollierte Temperaturverlauf und Gasfluss des Prozesses dargestellt. Es sind die lineare Aufheizphase über $2\,h$ sowie das Halten der Prozesstemperatur von $1040\,°C$ für $1\,h$ erkennbar. In der anschließenden Abkühlphase wird die Wasserstoffatmosphäre für weitere $4\,h$ beibehalten. Das passive Abkühlen unter Umgebungstemperatur erstreckt sich insgesamt über etwa $6\,h$, ehe die $100\,°C$ unterschritten werden. Mit abnehmender Temperatur reduziert sich die Abkühlrate kontinuierlich, sodass sich der Temperaturverlauf asymptotisch der Umgebungstemperatur annähert.

Im Folgenden werden das Ausgangssubstrat und die geglühte Probe nun miteinander verglichen. In Abbildung 4.7 sind die LM-Aufnahmen der unbehandelten Probe (a) und der geglühten Probe (b) gegenübergestellt. Die geglühte Probe weißt im Vergleich zum Ausgangssubstrat eine deutliche Abschwächung der zuvor ausgeprägten Furchen und Rillen auf. Die Oberfläche erscheint insgesamt etwas glatter. Besonders tiefe Furchen scheinen aber nicht ausgeheilt zu sein. Zusätzlich sind viele dunkle Partikel erkennbar. Bei diesen stellte sich im Nachhinein heraus, dass es sich um

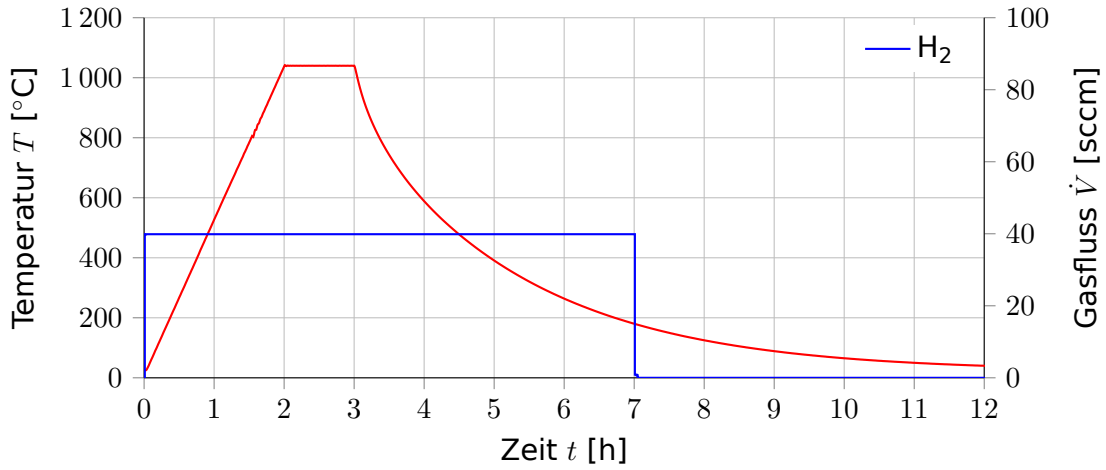
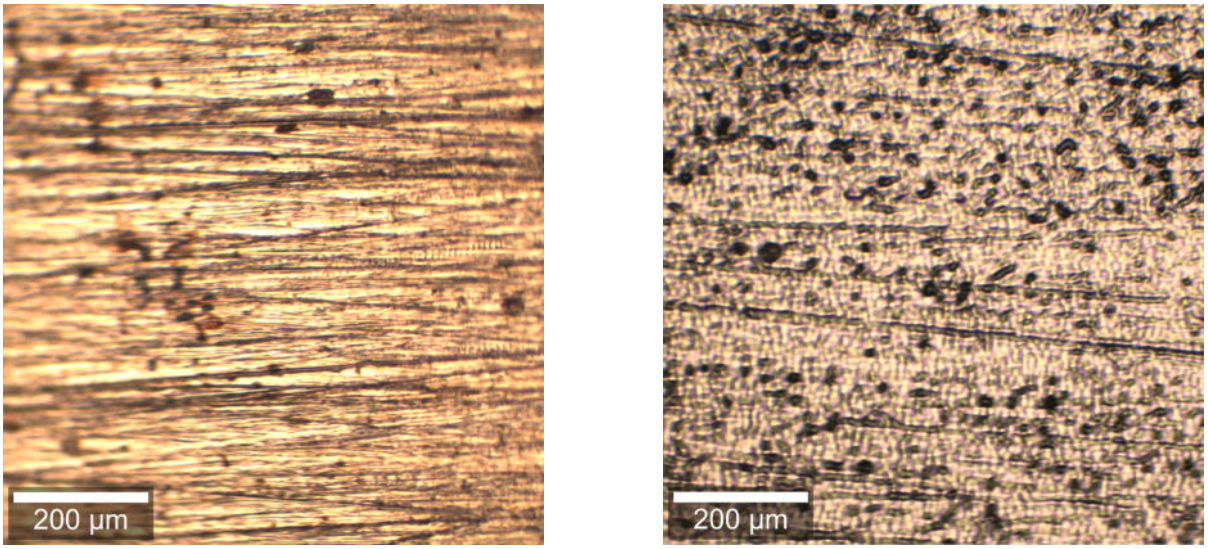


Abbildung 4.6: Temperaturverlauf und H_2-Fluss des Prozesses V1523-1

Graphen-Flakes handelt. Das Wachstum konnte beobachtet werden, obwohl keine kohlenstoffhaltigen Precursoren im Glühprozess beigefügt wurden. Es muss also eine andere Quelle geben, die den Kohlenstoff bereitstellt.

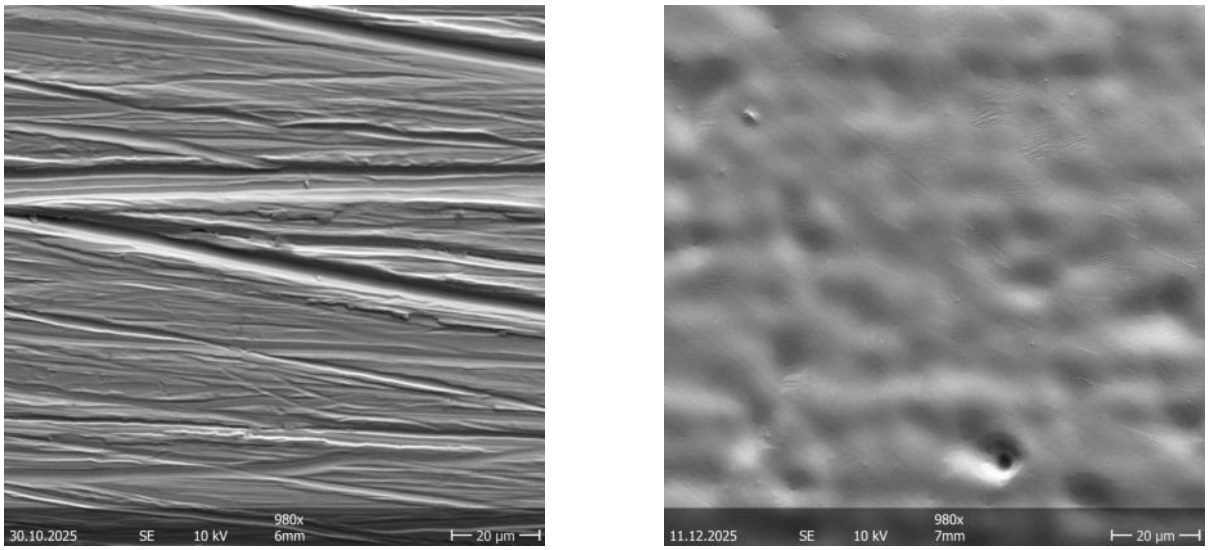


(a) V1523-0 (b) V1523-1

Abbildung 4.7: Vergleich der LM-Aufnahmen der Kupfersubstrate vor und nach dem Glühprozess V1523-1 bei $1040\,°C$ und einer Prozessdauer von $1\,h$

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.8 bestätigen die glättenden Effekte. Die zuvor scharf ausgeprägten Furchen sind weiterhin erkennbar, wirken jedoch weniger spitz und erscheinen vielmehr abgerundet sowie in ihrer Ausprägung abgeschwächt. In

der REM-Aufnahme lasen sich auch lokale hügelartige Erhebungen erkennen. Diese korrelieren vermutlich mit den dunklen Partikeln aus der LM-Aufnahme.



(a) V1523-0 (b) V1523-1

Abbildung 4.8: Vergleich der REM-Aufnahmen (SE) der Kupfersubstrate vor und nach dem Glühprozess V1523-1 bei $1040\,°C$ und einer Prozessdauer von $1\,h$

Für die erste Versuchsreihe wurde ausgehend vom Prozess V1523-1 die Glühdauer erhöht. Über die Prozesse V1523-1 bis 5 wurde sie zwischen $1\,h$ und $12\,h$ variiert. Dabei sollte untersucht werden, wie sich die verschiedenen Glühdauern auf die Zielparameter auswirken. Eine Auflistung der Prozessparameter zu der Versuchsreihe ist in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Prozessparameter der Glühprozesse V1523-1 bis V1523-5 aus der Versuchsreihe bei $1040\,°C$

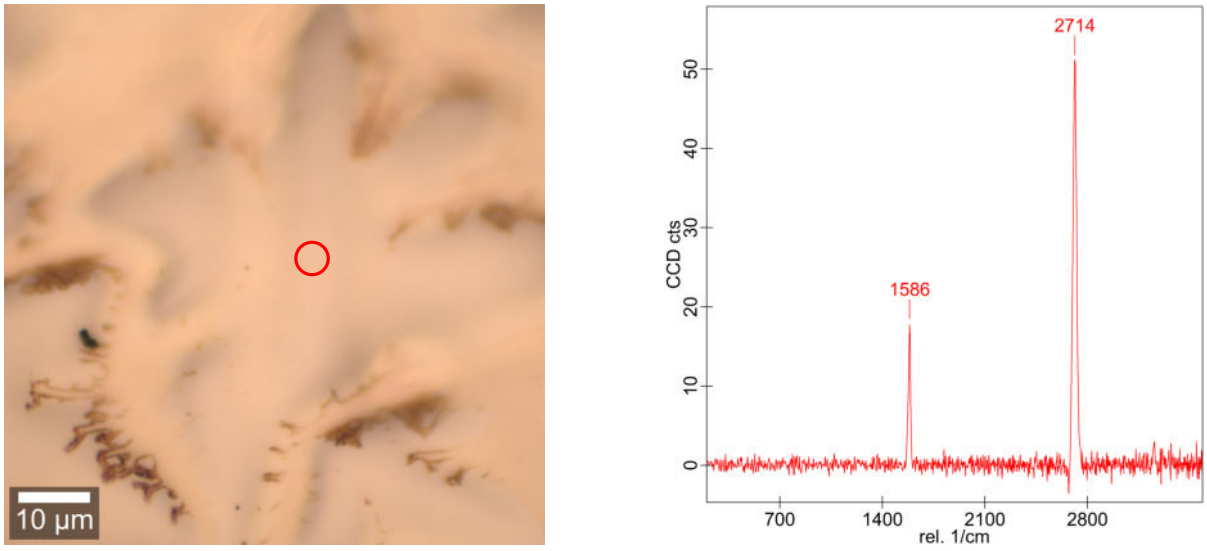
ID	Temperatur [°C]	Aufheizdauer [min]	Annealingdauer [min]	Druck [µbar]	Gasfluss H_2 [sccm]
1	1040	120	60	300	40
2	1040	120	120	300	40
3	1040	120	180	300	40
4	1040	120	360	300	40
5	1040	120	720	300	40

Während der Durchführung dieser Versuchsreihe war die spontane Nukleation der Graphen-Flakes ohne Zufuhr von kohlenstoffhaltigen Precursoren noch nicht be-

kannt. Dies wurde erst in der folgenden Versuchsreihe bei $900\,°$C festgestellt. Dort wurden schwarze Partikel in den REM-Aufnahmen sichtbar. Da der Rohrofen zwischen einzelnen Versuchen von Timon Runte zur Graphensynthese unter Methanzufuhr genutzt wurde, wurde vermutet, dass es sich hierbei um verbliebene Kohlenstoffrückstände aus den vorangegangenen Prozessen handelt und der Ofen entsprechend konditioniert war. Zur Untersuchung dieser Hypothese wurden Raman-Spektren mit dem WITec Raman Alpha 300R+ AFM bei einer Anregungswellenlänge von $488\,$nm angefertigt. Dabei stellte sich heraus, dass es sich bei den schwarzen Partikeln auf den Proben der $900\,°$C Versuchsreihe tatsächlich um Graphen handelt. Da der Ofen bereits vor Beginn der vorliegenden Forschungsarbeiten intensiv für das Graphenwachstum eingesetzt worden war, entstand die Vermutung, dass die Proben aus der $1040\,°$C Versuchsreihe bereits auch Graphen-Flakes enthalten könnten. Um dies zu überprüfen wurden sämtliche Proben dieser Serie mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass auf allen Proben der $1040\,°$C Versuchsreihe tatsächlich auch Graphen-Flakes entstanden sind. Später stellte sich heraus, dass der Kohlenstoff vermutlich aus dem Kupfersubstrat selbst kommt und nicht unbedingt auf die vorherigne Graphenwachstumsprozesse zurückzuführen ist. Eine genauere Auseinandersetzung mit der Ursache der sponantanen Nukleation ohne Zufuhr von kohlenstoffhaltigen Precursoren wird in Kapitel 5 durchgeführt.

Zur genaueren Charakterisierung der Graphen-Flakes ist hier beispielhaft in Teil (a) von Abbildung 4.9 eine LM-Aufnahme des Kupferblechs nach dem $3\,$h Glühprozess V1523-3 bei $1040\,°$C dargestellt. In dieser sind hügelartige Strukturen mit dazwischenliegenden Tälern erkennbar. Der rote Kreis markiert die Position auf einem Hügel, an der ein Raman-Spektrum aufgenommen wurde. Teil (b) der Abbildung zeigt das zugehörige Raman-Spektrum. Die ausgeprägten Peaks bei $1586/$cm (G) und $2714/$cm (2D) sind charakteristisch für das Graphen. Da der 2D-Peak eine symmetrische Form aufweist, das Intensitätsverhältnis I_{2D}/I_G der Peaks über zwei liegt und der D-Peak nicht nachweisbar ist, handelt es sich um defektfreies monolagiges Graphen. Dieses Verhalten wurde großflächig über alle Hügel der Probe hinweg beobachtet. In den Tälern konnte bis auf an vereinzelten Stellen kein Graphen nachgewiesen werden. Auf den übrigen Proben der Versuchsreihe zeigte sich ein vergleichbares Verhalten. Bei den beobachteten hügelartigen Strukturen handelt es sich also um Graphen-Flakes und bei den Tälern um das Kupfersubstrat.

Zuvor wurde bereits beschrieben, dass die Graphen Flakes im REM als schwarze Partikel sichtbar sind. Abbildung 4.10 zeigt hierzu die REM Aufnahmen der Probe

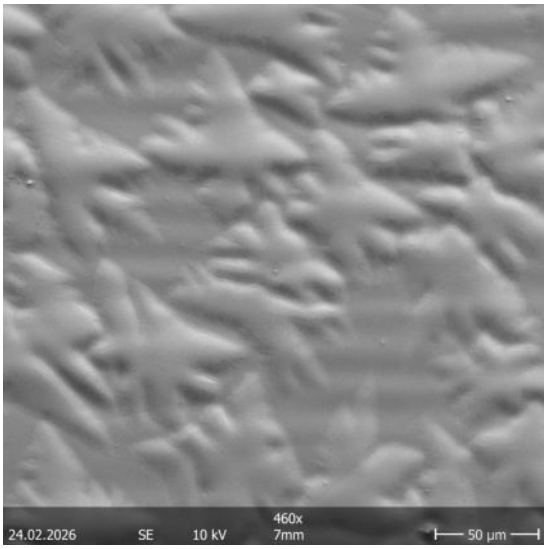


(a) LM-Aufnahme (b) Raman-Spektrum

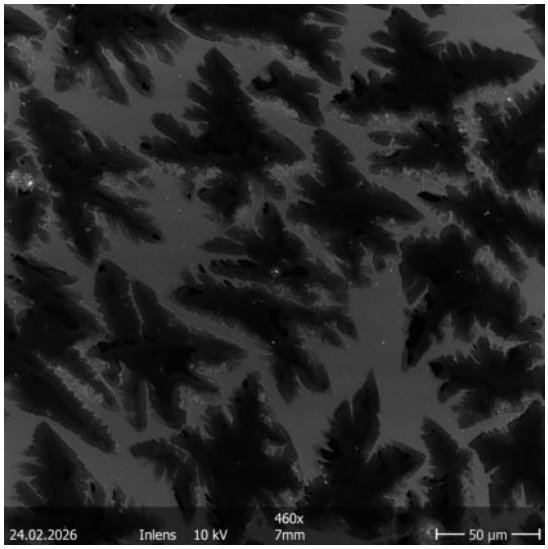
Abbildung 4.9: LM-Aufnahme von Graphen-Flakes auf Probe V1523-3 sowie das zugehörige Raman-Spektrum

V1523-3 von der in Abbildung 4.9 das Raman-Spektrum aufgenommen wurde. In Teilbild (a) ist anhand der aufgenommenen SE Signale die Oberflächentopographie gut erkennbar. Die Flakes erscheinen auch hier als hügelartige Strukturen. In der InLens Aufnahme in Teilbild (b) heben sich die Flakes durch ihren Kontrast deutlich vom Kupfersubstrat ab. Morphologisch erinnern sie an blattartige Strukturen mit mehrfachen Verästelungen und Unterverästelungen. Diese Flake Morphologie hat sich für den betrachteten Prozess als typisch und gut reproduzierbar herausgestellt. Auch bei späteren Proben mit identischen Prozessparametern, zum Beispiel V1523-45 in Abbildung 5.13, wurde erneut Graphenwachstum mit derselben charakteristischen Flake Struktur beobachtet. Dies trat auch dann auf, obwohl zwischenzeitlich viele andere Versuche durchgeführt wurden und das Reaktorrohr gewechselt wurde.

Zur genaueren Untersuchung der Oberfläche wurden $50\,\mu m \times 50\,\mu m$ große AFM-Aufnahme der geglühten Proben erstellt. In Abbildung 4.11 ist die Oberflächentopgorahpie der $1\,h$ geglühten Probe der des unbehandelten Substrats gegenübergestellt. Im Vergleich zum Ausgangssubstrat erscheint die Oberfläche hier glatter, da die zuvor stark ausgeprägten, scharfkantigen Furchen weitgehend verschwunden sind und durch die großskaligeren, abgerundete hügelartigen Strukturen ersetzt wurden, auf denen sich das Graphen befindet.

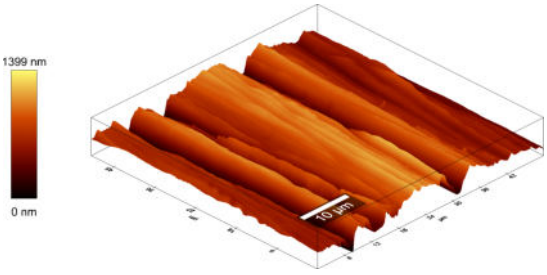


(a) SE

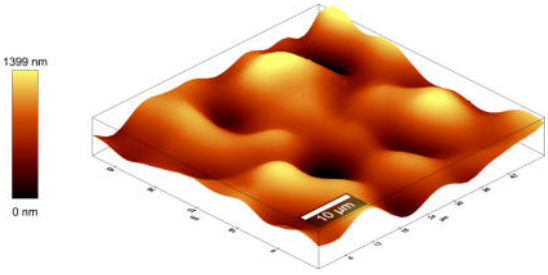


(b) Inlens

Abbildung 4.10: REM-Aufnahmen von Graphen-Flakes auf der Probe V1523-3



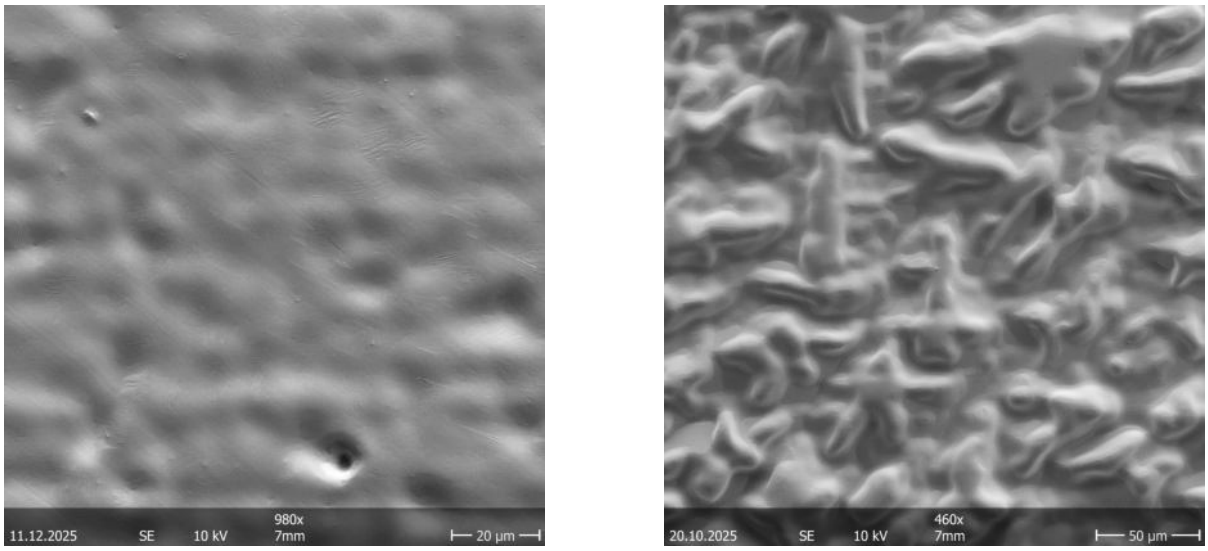
(a) V1523-0



(b) V1523-1

Abbildung 4.11: Vergleich der AFM-Aufnahmen der Kupfersubstrate vor und nach dem Glühprozess bei $1040\,°\mathrm{C}$ und einer Prozessdauer von $1\,\mathrm{h}$

Mit Steigerung der Glühdauer konnte beobachtet werden, dass die hügelartigen Strukturen mit Graphen immer größer wurden. Zur Veranschaulichung dieses Effekts sind in Abbildung 4.12 exemplarisch als Extremum die SE-Aufnahmen der Probe des 1 h-Prozesses V1523-1 (a) und der Probe des 12 h-Prozesses V1523-5 (b) dargestellt. Bei Probe V1523-5 lässt sich erkennen, dass diese nahezu vollständig von hügelartigen Erhebungen durchzogen ist. Weitere SE-Aufnahmen zu den anderen Proben der Versuchsreihe befinden sich in Anhang C in Abbildung C.2.



(a) V1523-1 (b) V1523-5

Abbildung 4.12: Vergleich der REM-Aufnahmen der Kupfersubstrate nach dem Annealing bei $1040\,°$C für Glühdauern von 1 h (V1523-1) und 12 h (V1523-5).

Zur genaueren Quantifizierung dieses Effekts können die AFM-Messungen der anderen Proben aus der Versuchsreihen herangezogen werden. Die Rauheitsparameter sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Neben dem kontinuierlichen Anstieg von S_a und S_q fällt insbesondere die starke Zunahme der relativen Oberflächenvergrößerung S_dr bei langen Glühdauern auf. Während S_dr für kurze Prozesszeiten unter 3 h noch im Bereich unter 3 % liegt, steigt der Wert nach 12 h auf 47 % an.

Zur Visualisierung sind die arithmetische Mittenrauheit S_a und relative Oberflächenvergrößerung S_dr sind in Abhängigkeit von der Glühdauer für die bei $1040\,°$C durchgeführten Prozesse dargestellt. Die arithmetische Mittenrauheit S_a zeigt zwischen 1 h und 12 h mit zunehmender Prozessdauer einen annähernd linearen Anstieg.

Tabelle 4.2: Rauheitsparameter der Proben V1523-0 bis 5

ID	Temperatur [°C]	Annealingdauer [min]	S_a [nm]	S_q [nm]	S_{dr} [%]
0	0	0	201	252	4,69
1	1040	60	220	316	0,63
2	1040	120	422	524	1,58
3	1040	180	680	813	2,22
4	1040	360	1716	2111	11,60
5	1040	720	3424	4007	47,00

Die relative Oberflächenvergrößerung S_{dr} wächst erst langsamer und steigt bei höheren Glühdauern dann stärker an.

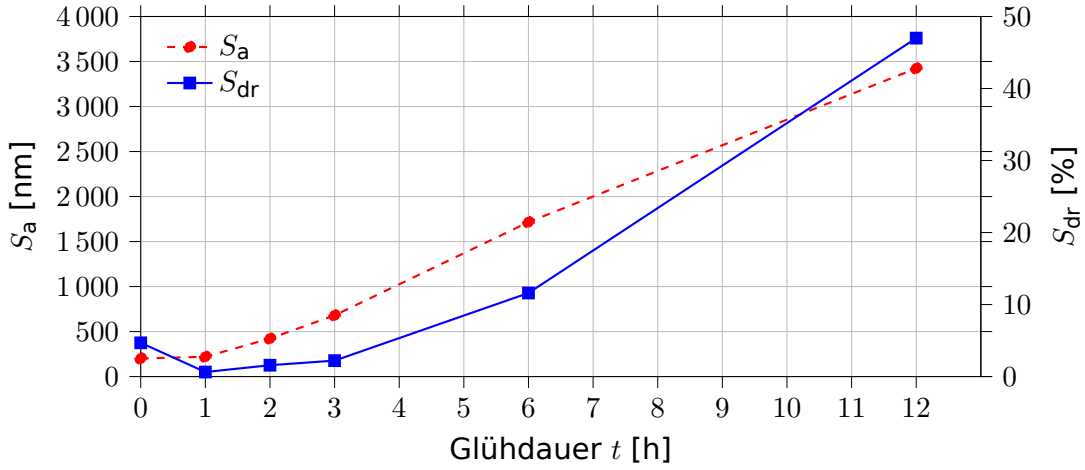


Abbildung 4.13: Arithmetische Mittenrauheit S_a (links) und S_{dr} (rechts) in Abhängigkeit von der Glühdauer für die Prozesse V1523-1 bis V1523-5 bei $1040\,°C$

Bei längeren Glühzeiten unter $1040\,°C$ konnte also beobachtet werden, dass sich die hügelartige Morphologie zunehmend ausgeprägt hat. Die Täler, in denen kein Graphen nachgewiesen werden konnte, wurden mit steigender Glühdauer tiefer, während die Hügelbereiche weiterhin mit Graphen bedeckt waren. Diese Morphologie deutet darauf hin, dass in nicht bedeckten Bereichen vermehrt Kupfer abdampft, wohingegen das Abdampfen in graphenbedeckten Bereichen möglicherweise reduziert ist. Der lineare Anstieg des Mittenrauwerts ließe sich durch ein konstantes Abdampfen erklären. Die Beobachtungen legen daher nahe, dass Graphen eine hemmende Wirkung auf das Kupferabdampfen haben könnte und als eine Art Schutzschicht wirkt.

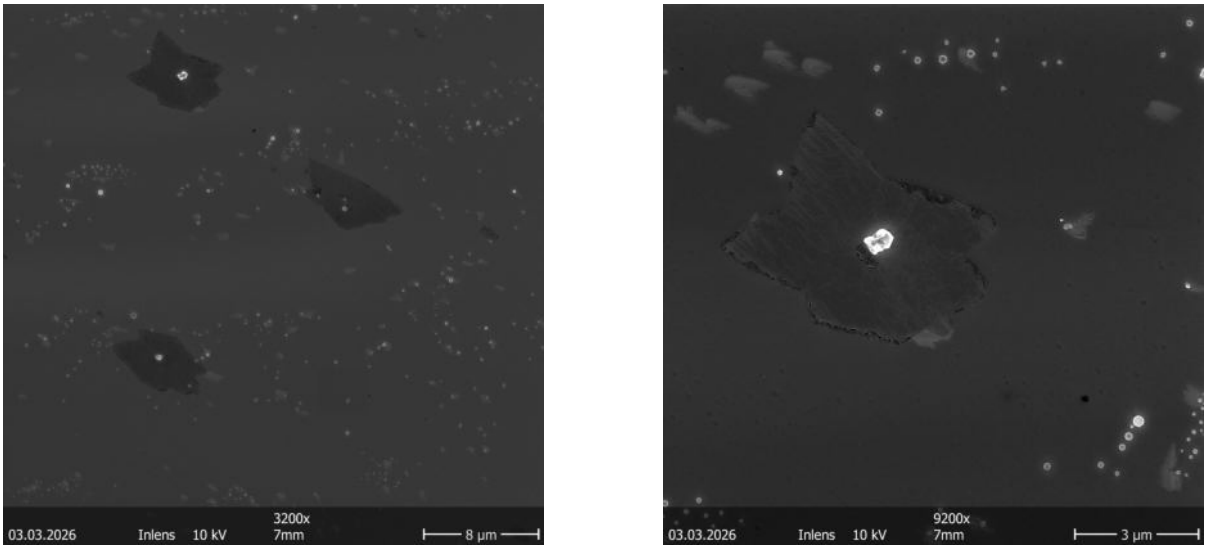
Mit den Glühprozessen bei $1040\,°C$ konnte darüber hinaus deckend zur Literatur auch Kornwachstum erzielt werden. Bei Glühdauern ab $2\,h$ haben sich Körner mit zentimeter großem Durchmesser ausgebildet, welche mit dem bloßen Auge erkennbar sind. Längere Glühdauern führten dabei nicht zu einem weiteren Wachstum der Körner. In Abbildung 4.14 ist eine LM-Aufnahme einer $3\,h$ geglühten Probe V1523-30 dargestellt. Der Prozess arbeitet mit den gleichen Prozessparametern wie V1523-3. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden manche Prozesse jedoch öfters durchgeführt. In der Abbildung lassen sich verschiedene Körner sehen. Die Körner an sich beinhalten teilweise streifenförmige Bereiche. Dabei könnte es sich um Annealing Twins handeln. Auf der Probe lassen sich auch schwarze Partikel erkennen. Diese entsprechen den Graphen-Flakes in Abbildung 4.10.



Abbildung 4.14: LM-Aufnahme der Probe V1523-30

Auf den Proben der Versuchsreihe konnten im REM vermehrt weiße Partikel beobachtet werden. Desweiteren fiel auf, dass sich die Partikel häufig in der Mitte von Graphen-Flakes befanden. Deswegen wurde vermutet, dass die Partikel als Nukleationszentren für das Graphen dienen. Um dies genauer zu Untersuchen wurde die Probe V1523-6 mit kürzerer Glühdauer von $30\,min$ bei $1040\,°C$ angefertigt. Dadurch sollten kleinere Graphen-Flakes erzeugt und die vermuteten Nukleationszentren besser sichtbar gemacht werden. Die REM-Aufnahmen befinden sich in Abbildung 4.15. In der Übersichtsaufnahme in (a) lassen sich beispielhaft drei Graphen-Flakes erkennen, die in ihrer Mitte jeweils einen weißen Partikel haben. Die Detailaufnahme in (b) zeigt den Graphen-Flake oben links in der Ecke genauer. Da dieses Verhalten großflächig über der gesamten Probe beobachtet werden konnte und nur selten

Graphen-Flakes ohne Partikel in der Mitte gefunden wurden, lässt sich daraus schließen, dass das Graphen vermehrt an diesen Stellen nukleiert. Das deckt sich mit den Ergebnissen aus der Literatur (vgl. Kapitel 3).



(a) Übersichtsaufnahme (3200x) (b) Detailaufnahme (9200x)

Abbildung 4.15: REM-Aufnahmen (InLens) des Kupfersubstrats nach dem Annealingprozess V1523-6 bei $1040\,°C$ und einer Prozessdauer von $30\,min$

Zur genaueren Untersuchung dieser Partikel wurde das EDX-Schichtbild aus Abbildung 4.16 mit einer Beschleunigungsspannung von $10\,kV$ angefertigt. Darin ist der Graphen-Flake aus Abbildung 4.15 (b) dargestellt. Die große grüne Unterlegung des Schichtbilds ist auf das Kupfersubstrat zurückzuführen. Über das gesamte Schichtbild verteilt sind rote Pixel sichtbar, die auf Kohlenstoff hinweisen. Aufgrund der gleichmäßigen Verteilung lässt sich daraus schließen, dass der Kohlenstoff nicht lokal konzentriert vorliegt, sondern homogen über die Probe verteilt ist. In der Mitte des Schichtbilds befindet sich der zuvor in der REM-Aufnahme weiß erschienene Partikel, der hauptsächlich aus Silizium sowie geringen Anteilen an Kohlenstoff besteht. Die Form des Graphen-Flakes lässt sich anhand der Kohlenstoffsignale jedoch nicht eindeutig identifizieren. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Graphen lediglich die oberste Atomlage bildet und der Elektronenstrahl ein deutlich größeres Wechselwirkungsvolumen in der Probe anregt hat.

Auf den anderen Proben mit längerer Annealingdauer konnten die weißen Partikel oft als gleichzeitig silizium- und sauerstoffhaltig identifiziert werden. Auf Proben anderer Versuchsreihen wurde das gleiche beobachtet. Im Anhang C befinden sich dazu

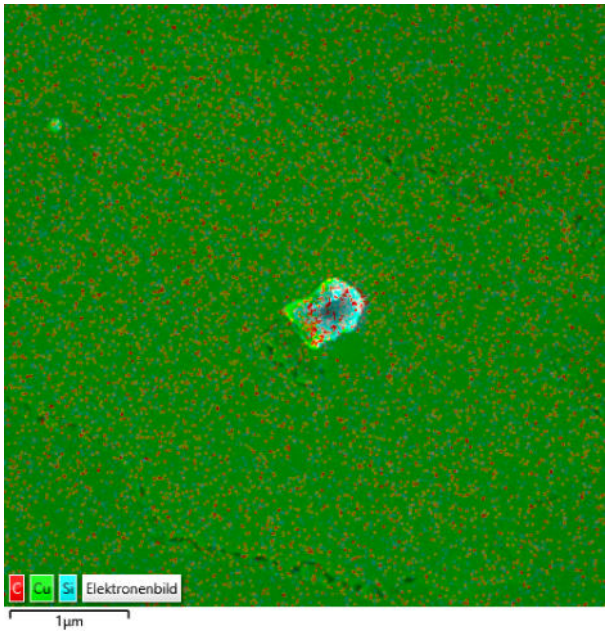


Abbildung 4.16: EDX-Schichtbild des Kupfersubstrats nach dem Glühprozess V1523-6 bei $1040\,°$C und einer Prozessdauer von $30\,$min

in Abbildung C.1 noch weitere EDX-Schichtbilder. Hier wurde zunächst vermutet, dass es sich um Partikel handelt, die von dem Quarzglasrohr abgedampft sind. Eine weiterführende Auseinandersetzung mit den Partikeln findet in Kapitel 4.4 zur Versuchsreihe bei $900\,°$C statt.

Zusammenfassend wird die Versuchsreihe hinsichtlich der Zielparameter Rauheit, Kristallkörner sowie Verunreinigungen bewertet. Mit den Glühprozessen ab $2\,$h konnten zentimetergroße Körner und eine Sättigung des Kornwachstums beobachtet werden. Längere Glühdauern lohnen sich diesbezüglich also nicht. Die Glättung der Bürstung durch die Glühprozesse lässt sich als positiv bewerten, da so mit die Anzahl an Nukleationszentren reduziert wird. Längere Glühdauern sind jedoch kontraproduktiv, da die Oberflächenrauheit weiter zunimmt. Darüberhinaus konnte spontane Nukleation von Graphen-Flakes beobachtet werden. Dies wird hier als negativ bewertet, da beim Annealing entstandene Graphen-Flakes das Wachstum im anschließenden Prozessschritten stark beeinflussen und als Nukleationszentren dienen können. Neben den Graphen-Flakes konnten außerdem silziumhaltige Partikel auf den Proben entdeckt werden. Auch diese sollten vermieden werden. Weitergehende Arbeiten könnten untersuchen, ob die Oberflächenrauheit mit zuneh-

mender Glühdauer weniger stark zunimmt, falls die Nukleation der Graphen-Flakes vermieden werden kann.

4.4 Versuchsreihe bei 900 °C

Ausgehend von den Glühprozessen bei $1040\,°C$ wurde eine Variation der Glühdauer auch bei $900\,°C$ durchgeführt. Die Glühdauer wurde hierbei erneut zwischen $1\,h$ und $12\,h$ variiert. Die Prozessparameter dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

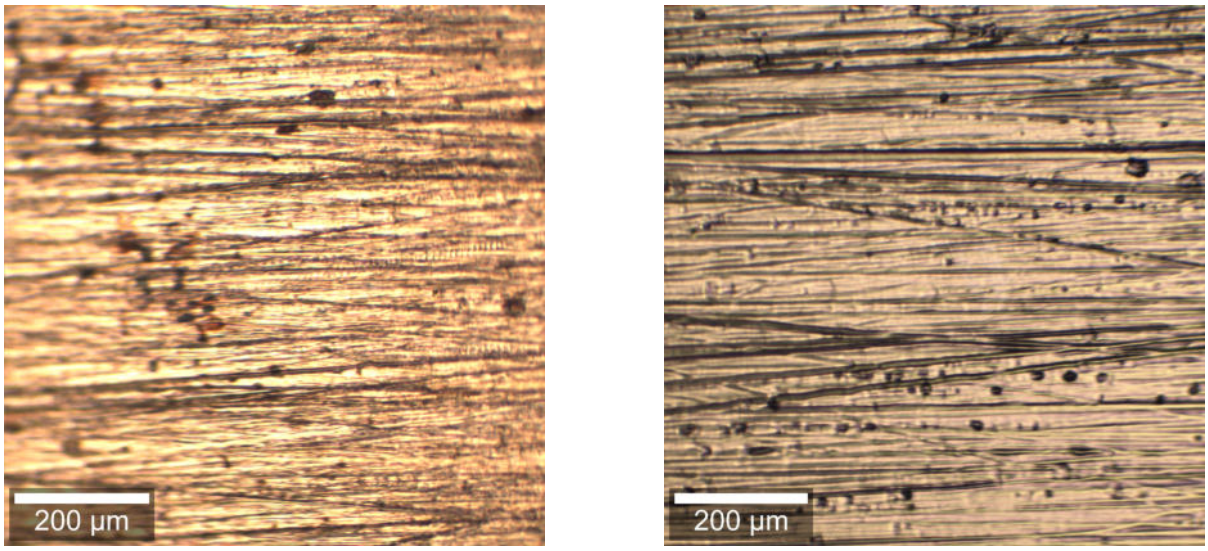
Tabelle 4.3: Prozessparameter der Glühprozesse V1523-7 bis V1523-11 aus der Versuchsreihe bei $900\,°C$

ID	Temperatur [°C]	Aufheizdauer [min]	Annealingdauer [min]	Druck [µbar]	Gasfluss H_2 [sccm]
7	900	120	60	300	40
8	900	120	120	300	40
9	900	120	180	300	40
10	900	120	360	300	40
11	900	120	720	300	40

In Abbildung 4.17 sind die LM-Aufnahmen der unbehandelten Probe (a) sowie der bei $900\,°C$ für $1\,h$ geglühten Probe V1523-7 (b) dargestellt. Analog zu den bei $1040\,°C$ beobachteten Ergebnissen zeigt sich eine Abschwächung der ursprünglich stark ausgeprägten Furchen und Rillen. Das Ausheilen der Oberflächenstruktur fällt jedoch geringer aus. Im Gegensatz dazu sind bei $900\,°C$ jedoch deutlich weniger von denen sich als Graphen erwiesenen dunklen Partikeln zu erkennen. Dies deutet bereits darauf hin, dass bei der niedrigeren Temperatur langsamer Graphen-Flakes gebildet werden.

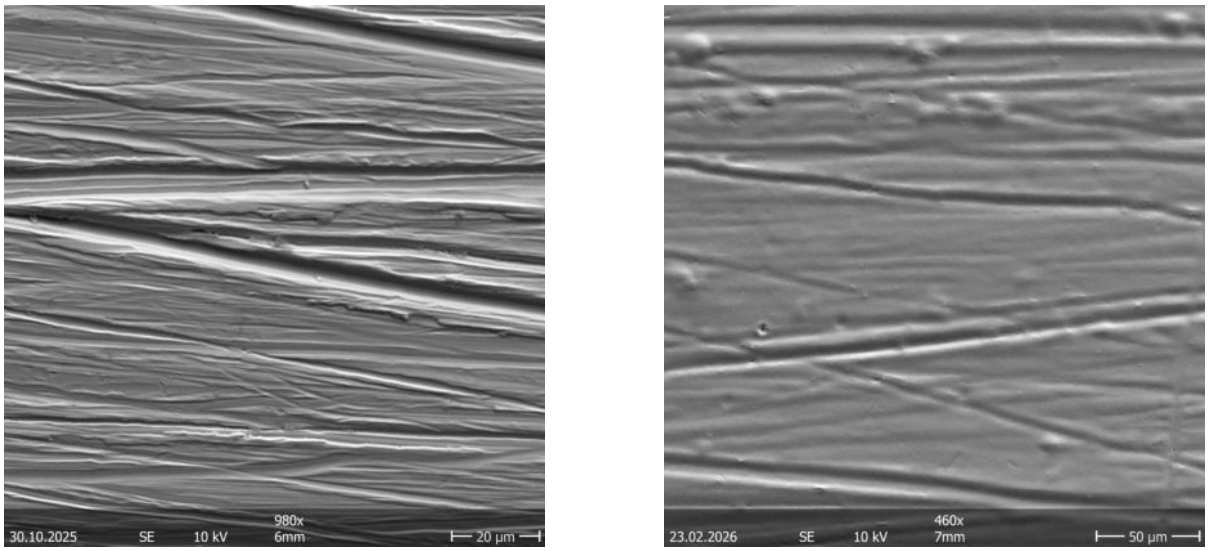
Die SE-Aufnahmen in Abbildung 4.18 bestätigen die glättenden Effekte. Die Furchen sind weiterhin sichtbar, erscheinen jedoch weniger scharfkantig. Auch hier sind im Vergleich zu der bei $1040\,°C$ geglühten Probe weniger hügelartige Graphen-Strukturen erkennbar.

Dies zeigen auch die Inlens-Aufnahmen der Proben V1523-9 und V1523-10. In Abbildung 4.19 ist erkennbar, dass sowohl die Nukleationsdichte als auch die Größe der Graphen-Flakes erst beim Übergang von $3\,h$ auf $6\,h$ signifikant zunimmt. Zur



(a) V1523-0 (b) V1523-7

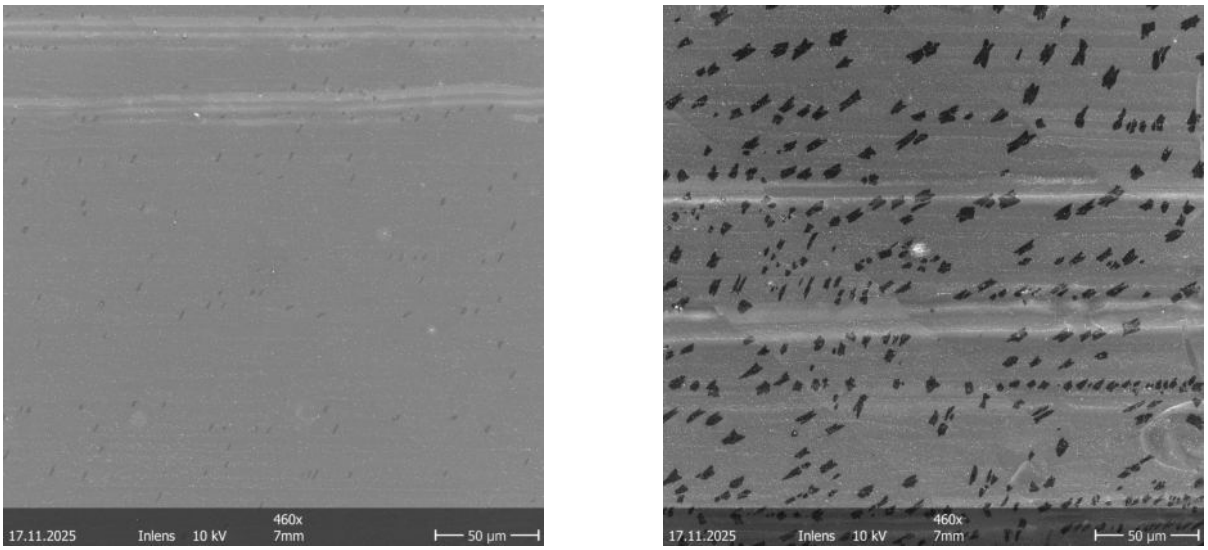
Abbildung 4.17: Vergleich der LM-Aufnahmen der Kupfersubstrate vor und nach dem Glühprozess bei $900\,°C$ und einer Prozessdauer von $1\,h$



(a) V1523-0 (b) V1523-7

Abbildung 4.18: Vergleich der REM-Aufnahmen der Kupfersubstrate vor und nach dem Glühprozess bei $900\,°C$ und einer Prozessdauer von $1\,h$

Überprüfung wurde von allen Proben der $900\,°$C-Versuchsreihe Raman-Spektren aufgenommen. Mit diesen konnte auf allen Proben Graphen nachgewiesen werden. Bei der für $1\,$h bei $900\,°$C geglühten Probe konnten jedoch nur vereinzelt einige wenige Graphen-Flakes detektiert werden. Im Vergleich zu identischen Glühdauern bei $1040\,°$C sind die Nukleations- und Wachstumsprozesse von Graphen also deutlich schwächer ausgeprägt.

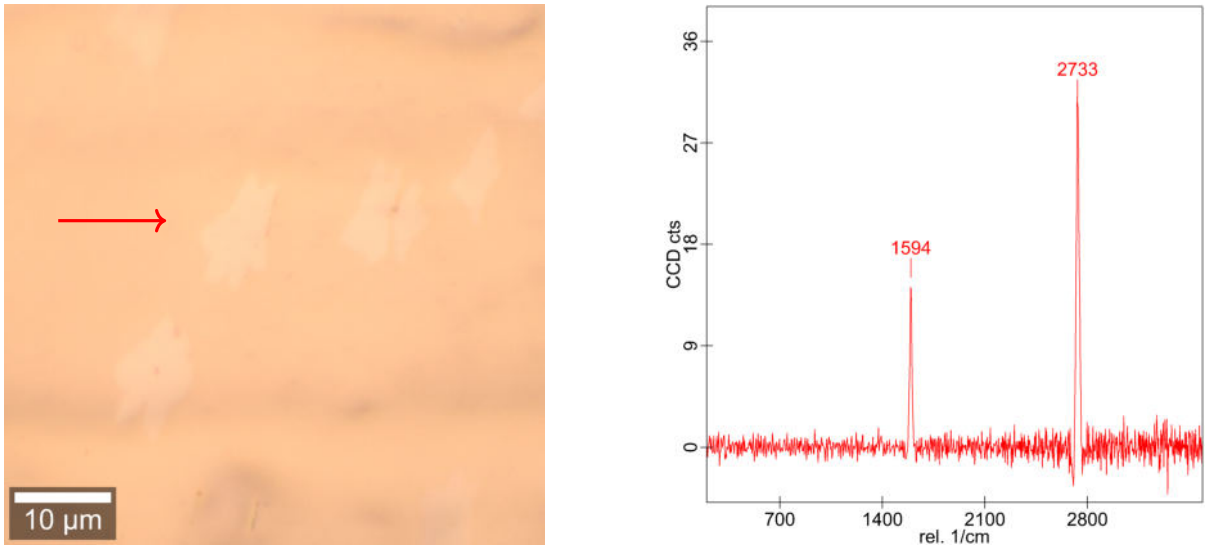


(a) V1523-9 (b) V1523-10

Abbildung 4.19: Inlens-Aufnahmen der Proben V1523-9 ($3\,$h) und V1523-10 ($6\,$h) nach dem Glühprozess bei $900\,°$C

Beispielhaft werden im Folgenden die in Abbildung 4.19 (b) gut sichtbaren Flakes der Probe V1523-10 näher charakterisiert. Abbildung 4.20 (a) zeigt eine LM-Aufnahme des Kupferblechs nach dem Glühprozess, auf der die Flakes erkennbar sind. Das zugehörige Raman-Spektrum ist in Teilbild (b) dargestellt. Die Peaks bei $2733/$cm und $1594/$cm bestätigen das Vorliegen von Graphen. Messungen an weiteren Flakes führen zu konsistenten Ergebnissen, sodass die beobachteten Strukturen eindeutig als Graphen interpretiert werden können.

Da die Proben bei $900\,°$C deutlich flacher sind als die Proben bei $1040\,°$C wurde zur weiterführenden Charakterisierung ein Graphenflake an einer anderen Probenposition mittels Raman-Spektroskopie rasterförmig vermessen. Das Raman-Mapping umfasste ein Raster von 32×32 Bildpunkten über eine Messfläche von $30\,$µm $\times$ $30\,$µm. Die Laserleistung betrug $2{,}88\,$mW. Das Messsystem war so konfiguriert, dass an jedem Rasterpunkt automatisch eine erneute Autofokussierung durchgeführt und

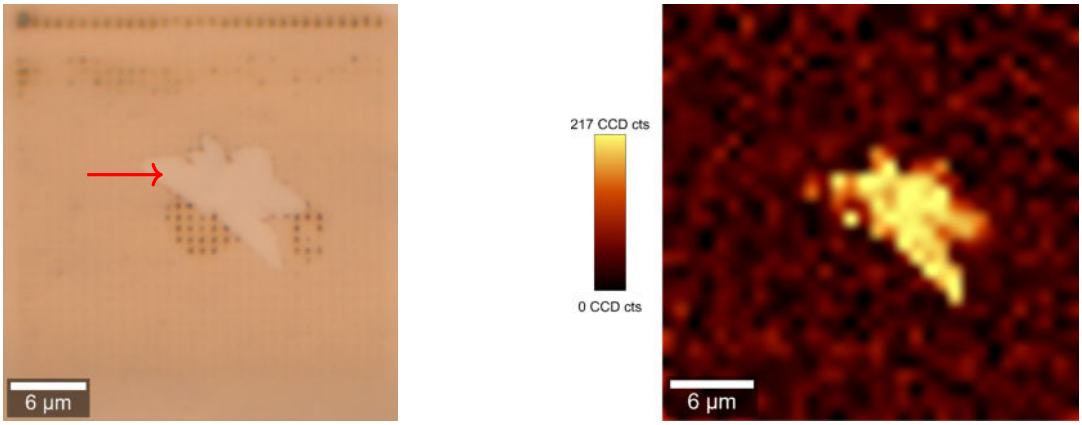


(a) LM-Aufnahme (b) Raman-Spektrum

Abbildung 4.20: LM-Aufnahme von Graphen-Flakes auf Probe V1523-10 sowie das zugehörige Raman-Spektrum

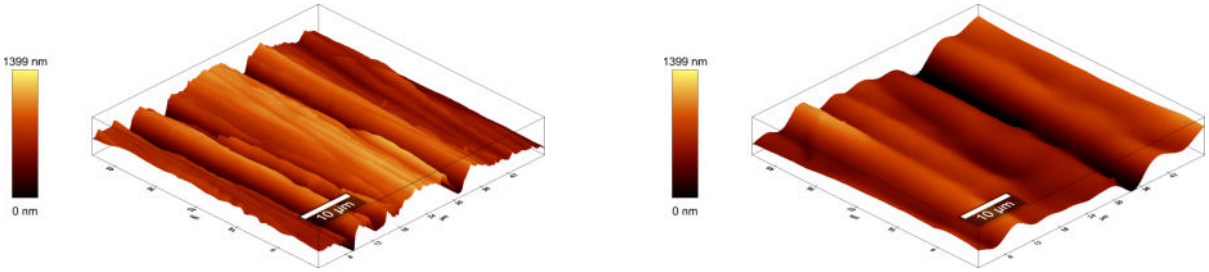
jeweils ein Einzelspektrum mit einer Integrationszeit von $0{,}5\,\mathrm{s}$ und 20 Akkumulationen aufgenommen hat. Mit der Zeit zur Einstellung des Autofokus und der Durchführung der Einzelmessung hat diese Messung circa $11\,\mathrm{h}$ gedauert. Abbildung 4.21 (a) zeigt die zugehörige LM-Aufnahme des Graphen-Flakes, in der rasterförmig angeordnete, punktförmige Einwirkspuren sichtbar sind, die den Messpositionen des Raman-Mappings entsprechen. Diese lassen sich als mögliche Auswirkungen der Laserexposition während der Rastermessung interpretieren. Die resultierende Raman-Map ist in Abbildung 4.21 (b) dargestellt und zeigt die über ein Intervall von $150/\mathrm{cm}$ die integrierte Intensität des 2D-Peaks (Summe der Counts) in Abhängigkeit von der Probenposition. Die in der LM-Aufnahme sichtbare Flake-Geometrie lässt sich in der Raman-Map wiedererkennen. Neben dem Flake existiert nur ein Rauschen im Raman-Spektrum.

In Abbildung 4.22 sind die aus den AFM-Messungen resultierenden Oberflächentopographien des unbehandelten Kupfersubstrats V1523-0 (a) sowie der geglühten Probe V1523-7 (b) bei einer Scanfläche von $50\,\mu\mathrm{m} \times 50\,\mu\mathrm{m}$ dargestellt. Im Vergleich zum Ausgangszustand erscheinen die zuvor stark ausgeprägten, scharfkantigen Furchen in der geglühten Probe auch hier abgeschwächt und in ihrer Amplitude reduziert.



(a) LM-Aufnahme (b) Raman-Map

Abbildung 4.21: LM-Aufnahme eines Graphen-Flakes auf Probe V1523-10 sowie die zugehörige Raman-Map



(a) V1523-0 (b) V1523-7

Abbildung 4.22: Vergleich der AFM-Aufnahmen der Kupfersubstrate vor und nach dem Glühprozess bei $900\,°\mathrm{C}$ und einer Prozessdauer von $1\,\mathrm{h}$

Die in Tabelle 4.4 zusammengefassten Rauheitsparameter unterstreichen diese Beobachtung quantitativ. Der arithmetische Mittenrauwert S_a sinkt von $201\,\text{nm}$ für das unbehandelte Substrat auf etwa $155\,\text{nm}$ nach dem Annealing bei $900\,°\text{C}$. Entsprechend reduziert sich auch der quadratische Mittenrauwert S_q von $252\,\text{nm}$ auf etwa $215\,\text{nm}$. Gleichzeitig nimmt die relative Oberflächenvergrößerung S_{dr} von $4{,}69\,\%$ auf rund $1{,}2\,\%$ ab. In Bezug auf die Rauheit verhält sich die $1\,\text{h}$ geglühte Probe bei $900\,°\text{C}$ also besser als bei $1040\,°\text{C}$.

Tabelle 4.4: Rauheitsparameter der Kupferproben V1523-0 und V1523-7

ID	S_a [nm]	S_q [nm]	S_{dr} [%]
0	201	252	4,690
7	155	201	0,574

Im Vergleich zum Glühprozess bei $1040\,°\text{C}$ sind hier keine hügelartigen Strukturen zu sehen. Auch bei längeren Glühdauern trotz Graphenbildung nicht. Die aufgenommenen Rauheitsparamter in Tabelle 4.5 unterstützen das quantitativ. Der arithmetische Mittenrauwert übersteigt die $200\,\text{nm}$ nicht. Das liegt vermutlich daran, dass das Kupfer bei $900\,°\text{C}$ deutlich langsamer als bei $1040\,°\text{C}$ abdampft und somit der Graphen-Schutz-Mechanismus weniger zum Tragen kommt.

Tabelle 4.5: Rauheitsparameter der Proben V1523-7 bis 11

ID	S_a [nm]	S_q [nm]	S_{dr} [%]
7	155	201	0,57
8	78	99	0,72
9	73	101	0,40
10	182	220	0,84
11	134	168	0,57

Besonders gut wird dies in Abbildung 4.23 sichtbar. Dort ist der arithmetische Mittenrauwert gegenüber den Glühdauern von den $1040\,°\text{C}$ und $900\,°\text{C}$ Versuchsreihen dargestellt. Im Vergleich zur Prozessreihe bei $1040\,°\text{C}$ zeigt sich für die bei $900\,°\text{C}$ durchgeführten Glühprozesse insgesamt ein deutlich geringerer Anstieg der Rauheit mit zunehmender Glühdauer. Wie in Abbildung 4.23 dargestellt, bleibt die arithmetische Mittenrauheit S_a über den untersuchten Zeitraum im Bereich weniger hundert Nanometer und zeigt keinen besonderen Anstieg, sondern eher Schwankungen die sich vermutlich durch die zufällig ausgewählte Probenposition ergeben. Auf eine detaillierte statistische Auswertung, beispielsweise durch wiederholte Messungen

mit Fehlerbalken, wurde verzichtet, da in diesem Zusammenhang keine exakten Absolutwerte bestimmt werden sollten, sondern die grundlegenden Trends der Rauheitsentwicklung im Vordergrund standen. Dies steht im deutlichen Kontrast zu den Hochtemperaturprozessen bei $1040\,°C$, bei denen ein nahezu linearer und starker Anstieg von S_a über mehrere Stunden beobachtet wurde. Die Ergebnisse sprechen dafür, dass die thermisch aktivierten Diffusionsprozesse bei $900\,°C$ zwar ausreichen. Vor diesem Hintergrund eignen sich kurze Glühprozesse bei $900\,°C$ unter dem Aspekt der Oberflächenrauheit besser für anschließende Graphenwachstumsprozesse als die entsprechenden Prozesse bei $1040\,°C$.

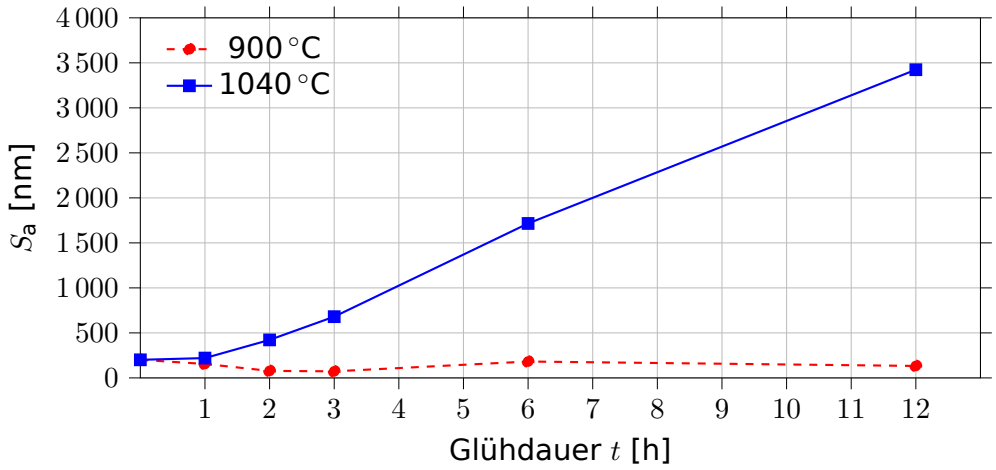
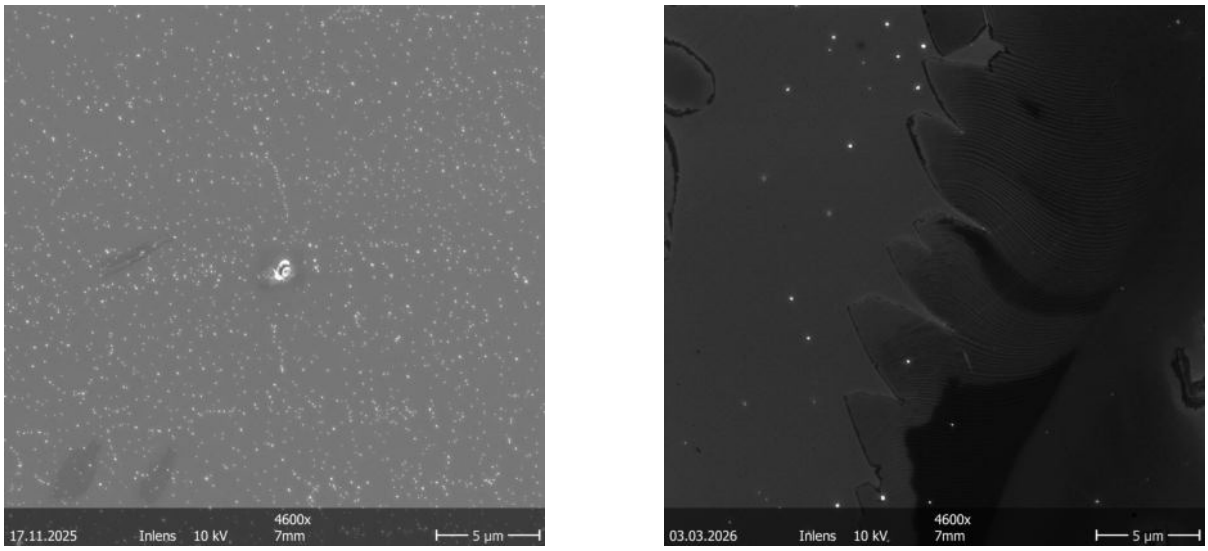


Abbildung 4.23: Arithmetische Mittenrauheit S_a in Abhängigkeit von der Glühdauer für die Prozesse bei $900\,°C$ und $1040\,°C$

Auf den Proben der $900\,°C$-Versuchsreihe konnten ebenfalls silizium- und sauerstoffhaltige Partikel beobachtet werden. Im Gegensatz zur Versuchsreihe bei $1040\,°C$ traten diese jedoch in deutlich höherer Dichte auf. Dies lässt sich in Abbildung 4.24 erkennen. Dort sind die REM-Aufnahmen von $3\,h$ geglühten Proben bei $900\,°C$ (a) und $1040\,°C$ dargestellt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde gegen Ende der Forschungsarbeiten erneut ein Prozess bei $900\,°C$ durchgeführt. Auch diese Probe zeigte die erhöhte Dichte an Verunreinigungen. Zuvor wurde vermutet, dass die Partikel aus dem Quarzglasrohr des Reaktors stammen. In diesem Fall wäre jedoch zu erwarten, dass bei höheren Temperaturen eine größere Anzahl solcher Partikel auftritt. Da bei niedrigeren Temperaturen und ansonsten identischen Prozessparametern eine höhere Partikeldichte beobachtet wurde, liegt auch die Vermutung nahe, dass die Verunreinigungen aus dem Inneren der Kupferprobe diffundieren könnten und bei höheren Temperaturen besser abdampfen. Dies ist aber sehr spekulativ.

Zur weiteren Untersuchung dieser Hypothese könnten zukünftige Experimente mit zwei Proben durchgeführt werden, wobei eine Probe während des Glühprozesses in Kupferfolie eingewickelt wird. Auf diese Weise ließe sich untersuchen, ob die Partikel primär aus der Umgebung des Reaktors stammen oder aus dem Inneren des Kupfers diffundieren.



(a) V1523-9 (b) V1523-3

Abbildung 4.24: Vergleich der REM-Aufnahmen der Kupfersubstrate nach den $3\,\mathrm{h}$ Glühprozessen bei $900\,^{\circ}\mathrm{C}$ und $1040\,^{\circ}\mathrm{C}$

Im REM ließen sich bei den $900\,^{\circ}\mathrm{C}$ Prozessen zwar auch Rekristallisationsprozesse beobachten jedoch nicht ein Wachstum zu zentimetergroßen Körnern wie bei $1040\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Zusammenfassend wird die Versuchsreihe hinsichtlich der Zielparameter Rauheit, Kristallkörner sowie Verunreinigungsdichte bewertet. Vorteilhaft ist, das die Rauheit der Probe verringert werden konnte. Mit längeren Glühdauern konnte eine Zunahme der Anzahl und Größe der Graphen-Flakes beobachtet werden. Das ist als negativ zu bewerten. Hierbei lohnen sich also kürzere Glühdauern. Im Punkt Kornwachstum dominieren Glühprozesse bei $1040\,^{\circ}\mathrm{C}$ jedoch.

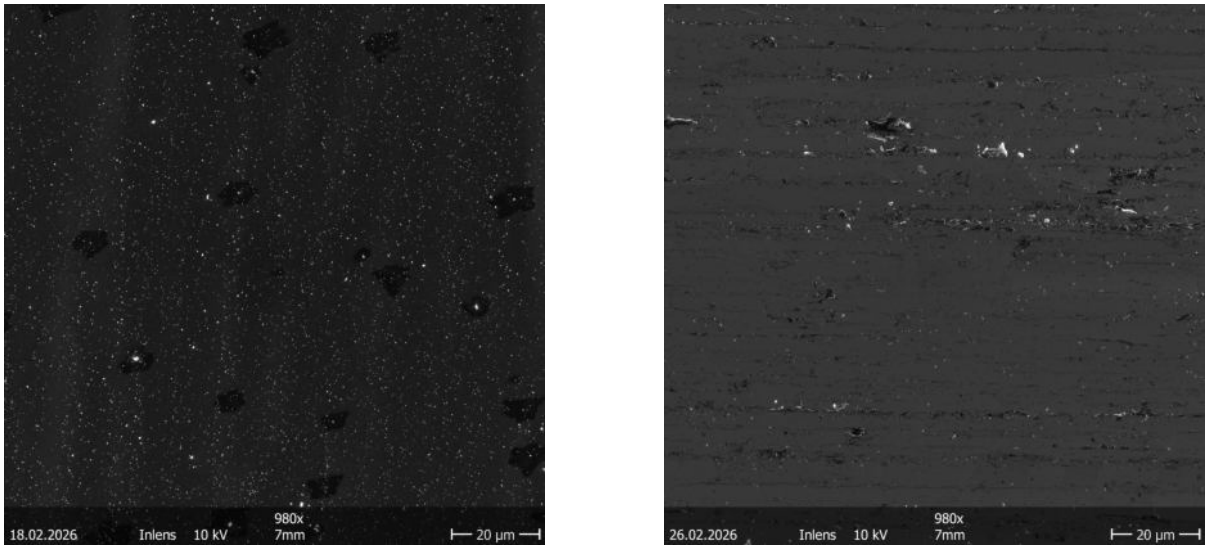
4.5 Variation des Drucks

In der letzten Versuchsreihe sollte untersucht werden, ob eine Variation des Prozessdrucks Auswirkungen auf das Wachstum der Graphen-Flakes hat. Dazu wurde der Druck ausgehend von einem Prozessdruck von 300 µbar schrittweise bis auf 9600 µbar verdoppelt. Es wurde eine Temperatur von $1040\,°$C und eine Annealingdauer von 1 h gewählt. Die Prozessparameter zu der Versuchsreihe befinden sich in Tabelle 4.6.

Tabelle 4.6: Prozessparameter der Glühprozesse V1523-38 bis 43

ID	Temperatur [°C]	Aufheizdauer [min]	Annealingdauer [min]	Druck [µbar]	Gasfluss H_2 [sccm]
38	1040	120	60	300	40
39	1040	120	60	600	40
40	1040	120	60	1200	40
41	1040	120	60	2400	40
42	1040	120	60	4800	40
43	1040	120	60	9600	40

Mit Beginn dieser Versuchsreihe wurde eine neue Charge des Kupfersubstrats angebrochen. Die Probe V1523-38 entspricht dem Startpunkt der Versuchsreihe und ist hinsichtlich der Prozessparameter mit Probe V1523-1 aus der vorherigen $1040\,°$C Reihe identisch. In Abbildung 4.25 (a) ist eine REM-Aufnahme dieser Probe abgebildet. Im Gegensatz zu der Probe V1523-1 existiert eine viel höhere Dichte an Verunreinigungspartikeln auf der Oberfläche. Dies könnte auf Unterschiede des verwendeten Substrats infolge der neuen Charge zurückzuführen sein. Möglicherweise könnte es aber auch auf eine Konditionierung des Reaktors zurückzuführen sein, da zuvor mehrere Glühprozesse unter Vakuum durchgeführt wurden. Trotz dieser Unterschiede zeigt sich ein konsistentes Verhalten bei der initialen Bildung der Graphen-Flakes. Sie nuklieren als bevorzugt an den Verunreinigungspartikeln. In Teil (b) der Abbildung befindet sich eine REM-Aufnahme der Probe V1523-42 bei erhöhtem Prozessdruck von 4800 µbar. Dort zeigt sich hingegen ein verändertes Nukleationsverhalten. Es waren keine Graphen-Flakes mehr vorhanden, sondern schwarze Ablagerungen entlang der Walzspuren im Kupfersubstrat sichtbar. Dies konnte ab Probe V1523-40 bei 1200 µbar bis Probe V1523-43 bei 9600 µbar beobachtet werden.

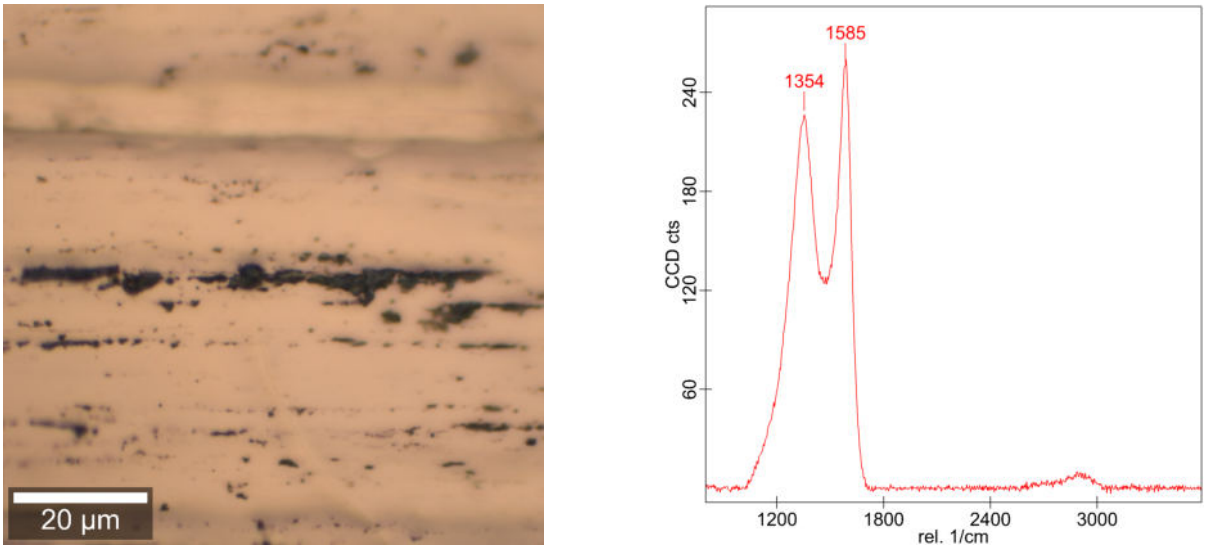


(a) V1523-38 (b) V1523-42

Abbildung 4.25: Vergleich der REM-Aufnahmen der Kupfersubstrate nach dem Annealing bei $1040\,°C$ und einer Glühdauer von $1\,h$ für Prozessdrücke von $300\,µbar$ (V1523-38) und $4800\,µbar$ (V1523-42).

Zur genaueren Untersuchung der streifenförmigen Ablagerungen entlang der Walzspuren wurden für alle Proben dieser Versuchsreihe Raman-Spektren aufgenommen. In Abbildung 4.26 ist exemplarisch für V1523-42 in (a) eine LM-Aufnahme der Ablagerungen und in (b) das zugehörige Raman-Spektrum dargestellt. Vor Beginn der Messungen wurde angenommen, dass es sich hierbei um Graphen handelt, das unter erhöhtem Druck bevorzugt an anderen Stellen nukleiert. Das gemessene Spektrum zeigt jedoch nicht die für monolagiges Graphen typischen Peaks, sondern weist breite Bänder im Bereich des D- und G-Peaks auf. Ein Abgleich des Spektrums mit einer Referenzbibliothek ergab eine Übereinstimmung mit amorphem Kohlenstoff. Dieses Erscheinungsbild wurde ab Probe V1523-40 bei $1200\,µbar$ und durchgehend bis einschließlich Probe V1523-43 bei $9600\,µbar$ beobachtet.

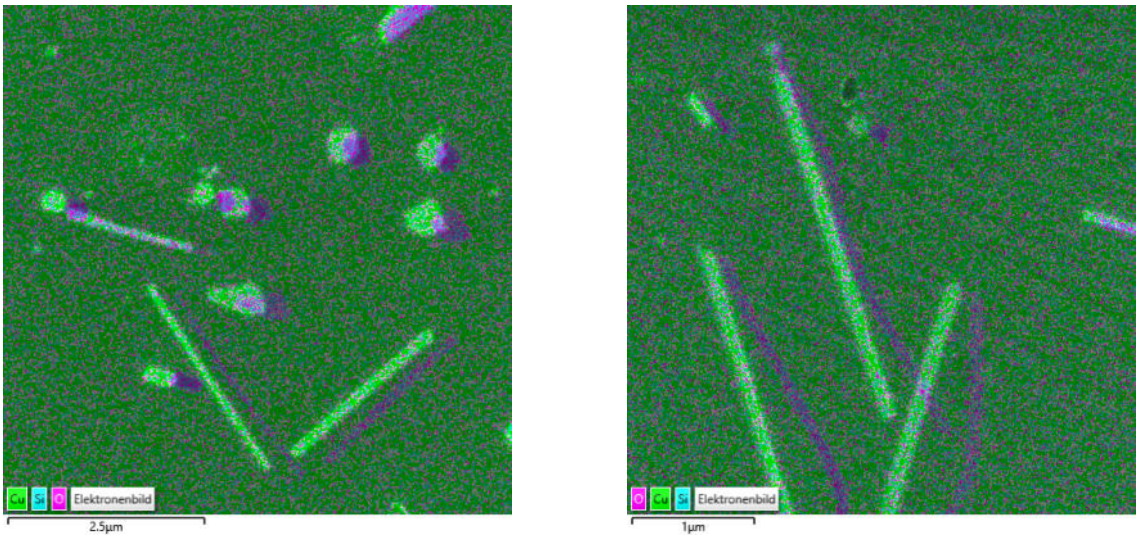
Mit zunehmendem Prozessdruck konnt außerdem beobachtet werden, dass die silizium- und sauerstoffhaltigen Partikel nicht mehr hauptsächlich punktförmig auftreten, sondern teilweise streifen- bzw. linienförmig. Dazu wurden EDX-Schichtbilder der Streifen angefertigt. In Abbildung 4.27 ist in (a) die Probe V1523-40 nach dem Annealing bei $1200\,µbar$ und in (b) die Probe V1523-41 bei $2400\,µbar$ dargestellt. In beiden Proben sind streifenförmige, silizium- und sauerstoffhaltige Partikel erkennbar. Aufgrund der langen Messdauer ist es während der EDX-Aufnahme zu einem



(a) V1523-38 (b) V1523-42

Abbildung 4.26: LM-Aufnahme der streifenförmigen Ablagerungen auf Probe V1523-42 und das zugehörige Raman-Spektrum

leichten Drift des Elektronenstrahls oder der Proben gekommen. Deswegen liegen Elektronenbild und EDX-Schichtbild nicht in allen Bereichen exakt übereinander.



(a) V1523-40 (b) V1523-41

Abbildung 4.27: EDX-Aufnahmen von silizium- und sauerstoffhaltigen Partikeln auf den Kupfersubstraten nach Glühprozessen.

5 Ursachenanalyse des spontanen Graphenwachstums

Da während der Annealing-Prozesse keine Kohlenstoffprecursoren zugeführt wurden und trotzdem Graphenwachstum beobachtet werden konnte, wurden Hypothesen zu möglichen Kohlenstoffquellen aufgestellt:

- Verunreinigung des Reaktorrohres
- Kohlenstoffeintrag durch die ölgeschmierte Vakuumpumpe [31]
- Kohlenstoffverunreinigungen der Kupfersubstrate [32]
- Kohlenstoffverunreinigungen in dem Prozessgas
- Ausgasung kohlenstoffhaltiger Dichtungen

Diese potenziellen Kohlenstoffquellen wurden teilweise experimentell untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Unterkapiteln dargestellt. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass mehrere Effekte gleichzeitig zum beobachteten Graphenwachstum beitragen, zielen die durchgeführten Experimente darauf ab zu prüfen, ob ein dominanter Einfluss identifiziert werden kann.

5.1 Verunreinigung des Reaktorrohres

Da der Rohrofen zwischen einzelnen Annealing-Prozessen durch Dritte zur Graphensynthese unter Zufuhr von Methan verwendet wurde, bestand die Vermutung, dass sich Kohlenstoffrückstände im Reaktorrohr abgelagert haben könnten. Um diese potenzielle Kohlenstoffquelle auszuschließen, sollte ein Reinigungsprozess durchgeführt werden. Ziel dieses Prozesses ist die Entfernung möglicher Kohlenstoffablagerungen mittels eines hochtemperatur Oxidationsschritts. Hierzu wurde der

Ofen unter einem Sauerstofffluss von 60 sccm innerhalb von 2 h auf eine Temperatur von $1100\,°$C aufgeheizt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde diese für 3 h mit dem Sauerstofffluss konstant gehalten. Unter diesen Bedingungen sollten feste Kohlenstoffablagerungen verbrannt und in flüchtige Reaktionsprodukte überführt werden, die mit dem Gasstrom aus dem Reaktor abgeführt werden. Im Anschluss an den Oxidationsschritt wurde der Ofen für 30 min evakuiert. Danach erfolgte eine Spülung mit Wasserstoff für 3 h. Dadurch sollten verbleibende Oxidreste reduziert werden. Außerdem sollte es als eine Art Konditionierung dienen, da die Glühprozesse ebenfalls unter Wasserstofffluss arbeiten. Während des Abkühlens wurde der Wasserstofffluss wie bei den Glühprozessen für weitere 4 h aufrecht erhalten. In Abbildung 5.1 sind der resultierende Temperaturverlauf sowie die Gasflüsse des Reinigungsprozesses dargestellt.

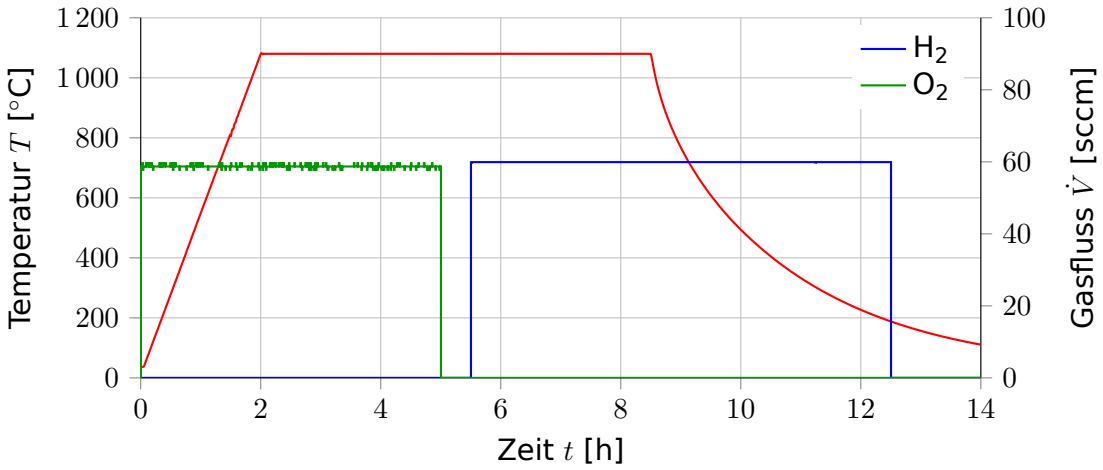


Abbildung 5.1: Temperaturverlauf und Gasflüsse des Reinigungsprozesses

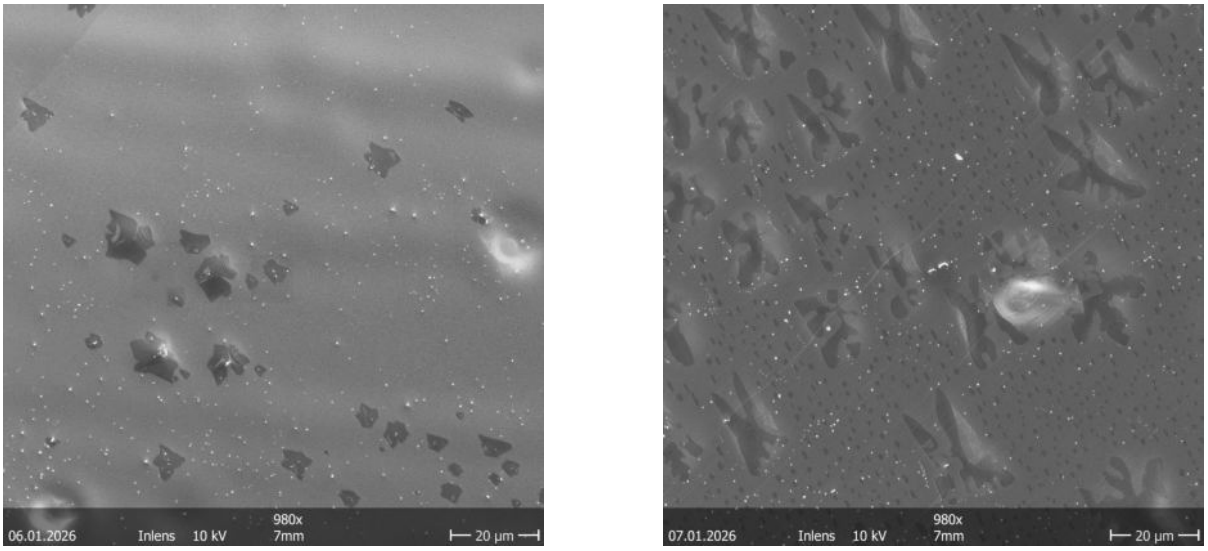
Um den Effekt des Reinigungsprozesses zu untersuchen, wurde derselbe Glühprozess jeweils vor und nach der Reinigung durchgeführt. Dabei handelt es sich um den Versuch V1523-22 (vor der Reinigung) und V1523-23 und (nach der Reinigung). Tabelle 5.1 zeigt die chronologische Abfolge dieser.

In Abbildung 5.2 sind die REM-Aufnahmen der Proben dargestellt. Sowohl auf der Probe vor der Reinigung (a) als auch auf den Proben nach der Reinigung (b) sind Graphenflakes erkennbar. Direkt nach dem Reinigungsprozess erscheint die Flake-Dichte sogar erhöht. Während die Probe in vor der Reinigung eine relativ homogene Größenverteilung aufweist, zeigt Probe nach der Reinigung eine eher bimodale Verteilung: Große Flakes sind hier von zahlreichen deutlich kleineren Flakes umgeben.

Tabelle 5.1: Prozessparameter der Glühprozesse V1523-19 bis V1523-24

ID	Temperatur [°C]	Aufheizdauer [min]	Annealingdauer [min]	Druck [µbar]	Gasfluss H_2 [sccm]
22	1040	120	180	300	40
Reinigungsprozess					
23	1040	120	180	300	40

Mittels Raman-Spektroskopie konnte zudem bestätigt, dass es sich bei den auf beiden Proben beobachteten Strukturen tatsächlich um Graphen handelt.



(a) V1523-22 (b) V1523-23

Abbildung 5.2: Vergleich der Oberflächenstrukturen von V1523-22 und V1523-23

Da jedoch sowohl vor als auch nach dem Reinigungsprozess reproduzierbar Graphenwachstum auf den Proben beobachtet wurde und auch eine Wiederholung dieser drei Prozesse keine signifikanten Unterschiede ergab, wurde das Reaktorrohr als primäre Kohlenstoffquelle insgesamt als unwahrscheinlich eingeschätzt. Zusätzlich wurde das Reaktorrohr im weiteren Verlauf der Arbeiten im Rahmen von Reparaturmaßnahmen beschädigt und durch ein neues ersetzt. Auch im neuen Reaktorrohr konnte anschließend reproduzierbar Graphenwachstum nach den Annealing-Prozessen beobachtet werden, was die Annahme anderer externer Kohlenstoffquellen weiter stützt.

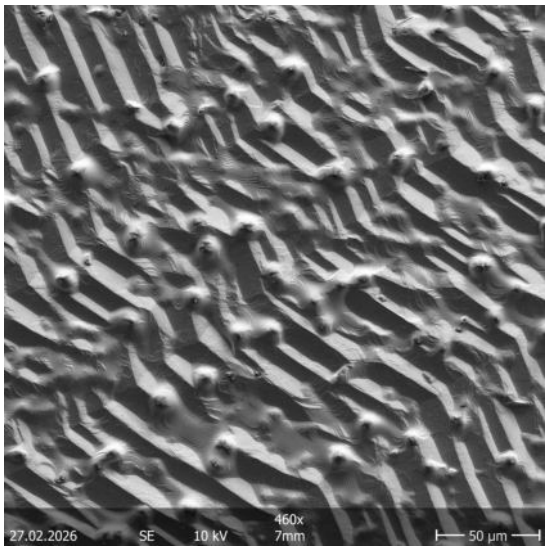
5.2 Glühen unter Vakuum

Während weiterer Untersuchungen wurde ein Glühprozess unter Vakuum ohne Gaszufuhr durchgeführt. Die Prozessparameter der Probe V1523-32 befinden sich in Tabelle 5.2. Beim Glühen unter Vakuum konnte beobachtet werden, dass sich kein Graphen auf der Oberfläche ausbildet. Somit können die Verunreinigung des Reaktorrohrs und die Rückdiffusion von Kohlenstoff aus der Vakuumpumpe als eher unwahrscheinlich eingeschätzt werden. Als Kohlenstoffquelle wurden somit das H_2 Prozessgas oder das Kupfersubstrat vermutet.

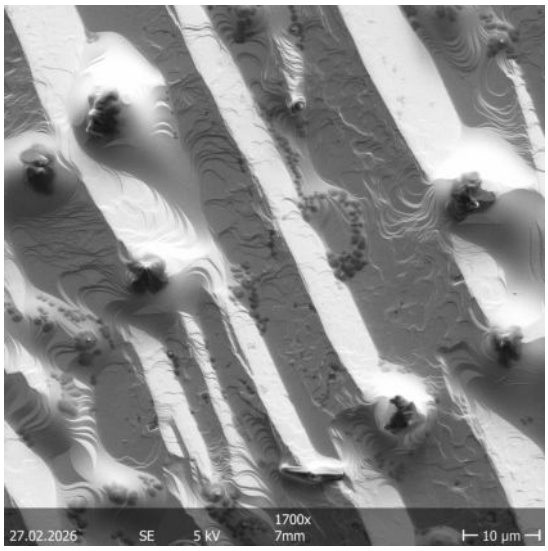
Tabelle 5.2: Prozessparameter des Glühprozesse V1523-32

ID	Temperatur [°C]	Aufheizdauer [min]	Dauer [min]	Druck [µbar]	Gasfluss H_2 [sccm]
32	1040	120	180	0	0

In Abbildung 5.3 befinden sich SE-Aufnahmen der unter Vakuum geglühten Probe. Hier lässt sich erkennen, dass sie im Vergleich zu den unter Wasserstoff geglühten Proben eine ganz andere Oberflächenmorphologie hat. Die Bürstungen, die das Ausgangssubstrat ursprünglich hatte sind garnicht mehr zu erkennen und die Probe ist von vielen Stufen mit Kanten durchzogen.



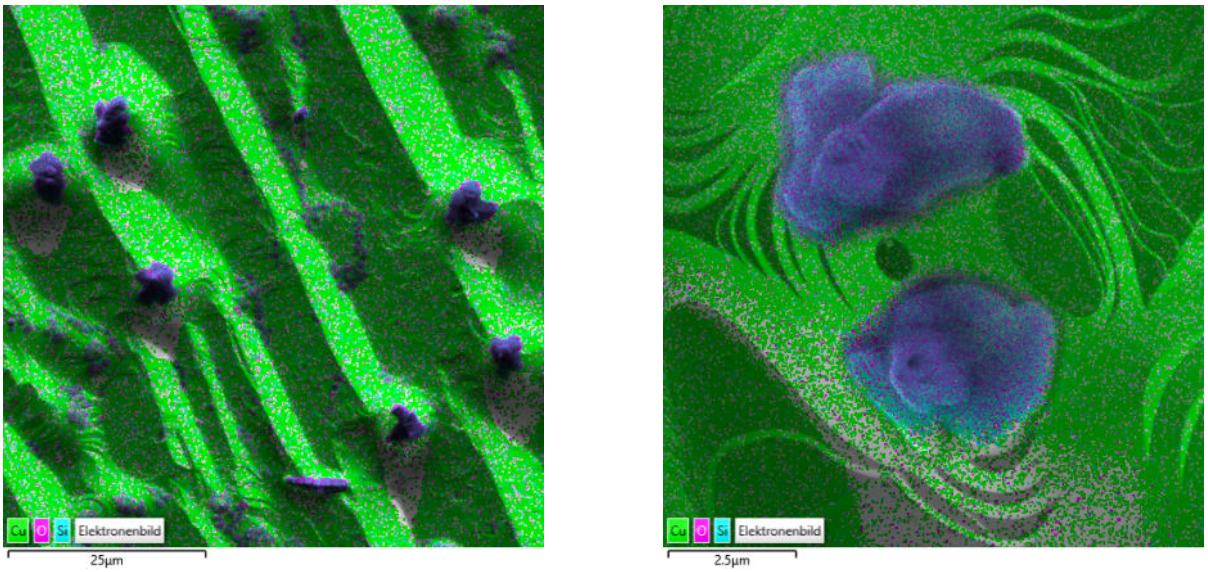
(a) Übersichtsaufnahme (460x)



(b) Detailaufnahme (1700x)

Abbildung 5.3: SE-Aufnahmen der Probe V1523-32

Desweiteren befinden sich sehr viele rundliche Partikel auf den Stufen. Diese wurden mit EDX untersucht. In Abbildung 5.4 ist das resultierende Schichtbild zweier solcher Partikel dargestellt. Dabei lässt sich erkennen, dass es sich um Partikel mit Silizium- und Sauerstoffgehalt handelt. Ein Teil des Schichtbilds weist nur eine geringe Einfärbungen der chemischen Elemente auf. Das liegt vermutlich an Abschattungseffekten.



(a) Übersichtsaufnahme (b) Detailaufnahme

Abbildung 5.4: EDX-Schichtbilder der Probe V1523-32

Mittels Literaturrecherche konnten vergleichbare Ergebnisse bei Khaksaran et al. identifiziert werden [32]. Die Forscher konnten Graphenwachstum auf Kupferfolien ohne Zufuhr von externen kohlenstoffhaltigen Precursoren beobachten und die Rolle von intrinsischem Kohlenstoff im Kupfersubstrat aufzeigen. Sie schlagen hierfür einen sogenannten *H-assisted C depletion*-Mechanismus vor. Beim Annealing ohne Wasserstoff reagieren Sauerstoffverunreinigungen im Kupfer mit Kohlenstoff, wodurch flüchtige CO- bzw. CO_2-Spezies entstehen und aus dem Material entfernt werden. Erfolgt das Glühen hingegen in einer Wasserstoffatmosphäre, werden Sauerstoffverunreinigungen reduziert und als H_2O abgeführt. Dadurch wird der Kohlenstoff nicht flüchtig und diffundiert an die Oberfläche. Mithilfe von Time-of-Flight-SIMS-Messungen konnten die Autoren zeigen, wie sich das Kohlenstoffprofil während des Annealings verändert: Während ohne Wasserstoff eine Abnahme der Kohlenstoffkonzentration nahe der Oberfläche beobachtet wird, führt Annealing in Wasserstoff zu einer Anreicherung von Kohlenstoff im oberflächennahen Bereich.

Dies unterstützt die Annahme einer wasserstoffinduzierten Kohlenstoffmigration zur Oberfläche. [32]

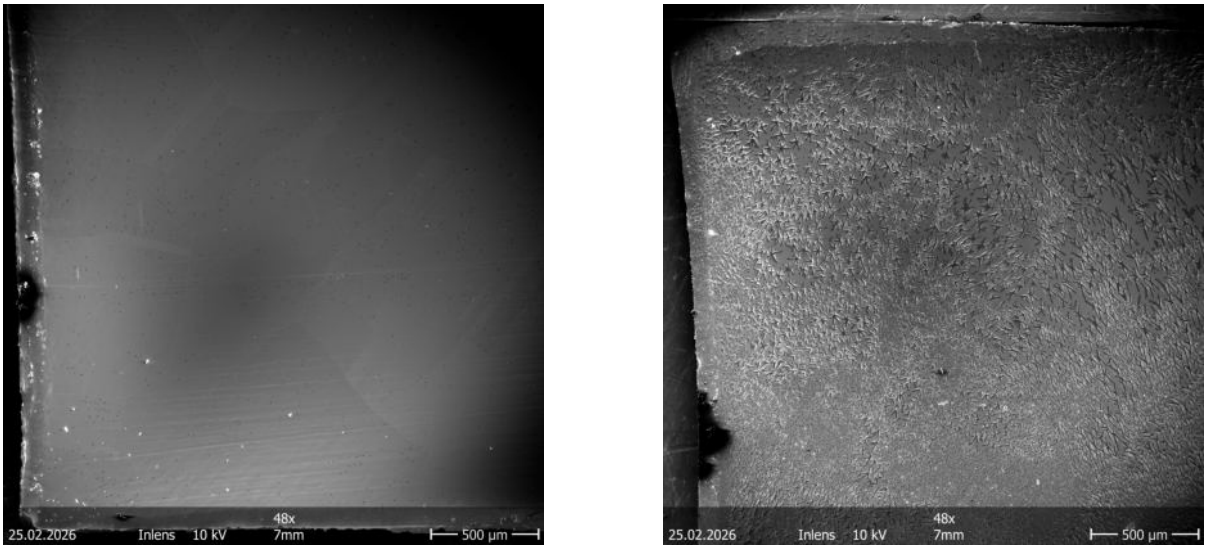
Neben der Beobachtung, dass unter Vakuum kein Graphenwachstum auftritt, zeigte sich bei unter Wasserstoffffluss geglühten Proben, dass die durch die Halterung im Quarzschiff abgeschatteten Bereiche im Vergleich zum restlichen Teil der Probe glänzender erscheinen. Eine entsprechende Probe ist in Abbildung 5.5 dargestellt.



Abbildung 5.5: Geglühte Kupferprobe, die mit einer Laborpinzette gehalten wird. Unten links und unten rechts sind rundliche, vergleichsweise glatte Bereiche erkennbar. Diese korrespondieren mit den rundlichen Aussparungen der Halterung des Quarzschiffes.

Diese Stellen wurden mit dem REM genauer untersucht. In Abbildung 5.6 sind zwei Inlens-Aufnahmen der Probe V1523-19 dargestellt. Die Ecke in (a) hat sich während des Glühprozesses in der Ausparung des Schiffchens befunden. Bei der Ecke in (b) handelt es sich um die darüberliegende Ecke, die nicht durch die Ausparung im Schiffchen verdeckt war. Im nicht verdeckten Bereich lässt sich eine hohe Dichte der sternförmigen Graphen-Flakes erkennen. Im verdeckten Bereich befinden sich zwar auch Graphen-Flakes aber die Dichte und Ausprägung ist deutlich geringer. Dies würde sich dadurch erklären, lassen, dass in den verdeckten Bereich weniger Wasserstoff gelangt und der *H-assisted C depletion*-Mechanismus abgeschwächt ist. Falls die Verunreinigungen aber durch das Prozessgas eingetragen werden würden, so wäre das auch eine Erklärung.

Die unter Vakuum geglühte Probe und der im Probenhalter abgeschattete Bereich einer unter Wasserstoff geglühten Probe haben zwar vermutlich gemeinsam, dass beide keinem oder nur sehr wenig Wasserstoff ausgesetzt sind und eine geringe bis nicht vorhandene Anzahl an Graphen-Flakes aufweisen, jedoch unterscheiden



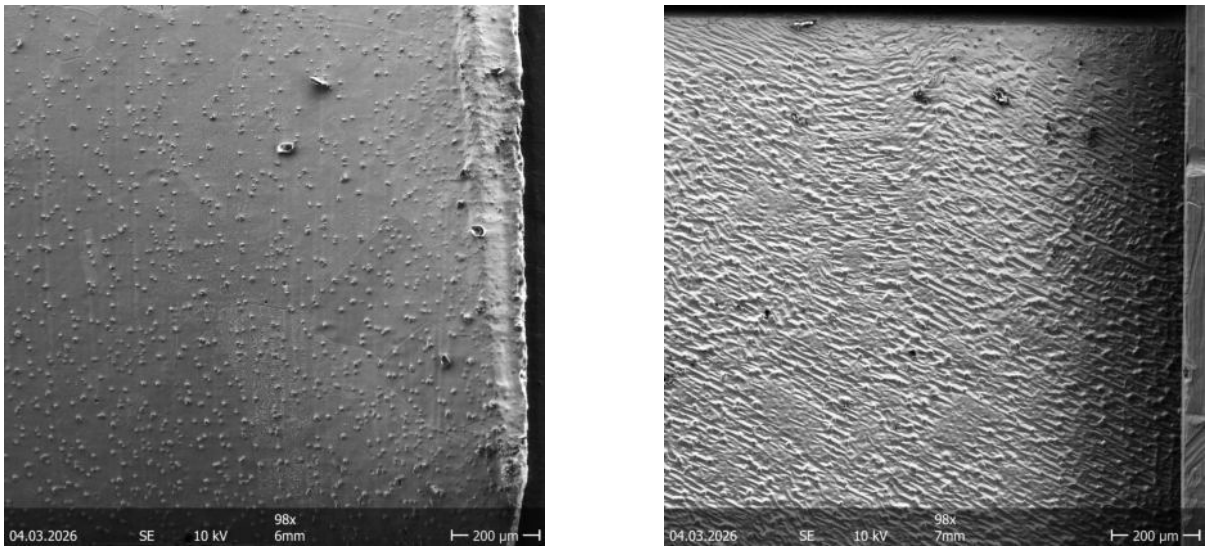
(a) Ecke im Halter (b) Ecke außerhalb vom Halter

Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen der Probe V1523-19 im Bereich der Ecken

sich ihre Oberflächen deutlich. Die unter Vakuum geglühte Probe zeigt zahlreiche Stufenstrukturen und eine insgesamt hohe Rauheit, während der im Probenhalter abgeschattete Bereich einer unter Wasserstoff geglühten Probe deutlich glatter erscheint. Aus diesem Grund wurde auch die Ecken der Vakuumprobe genauer untersucht. In Abbildung 5.7 sind die beiden Ecken dargestellt. Auch hier zeigen sich deutliche Unterschiede: Obwohl beide Ecken eine ähnliche Anzahl an Partikeln aufweisen, wirkt die Oberfläche der Ecke aus dem Probenhalter (a) deutlich glatter als die frei gelegene Ecke (b). Zudem fehlen in der abgeschatteten Ecke die zuvor beobachteten stark ausgeprägten Stufenstrukturen.

Dies deutet darauf hin, dass das Quarzschiff mit seinen Aussparungen, die als Probenhalterung dienen, einen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie des Kupfers haben kann. Zwei mögliche Mechanismen kommen dafür infrage. Zum einen könnte durch die räumliche Begrenzung und das Abdampfen von Kupfer lokal eine teilweise gesättigte Kupferatmosphäre entstehen, wodurch die Sublimation des Kupfers reduziert wird. Zum anderen könnten in diesem Bereich leicht abweichende Temperaturbedingungen auftreten.

Da bei dem Prozess unter Vakuum Graphenwachstum vermieden werden konnte, sollte in nächsten Kapitel untersucht werden, ob der Kohlenstoff wie Khaksaran et al. aus dem Substrat kommt. Dazu wurde versucht, oberflächennahe Schichten



(a) Ecke außerhalb vom Halter (b) Ecke im Halter

Abbildung 5.7: REM-Aufnahmen der Probe V1523-32 im Bereich der Ecken

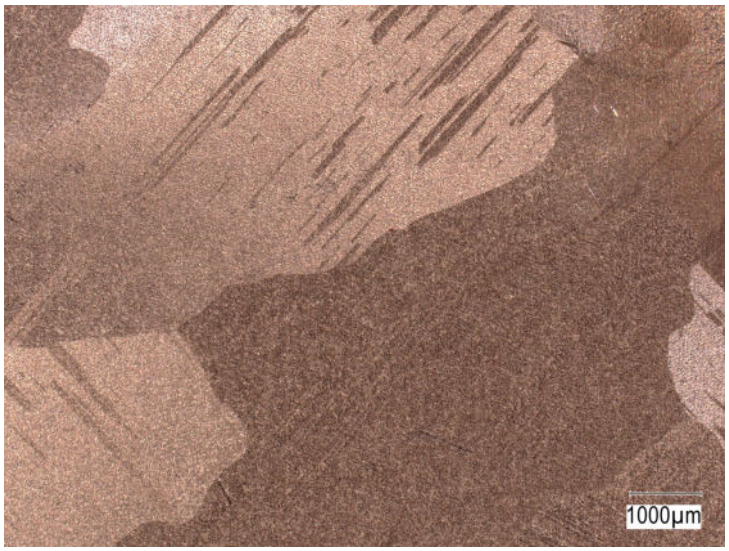


Abbildung 5.8: LM-Aufnahme der Probe V1523-32

mit potentiellen Verunreinigungen zu entfernen und es wurde versucht den Bulk-Kohlenstoff zu verringern.

5.3 Ätzen oberflächennaher Schichten

Da kommerziell erhältliche Kupferbleche und -folien in der industriellen Herstellung häufig kaltgewalzt werden und hierbei in der Regel Schmierstoffe zum Einsatz kommen, ist nicht auszuschließen, dass Kohlenstoffverunreinigungen auf der Kupferoberfläche vorliegen und als Ursache für das unerwünschte Graphenwachstum fungieren. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde ein unbehandeltes Kupferblech in einer Ammoniumperoxodisulfat (APS)-Lösung $(NH_4)_2S_2O_8$ chemisch angeätzt. Ziel dieses Schrittes ist es, oberflächennahe Schichten, die potenziell mit Kohlenstoff aus den Produktionsschritten kontaminiert sind, gezielt abzutragen, bevor ein anschließender Annealing-Prozess durchgeführt wird.

Hierzu wurde eine $50\,\mathrm{mL}$ große Lösung mit einer Konzentration von $0{,}2\,\mathrm{mol/L}$ in vollentsalztem Wasser angesetzt. Das Kupferblech wurde für eine Dauer von $8\,\mathrm{min}$ geätzt. Während des Ätzprozesses erfolgte keine mechanische Bewegung der Probe. Nach dem Ätzschritt wurde die Probe mit vollentsalztem Wasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet. Nach dem Ätzschritt zeigte sich eine Zunahme der Oberflächenrauheit. Der arithmetische Mittenrauwert S_a betrug $329\,\mathrm{nm}$, was einem Anstieg um etwa 86 % gegenüber dem Ausgangszustand entspricht. In Abbildung 5.9 ist die Oberflächentopologie der geätzten Probe dargestellt. Die Rillenstruktur des unbehandelten Substrats ist hierbei weiterhin erkennbar.

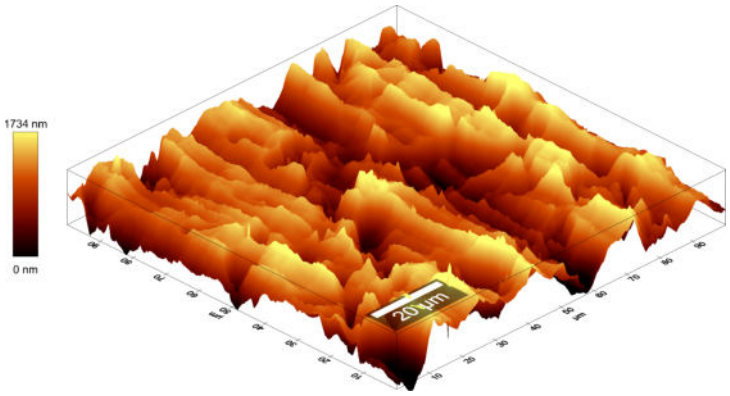
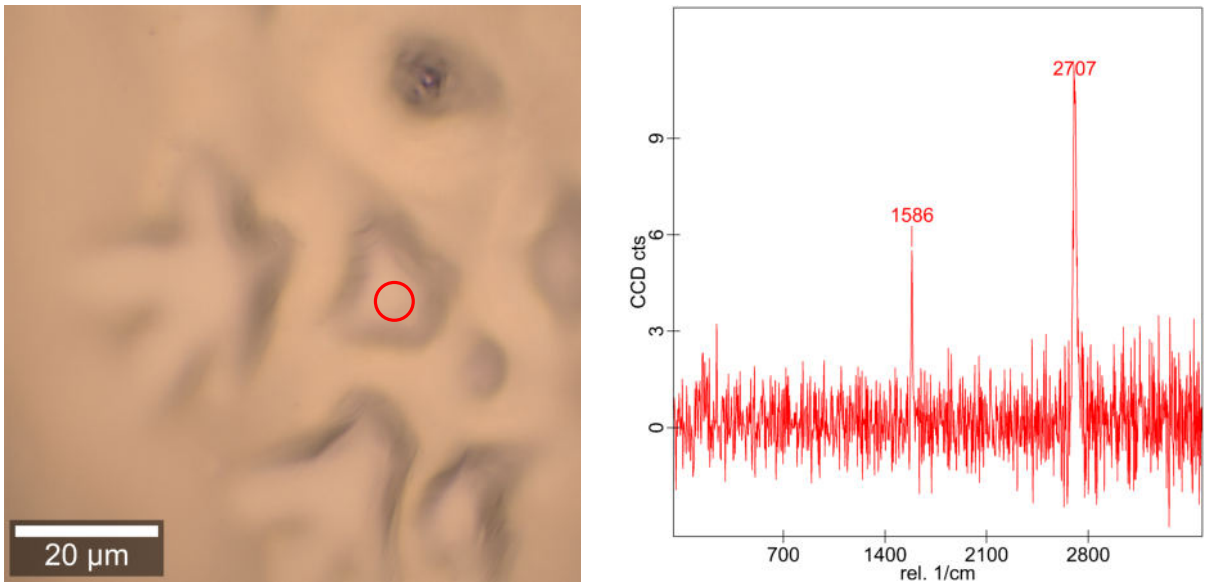


Abbildung 5.9: Oberflächentopologie des Kupfersubstrats nach $8\,\mathrm{min}$ Ätzen in APS.

Im Anschluss an den chemischen Ätzschritt wurde mit der so vorbehandelten Probe der Glühprozess V1523-31 durchgeführt. Dabei handelt es sich um den Prozess bei $1040\,^{\circ}\mathrm{C}$ für $3\,\mathrm{h}$ dessen Prozessparameter denen von Probe V1523-3 entsprechen. Auf Proben mit diesen Parametern konnte, wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, reproduzierbar das Wachstum von Graphen in Form von hervortretenden Flakes beobachtet werden. Trotz der vorgelagerten Entfernung oberflächennaher Schichten konnte mittels Raman-Spektroskopie weiterhin das Wachstum von Graphen nachgewiesen werden. Abbildung 5.10 zeigt in (a) eine lichtmikroskopische Aufnahme der Probe sowie in (b) das zugehörige Raman-Spektrum des rot makierten Punktes. In der LM Aufnahme sind die Graphenflakes erkennbar.



(a) LM-Aufnahme (b) Raman-Spektrum

Abbildung 5.10: Lichtmikroskopische Aufnahme von Graphenflakes auf Probe V1523-31 sowie das zugehörige Raman-Spektrum

5.4 Untersuchung des Bulk-Kohlenstoffs

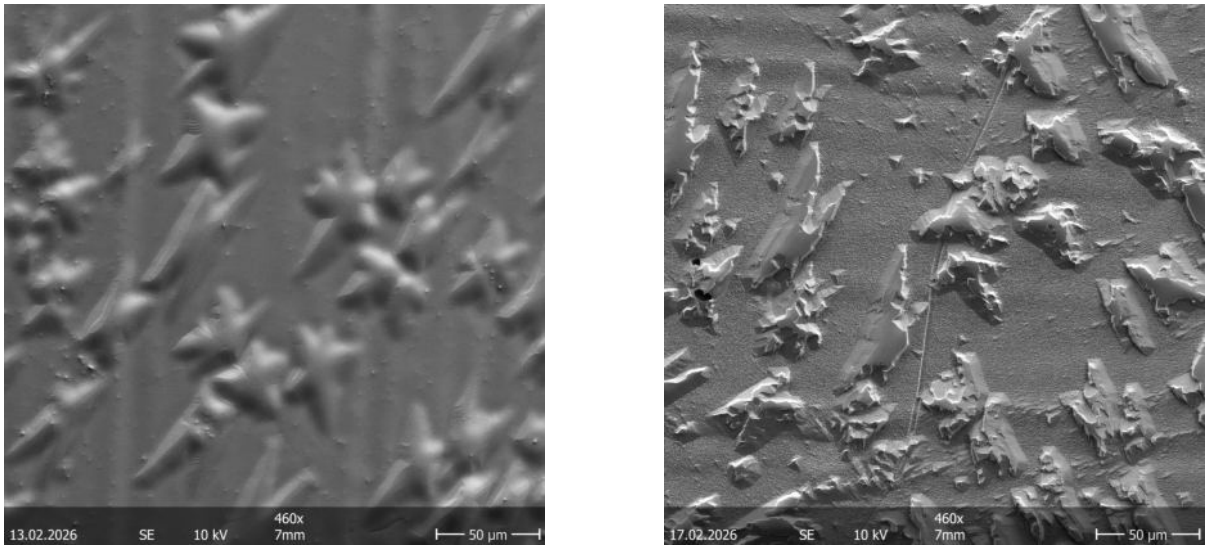
Im Folgenden soll untersucht werden, ob die Kohlenstoffkonzentration im Inneren des Kupfersubstrats durch den Glühprozess und die damit verbundene Segregation an die Oberfläche signifikant verringert oder gar erschöpft werden kann. Hierzu sollte das initial gewachsene Graphen in einem Zwischenschritt vollständig abgetragen werden. Führt ein anschließender zweiter Glühprozess zu einer verringerten Gra-

phenbildung, so wäre dies ein starker Indikator dafür, dass die Menge an gelöstem Kohlenstoff im Bulk durch den ersten Glühschritt verringert wurde. Dies würde belegen, dass das beobachtete Graphenwachstum größtenteils auf intrinsische Kohlenstoffverunreinigungen im Kupfersubstrat und nicht auf das Wasserstoff-Prozessgas zurückzuführen ist.

Für die Untersuchungen wurden Kupfersubstrate verwendet, die einem initialen Glühprozess bei $1040\,°$C für $3\,$h unter einem Wasserstoffffluss von $40\,$sccm und einem Druck von $300\,$µbar unterzogen wurden. Die Prozessparameter entsprechen denen von Probe V1523-3. Auf Proben mit diesen Parametern konnte, wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, reproduzierbar das Wachstum von Graphen in Form von hervortretenden Flakes beobachtet werden. Zur Entfernung des Graphens wurde zunächst ein nasschemischer Ansatz gewählt, bei dem die Probe V1523-36 mit der Ammoniumperoxodisulfat-Lösung geätzt wurde. Hierfür wurde die Lösung erneut mit einer Konzentration $0{,}2\,$mol$/$L in $50\,$mL vollentsalztem Wasser angesetzt. Ziel war es, das Kupfer unter dem Graphen anzuätzen (Unterätzung), sodass sich die Flakes vom Substrat lösen. Abbildung 5.11 zeigt die SE-Aufnahmen der Probe V1523-36 nach dem initialen Glühen (a) sowie nach dem achtminütigen Ätzen in der APS-Lösung (b). In der Gegenüberstellung ist zu erkennen, dass die Graphen-Flakes relativ glatt verblieben sind, während die aus unbedecktem Kupfer bestehenden, tieferliegenden Bereiche eine stark erhöhte Rauheit aufweisen. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass das ungeschützte Kupfer durch die APS-Lösung stark angegriffen wird. Die mit Graphen bedeckten Flakes, welche als chemisches Schutzschild dienen, schützen die Struktur.

Nach der Säurebehandlung konnte das Graphen weiterhin defektfrei auf den Hügeln nachgewiesen werden. Das Unterätzen und Ablösen des Graphens war bei den gewählten Prozessparametern somit nicht erfolgreich. Um den notwendigen Materialabtrag zu erzielen, wären vermutlich deutlich höhere Konzentrationen der Ätzlösung oder signifikant längere Prozesszeiten erforderlich.

Da der nasschemische Ansatz nicht den gewünschten Erfolg erbrachte, wurde das reaktives Ionenätzen (RIE) als alternative Methode gewählt. Der Ätzschritt wurde für $5\,$min bei einer Leistung von $130\,$W durchgeführt. Dabei wurden ein Sauerstoffffluss von $10\,$sccm und ein Argonfluss von $14\,$sccm eingestellt. Abbildung 5.12 zeigt den Vergleich der Inlens-Aufnahmen der Probe V1523-45 nach dem initialen Glühen (a) und nach dem RIE-Prozess (b). In der Aufnahme lässt sich erkennen, dass sich der



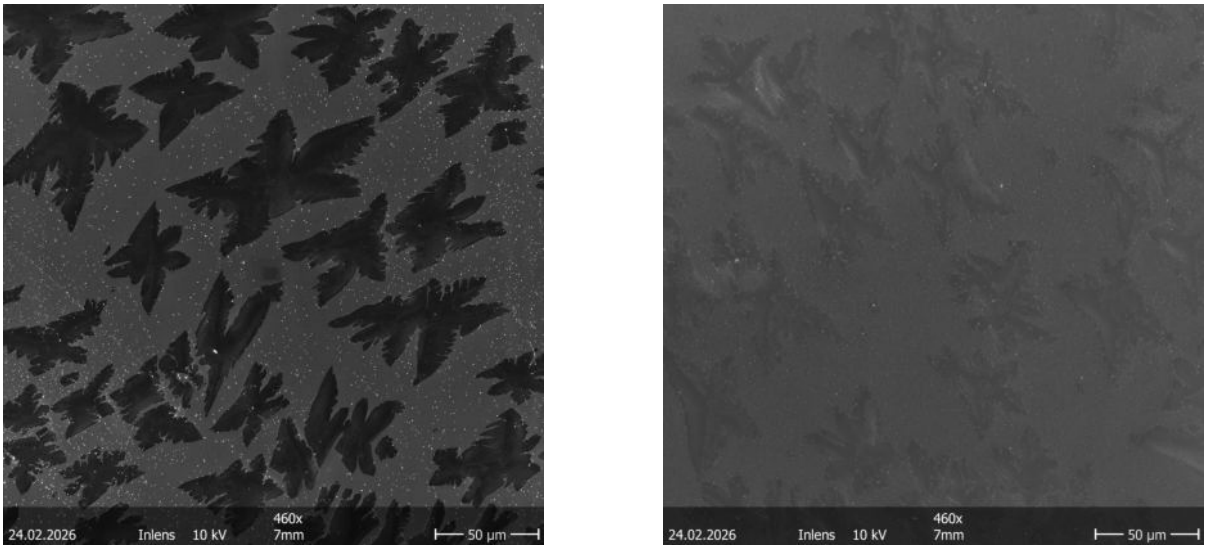
(a) Vor dem Ätzen (b) Nach dem Ätzen in APS

Abbildung 5.11: Vergleich der SE-Aufnahmen der Probe V1523-36 vor und nach dem nasschemischen Ätzen

Materialkontrast nach dem Ätzen deutlich verändert hat, was auf einen Abtrag der Graphenschichten hindeutet.

Die aufgenommenen Raman-Spektren bestätigten diesen optischen Eindruck: Zwar konnten lokal noch schwache Reste des G-Peaks detektiert werden, was auf amorphe oder stark defektbehaftete Kohlenstoffrückstände hinweist, die charakteristischen Peaks von intakten Graphen fehlten jedoch. Das Graphen wurde durch das Plasma somit erfolgreich zerstört. Es kann davon ausgegangen werden, dass ein Großteil des Kohlenstoffs mit dem Plasma abtransportiert wurde.

Im letzten Schritt wurde die vom Graphen befreite Probe V1523-45 erneut dem identischen Glühprozess unterzogen, um zu prüfen, ob sich aus dem Bulk heraus erneut Graphen-Flakes bilden. Abbildung 5.13 zeigt die REM-Aufnahmen der resultierenden Oberfläche nach dem erneuten Annealingschritt. Die Übersichtsaufnahme in (a) zeigt, dass die Oberfläche insgesamt sehr rau erscheint und von vielen Partikeln bedeckt ist. Im Gegensatz zu den in den anderen Versuchsreihen häufig beobachteten silizium- und sauerstoffhaltigen Partikeln konnte bei diesen kein Silizium nachgewiesen werden (vgl. Abbildung C.1). Die zuvor vorhandenen Graphen-Flakes erscheinen stark aufgeraut und beschädigt. Vereinzelt sind jedoch auch Bereiche erkennbar, die glattere und offenbar unbeschädigte Flakes zeigen. Diese könnten auf neu gebildete Graphen-Flakes zurückzuführen sein. In der Detailaufnahme in (b) sind sowohl



(a) Vor dem RIE (b) Nach dem RIE

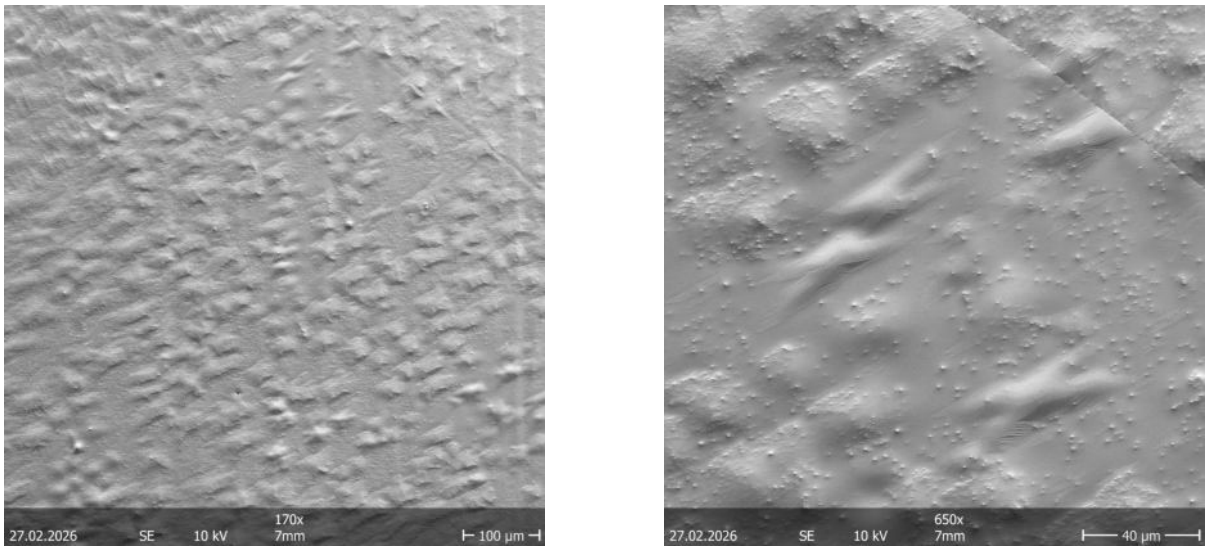
Abbildung 5.12: Vergleich der Inlens-Aufnahmen der Probe V1523-45 vor und nach (RIE)

glatte als auch stark zerstörte Flakes zu erkennen. Qualitativ überwiegt jedoch die Anzahl der beschädigten Flakes in der Übersichtsaufnahme deutlich gegenüber den intakten Strukturen. Um diese Beobachtungen weiter zu verifizieren, sollen die entsprechenden Bereiche anschließend mittels Raman-Spektroskopie untersucht werden.

Mit dem LM konnten ähnliche Ergebnisse beobachtet werden. In Abbildung 5.14 lassen sich die Flakes erkennen. Einige erscheinen dabei deutlich dunkler als die übrigen Strukturen. Diese korrelieren vermutlich mit den in den REM-Aufnahmen als intakt identifizierten Flakes. Wurde an diesen Bereichen gezielt ein Raman-Spektrum aufgenommen, konnte jeweils Graphen nachgewiesen werden. Die übrigen Hügel wiesen hingegen größtenteils kein nachweisbares Graphen auf.

Mit dem $100\times$-Vergrößerungsobjektiv des WITec Raman Alpha 300R+ AFM konnte die Oberfläche bewusst leicht unscharf gestellt werden, sodass zwischen der Qualität einzelner Flakes nicht unterschieden werden konnte. Auf diese Weise wurden zufällig 34 Hügel ausgewählt und Raman-Spektren aufgenommen. Auf 9 der 34 Hügel konnte Graphen nachgewiesen werden.

Da nach dem zweiten Glühprozess deutlich weniger Nukleation von Graphen Flakes beobachtet werden konnte, lässt sich vermuten, dass die Kohlenstoffkonzentration in



(a) Übersichtsaufnahme (170x) (b) Detailaufnahme (650x)

Abbildung 5.13: Probe V1523-45 nach RIE und einem erneutem Annealingschritt

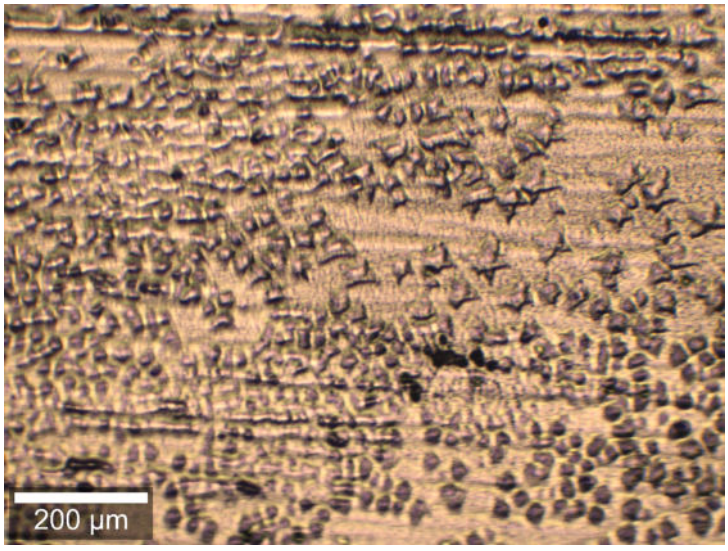


Abbildung 5.14: LM-Aufnahme der Probe V1523-45

der Nähe der Oberfläche tatsächlich abgenommen hat und die spontane Nukleation der Graphen Flakes auf intrinsiche Kohlenstoffverunreinigungen zurückzuführen ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, einen Prozess zur Vorbehandlung von Kupfersubstraten für das Wachstum von CVD-Graphen zu entwickeln. Dabei soll das behandelte Substrat eine möglichst geringe Oberflächenrauheit, wenige Verunreinigungen sowie große Körner aufweisen.

Mit den Glühprozessen bei $1040\,°$C für $2\,$h konnte Kornwachstum bis hin zu zentimetergroßen Körnern erreicht werden. Eine Verlängerung der Glühdauer führte dabei nicht zu einer weiteren Zunahme der Korngrößen. Bei $900\,°$C konnte ebenfalls Kornwachstum beobachtet werden, jedoch in deutlich geringerem Ausmaß. Somit eignet sich ein Glühprozess bei $1040\,°$C mit einer Prozessdauer von $2\,$h, um große Körner auf dem Substrat zu erzeugen. Für eine geringere Oberflächenrauheit eignen sich Proben bei $900\,°$C jedoch besser.

Bei den Glühprozessen konnten zwei Arten von Verunreinigungen beobachtet werden. Zum einen entstanden beim Glühen Graphen-Flakes, zum anderen lagerten sich silizium- und sauerstoffhaltige Partikel auf der Oberfläche ab.

Das reproduzierbare Wachstum von Graphen-Flakes wurde beim Glühen ohne Zufuhr von Kohlenstoffprecusoren beobachtet. Dabei zeigte sich, dass die Graphen-Flakes ausschließlich unter Wasserstoffatmosphäre entstanden. Beim Wachstum unter Vakuum konnte hingegen kein Graphenwachstum beobachtet werden. An den Stellen, an denen Proben im Schiffchen durch die Halterung teilweise verdeckt waren, konnte nur abgeschwächtes Graphenwachstum beobachtet werden, während auf den frei angeströmten Bereichen der Probe stärkeres Wachstum auftrat. Vermutlich gelangt in den durch die Halterung verdeckten Bereichen weniger Wasserstoff an die Oberfläche. Es wird angenommen, dass der Kohlenstoff aus oberflächennahen Schichten stammt und durch einen H_2-assisted-Depletion-Mechanismus an die Oberfläche gelangt, wo er zu Graphen nukleiert.

Darüber hinaus wurde bei langen Glühzeiten mit $1040\,°$C beobachtet, dass sich hügelartige Strukturen gebildet haben, auf denen Graphen-Flakes vorhanden waren.

In den tieferliegenden Bereichen lag hingegen ausschließlich Kupfer vor. Dieser Effekt hat sich mit zunehmender Glühdauer verstärkt. Die Morphologie deutet darauf hin, dass in nicht bedeckten Bereichen vermehrt Kupfer abdampft, während das Abdampfen in graphenbedeckten Bereichen möglicherweise reduziert war. Die Beobachtungen legen somit nahe, dass Graphen eine hemmende Wirkung auf das Kupferabdampfen haben könnte.

Neben den Graphen-Flakes konnten nach den Glühprozessen silizium- und sauerstoffhaltige Partikel auf der Oberfläche festgestellt werden, die vermutlich aus dem Quarzglas stammen. Auf den REM-Aufnahmen konnte zudem beobachtet werden, dass diese Partikel häufig als Mittelpunkt von Graphen-Flakes auftreten und somit möglicherweise als Nukleationszentren wirken. Eine erhöhte Anzahl solcher Nukleationszentren ist eher negativ zu bewerten, da dadurch im anschließenden Wachstumsschritt vermehrt qualitativ schlechteres Graphen entstehen kann.

Beim Glühen entstandene Graphen-Flakes und Partikel können das Wachstum im anschließenden Prozessschritt stark beeinflussen und als Nukleationszentren dienen. Das Glühen selbst besitzt somit bereits eine erhebliche Relevanz für das spätere Wachstum. Ohne vorhandene Flakes würde das Graphen vermutlich anders nukleieren.

Aus den durchgeführten Versuchsreihen lässt sich ableiten, dass für die Vorbehandlung der Kupfersubstrate ein Glühprozess bei $900\,°$C, $300\,$µbar und einem Volumenstrom von $40\,$sccm des Wasserstoff-Argon-Gemischs mit einer Glühdauer von etwa $2\,$h bis $3\,$h am geeignetsten erscheint. In diesem Prozessfenster wird die Oberflächenrauheit gegenüber dem Ausgangssubstrat leicht reduziert. Außerdem fällt die spontane Bildung von Graphen-Flakes im Vergleich zu Prozessen bei $1040\,°$C deutlich geringer aus. Die bei $1040\,°$C beobachteten Vorteile hinsichtlich des Kornwachstums werden durch die starke Rauheitszunahme und die ausgeprägten Graphenflakes überlagert, sodass diese Prozesse für die Vorbehandlung in der vorliegenden Form als weniger geeignet bewertet werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der Glühprozess einen wesentlichen Einfluss auf den Zustand des Kupfersubstrats besitzt und damit auch das nachfolgende CVD-Graphenwachstum beeinflusst. Für zukünftige Arbeiten ergeben sich daraus mehrere Fragestellungen, die weiter untersucht werden sollten.

Ein zentraler Ansatzpunkt ist die genauere Untersuchung der Kohlenstoffquelle, die zum beobachteten Wachstum von Graphen-Flakes ohne zusätzliche kohlenstoffhaltige Precursoren führt. Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Kohlenstoff aus oberflächennahen Bereichen stammen könnte. Zur Absicherung dieser Annahme sollten jedoch weiterführende quantitative Experimente durchgeführt werden.

Darüber hinaus erscheint es sinnvoll, Prozessstrategien zu untersuchen, die eine Reduktion von Kohlenstoffverunreinigungen ermöglichen, ohne dabei das erreichte Kornwachstum oder die Oberflächenrauheit negativ zu beeinflussen. Ziel sollte ein möglichst reproduzierbarer und gut definierter Substratzustand vor Beginn des Wachstumsschritts sein.

Die beobachteten Unterschiede zwischen frei angeströmten und teilweise abgeschirmten Probenbereichen lassen vermuten, dass lokale Strömungsbedingungen und der Wasserstofftransport einen Einfluss auf die Flake-Bildung haben könnten. Zukünftige Arbeiten könnten daher den Einfluss der Probenanordnung sowie der Gasführung im Reaktor systematisch untersuchen, beispielsweise durch variierende Belegung des Probenträgers oder angepasste Prozessparameter.

Weiterhin sollte geprüft werden, ob sich die Anzahl silizium- und sauerstoffhaltiger Partikel auf der Probe reduzieren lässt, beispielsweise durch angepasste Gasflussraten.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass durch den entwickelten Glühprozess ein deutliches Kornwachstum erreicht werden kann. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass der Zustand des Kupfersubstrats nach dem Glühen bereits maßgeblich die Bedingungen für das nachfolgende CVD-Graphenwachstum vorgibt. Zukünftige Untersuchungen sollten daher darauf abzielen, den Substratzustand nach dem Glühen gezielter zu kontrollieren. Dabei erscheint insbesondere eine weitere Optimierung der Prozessführung hinsichtlich der Reduktion von Kohlenstoffverunreinigungen sowie silizium- und sauerstoffhaltigen Partikeln sinnvoll, um reproduzierbare Ausgangsbedingungen für das Wachstum von qualitativ hochwertigem Graphen zu schaffen.

Abbildungsverzeichnis

1.1 Schematische Darstellung der zweidimensionalen hexagonalen Anordnung von Kohlenstoffatomen in Graphe [2]. 1
1.2 Herstellungsrouten von Graphen und deren Einordnung bezüglich Qualität und Kosten [8] 3

2.1 Schematische Darstellung eines CVD-Rohrofens mit eingesetzten Proben 7
2.2 Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [14] 8
2.3 Schematische Abhängigkeit von Interaktionsvolumen und Eindringtiefe in Abhängigkeit von der kinetischen Energie E_0 und der Ordnungszahl Z [15] 10
2.4 Schematische Darstellung der Funktionsweise der Rasterkraftmikroskopie [16] 12
2.5 Qualitative Kraft-Abstands-Kurve zwischen Spitze und Probe [16] . . . 13
2.6 Raman-Spektrum des Minerals Realgar (As_4S_4) im Anti-Stokes-Bereich, der Rayleigh-Linie sowie im Stokes-Bereich. Die tatsächliche Intensität der Rayleigh-Linie wird im Spektrometer durch einen holografischen Filter unterdrückt. [18] 15
2.7 Schematische Darstellung der zweidimensionalen hexagonalen Anordnung von Kohlenstoffatomen in Graphen. 16
2.8 Schematische Darstellung der sp^2-Hybridisierung von Kohlenstoffatomen in Graphen [2, 19] 17
2.9 Raman-Spektren von einlagigem Graphen, zweilagigem Graphen, Graphit und SWCNTs [2, 20] 18

4.1 Aufgeklappter Nabertherm-Rohrofen mit eingebautem Kupfersubstrat im Quarzschiff 26
4.2 Benutzeroberfläche des ThermKo-Systems 27
4.3 Eingebaute Kupferprobe im Quarzschiff 27
4.4 LM- und REM-Aufnahmen (SE) des unbehandelten Kupferblechs V1523-0 29
4.5 Oberflächentopographie des unbehandelten Kupferblechs V1523-0 . . 29

4.6 Temperaturverlauf und H_2-Fluss des Prozesses V1523-1 31
4.7 Vergleich der LM-Aufnahmen der Kupfersubstrate vor und nach dem Glühprozess V1523-1 bei $1040\,°C$ und einer Prozessdauer von $1\,h$ 31
4.8 Vergleich der REM-Aufnahmen (SE) der Kupfersubstrate vor und nach dem Glühprozess V1523-1 bei $1040\,°C$ und einer Prozessdauer von $1\,h$. 32
4.9 LM-Aufnahme von Graphen-Flakes auf Probe V1523-3 sowie das zugehörige Raman-Spektrum 34
4.10 REM-Aufnahmen von Graphen-Flakes auf der Probe V1523-3 35
4.11 Vergleich der AFM-Aufnahmen der Kupfersubstrate vor und nach dem Glühprozess bei $1040\,°C$ und einer Prozessdauer von $1\,h$ 35
4.12 Vergleich der REM-Aufnahmen der Kupfersubstrate nach dem Annealing bei $1040\,°C$ für Glühdauern von $1\,h$ (V1523-1) und $12\,h$ (V1523-5). 36
4.13 Arithmetische Mittenrauheit S_a (links) und S_{dr} (rechts) in Abhängigkeit von der Glühdauer für die Prozesse V1523-1 bis V1523-5 bei $1040\,°C$. 37
4.14 LM-Aufnahme der Probe V1523-30 38
4.15 REM-Aufnahmen (InLens) des Kupfersubstrats nach dem Annealingprozess V1523-6 bei $1040\,°C$ und einer Prozessdauer von $30\,min$ 39
4.16 EDX-Schichtbild des Kupfersubstrats nach dem Glühprozess V1523-6 bei $1040\,°C$ und einer Prozessdauer von $30\,min$ 40
4.17 Vergleich der LM-Aufnahmen der Kupfersubstrate vor und nach dem Glühprozess bei $900\,°C$ und einer Prozessdauer von $1\,h$ 42
4.18 Vergleich der REM-Aufnahmen der Kupfersubstrate vor und nach dem Glühprozess bei $900\,°C$ und einer Prozessdauer von $1\,h$ 42
4.19 Inlens-Aufnahmen der Proben V1523-9 ($3\,h$) und V1523-10 ($6\,h$) nach dem Glühprozess bei $900\,°C$ 43
4.20 LM-Aufnahme von Graphen-Flakes auf Probe V1523-10 sowie das zugehörige Raman-Spektrum 44
4.21 LM-Aufnahme eines Graphen-Flakes auf Probe V1523-10 sowie die zugehörige Raman-Map 45
4.22 Vergleich der AFM-Aufnahmen der Kupfersubstrate vor und nach dem Glühprozess bei $900\,°C$ und einer Prozessdauer von $1\,h$ 45
4.23 Arithmetische Mittenrauheit S_a in Abhängigkeit von der Glühdauer für die Prozesse bei $900\,°C$ und $1040\,°C$ 47
4.24 Vergleich der REM-Aufnahmen der Kupfersubstrate nach den $3\,h$ Glühprozessen bei $900\,°C$ und $1040\,°C$ 48

4.25 Vergleich der REM-Aufnahmen der Kupfersubstrate nach dem Annealing bei $1040\,°C$ und einer Glühdauer von $1\,h$ für Prozessdrücke von $300\,µbar$ (V1523-38) und $4800\,µbar$ (V1523-42). 50
4.26 LM-Aufnahme der streifenförmigen Ablagerungen auf Probe V1523-42 und das zugehörige Raman-Spektrum 51
4.27 EDX-Aufnahmen von silizium- und sauerstoffhaltigen Partikeln auf den Kupfersubstraten nach Glühprozessen. 52

5.1 Temperaturverlauf und Gasflüsse des Reinigungsprozesses 54
5.2 Vergleich der Oberflächenstrukturen von V1523-22 und V1523-23 . . . 55
5.3 SE-Aufnahmen der Probe V1523-32 56
5.4 EDX-Schichtbilder der Probe V1523-32 57
5.5 Geglühte Kupferprobe, die mit einer Laborpinzette gehalten wird. Unten links und unten rechts sind rundliche, vergleichsweise glatte Bereiche erkennbar. Diese korrespondieren mit den rundlichen Aussparungen der Halterung des Quarzschiffes. 58
5.6 REM-Aufnahmen der Probe V1523-19 im Bereich der Ecken 59
5.7 REM-Aufnahmen der Probe V1523-32 im Bereich der Ecken 60
5.8 LM-Aufnahme der Probe V1523-32 60
5.9 Oberflächentopologie des Kupfersubstrats nach $8\,min$ Ätzen in APS. . . 61
5.10 Lichtmikroskopische Aufnahme von Graphenflakes auf Probe V1523-31 sowie das zugehörige Raman-Spektrum 62
5.11 Vergleich der SE-Aufnahmen der Probe V1523-36 vor und nach dem nasschemischen Ätzen 64
5.12 Vergleich der Inlens-Aufnahmen der Probe V1523-45 vor und nach (RIE) 65
5.13 Probe V1523-45 nach RIE und einem erneutem Annealingschritt 66
5.14 LM-Aufnahme der Probe V1523-45 66

C.1 EDX-Aufnahmen von silizium- und sauerstoffhaltigen Partikeln auf den Kupfersubstraten nach Glühprozessen. 89
C.2 SE-Aufnahmen von Proben aus der Versuchsreihe bei 1040 °C 90

Tabellenverzeichnis

4.1 Prozessparameter der Glühprozesse V1523-1 bis V1523-5 aus der Versuchsreihe bei $1040\,°$C 32
4.2 Rauheitsparameter der Proben V1523-0 bis 5 37
4.3 Prozessparameter der Glühprozesse V1523-7 bis V1523-11 aus der Versuchsreihe bei $900\,°$C 41
4.4 Rauheitsparameter der Kupferproben V1523-0 und V1523-7 46
4.5 Rauheitsparameter der Proben V1523-7 bis 11 46
4.6 Prozessparameter der Glühprozesse V1523-38 bis 43 49

5.1 Prozessparameter der Glühprozesse V1523-19 bis V1523-24 55
5.2 Prozessparameter des Glühprozesse V1523-32 56

B.1 Prozessparameter zu den Annealingprozessen 85

Literaturverzeichnis

[1] K. S. Novoselov u. a., „Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,“ *Science*, Jg. 306, Nr. 5696, S. 666–669, Okt. 2004, ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1102896.

[2] R. T. Subramaniam, R. Kasi, S. Bashir und S. S. A. Kumar, Hrsg., *Graphene: Fabrication, Properties and Applications* (Engineering Materials), en. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023, ISBN: 978-981-99-1205-6 978-981-99-1206-3. DOI: 10.1007/978-981-99-1206-3.

[3] Nobel Prize Outreach AB. „The Nobel Prize in Physics 2010.“ Englisch. Zugriffsdatum: 27. Feb. 2026. (2010), Adresse: https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/.

[4] K. Bolotin u. a., „Ultrahigh electron mobility in suspended graphene,“ *Solid State Communications*, Jg. 146, Nr. 9-10, S. 351–355, Juni 2008, ISSN: 00381098. DOI: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.

[5] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar und J. Hone, „Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene,“ en, *Science*, Jg. 321, Nr. 5887, S. 385–388, Juli 2008, ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1157996.

[6] H. Haberhauer und F. Bodenstein, *Maschinenelemente: Gestaltung, Berechnung, Anwendung* (Springer-Lehrbuch). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, S. 625, ISBN: 978-3-642-37416-6 978-3-642-37417-3. DOI: 10.1007/978-3-642-37417-3.

[7] J. Knoch, *Nanoelectronics: From Device Physics and Fabrication Technology to Advanced Transistor Concepts* (De Gruyter Textbook Series), eng, 2nd ed. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2024, ISBN: 978-3-11-105442-1.

[8] K. S. Novoselov, V. I. Fal′ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab und K. Kim, „A roadmap for graphene,“ en, *Nature*, Jg. 490, Nr. 7419, S. 192–200, Okt. 2012, ISSN: 0028-0836, 1476-4687. DOI: 10.1038/nature11458.

[9] G. López und E. Mittemeijer, „The solubility of C in solid Cu,“ en, *Scripta Materialia*, Jg. 51, Nr. 1, S. 1–5, Juli 2004, ISSN: 13596462. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.03.028.

[10] R. Muñoz und C. Gómez-Aleixandre, „Review of CVD Synthesis of Graphene,“ en, *Chemical Vapor Deposition*, Jg. 19, Nr. 10-11-12, S. 297–322, Dez. 2013, ISSN: 0948-1907, 1521-3862. DOI: 10.1002/cvde.201300051.

[11] J. Guo u. a., „Texture in cold rolled and high-temperature annealed Cu foils,“ *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Jg. 1249, Nr. 1, S. 012 052, Juli 2022, ISSN: 1757-8981, 1757-899X. DOI: 10.1088/1757-899X/1249/1/012052.

[12] J. Humphreys, G. S. Rohrer und A. Rollett, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Third Edition. Amsterdam: Elsevier, 2017, ISBN: 978-0-08-098235-9. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098235-9.00001-X.

[13] H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology, and applications* (Materials science and process technology series), eng, 2. ed. Norwich, NY: Noyes Publ, 1999, ISBN: 978-0-8155-1432-9 978-1-59124-030-3.

[14] B. Inkson, „Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization,“ en, in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, S. 17–43, ISBN: 978-0-08-100040-3. DOI: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.

[15] R. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, en. Cham: Springer International Publishing, 2016, ISBN: 978-3-319-39876-1 978-3-319-39877-8. DOI: 10.1007/978-3-319-39877-8.

[16] B. Voigtländer, *Atomic Force Microscopy* (NanoScience and Technology), en. Cham: Springer International Publishing, 2019, ISBN: 978-3-030-13653-6 978-3-030-13654-3. DOI: 10.1007/978-3-030-13654-3.

[17] R. Leach, Hrsg., *Characterisation of Areal Surface Texture*, en. Cham: Springer International Publishing, 2024, ISBN: 978-3-031-59309-3 978-3-031-59310-9. DOI: 10.1007/978-3-031-59310-9.

[18] P. Vandenabeele, *Practical Raman spectroscopy: an introduction* (Analytical techniques in the sciences), en. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2013. DOI: 10.1002/9781119961284.

[19] L. Becker, „Herstellung und Optimierung von vergrabenen graphenbasierten Triple-Gate Substraten zur Charakterisierung von Steep-Slope Transistoren," Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, Dortmund, Apr. 2024.

[20] Y. Stubrov, A. Nikolenko, V. Gubanov und V. Strelchuk, „Manifestation of Structure of Electron Bands in Double-Resonant Raman Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes," en, *Nanoscale Research Letters*, Jg. 11, Nr. 1, S. 2, Dez. 2016, ISSN: 1931-7573, 1556-276X. DOI: 10.1186/s11671-015-1213-8.

[21] X. Li u. a., „Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils," en, *Science*, Jg. 324, Nr. 5932, S. 1312–1314, Juni 2009, ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: 10.1126/science.1171245.

[22] D. Aguerrebere, „Experimental Analysis of Non-Catalytic Methane Pyrolysis in a Tubular Reactor," Master's Thesis, Reykjavík University, Iceland School of Energy, Reykjavík, Iceland, Juni 2023.

[23] Z. Li u. a., „Graphene Thickness Control via Gas-Phase Dynamics in Chemical Vapor Deposition," en, *The Journal of Physical Chemistry C*, Jg. 116, Nr. 19, S. 10 557–10 562, Mai 2012, ISSN: 1932-7447, 1932-7455. DOI: 10.1021/jp210814j.

[24] L. A. Jauregui, H. Cao, W. Wu, Q. Yu und Y. P. Chen, „Electronic properties of grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapor deposition," en, *Solid State Communications*, Jg. 151, Nr. 16, S. 1100–1104, Aug. 2011, ISSN: 00381098. DOI: 10.1016/j.ssc.2011.05.023.

[25] S.-Y. Cho, M. Kim, M.-S. Kim, M.-H. Lee und K.-B. Kim, „Effect of Cu surface treatment in graphene growth by chemical vapor deposition," en, *Materials Letters*, Jg. 236, S. 403–407, Feb. 2019, ISSN: 0167577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.10.134.

[26] S. M. Kim u. a., „The effect of copper pre-cleaning on graphene synthesis," en, *Nanotechnology*, Jg. 24, Nr. 36, S. 365 602, Sep. 2013, ISSN: 0957-4484, 1361-6528. DOI: 10.1088/0957-4484/24/36/365602.

[27] B. Huet, J.-P. Raskin, D. W. Snyder und J. M. Redwing, „Fundamental limitations in transferred CVD graphene caused by Cu catalyst surface morphology," en, *Carbon*, Jg. 163, S. 95–104, Aug. 2020, ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.02.074.

[28] M. Ishihara, Y. Koga, J. Kim, K. Tsugawa und M. Hasegawa, „Direct evidence of advantage of Cu(111) for graphene synthesis by using Raman mapping and electron backscatter diffraction,“ en, *Materials Letters*, Jg. 65, Nr. 19-20, S. 2864–2867, Okt. 2011, ISSN: 0167577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.06.047.

[29] H. Warlimont und W. Martienssen, Hrsg., *Springer Handbook of Materials Data* (Springer Handbooks), en. Cham: Springer International Publishing, 2018, ISBN: 978-3-319-69741-3 978-3-319-69743-7. DOI: 10.1007/978-3-319-69743-7.

[30] G. Gottstein und S. Korte-Kerzel, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*, de. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2025, ISBN: 978-3-662-68325-5 978-3-662-68326-2. DOI: 10.1007/978-3-662-68326-2.

[31] F. Qing u. a., „Graphene growth with ‘no’ feedstock,“ en, *2D Materials*, Jg. 4, Nr. 2, S. 025 089, Mai 2017, ISSN: 2053-1583. DOI: 10.1088/2053-1583/aa6da5.

[32] M. H. Khaksaran und I. I. Kaya, „Spontaneous Nucleation and Growth of Graphene Flakes on Copper Foil in the Absence of External Carbon Precursor in Chemical Vapor Deposition,“ en, *ACS Omega*, Jg. 3, Nr. 10, S. 12 575–12 583, Okt. 2018, ISSN: 2470-1343, 2470-1343. DOI: 10.1021/acsomega.8b01652.

A Laufzettel

V1523

Versuch:	V1523	**Datum:**	8. März 2026
Anwender:	Maximilian Grüne	**Ziel:**	Thermisches Glühen von Kupfersubstraten

	Prozessschritt	**Parameter**	**Wert**
Proben vorbereiten			
	Kupferblech zuschneiden	Material	Kupferblech (013379. CU)
		Abmessung	$20\,\text{mm} \times 20\,\text{mm}$
Thermischer Prozess			
	Ofen/Reaktor	Temperatur	$1040\,°\text{C}$
		Aufheizdauer	$120\,\text{min}$
		Haltezeit	$60\,\text{min}$
		Druck	$300\,\mu\text{bar}$
		Gasfluss	$40\,\text{sccm}$ (Inoxline H7)
		Abkühlen	Unter Raumtemperatur und einem Gasfluss $40\,\text{sccm}$ (Inoxline H7) für $4\,\text{h}$

V1527

Versuch:	V1527	**Datum:**	8. März 2026
Anwender:	Maximilian Grüne	**Ziel:**	Ätzen von Kupfer

	Prozessschritt	**Parameter**	**Wert**
Proben vorbereiten			
	Kupferblech zuschneiden	Material	Kupferblech (013379. CU)
		Abmessung	$20\,\text{mm} \times 20\,\text{mm}$
APS-Ätzen			
	APS-Ätzen	Chemikalie	$(NH_4)_2S_2O_8$
		Konzentration	$0{,}2\,\text{mol/L}$
		Masse APS	$13{,}7\,\text{g}$
		Dauer	$1\,\text{min}$, $2\,\text{min}$, $4\,\text{min}$, $8\,\text{min}$ und $16\,\text{min}$
	Spülen	Flüssigkeit	DI-Wasser
	Trocknen	Gas	N_2

B Prozessparameter

Tabelle B.1: Prozessparameter zu den Annealingprozessen

ID	Temperatur [°C]	Aufheizdauer [min]	Annealingdauer [min]	Druck [µbar]	Gasfluss H_2 [sccm]
1	1040	120	60	300	40
2	1040	120	120	300	40
3	1040	120	180	300	40
4	1040	120	360	300	40
5	1040	120	720	300	40
6	1040	120	30	300	40
7	900	120	60	300	40
8	900	120	120	300	40
9	900	120	180	300	40
10	900	120	360	300	40
11	900	120	720	300	40
12	1060	90	180	300	40
13	1060	90	300	300	40
14	1040	90	240	300	40
15	1040	90	240	300	40
16	1040	120	360	300	40
19	1040	120	360	300	40

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle B.1 – Fortsetzung

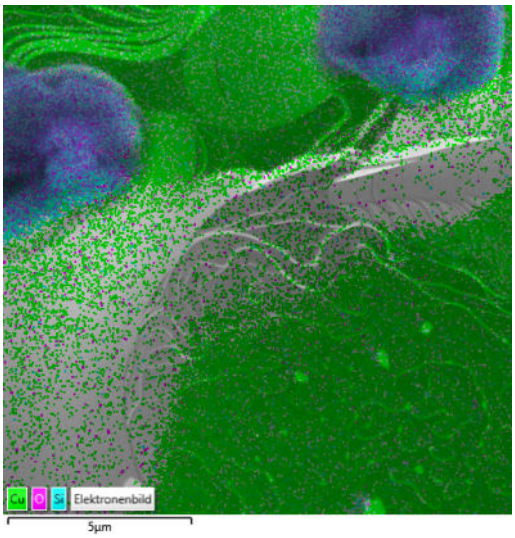
ID	Temperatur [°C]	Aufheizdauer [min]	Annealingdauer [min]	Druck [µbar]	Gasfluss H_2 [sccm]
20	1040	120	180	300	40
21	1040	120	180	300	40
22	1040	120	180	300	40
23	1040	120	180	300	40
24	1040	120	180	300	40
25	1040	120	180	300	40
26	900	120	720	300	40
27	1040	120	360	300	40
28	1040	120	360	300	40
29	1040	120	360	300	40
30	1040	120	180	300	40
31	1040	120	180	300	40
32	1040	120	180	0	0
33	1040	120	180	300	40
34	1040	120	180	300	40
35	1040	120	180	300	40
36	1040	120	180	300	40
37	1040	120	180	300	40
38	1040	120	60	300	40
39	1040	120	60	600	40
40	1040	120	60	1200	40
41	1040	120	60	2400	40

Fortsetzung auf nächster Seite

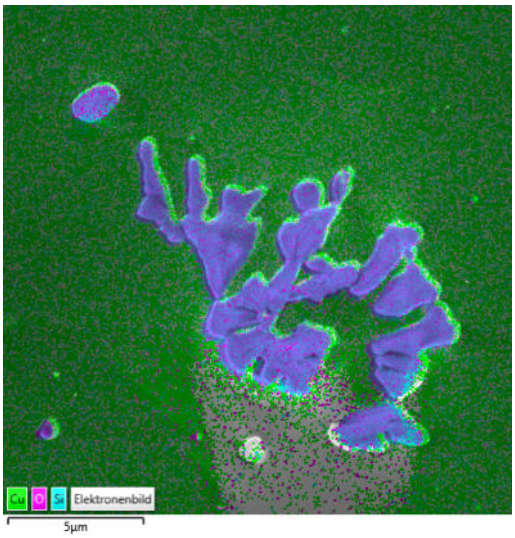
Tabelle B.1 – Fortsetzung

ID	Temperatur [°C]	Aufheizdauer [min]	Annealingdauer [min]	Druck [µbar]	Gasfluss H_2 [sccm]
42	1040	120	60	4800	40
43	1040	120	60	9600	40
44	1040	120	60	600	40
45	1040	120	180	300	40
46	1040	120	180	300	40
47	900	120	720	300	40

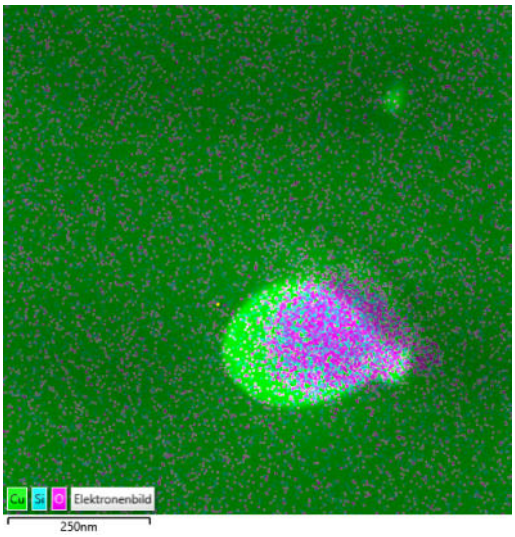
C Ergänzende Abbildungen



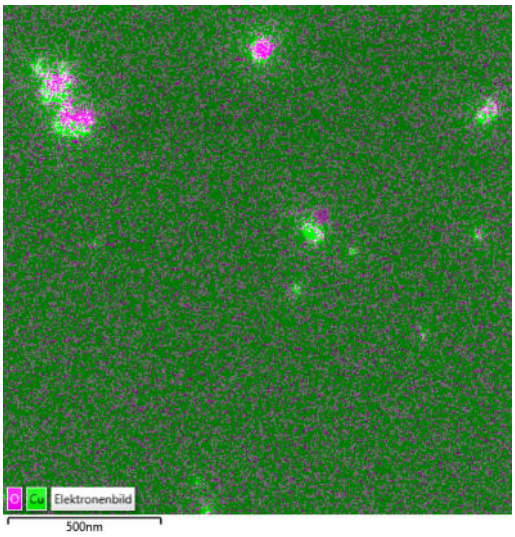
(a) V1523-32



(b) V1523-37

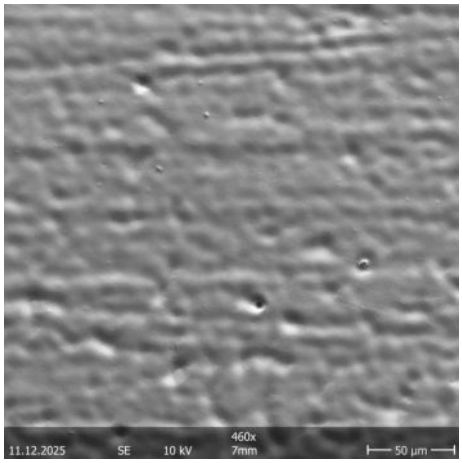


(c) V1523-35

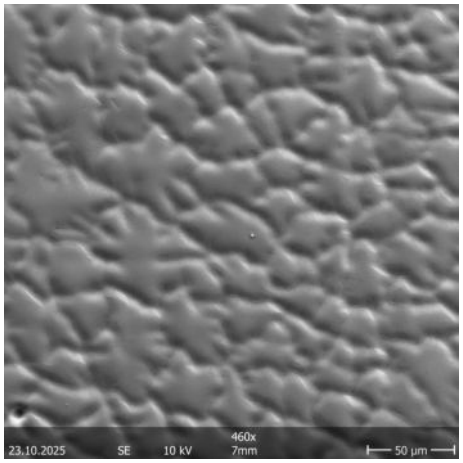


(d) V1523-41

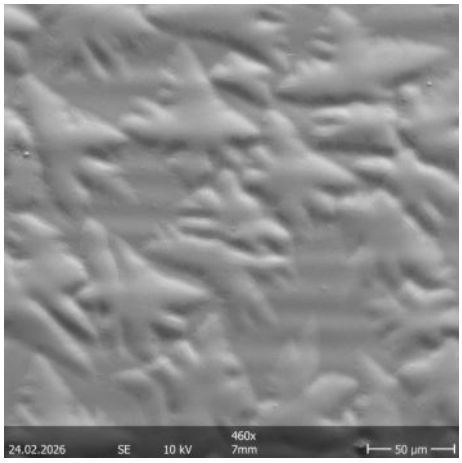
Abbildung C.1: EDX-Aufnahmen von silizium- und sauerstoffhaltigen Partikeln auf den Kupfersubstraten nach Glühprozessen.



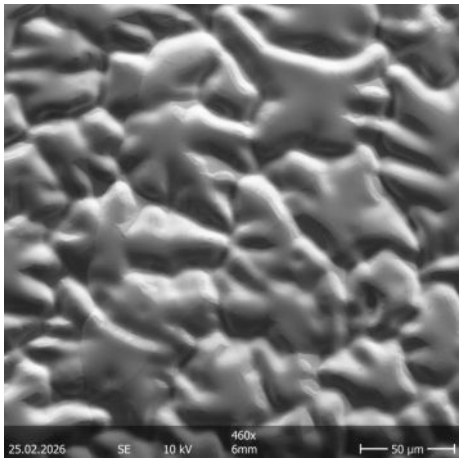
(a) V1523-1



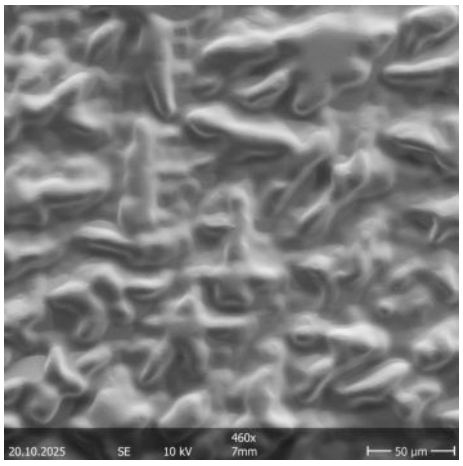
(b) V1523-2



(c) V1523-3



(d) V1523-4



(e) V1523-5

Abbildung C.2: SE-Aufnahmen von Proben aus der Versuchsreihe bei 1040 °C

Für die sprachliche Überarbeitung des Textes sowie zur Unterstützung bei der Formatierung des LaTeX-Codes wurden KI-basierte Werkzeuge eingesetzt. Die Erstellung inhaltlicher Beiträge mithilfe dieser Tools fand nicht statt.

Eidesstattliche Versicherung

(Affidavit)

Grüne, Maximilian

Name, Vorname
(surname, first name)

[redacted]

Matrikelnummer
(student ID number)

☒ Bachelorarbeit
(Bachelor's thesis)

☐ Masterarbeit
(Master's thesis)

Titel
(Title)

Entwicklung eines Prozesses zur Vorbehandlung von Kupfersubstraten für CVD-Graphen

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

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

Welver, 08.03.2026

Ort, Datum
(place, date)

[redacted]

Unterschrift
(signature)

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

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

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

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

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

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

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

I have taken note of the above official notification:*

Welver, 08.03.2026

Ort, Datum
(place, date)

[redacted]

Unterschrift
(signature)

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