technische universität
dortmund

Lehrstuhl für
Mikro- und Nanoelektronik

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik

Entwicklung und Qualifizierung eines CVD-Prozesses zum katalytischen Graphenwachstum

Masterarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades
Master of Science
vorgelegt von
Timon Runte

1. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Stefan Tappertzhofen
2. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Martin Pfost
Betreuer: André Kosak, M. Sc. und Leon Becker, M. Sc.

20. Mai 2025

Kurzfassung

Graphen erfreut sich in der Wissenschaft aufgrund seiner außergewöhnlichen Eigenschaften einer hohen Aufmerksamkeit. Besonders für Energiespeicher und fortschrittliche Halbleiterbauelemente ist Graphen ein Hoffnungsträger. Die Verbreitung des Werkstoffes wird durch eine komplexe Herstellung limitiert. Mit Hilfe eines Chemical Vapor Deposition (CVD) Prozesses kann katalytisch auf Kupfer Graphen in Monolage in der Größenordnung von einigen Centimetern erzeugt werden. In dieser Arbeit wurde ein Wachstumsprozess entwickelt sowie die Vorbehandlung der verwendeten Kupfersubstrate betrachtet. Auf einer 25 µm dicken Kupferfolie kann mit dem Prozess eine durchgängige Monolage mit geringer Defektdichte erzeugt werden. Es wurde festgestellt, dass für unterschiedliche Substrate andere Wachstumsparameter notwendig sind. So benötigt ein dickeres Substrat eine höhere Temperatur. Die Graphenschichten wurden mit unterschiedlichen Verfahren transferiert und charakterisiert. Auch konnte auf den Substraten nach dem Transfer weiteres Graphen gewachsen werden.

Abstract

Graphene has become a focuspoint in research due to its extraordinary characteristics. It's an especially promising material for energy storage solutions as well as advanced semicoductor designs. The spread of graphene into mass production is mainly limited by its challenging production. One promising technique is the use of Chemical Vapor Deposition (CVD). Using copper as a catalyst allows synthesizing monolayers with dimensions of multiple centimeters. In this work a CVD process for the growth of graphene is developed while analyzing the effect of various pre treatments for the used copper substrates. The growth of a continuous monolayer with a low defect rate was achieved on a 25 µm copper foil. The results indicate that different process parameters are necessary for the growth of graphene on other substrates. A thicker substrate requires a higher temperature for the growth process. Lastly, the synthesized graphene was able to be successfully transferred with multiple processes. Additionally, the copper substrate were shown to be reuseable for further growth processes.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung **I**

Abstract **I**

Abkürzungsverzeichnis **V**

Formelverzeichnis **V**

Abbildungsverzeichnis **VII**

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **3**
2.1 Sputtern 3
2.2 Chemical Vapor Deposition (CVD) 5
2.3 Rasterelektronenmikroskop (REM) 6
2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) 8
2.5 Atomic Force Microscope (AFM) 10
2.6 Raman-Spektroskopie 11
2.7 Graphen 13

3 Entwicklung eines Graphen Depositionsprozesses **17**
3.1 Versuche mit einem Kupferblech 18
3.2 Herstellung einer Kupferschicht auf Siliziumproben 20
3.3 Wachstum von Graphen 27
3.4 Adaption des Prozesses auf das Kupferblech 38
3.5 Reproduktion des Prozesses nach Umbau des Ofens 44
3.6 Genauere Betrachtung des Ätzschrittes 49
3.7 Betrachtung eines stärkeren Annealingprozesses 52

3.8 Wachstum während des Aufheizens unter Variation der Temperatur und Wasserstoffmenge 58
3.8.1 Untersuchung des Temperaturfensters 59
3.8.2 Untersuchung des Wachstumszeitfensters 63
3.8.3 Zusammenfassung des etablierten Prozesses 67

4 Transfer der Graphenschichten **69**
4.1 Wet-Transfer des Graphens 70
4.2 Bubble-Transfer des Graphens 72
4.3 Wiederverwendung des Substrats 78

5 Fazit **81**

A Anhang **83**

Literaturverzeichnis **89**

Abkürzungsverzeichnis

CVD Chemical Vapor Deposition

PVD Physical Vapor Deposition

AFM Atomic Force Microscope

EDX Energiedispersive Röntgenspektroskopie

PECVD Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

LPCVD Low Pressure Chemical Vapor Deposition

APCVD Athmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition

REM Rasterelektronenmikroskop

GKF Graphen-Kupfer-Folie

SE Secondary Electron

BSE Back-Scattered-Electrons

HOPG highly oriented pyrolytic graphite

DI De-Ionized

DI-Wasser De-Ionisiertes Wasser

Formelverzeichnis

CH_4 Methan

H_2 Wasserstoff

NH_4OH Ammoniumhydroxid

PMMA Polymethylmethacrylat

KOH Kaliumhydroxid

IPA Propan-2-ol

$FeCl_3$ Eisen(III)-chlorid

SiO_2 Siliziumdioxid

Abbildungsverzeichnis

2.1 Schematischer Aufbau einer Sputteranlage 4
2.2 Schematischer Aufbau eines CVD-Reaktors 6
2.3 Schematischer Aufbau eines REMs 7
2.4 Schematische Darstellung des Mechanismus hinter energiedispersiver Röntgenspektroskopie 9
2.5 Schematische Funktionsweise eines AFM 11
2.6 Schematische Darstellung des Raman-Effektes mit den entsprechenden Energieübergängen 12
2.7 Gitterstruktur von Graphen mit freien Elektronen orthogonal zur Ebene . 13
2.8 Raman-Spektrum defektbehafteten Graphens [1] 15

3.1 REM-Aufnahmen des unter Wasserstoff getempertem Kupferblechs . . 19
3.2 Mit Hilfe des AFM gemessene Topographie des Kupferbleches 20
3.3 REM-Aufnahme der Oberfläche der mit Kupfer besputterten Siliziumprobe nach dem Annealing 21
3.4 Oberfläche der mit Kupfer besputterten Siliziumdioxid Probe 22
3.5 Oberfläche der besputterten Probe nach einem Temperaturschritt bei 1000 ℃ 23
3.6 REM-Aufnahme der Bruchkante durch ein Kupferkorn auf der ausgeheizten Kupferdünnschicht 24
3.7 REM-Aufnahmen der mit 700 °C ausgeheizten Dünnschichtprobe 25
3.8 REM-Aufnahmen der Dünnschichtproben bei 800 °C und 900 °C 26
3.9 REM-Aufnahmen der bei 1000 °C ausgeheizten Proben 28
3.10 Mikroskop- und Raman-Aufnahmen der Probe mit 1600 nm gesputtertem Kupfer 29
3.11 REM-Aufnahme der Probe mit 1600 nm Kupfer 31

3.12 REM-Aufnahme der 900 nm Dünnschicht sowie der 25 µm Folie nach dem Wachstumsprozess *Graphen14* 32
3.13 REM-Aufnahme der 25 µm Folie nachdem sie in Ammoniumhydroxid angeätzt wurde 34
3.14 Lichtmikroskopaufnahme und Raman-Spektrum der 25 µm Folie nach dem Wachstumsprozess *G14* 35
3.15 Vergleich zur gekauften Folie unter dem REM 36
3.16 Raman-Area-Scan der gepressten Folie 37
3.17 Lichtmikroskopische Bilder des Kupferbleches bei unterschiedlichen Vergrößerungen 39
3.18 Kupferblechprobe, die für 30 Sekunden im Ammoniumhydroxid angeätzt wurde 40
3.19 Optische und REM-Aufnahmen der Kupferblechproben nach dem Wachstumsprozess bei 1020 °C 42
3.20 Blechprobe mit längerer Heizdauer 43
3.21 Kupferblechprobe nach Wachstumsprozess mit 200 µbar Prozessdruck 44
3.22 Mikroskopaufnahmen und Raman-Spektra der ersten Kupferfolienprobe nach einem versuchten Wachstumsprozess im reaktivierten Rohrofen 45
3.23 Kupferfolienprobe nach Wiederholung des Wachstumsprozess nach Reaktivierung des Ofens 46
3.24 Kupferfolienprobe mit gewachsener Graphenschicht nach Alterung an der Atmosphäre 47
3.25 Proben nach dem Wachstum mit Prozess *G28* 49
3.26 Kupferblech- und Folienproben nach dem Annealprozess 50
3.27 Kupferbleche mit unterschiedlichen Ätzlösungen vor Wachstumsschritt . 51
3.28 Kupferbleche mit unterschiedlichen Ätzlösungen nach Wachstumsschritt 52
3.29 Blechprobe, die bei 1050 °C ausgeheizt wurde 53
3.30 Kupferfolie nach Wachstumsprozess mit 1050 °C Prozesstemperatur . . 54
3.31 Mikroskopaufnahmen der Kupferfolien aus den Wiederholungen des Prozesses *G35* 55
3.32 Überlagerte Prozesslogs der drei Durchführungen des Prozesses *G35* . 57
3.33 Kupferfolienprobe unter dem Raman-Spektrometer die mit dem Prozess *G37* prozessiert wurde, bei dem während des Aufheizschrittes bereits Methan eingelassen wird 59

3.34 Mikroskopaufnahmen der Proben aus der Wiederholung des Prozesses *G37* 60
3.35 Mikroskopaufnahmen der Proben die mit dem Prozess *G38* prozessiert wurden 61
3.36 Folienprobe die mit dem Prozess *G39* prozessiert wurde unter dem Raman-Spektrometer 62
3.37 Blechprobe die mit dem Prozess *G39* prozessiert wurde unter dem Raman-Spektrometer 63
3.38 Mikroskopaufnahme und Raman-Area-Scan des 2D-Peaks der Folienprobe aus dem Prozess *G40* 64
3.39 Lichtmikroskopaufnahme und Raman-Area-Scan der Kupferfolienprobe aus Prozess *G41* 65
3.40 REM-Aufnahmen der Folie, die mit dem Prozess *G41* prozessiert wurde 67
3.41 Rohrofenprotokoll des Prozesses *G41* 68

4.1 Von der selbstbewachsenen Kupferfolie auf Siliziumdioxid transferierte Graphenschicht 71
4.2 Raman-Area-Scan des transferierten Graphens 72
4.3 Lichtmikroskopaufnahmen von Graphen das mit Bubble-Transfer von einer Folienprobe auf ein Siliziumbruchstück transferiert wurde 74
4.4 Mit Bubble-Transfer transferiertes Graphen von einer Blechprobe auf ein Siliziumbruchstück 75
4.5 Mit Bubble-Transfer transferiertes Graphen von einer neuen Folienprobe auf ein Siliziumbruchstück 77
4.6 Mikroskop Bild einer mit Bubble-Transfer transferierten Graphenschicht. Ursprungssubtrat ist eine Blechprobe die mit dem Prozess *G35* bewachsen wurde 78
4.7 Mikroskopaufnahmen von Folienproben auf denen nach einem Bubble-Transfer erneut mit dem Prozess *G41* Graphen gewachsen wurde . . . 79

1 Einleitung

Bereits 1960 wurde von UBBELOHDE und LEWIS eine einatomige Schicht von Graphit beschrieben, die aus Kohlenstoff in einer Honigwabenstruktur besteht [2]. 1994 wurde für diese von Boehm et al. erstmals der Begriff Graphen verwendet [3]. Graphen beschreibt dabei das Fundament für Graphit, Fullerene sowie Carbon Nanotubes. 2004 konnte Graphen von NOVOSELEV et al. erstmals isoliert und charakterisiert werden [4]. Graphen besteht nur aus einer Atomlage und wird daher als ein zweidimensionales Material bezeichnet. Es besteht aus Kohlenstoff in einer sp_2-Hybridisierung. Die Struktur gibt Graphen eine hohe Zugfestigkeit von 125 GPa sowie ein Elastizitätsmodul von 1,1 TPa, was etwa dem hundertfachem von Stahl entspricht [3]. Zusätzlich zeigt Graphen eine hohe Elektronenbeweglichkeit von ca. 200 000 cm^2/Vs sowie eine hohe thermische Leitfähigkeit von bis zu 5000 W/mK [3, 5]. Aufgrund dieser Eigenschaften erfreut sich Graphen einer hohen Aufmerksamkeit in Forschung und Medien. Eine wichtige Anwendung für Graphen ist die Verwendung in Energiespeichern. Durch die hohe Leitfähigkeit bei geringer Dicke werden Anoden mit sehr hoher Energiedichte pro Gewicht ermöglicht. Auch ist Graphen flexibel und kann als Elektroden für Energiespeicher von am Körper getragenen elektronischen Geräten verwendet werden. Die hohe Elektronenbeweglichkeit ermöglicht auch die Konstruktion von Transistoren mit sehr hohen Grenzfrequenzen. Diese sind beispielsweise von Interesse für die Detektion an Antennen mit modernen hochfrequenten Übertragungsstandards. [3]
Die größte Hürde für die Verbreitung und industrielle Verwendung von Graphen ist jedoch die Herstellung einer großflächigen einkristallinen Monolage. Es gibt eine Vielzahl an Prozessen, mit denen Graphen erzeugt werden kann, diese Teilen sich jedoch auf in jene, die industriell skalierbar und nutzbar sind, und in jene, die eine hochqualitative Graphenschicht erzeugen. NOVOSELEV et. al verwendeten 2004 die mechanische Exfoliation zur Erzeugung ihrer Monolage, wo es sich um einen manuellen Top-Down-Ansatz handelt [3,4]. Dabei werden händisch durch Polyimidklebeband

einzelne Schichten von einem Stück Graphit abgezogen. Dieser Ansatz erzeugt gute Schichten, ist jedoch aufgrund des manuellen Prozesses und der geringen Größe des erzeugten Graphens fern ab von einer industriell nutzbaren Lösung. Für viele Forschungsanwendungen hat sich das Wachstum von Graphen durch einen Chemical Vapor Deposition (CVD) Prozess etabliert. Dabei wird ein kohlenstoffhaltiges Gas unter hohen Temperaturen zersetzt und es lagern sich Kohlenstoffatome auf dem gewählten Substrat ab. Verwendet werden üblicherweise Nickel und Kupfer aufgrund ihrer zu Graphen ähnlichen Gitterkonstante [3]. Eine geringe Abweichung fördert das Wachstum und reduziert Spannungen im Graphen. Durch einen CVD Prozess kann Graphen in der Größenordnung einiger Zentimeter erzeugt werden.
Ziel dieser Arbeit ist es, einen solchen CVD Prozess am Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik zu entwickeln. Verwendet wird dafür ein Heißwandofen mit Quarzglasrohr als Reaktor. Dabei soll der Einfluss unterschiedlicher Kupfersubstrate analysiert werden. Neben reinen Kupferproben werden auch Dünnschichten aus gesputtertem Kupfer betrachtet. Es werden die verwendeten Wachstums und Analyseverfahren vorgestellt sowie eine grobe Übersicht über Graphen und seine Struktur gegeben. Danach wird der Einfluss einer Wärmebehandlung unter Wasserstoff auf die Kupfersubstrate untersucht. Zusätzlich werden die zum Wachstum beitragenden Einflüsse wie Temperatur, Druck und Gasgemisch betrachtet und die Prozessanlagen entsprechend optimiert. Es wird experimentell ein Wachstumsprozess entwickelt und die Proben mit einem REM und Raman-Spektrometer analysiert. Zur weiteren Charakterisierung wird die gewachsene Graphenschicht mit Hilfe von bereits etablierten Transfermethoden auf andere Substrate transferiert. Letztlich werden die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf weiterführende Forschungsthemen gegeben.

2 Grundlagen

Ziel dieses Kapitels ist es, die notwendigen Grundlagen der verwendeten Prozesstechniken sowie Analysemethoden zu vermitteln. Im besonderen Fokus liegt dabei die Chemical Vapor Deposition (CVD), mit der das Graphen abgeschieden werden soll. Ebenso von hoher Relevanz ist die Rasterelektronenmikroskopie, die der Charakterisierung des Kupfersubstrats dient. Auch werden Grundzüge zu Graphen, seinen technischen Eigenschaften und der Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie eingeführt.

2.1 Sputtern

Sputtern oder auch Kathodenzerstäubung ist ein Physical Vapor Deposition (PVD) Prozess zur Herstellung von Dünnschichten. Mit Hilfe dieses Verfahrens werden Kupferdünnschicht auf Siliziumproben gesputtert, die im Laufe der Arbeit als Substrat fürs Graphenwachstum dienen sollen. Das gewünschte Material - das Target - ist als Feststoff vorhanden. Der Materialabtrag entsteht durch den Beschuss des Targets mit Ionen aus einem inerten Gas. Der schematische Aufbau einer einfachen Sputteranlage ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Das Zielsubstrat wird in der unter Vakuum stehenden Kammer dem Target gegenüber montiert. Sie sind jeweils an einen Kontakt eines Plasmagenerators angeschlossen. In die Prozesskammer wird folgend ein inertes Gas, typischerweise Argon, eingelassen. Beim sogenanntem DC-Sputtern werden einzelne Gasionendurch eine hohe Gleichspannung des Plasmagenerators stark genug beschleunigt, dass durch Stoßionisation weitere Atome ionisiert werden und in der Kammer ein Plasma entsteht. Die Kationen werden weiter von der Hochspannung in Richtung des Targets beschleunigt. Beim Auftreffen haben diese genug Energie, um einzelne Targetatome aus dem Gitter zu schlagen. Die freien Atome bewegen sich dann vom Target weg, bis sie auf eine Oberfläche treffen an der sie sich

niederschlagen. Damit entsteht ein Materiefluss von Targetionen auf die gegenüberliegende Substratoberfläche. Der Prozessdruck sowie die Höhe der Hochspannung bestimmt dabei die Abscheiderate. Wird jedoch zu viel Gas eingelassen, kann es passieren, dass die mittlere freie Wellenlänge nicht ausreicht, um die notwendige Ionengeschwindigkeit zu erreichen. Es können zusätzlich während des Sputterprozesses reaktive Gase eingelassen werden um beispielsweise Oxide oder Nitride zu erzeugen. [6]

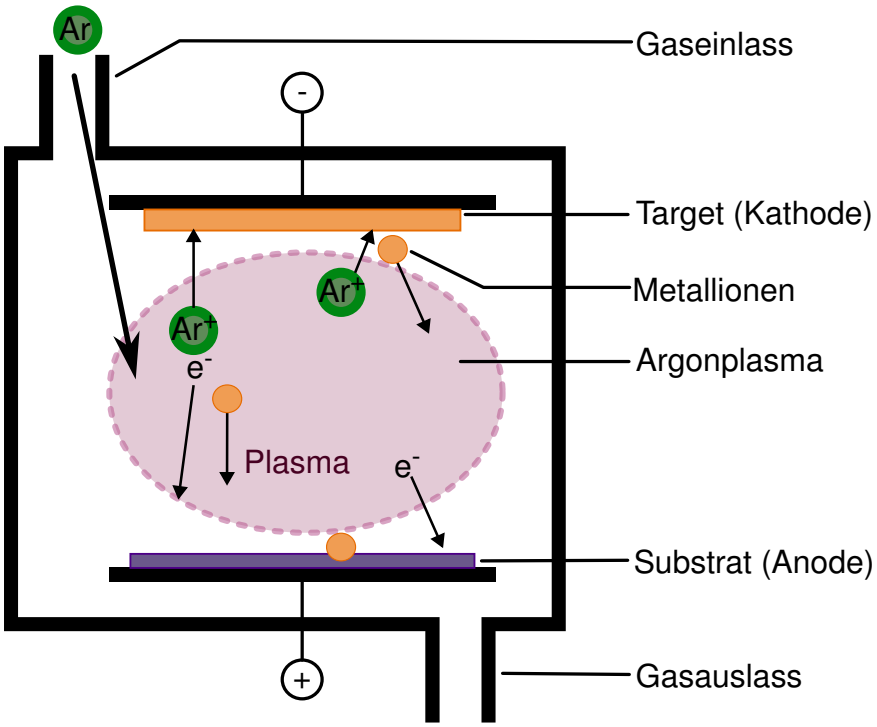


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Sputteranlage

DC-Sputtern funktioniert lediglich für leitfähige Materialien, da die Argon-Ionen das Target aufladen. Für isolierende Targets bildet sich auf der Oberfläche eine hohe Ladung, die das angelegte Feld kompensiert. Dadurch werden die Ionen nicht weiter beschleunigt und das Plasma erlischt. Durch die Verwendung einer HF-Quelle können auch Isolatoren abgeschieden werden. Eine konstante Abscheidung entsteht durch die Überlagerung zweier Mechanismen die auf der unterschiedlichen Beweglichkeit von Elektronen und Argonionen basieren. Die Anode ist hier kapazitiv zum Plasmagenerator gekoppelt. In einer der Halbwellen der Wechselspannung werden die schnelleren Elektronen in Richtung der Anode beschleunigt. Diese können durch

die kapazitive Kopplung nicht zum Plasmagenerator abfließen und es bildet sich eine Bias-Spannung gegenüber der Kammer. Die Argonionen werden nur durch das zeitliche Mittel der Spannung beeinflusst, das durch Gleichspannungsfeld des Targets bestimmt wird. Damit werden die Ionen in Richtung des Targets beschleunigt. Beim Auftreffen dieser erfährt die Oberfläche des Targets eine positiv Ladung, die dann wieder durch die freien Elektronen kompensiert wird. [7]
Eine weitere Verbesserung ist das Magnetron Sputtern. Dabei wird durch das anbringen eines Ringmagneten hinter dem Target die Verweilzeit der Ionen erhöht, wodurch eine höhere Plasmadichte und damit auch höhere Abscheiderate erreicht werden kann. [6]

2.2 Chemical Vapor Deposition (CVD)

Die Chemische Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition (CVD)) ist ein chemisches Verfahren zur Herstellung von Dünnschichten mit einer konformen Abscheidung sowie Dickschichten und niederdimensionalen Strukturen [8]. In dieser Arbeit wird das Verfahren zum Wachstum von Graphen verwendet.
Das Schichtwachstum findet durch die Zersetzung eines oder mehrerer Gase und der Ablagerung einer festen Produktes aus der Gasphase auf der Probe statt. Die Zersetzung wird häufig durch eine erhöhte Temperatur oder mit Hilfe eines Plasmas erreicht. Dabei können mehrere Gase miteinander reagieren, um komplexere Abscheidungen zu ermöglichen. Die Reaktionen werden über drei primäre Parameter gesteuert. Zum Zersetzen des Reaktionsgases - auch Precurser genannt - wird Energie benötigt. Diese wird entweder durch eine hohe Temperatur beigesteuert oder durch das Zünden eines Plasmas bei einer Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). Die Temperatur beeinflusst zusätzlich Oberflächeneffekte wie Adsorption und Diffusion auf den Proben. Bei geringen Temperaturen ist der Prozess reaktionsbegrenzt, das bedeutet, es sind mehr Teilchen vorhanden, als an der Oberfläche reagieren können. Steigt die Temperatur, wird der Prozess nach und nach diffusionsbegrenzt. Ein reaktionsbegrenzter Prozess ermöglicht eine konformere Abscheidung [7]. Eine konforme Abscheidung bedeutet das die Wachstumsraten in horizontaler und vertikaler Richtung gleich sind. Das liegt daran, dass die Reaktionsgase genug Zeit haben sich über die gesamte Oberfläche zu verteilen, bevor die Reaktion stattfindet. Durch eine

niedrige Temperatur kann auch für einen geringen Gasfluss ein reaktionsbegrenzter Prozess eingestellt werden. Alternativ kann durch eine hohe Temperatur sowie einen hohen Precurserfluss eine schnellere Abscheiderate erzielt werden. Der letzte Faktor ist der Druck, unter dem die Reaktion stattfindet. Die CVD-Verfahren werden entsprechend in Athmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition (APCVD) für Prozesse unter Atmosphärendruck, Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) für Drücke im Bereich von wenigen millibar sowie PECVD für die plasmaunterstützten Prozesse eingeteilt. [6] Der in dieser Arbeit verwendete Reaktor ist ein Rohrofen, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Die Reaktorkammer ist ein unter Vakuum stehendes Quarzglasrohr. Zur Temperatursteuerung der Kammer sind um das Rohr Heizwendel installiert. Manche Reaktoren besitzen mehrere Heizzonen, sodass eine konstantere Temperatur über das Rohr erreicht werden kann.

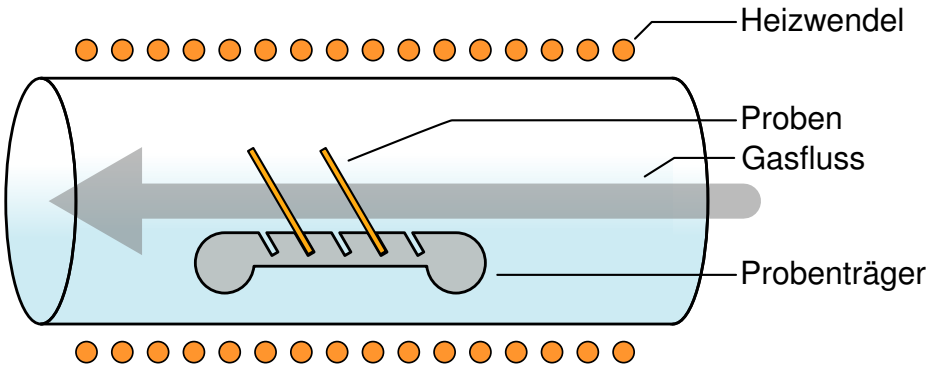


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau eines CVD-Reaktors

2.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Bei der Betrachtung einer Probe in der Größenordnung von Nanometern stößt ein klassisches Lichtmikroskop an physikalische Grenzen. Die verwendete Wellenlänge des Lichts ist dabei ein signifikanter Faktor für die maximale Auflösung [9]. Das sichtbare Spektrum umfasst einen Bereich von ca. 380 nm bis 760 nm, wodurch sich eine maximale Auflösung von ca. 200 nm ergibt. Bei einem Rasterelektronenmikroskop (REM) hängt die Wellenlänge der Elektronen von der verwendeten Beschleunigungsspannung ab. Beträgt diese 20 kV, ergibt sich eine Wellenlänge von etwa

0,008 nm. Damit kann mit heutiger Technik eine Auflösung von ca. 1 nm erreicht werden. [9]
Ein REM arbeitet im Hochvakuum, um Stöße zwischen dem Elektronenstrahl mit freien Gasteilchen zu minimieren. Der schematische Aufbau eines REM ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Eine klassische Elektronenquelle ist ein Wolframdraht in Form eines 'V'. Durch Erhitzen des Drahts lösen sich Elektronen aus dessen Oberfläche. Eine moderne Quelle ist eine Feldemissionskathode, bei der Elektronen durch die hohe elektrische Feldstärke aus der Spitze heraustunneln. Es gibt auch eine Schottky Feldemissionskathode, bei der durch Erhitzen der Kathode eine höhere Strahlintensität ermöglicht. Unter der Elektronenquelle befindet sich eine Anode, an der eine Beschleunigungsspannung angelegt wird, Diese beschleunigt die freien Elektronen der Elektronenquelle in Richtung einer Probe. Die Beschleunigungsspannung bestimmt das Auflösungsvermögen sowie die Eindringtiefe in die Probe, die wichtig für die Elementverteilung mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ist.

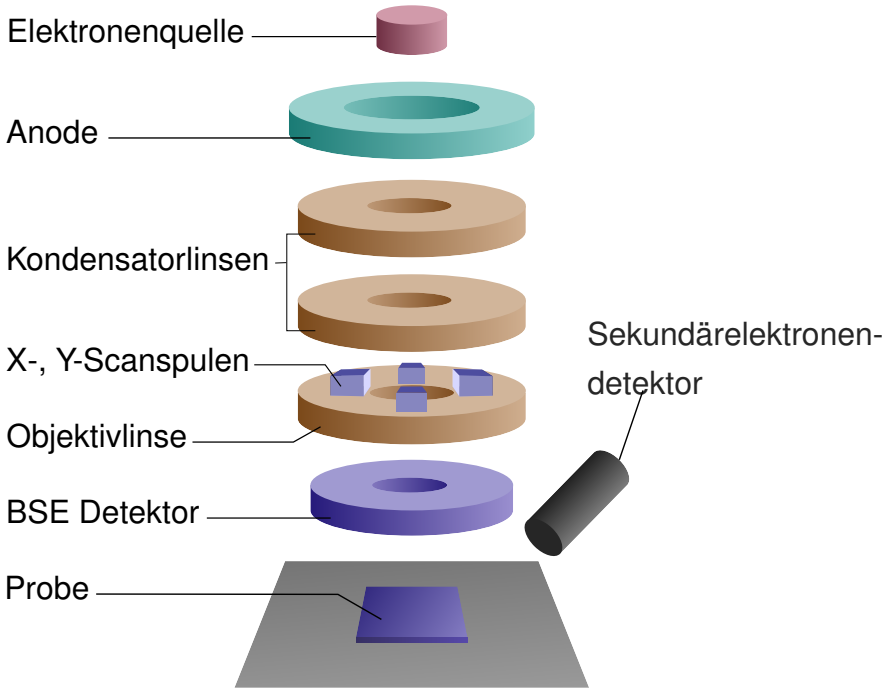


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines REMs

Die Aufgabe der Kondensorlinsen besteht darin, die beschleunigten Elektronen zu

fokussieren, um einen schmalen Strahl zu erzeugen. Sie bestehen aus einer zylindrischen Kupferspule mit Eisenmantel, der einen kleinen Luftspalt im Zentrum besitzt. Durch einen Gleichstrom in der Spule wird ein Magnetfeld erzeugt, das die Elektronen in einer spiralförmigen Laufbahn in Richtung der Zentralachse ablenkt. Mit Hilfe von Blenden werden die äußersten Elektronen geblockt, wodurch eine höhere Auflösung erzielt werden kann.
Die Objektivlinse ermöglicht die Einstellung des Fokus auf der Probe. Je nach Zustand der Blende sowie Abweichungen in den Linsen kann Astigmatismus entstehen. Der Elektronenstahl wird dann ovalförmig in eine Richtung gestreckt. Der breitere Strahl limitiert die Auflösung des REM. Der Effekt kann innerhalb der Objektivlinse kompensiert werden [9]. Durch X- und Y-Scanspulen kann der Elektronenstrahl gezielt abgelenkt werden. Das ermöglicht, dass der Elektronenstrahl gezielt über die Probe gerastert werden kann. Ein Bild wird generiert, indem an jedem Punkt die jeweilige Intensität an den unterschiedlichen Detektoren gemessen wird. Trifft ein beschleunigtes Elektron auf die Oberfläche der Probe, wird es materialbedingt zurückgestreut. Die zurückgestreuten Elektronen (engl. Back-Scattered-Electrons (BSE)) werden mit Hilfe des BSE-Detektors gemessen. Das Signal kann dabei Aufschluss über die Stoffzusammensetzung sowie Oberflächentopologie geben. Ebenso entstehen aus der Wechselwirkung zwischen den eintreffenden Elektronen und der Oberfläche Sekundärelektronen. Da diese niederenergetisch sind, erreichen nur die Sekundärelektronen aus den obersten Schichten den Detektor. Da an Kanten mehr Sekundärelektronen die Oberfläche verlassen können bilden sie die Topographie der Probe ab. Zuletzt wird durch das Auftreffen der Elektronen auch eine materialspezifische Röntgenstrahlung freigesetzt, die durch einen EDX-Detektor gemessen werden kann. Mit dem aufgenommenem Spektrum kann dann ortsaufgelöst eine Elementverteilung erstellt werden. [9]

2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie ist eine Erweiterung eines REMs. Hierbei wird sich die materialspezifische Emission von Röntgenstrahlung durch das eintreffen der beschleunigten Elektronen zu Nutze gemacht. Es können dadurch einzelne Elemente mit einer Konzentration von bis zu 0,01% nachgewiesen werden [10].

Trifft ein Elektron ausreichender Geschwindigkeit auf ein gebundenes Elektron, so wird dieses aus seiner Schale geschlagen. Der freie Platz wird folgend durch Elektronen aus anderen Schalen aufgefüllt, um einen energetisch günstigeren Zustand zu erreichen. Beim Auffüllen des Lochs wird Energie frei, die der Differenz der Potenziale zwischen den beiden Plätzen des Elektrons entspricht. Diese wird in Form von Röntgenstrahlung freigesetzt. Die Übergangsenergien sind abhängig von der Ordnungszahl, den Schalen und beteiligten Elektronen sowie den Plätzen auf den jeweiligen Schalen. Atome mit höherer Ordnungszahl ermöglichen höher energetische Übergänge. Ein Übergang von einer Schale zur nächsten entspricht dabei einem niederenergetischen α-Übergang, während β- und γ-Übergänge sich über zwei beziehungsweise drei Schalen erstrecken. [9]

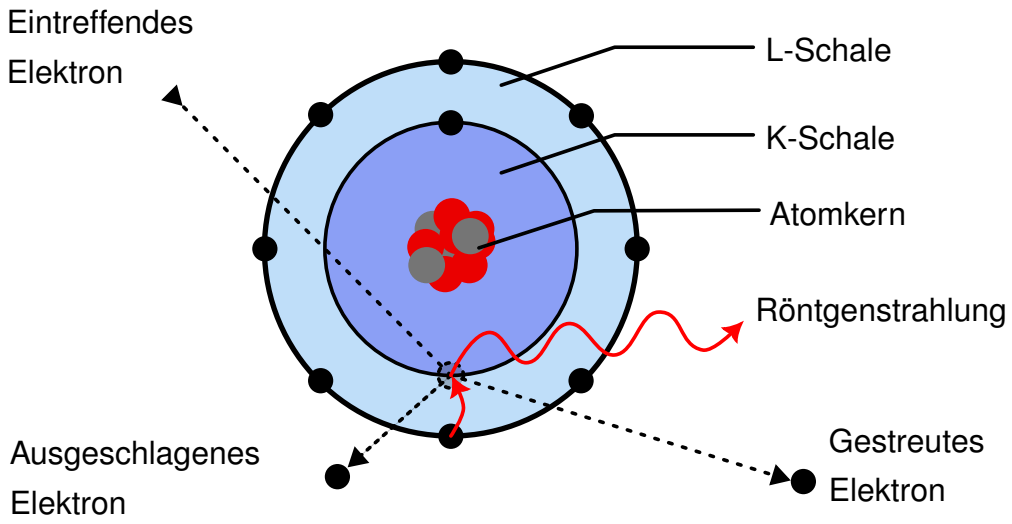


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Mechanismus hinter energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Die Beschleunigungsspannung bestimmt die Energie des einfallenden Elektrons und damit die maximale Energie eines angeregten Übergangs. Es können auch niederenergetische Übergänge angeregt werden, wobei das einfallende Elektron nur einen Teil der Energie abgibt. Auch das ausgeschlagene Elektron kann niederenergetische Übergänge anregen. Ein solcher Fall ist beispielhaft in Abbildung 2.4 dargestellt. Hier trifft das beschleunigte Elektron des REMs auf ein Elektron der K-Schale und schlägt dieses dabei heraus. Die entstandene Fehlstelle wird durch ein Elektron aus der L-

Schale aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird als α-Strahlung emittiert und kann durch einen entsprechenden Sensor detektiert werden. Die Beschleunigungsspannung bestimmt ebenfalls die Eindringtiefe der Elektronen und damit das Volumen, das pro Messpunkt zum Signal beiträgt. Vom Eintreffpunkt des Elektronenstrahls breiten sich die Elektronen tropfenförmig in das Substrat aus, wobei mit steigendem Weg die mittlere Energie durch Stöße sinkt und damit nur energetische geringere Übergänge angeregt werden. Die Form ist ein Resultat der Streuung des eintreffenden Elektrons durch Stöße mit dem Gitter. [9]

2.5 Atomic Force Microscope (AFM)

Ein Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope (AFM)) ermöglicht eine Messung der Oberflächentopographie einer Probe in der Größenordnung von Nanometern. Hierbei fährt eine gefederte Nadel, Cantilever genannt, über die Probe und wird durch Unebenheiten dieser ausgelenkt. Ein Laser, der auf die Rückseite der Nadel gerichtet ist, wird von dieser reflektiert und folgend durch einen Photodetektor gemessen. Durch Auslenkung der Nadel wird die Reflexion abgelenkt und das Signal sinkt. Die schematische Funktionsweise eines AFMs ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Da bereits geringe Unebenheiten dazu führen, dass der Detektor die Reflexion nicht mehr misst, wird typischerweise die Höhe der Nadel nachgeregelt, sodass das gemessene Lasersignal auf dem Detektor maximiert wird. Da die Nadel dadurch einen konstanten Abstand zur Probe erhält, entspricht die notwendige Höhenanpassung der Topographie der Probe [11].
Alternativ kann auch ein Tapping Mode verwendet werden. Hierbei wird die Nadel in Resonanz gebracht. Nähert sie sich nun der Probe, reduziert sich die Resonanzfrequenz durch die Anziehungskraft der Oberfläche. Dadurch können empfindliche Oberflächen kontaktlos vermessen werden. Einige Anlagen unterstützen außerdem die Möglichkeit, die Nadel als elektrische Messspitze zu verwenden, um Leitfähigkeiten und Kapazitäten zu messen. [11]

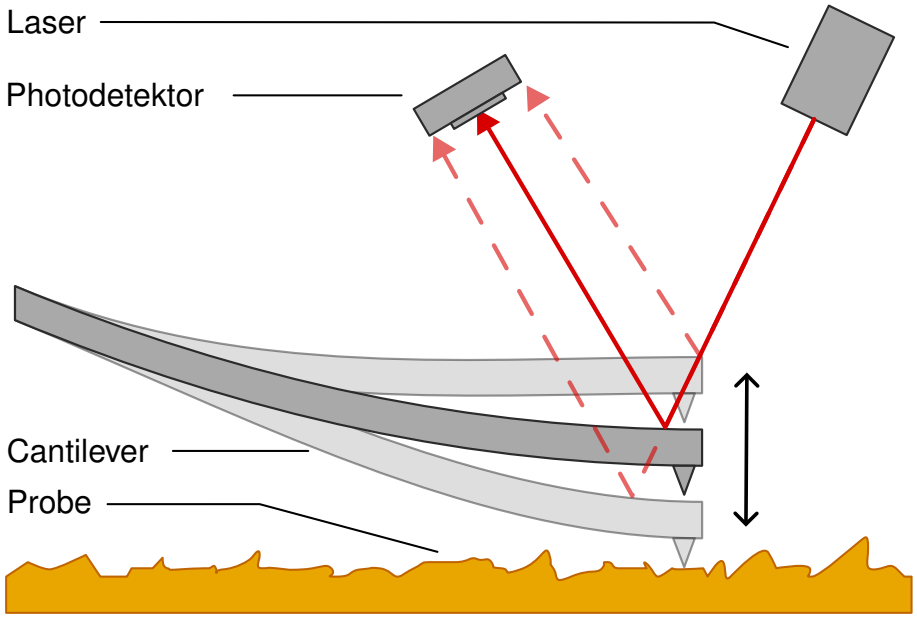


Abbildung 2.5: Schematische Funktionsweise eines AFM

2.6 Raman-Spektroskopie

Mit Hilfe von Raman-Spektroskopie ist es möglich, einzelne Stoffe und deren Morphologien nachzuweisen. Dabei wird die materialspezifische Streuung von Licht basierend auf dem Raman-Effekt betrachtet. Materie besitzt neben elektronischen Übergängen, die den Übergang von Elektronen zu anderen Orbitalen beschreiben, auch noch Rotations- und Schwingungsübergänge [1]. Durch elektromagnetische Wellen lassen sich diese Übergänge anregen. Da die Energieniveaus diskret sind, gibt es nur gewisse Energien, die einen Übergang anregen können. Die Energie des eintreffenden Photon kann absorbiert werden, um einen Übergang anzuregen. Das Photon wird dann mit verringerter Energie reemittiert. Die Änderung der Wellenlänge zu niederenergetischerem Licht wird als Stokes-Shift bezeichnet. Wenn ein Photon auf ein Molekül im angeregten Zustand trifft, kann es bei der Relaxation dessen die Energiedifferenz der beiden Zustände absorbieren. Das Photon wird dann als kurzwelligeres, höherenergetisches Licht reemittiert. Diese Wellenlängenänderung wird Anti-Stokes-Shift genannt. [12]
Das Spektrum des Anti-Stokes-Shifts hat eine geringere Intensität, da der Anti-Stokes-

Shift ein angeregtes Molekül voraussetzt, das entsprechend der Boltzmannverteilung eine geringere Auftrittswahrscheinlichkeit besitzt als jenes im Grundzustand. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 2.6 dargestellt.
Das Raman-Spektrum wird bestimmt, indem ein Laser auf die Probe gerichtet und folgend die Streuung an der Probe gemessen wird. Die gemessenen Intensitätsmaxima entsprechen den Vibrationsübergängen eines Materials und können zusätzlich Aufschluss auf die Morphologie des Materials geben. Gewisse Kristallstrukturen und Bindungen ermöglichen Übergänge oder unterbinden diese, wodurch sich das Spektrum ändert. Materialien, die für sichtbares Licht transparent sind - wie häufig Oxide - haben ein nur schwaches Raman-Spektrum. Metalle hingegen reflektieren den Großteil des sichtbaren Spektrums und erzeugen daher meist ein breitbandiges Rauschspektrum. Bei einem typisches Raman-Spektrum wird die gemessene Intensität über die zum anregendem Laser relative Wellenzahl mit der Einheit rel.1/cm aufgetragen.

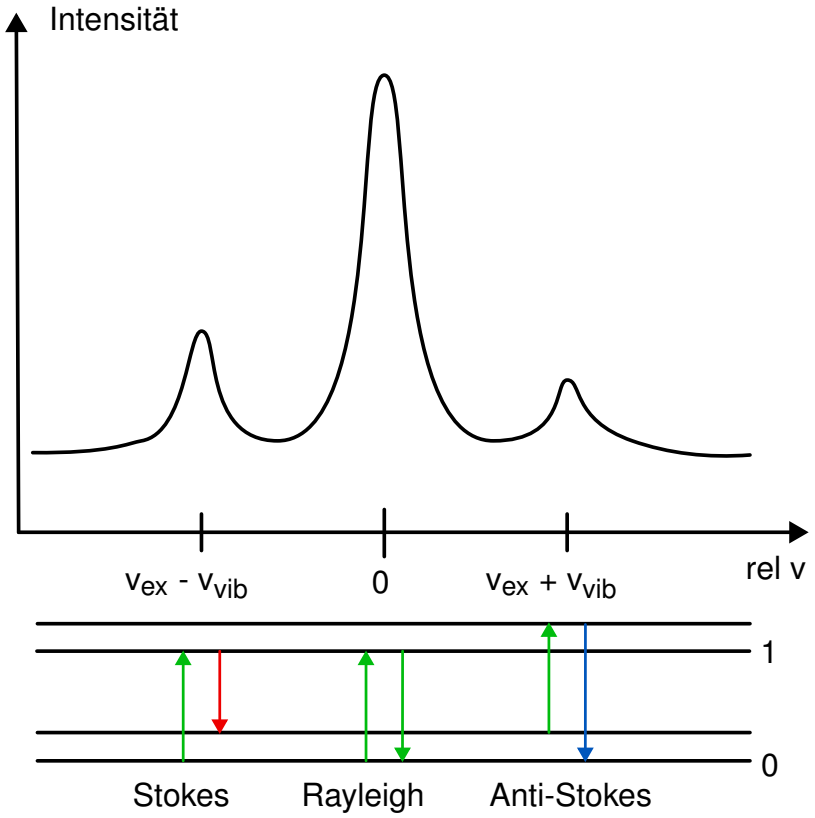


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Raman-Effektes mit den entsprechenden Energieübergängen

2.7 Graphen

Graphen wurde erstmals 2004 von KS NOVOSELOV nachgewiesen und untersucht [4]. Es beschreibt dabei eine Monolage von sp2-hybridisiertem Kohlenstoff, das durch seine speziellen Eigenschaften Hoffnungsträger in diversen Forschungsgebieten ist. Die Kristallstruktur von Graphen besteht aus einer hexagonalen Wabenstruktur in der Ebene sowie einem freien Elektron, das die Monolagen miteinander zu Graphit verbindet. Die Wabenstruktur entsteht durch die sp_2-Hybridisierung aus dem s-Orbital und den ersten beiden p-Orbitalen, wodurch drei gleichwertige Orbitale entstehen, die mit 120° Winkel zueinander stehen. Das letzte p-Orbital wird zu einem π-Orbital und steht senkrecht zur Ebene nach oben oder unten, wodurch die Bindung mit den π-Orbitalen anderer Ebenen ermöglicht wird. [5]
Durch die schwach gebundenen Elektronen in den π-Orbitalen hat Graphen eine sehr hohe Elektronenbeweglichkeit. Diese ist vor allem für die Halbleiterindustrie von Interesse, da sich mittels Graphen Bauteile mit sehr hohen Grenzfrequenzen realisieren lassen. Anders als typisch verwendete Halbleitermaterialien besitzt Graphen jedoch keine Bandlücke, da sich das Leitungs- und Valenzband im Dirac-Punkt berühren. Ein Transistor, der Graphen als Kanal verwendet, würde damit nicht sperren können wodurch immer ein Strom fließen würde.

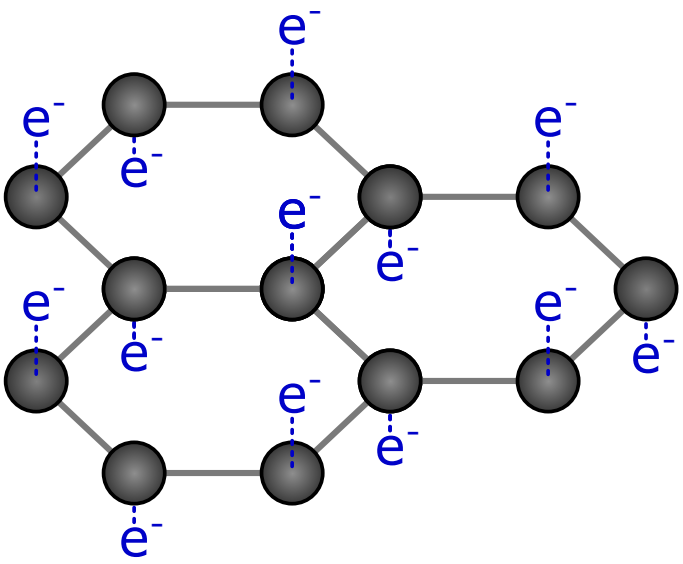


Abbildung 2.7: Gitterstruktur von Graphen mit freien Elektronen orthogonal zur Ebene

Graphen kann jedoch elektrostatisch dotiert werden, wodurch sich eine Bandlücke ergibt [5]. Auch als Doppellage entsteht eine Bandlücke, jedoch sinkt auch die Elektronenbeweglichkeit. Ein weitere Eigenheit von Graphen besteht in einer deutlich besseren elektrischen sowie thermischen Leitfähigkeit in der Ebene als orthogonal zu dieser. Graphen sollte daher von der Seite kontaktiert werden und nicht über über die Fläche.

Im Laufe dieser Arbeit soll Graphen durch Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das Raman-Spektrum von Graphen zeigt drei primäre charakteristische Maxima. Der sogenannte D-Peak bei einer relativen Wellenzahl von ca. 1350 rel.1/cm tritt auf, wenn ein durch die Anregung ausgelöstes Phonon auf eine Fehlstelle im Graphengitter trifft. Der D'-Peak bei 1620 rel.1/cm entsteht ebenfalls durch Defekte im Gitter. Der G-Peak mit einem Maximum bei 1580 rel.1/cm bildet sich durch das höchste optische Phonon im Gamma-Punkt. Das dritte charakteristische Maximum ist der 2D-Peak bei 2700 rel.1/cm. Er entsteht durch eine radiale Schwingungsmode. Nach der Anregung bewegt sich ein Phonon zum Nachbar Kohlenstoffatom, an dem die Relaxation stattfindet und letztlich ein Phonon zurück zum Ausgangskohlenstoffatom geht. [1] Aus der Höhe und Form der Maxima lassen sich mehrere Schlüsse ziehen. Charakteristisch für eine Monolage Graphen ist ein höherer 2D-Peak als G-Peak. Mit steigenden Lagen sinkt die Intensität des 2D-Peaks, während der G-Peak an Intensität gewinnt. Zusätzlich ist bei zweilagigem Graphen eine Schulter am 2D-Peak zur niedrigen relativen Wellenzahlen zu erkennen. Die Intensität des D-Peaks gibt Aufschluss über die Defektdichte im gemessenen Graphen. Ein beispielhaftes Spektrum ist in Abbildung 2.8 dargestellt.
Die Herstellung von Graphen stellt weiterhin eine Hürde für seine industrielle Verwendung dar. KS NOVOSELOV et. al gewannen Graphen durch die Mechanische Exfoliation, bei der mit Hilfe von Polyemidklebeband mehrere Schichten Graphen von einem Block Graphit (highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)) abgezogen und durch weitere Schritte wenige bis einzelne Lagen Graphen erzeugt werden [4]. Durch die Methode kann zwar ein hochwertiges Graphen gewonnen werden. Es werden jedoch nur kleine Flakes erzeugt, deren Position auf einer Probe schwer vorhersehbar ist. Die Skalierbarkeit ist für die mechanische Exfoliation stark limitiert und folglich für die Massenfertigung ungeeignet. Eine vielversprechende Methode ist die Herstellung von Graphen über einen CVD-Prozess, bei dem typischerweise auf einem Katalysa-

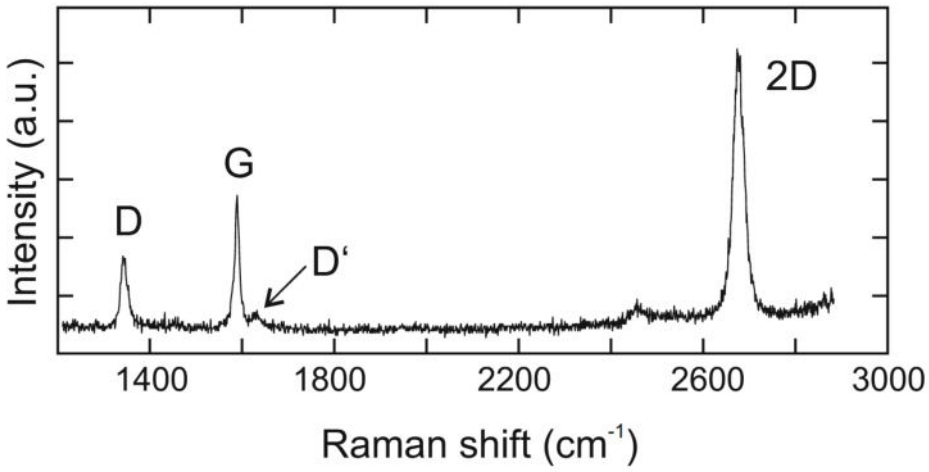


Abbildung 2.8: Raman-Spektrum defektbehafteten Graphens [1]

tor gewachsen wird. Das Graphen wird zur Verwendung mit einen Transfer auf das Zielsubstrat übertragen. Ein CVD Prozess zum Wachstum von Graphen wird im Laufe der Arbeit entwickelt und optimiert werden.

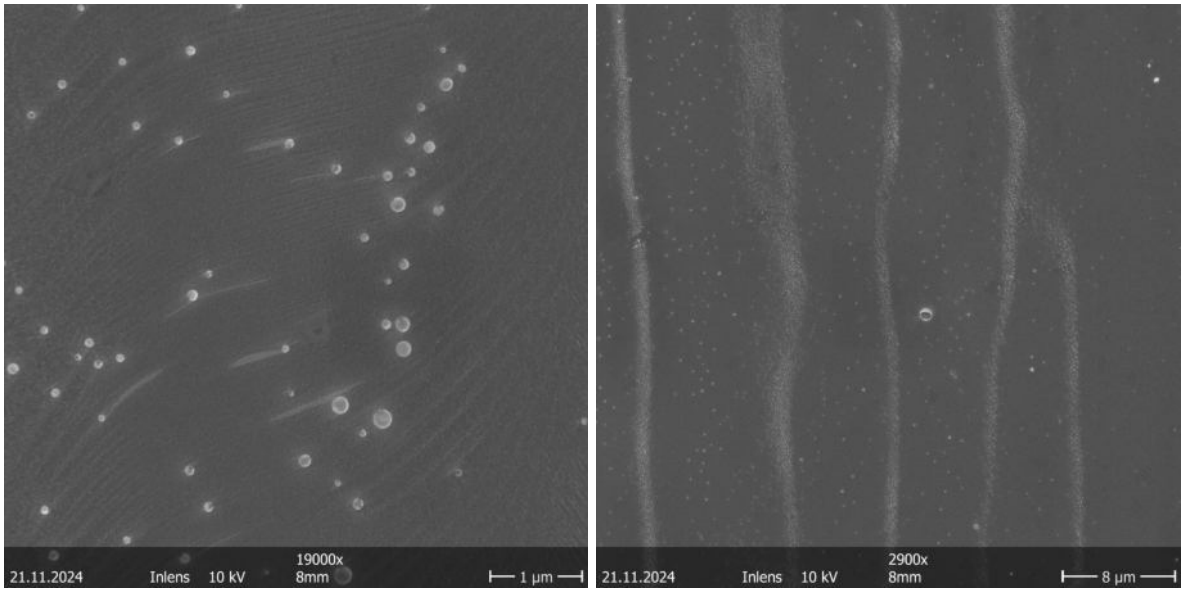
3 Entwicklung eines Graphen Depositionsprozesses

Fokus dieser Arbeit ist das Wachsen von Graphen in einem katalytischem CVD Prozess. Kupfer eignet sich als Substrat, da die Gitterkonstante des Kupferkristalls in (111)-Orientierung eine geringe Abweichung von ca. 4% bei 300 °C zur Gitterkonstante von Graphen hat [13]. Zusätzlich ist Kupfer im Vergleich zu alternativen katalytischen Substraten ein kostengünstig Material, das bereits in unterschiedlichen mikroelektronischen Prozessen Verwendung findet. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Löslichkeit von Kohlenstoff in Kupfer bei 1000 °C nur 0,04% beträgt, wodurch das Graphenwachstum primär durch Adsorption an der Oberfläche stattfindet. Das fördert wird die Entstehung von Monolagen. Bei Materialien wie Nickel spielt aufgrund der höheren Kohlenstofflöslichkeit die Segregation eine stärkere Rolle [5].
Ein üblicher CVD-Prozess zum Wachstum von Graphen auf Kupfer beginnt mit einem Annealing (dt. Ausheilen) Schritt [3,13–18]. Dabei wird das Kupfersubstrat unter reduzierender Wasserstoffatmosphäre erhitzt. Die Oxide auf der Oberfläche werden entfernt, um eine elementare Kupferschicht zu erhalten. Zusätzlich soll das polykristalline oder amorphe Kupfer größere Kristalle bzw. Körner ausbilden. Auch wenn die (111)-Kristallorientierung durch eine geringere Oberflächenenergie energetisch günstiger ist, bilden sich auch Körner mit einer (200)- oder (220)-Kristallorientierung [13]. Folgend wird ein kohlenstoffhaltiges Gas eingelassen, das sich unter hoher Temperatur zersetzt. Es werden Kohlenstoffradikale generiert, die sich auf der Oberfläche des Kupfers niederlassen. Die Prozesstemperaturen liegen in der Literatur zwischen 700 °C und 1040 °C [3, 5, 14–21]. Das große Temperaturfenster entsteht durch eine Variation an Prozessreaktoren, Gasen sowie Parametern, wodurch eine Adaption auf den verwendeten Rohrofen erschwert wird. Entsprechend Abschnitt 2.2 steigt üblicherweise die Wachstumsrate durch eine höhere Temperatur.
Verwendet werden drei unterschiedliche Substrate. Als Erstes wird ein gewalztes und

gebürstetes Kupferblech des Typs 013379.CU von Thermo Scientific mit 250 µm Dicke verwendet, das eine relativ hohe Reinheit von 99,95% aufweist und gleichzeitig kostengünstig ist. In der Literatur wird Graphen häufig auf Kupferfolien in Dicken zwischen 18 µm und 25 µm gewachsen. Daher wird als zweites Substrat eine Kupferfolie von Thermo Scientific mit der Kennung 010950.HV in 25 µm Dicke bei einer Reinheit von mindestens 99,999% verwendet. Ein kommerziell erworbenes Graphen vom Typ KLG-100100-18CU der Firma *Kennedy Labs* ist ebenfalls auf einer 18 µm dicken Folie gewachsen, wodurch ein direkter Vergleich ermöglicht wird. Zuletzt soll auch versucht werden, Graphen auf einer Kupferdünnschicht wachsen zu lassen. Von den selbst hergestellten Schichten wird sich erhofft eine höhere Oberflächenqualität zu erlangen sowie die Abhängigkeit von externen Herstellern und die damit verbundenen Kosten zu reduzieren. Die Proben sind Zuschnitte oder Bruchstücke mit ca. 20 mm Kantenlänge. Da das Wachstum des Graphens ein katalytischer Prozess ist, ist es naheliegend, dass die Substratoberfläche eine große Rolle für das Wachstum spielt. Wie stark dieser Einfluss ist sowie welche Oberflächenvorbehandlungen relevant sind, soll im Folgenden betrachtet werden.

3.1 Versuche mit einem Kupferblech

Zuerst wird der Einfluss des Annealings getestet. Begonnen wird dafür mit einer Probe des Kupferblechs. Der verwendete Ofen ist eine Eigenentwicklung auf Basis eines *Nabertherm RSH 80/500/13* Rohrofens mit 80 mm Quarzrohr als Reaktor. Die Proben stehen schräg in einem Quarzträger entsprechend Abbildung 2.2. Unter einem konstanten Fluss von 20 sccm eines 7,5%igen Wasserstoff in Argon Gemisch wird die Probe auf 975 °C aufgeheizt und für 29 Minuten auf der Temperatur gehalten, bevor der Ofen passiv wieder auf Raumtemperatur abkühlt (vgl. Tabelle A.4 - *Graphen05*). Die Probe wird danach mit einem *Zeiss LEO 961* REM untersucht. Wie auf Abbildung 3.1a und Abbildung 3.1b zu erkennen ist, entstehen auf der Oberfläche Streifen aus Verunreinigungen entlang der Bürstung. Auch können in Abbildung 3.1a Schlieren erkannt werden, die vermutlich auf die Gasflussrichtung Aufschluss geben. Da die Verunreinigungen sich stark an der Richtung der Bürstung orientieren, wird angenommen, dass die Verunreinigungen aufgrund von Segregation aus dem Kupfer an die Oberfläche kommen und nicht aus der Gasphase stammen.



(a) Nahaufnahme der Oberflächenstruktur (b) Verunreinigungen entlang der Bürstung

Abbildung 3.1: REM-Aufnahmen des unter Wasserstoff getempertem Kupferblechs

In der Literatur ist häufig zu lesen, dass die Oberfläche einen direkten Einfluss auf die Qualität des gewachsenen Graphens hat [5, 14, 16, 22]. Es ist anzunehmen, dass neben den Verunreinigungen auch die Oberflächentopographie eine Rolle spielt. Um diese zu charakterisieren, wird die Probe mit Hilfe eines *Witec alpha300 RA* Raman-AFM-Mikroskops vermessen. In Abbildung 3.2 ist die Topographie dargestellt. Die Höhenunterschiede in dem gemessenen Bereich betragen bis zu 1,5 µm. Aufgrund der starken Höhenunterschiede zunächst von Blech auf Siliziumbruchstücke mit gesputtertem Kupfer gewechselt.

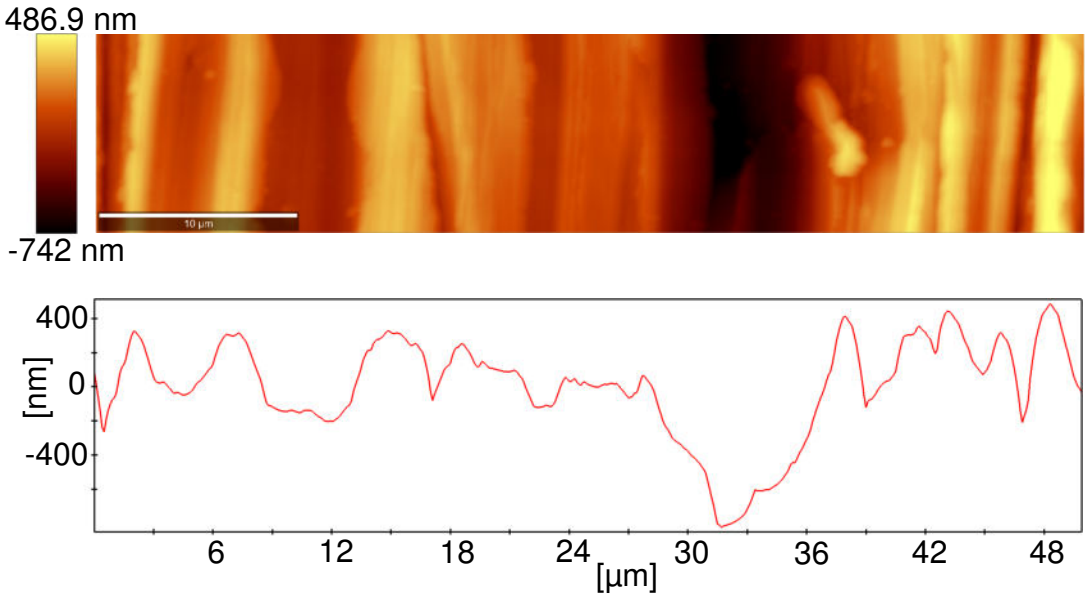


Abbildung 3.2: Mit Hilfe des AFM gemessene Topographie des Kupferbleches

3.2 Herstellung einer Kupferschicht auf Siliziumproben

Für die erste Probe werden mit dem Prozess 1 in Tabelle A.2 ca. 300 nm Kupfer auf Silizium gesputtert. Die Probe wird dann bei 975 °C für 15 Minuten unter 20 sccm Wasserstoff ausgeheizt. Für weitere 10 Minuten werden dann ohne Zugabe von Wasserstoff 20 sccm 10% Methan (CH_4) in Argon eingelassen (vgl. *Graphen04* in Tabelle A.4). Aufnahmen der Probe unter dem REM sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Zu erkennen sind Täler, die sich in der Oberfläche gebildet haben. Das Kupfer hat sich mit dem Silizium vermutlich zu Kupfersiliziden verbunden, die sich in die Siliziumoberfläche gearbeitet haben [23]. Um das zu verhindern, wurde folgend eine Zwischenschicht aus Silizumdioxid verwendet. Eine Oxidschicht als chemisch stabilere Pufferschicht wird auch in der Literatur verwendet [13, 15, 24]. Als nächste Probe werden 250 nm Kupfer auf 298 nm Siliziumdioxid (SiO_2) gesputtert. Verwendet wird der Kupferdepositionsprozess in Tabelle A.2 mit Tellerrotation und einer Prozesszeit von 10 Minuten. Die Probe wird dann sowohl mit dem REM betrachtet, als auch die Oberflächenrauheit mit dem AFM vermessen. Die gemessene Topographie ist in Abbildung 3.4a dargestellt. Die mittlere Oberflächenrauheit der Messung errechnet sich

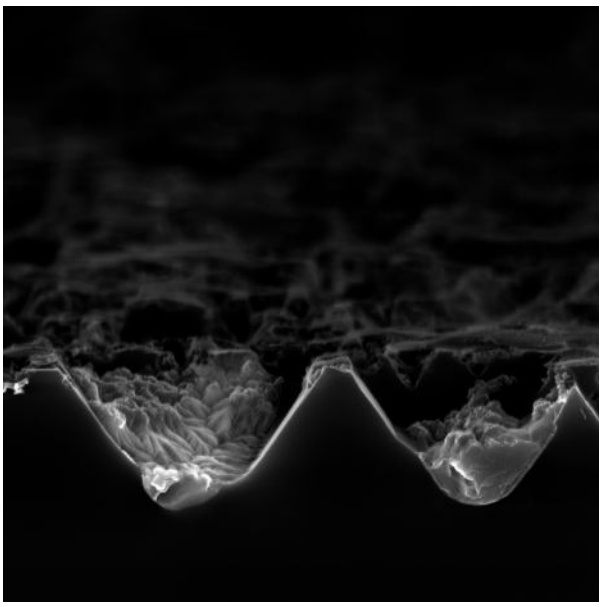
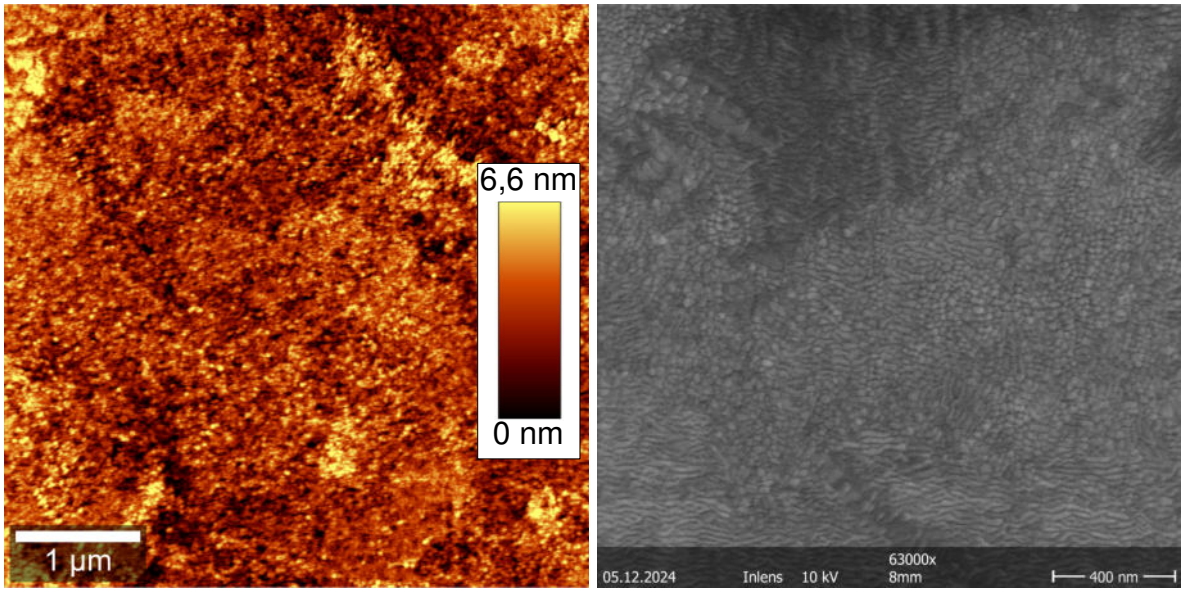


Abbildung 3.3: REM-Aufnahme der Oberfläche der mit Kupfer besputterten Siliziumprobe nach dem Annealing

zu ca. 2 nm, was eine signifikante Reduktion gegenüber dem bisher verwendeten Blech darstellt. Zusätzlich ist in Abbildung 3.4b die Oberfläche bei einer Vergrößerung von 63000 zu sehen. Zu erkennen ist eine gleichmäßige Struktur über den gesamten Bildbereich. Als nächstes wird die Probe ausgeheizt um zu bestimmen, wie sich die gesputterte Dünnschicht unter hohen Temperaturen verhält. Danach kann die Oberflächenqualität der Probe auch mit der Probe des Kupferblechs aus dem vorangegangenem Kapitel verglichen werden. Die Temperatur wurde auf 1000 °C gesetzt mit einer Prozesszeit von 120 Minuten. Die Dauer wird hier höher gewählt als zuvor, um sicher sein zu können, dass das Kupfer aus der amorphen gesputterten Struktur zu einer kristallinen Struktur übergegangen ist. Der Prozess ist als *Graphen08* in Tabelle A.4 verzeichnet. Das Ergebnis ist eine silbrig glänzende Probe mit grauen Linien in 90 °und 45 ° Winkeln zueinander. Eine REM-Aufnahme dieser Probe ist in Abbildung 3.5a dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Linien optisch einer Gebirgskette ähneln, während umliegend eine homogene amorphe Oberfläche zu erkennen ist. Durch Analyse mit dem EDX kann festgestellt werden, dass die silbrige Schicht die Siliziumdioxid-Oberfläche der Probe ist, während das Kupfer nur in den linienförmigen Gebilden zu sehen ist. Eine Materialverteilung ist in Abbildung 3.5b zu sehen. Es lässt sich vermuten, dass die Temperatur für die Dünnschicht zu hoch ist, wo-



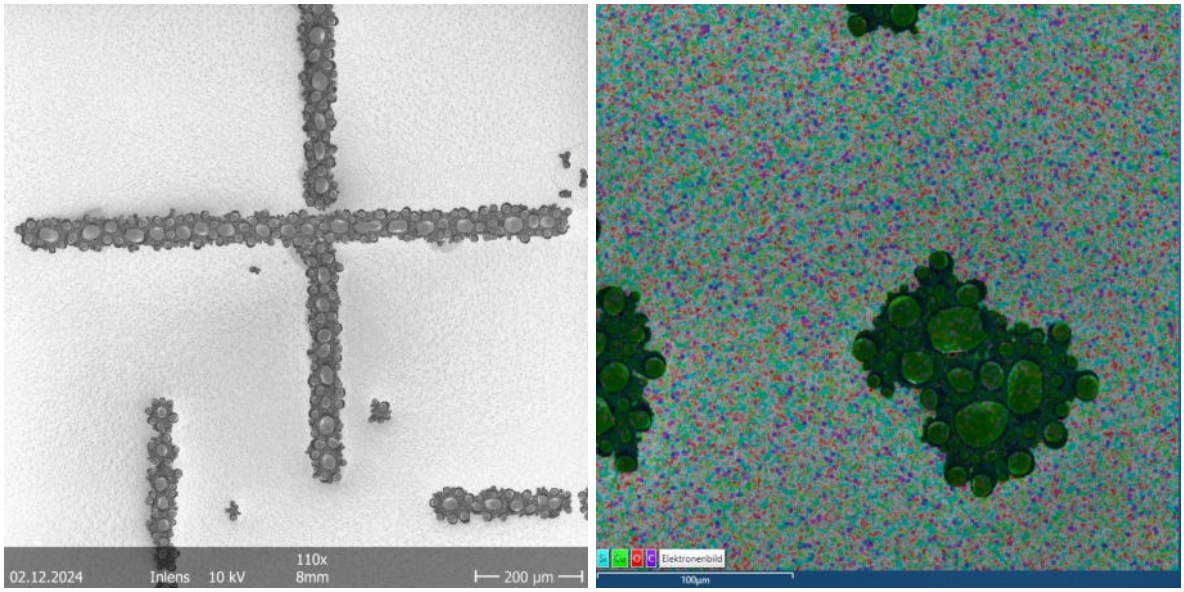
(a) Vom AFM gemessene Topographie der gesputterten Probe

(b) REM-Aufnahme der gesputterten Oberfläche

Abbildung 3.4: Oberfläche der mit Kupfer besputterten Siliziumdioxid Probe

durch das Kupfer aufschmilzt, teilweise abdampft oder sich zu Tropfen zusammenzieht. Eine Erklärung für die Form des Kupfers wäre, dass das flüssige Kupfer das Siliziumdioxid reduziert und anschließend mit dem Silizium reagiert. Nach dem ersten Durchbruch durch die Oxidschicht gibt die Kristallrichtung des unterliegenden Siliziums eine bevorzugte Ausbreitungsrichtung des Kupfers vor, wodurch die spezifischen Winkel zustande kommen. Das Einarbeiten der Kupferschicht in das Siliziumsubstrat ist in Abbildung 3.6 zu erkennen. Dargestellt ist die Bruchkante durch eine Kupferlinie, aufgenommen mit dem REM. Die Oxidschicht ist als eine helle Linie an der Bruchkante zu erkennen und endet nahe der Kupfertropfen. Zu erkennen ist auch, dass das Kupfer weit in die Siliziumschicht hineinragt.

Um den Einfluss der Temperatur weiter zu untersuchen, werden neue Proben angefertigt mit einer Kupferschichtdicke von ca. 500 nm. Bei einer konstanten Heizrate von $10\,\mathrm{K\,min^{-1}}$ werden die Proben auf 700 °C, 800 °C beziehungsweise 900 °C aufgeheizt. Um eine vergleichbare Zeit auf Temperatur zu erzielen, soll die Gesamtdauer des Prozesses gleich bleiben. Während die Probe bei 900 °C für 120 Minuten auf der Temperatur gehalten wird, dauert der Temperaturschritt der anderen Proben



(a) REM-Aufnahme der aufgeschmolzenen Oberfläche

(b) Materialanalyse mit dem EDX der Kupferinseln

Abbildung 3.5: Oberfläche der besputterten Probe nach einem Temperaturschritt bei 1000 ℃

130 Minuten und 140 Minuten respektive. Bei allen Proben wird von Beginn des Prozesses an, bis die Proben wieder auf Raumtemperatur sind, ein konstanter Fluss Wasserstoff (H_2) von 20 sccm gehalten. Um den Einfluss der Temperatur genauer zu analysieren, werden die Proben folgend mit dem REM betrachtet. Gezeigt wird zuerst die Probe, die bei 700 °C ausgeheizt wurde. Auf der in Abbildung 3.7a dargestellten Oberfläche haben sich Risse gebildet. Die dadurch entstandenen Gebiete zeigen leichte Farbunterschiede, was auf abweichende Kristallrichtungen und damit Korngrenzen hinweisen könnte. Zusätzlich sind einzelne Löcher zu erkennen, in denen eine dunklere Schicht sichtbar wird. Diese kann durch eine Analyse mit dem EDX als Siliziumdioxid identifiziert werden. Auch sind helle Körner zu erkennen, die bei Betrachtung der Bruchkante in Abbildung 3.7b als Kupferkörner zu erkennen sind, die aus der Oberfläche herausragen. Vermutlich ist die Bindung des Kupfers zum Siliziumdioxid schwach, weshalb sich einzelne Körner bei der Neuanordnung in die Kristallstruktur lösen und entweder aufrichten oder sich ganz lösen, wodurch die Löcher in der Oberfläche entstehen.

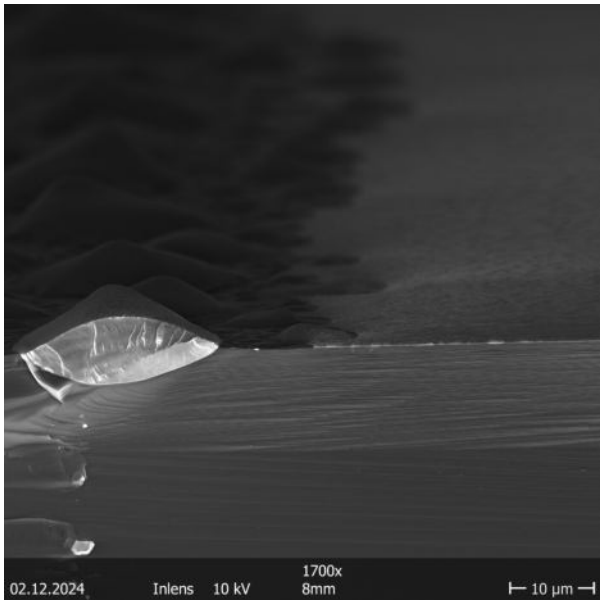
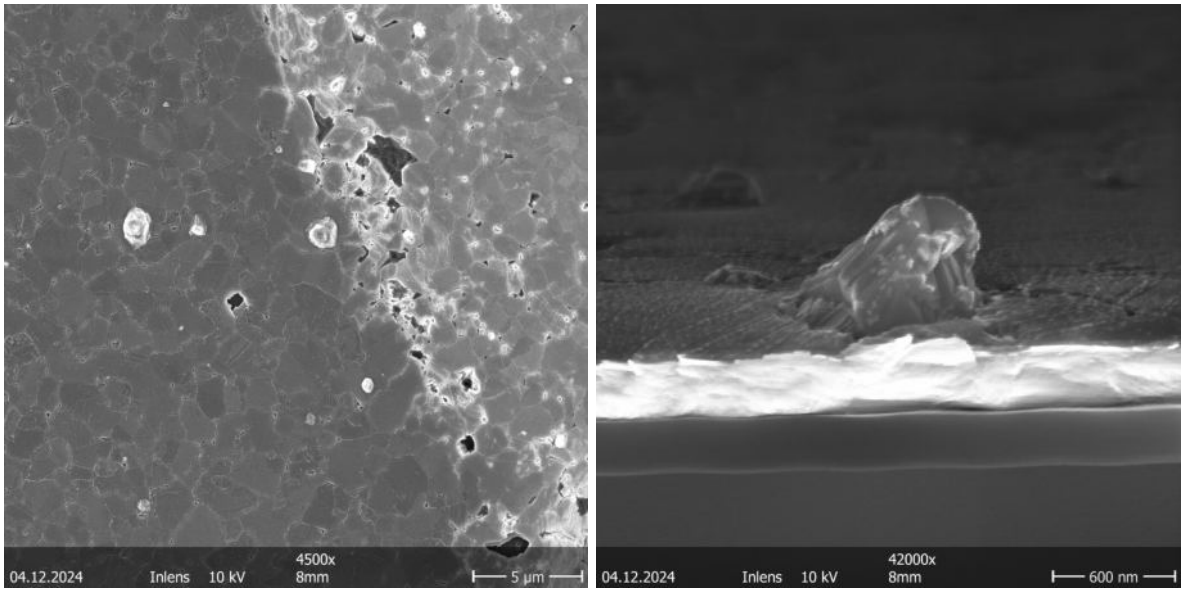


Abbildung 3.6: REM-Aufnahme der Bruchkante durch ein Kupferkorn auf der ausgeheizten Kupferdünnschicht

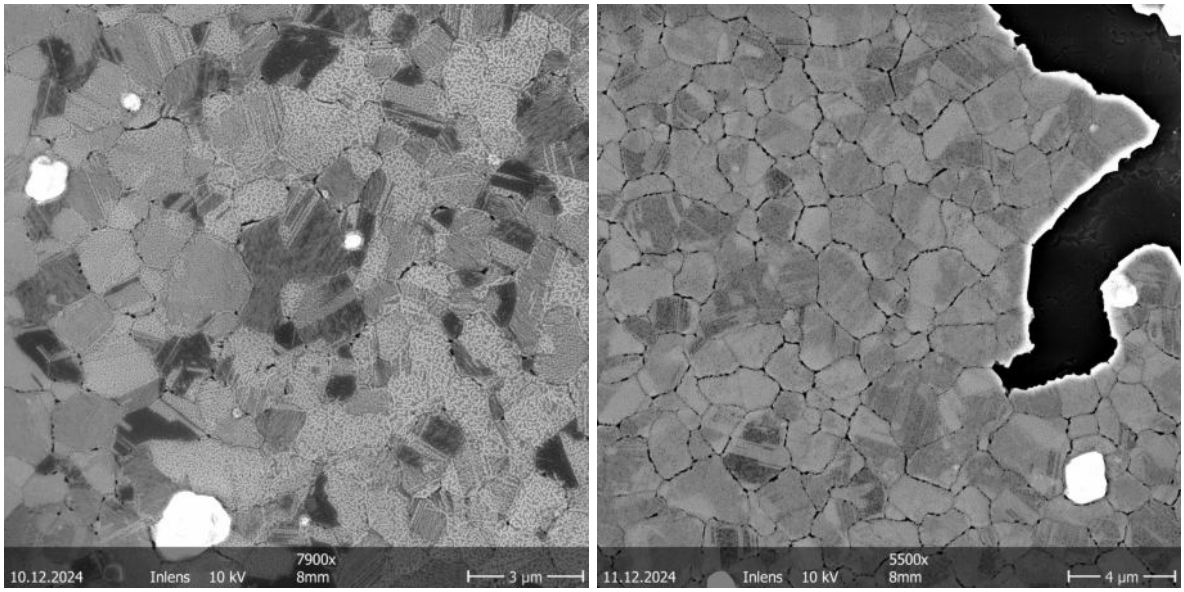
Bei den Proben, die mit 800 °C ausgeheizt wurden, ist zu erkennen, dass sich auf der Oberfläche der einzelnen Körner eine Textur gebildet hat, die bei der 700 °C Probe nicht zu sehen ist. Auch sind die Gräben zwischen den einzelnen Körnern größer. Bei makroskopischer Betrachtung ist zu erkennen, dass die Anzahl an Löchern gestiegen ist, sowie die Größe einzelner Löcher gewachsen ist. Der Trend ist auch bei der 900 °C Probe zu erkennen. Hier ist die Oberfläche stark zerklüftet. Eine mögliche Ursache für den Anstieg an Löchern, sowie der Vergrößerung der Risse zwischen den Körnern ist auf die unterschiedlichen Temperaturausdehnungskoeffizienten zurückzuführen. Wenn das Bruchstück auf eine hohe Temperatur aufgeheizt wird, ordnen sich die Kupferatome kristallin an. Während des Abkühlens zieht sich das Kupfer aufgrund des höheren Ausdehnungskoeffizienten bei 20 °C von α = 16.5 [25] stärker zusammen als der Siliziumträger mit einem Ausdehnungskoeffizienten von α = 2.6 [25], sodass sich Risse in der Oberfläche bilden. Es ist zu vermuten, dass sich abhängig von der Kristallrichtung des jeweiligen Korns unterschiedliche Kontraktionen in unterschiedliche Raumrichtungen ergeben, wodurch sich einige Körner von dem Siliziumdioxidträger lösen. Die Textur auf den Körnern ist ebenfalls verändert. Eine signifikante Vergrößerung der einzelnen Körner ist nicht zu erkennen, weshalb anzunehmen ist, dass sich für die gegebene Kupferdicke keine größeren Körner aus-



(a) Oberfläche der Probe (b) Bruchkante der Probe

Abbildung 3.7: REM-Aufnahmen der mit 700 °C ausgeheizten Dünnschichtprobe

bilden. Zusätzlich zu dem Anstieg an Fehlstellen können einzelne Kupfertropfen erkannt werden, die sich als Inseln auf dem Substrat gebildet haben. Mit dem EDX ist zu erkennen, dass die Oxidschicht um diese Tropfen in einer rechteckigen Form reduziert wurde und das reine Silizium zu sehen ist. Beides lässt sich als Vorstufe zu der vorangegangenen Probe in Abbildung 3.5a interpretieren. Das unterstützt die Theorie, dass für die verwendete Dicke der Kupferdünnschicht die Temperatur zu hoch war. Von dem Phänomen wird auch in der Literatur gesprochen [13, 18].
Um die Theorie weiter zu bestätigen, werden weitere Proben angefertigt mit unterschiedlichen Dicken der Kupferdünnschicht. Es wird mit dem Abscheidungsprozess 2 ohne Tellerrotation 8 und 15 Minuten auf Siliziumbruchstücke mit 298 nm Siliziumdioxid gesputtert, um eine Schichtdicke von ca. 900 nm und 1600 nm zu erzielen. Zum Testen der Stabilität der Kupferschicht wird für den Prozess *Graphen10* (vgl. Tabelle A.4) nach TAO et al. [13] 975 °C als eine realistische Prozesstemperatur gewählt. Entsprechend der vorangegangenen Prozesse werden die Proben ebenfalls für 120 Minuten auf Temperatur gehalten. Es wurden gleichzeitig ein Bruchstück mit 900 nm Kupfer, eins mit 1600 nm und ein Stück der 25 µm dicken Kupferfolie im Ofen prozessiert. Die Kupferfolie soll Vergleichbarkeit zu Prozessen in der Literatur schaffen, wo häufig eine 25 µm dicke Kupferfolie als Substrat dient [14, 16, 26].



(a) Probe bei 800 °C (b) Probe bei 900 °C

Abbildung 3.8: REM-Aufnahmen der Dünnschichtproben bei 800 °C und 900 °C

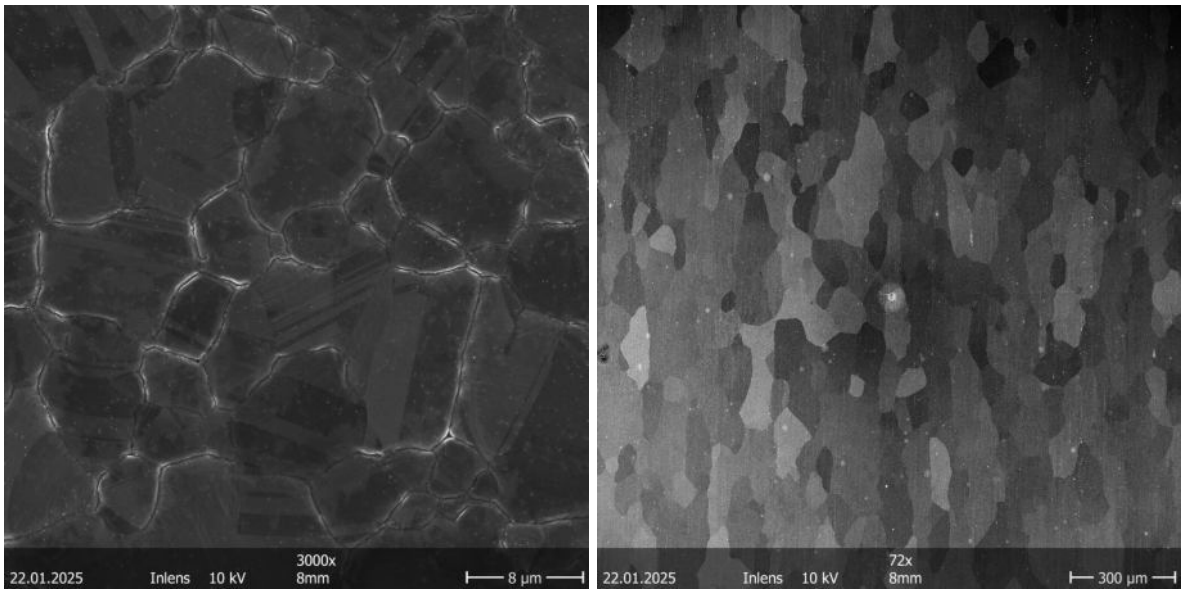
Nachdem die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt sind, werden sie aus dem Ofen genommen und mit Hilfe des REM analysiert. Zu erkennen ist, dass auf beiden Dünnschichtproben weiterhin flächendeckend Kupfer ist. Auch ist zu sehen, dass sich auf beiden Proben Körner mit entsprechenden Korngrenzen gebildet haben. Bei beiden Proben sind einzelne Löcher zu finden, in denen teils das Kupfer zu Tropfen zusammengeschmolzen ist, analog zu den Proben mit dünnerer Kupferschichtdicke. Generell zeigt die Probe mit 1600 nm Kupfer weniger Löcher und eine glattere Oberflächenstruktur. Das unterstützt die Theorie, dass die Schichtdicke stark den Schmelzpunkt beeinflusst. Eine Schichtdicke von 900 nm ist für die verwendete Temperatur ausreichend, auch wenn die dickere Schicht thermisch stabiler ist. Die Kupferfolie zeigt einige kleine Verunreinigungen auf der Oberfläche, die eine gestreifte Struktur erzeugen, deren Ursache vermutlich in der Herstellung liegt. Da die Kupferschichten nach dem Annealingprozess intakt und kristallin sind kann im folgenden ein Wachstumsprozess für Graphen entwickelt werden.

3.3 Wachstum von Graphen

Für das Wachstum des Graphens soll vorerst validiert werden, dass Graphen bei den verwendeten Prozessparametern stabil ist. Dafür wird ein Stück des kommerziell erhältlichen Graphens auf Kupferfolie mit einem vergleichbaren Prozess im Ofen prozessiert. Vor dem Prozess wird mit dem Raman-Spektrometer des *Witec alpha300* das Graphen auf der Probe gemessen. Als Erreger für die Raman-Messungen in dieser Arbeit wird ein Laser mit 488 nm Wellenlänge verwendet. Die Annahme ist, dass wenn bereits bestehendes Graphen durch den Prozess zerstört wird, auch kein neues Graphen gewachsen werden kann. Verwendet wird der Prozess *Graphen11*(A.4), bei dem die Probe unter Zugabe von Wasserstoff auf 975 °C geheizt wird und dann für 30 Minuten 5 sccm des verdünnten Methans eingelassen wird, bevor bei konstantem Fluss von 20 sccm Wasserstoff die Probe auf Raumtemperatur abkühlt. Nach dem Prozess sieht die Probe sichtlich dunkler aus mit einem stärkeren orange Ton, was eine starke Oxidation der Oberfläche vermuten lässt. Nach dem Prozess kann im Raman-Spektrometer kein Graphenspektrum mehr gemessen werden. Der hohe Grad an Oxidation legt die Vermutung nahe, dass während des Wachstumsschrittes genug Sauerstoff durch durch Lecks in den Ofen kommt, um die Probe zu oxidieren und das Graphen auf der Oberfläche zu verbrennen.
Um das zu prüfen, wird ein weiteres Stück der Kupferfolie mit Graphen unter konstanter Wasserstoffatmosphäre prozessiert. Zur Verwendung kommt der Prozess *Graphen12* (A.4), bei dem die Probe ebenfalls auf 975 °C geheizt wird, um ebenfalls nach 30 Minuten auf Prozesstemperatur wieder abzukühlen. Während der gesamten Dauer werden 20 sccm Wasserstoff eingelassen. Nach dem Prozess zeigt die Probe lediglich eine leicht helleren Farbgebung, was die Hypothese bestätigt. Ebenfalls kann weiterhin das Raman-Spektrum des Graphens nachgewiesen werden. Entsprechend wird die Anlage mit einem weiteren Massenflussregler nachgerüstet, um den parallelen Fluss von Wasserstoff und Methan zu ermöglichen. Der verwendete Massenflussregler ist vom Typ FG-201CV von der Firma Bronkhorst mit einem maximalen Durchfluss von 200 sccm Wasserstoff. Vor dem Einbau wird der Massenflussregler auf das verwendete Gasgemisch eingestellt.

Um zu testen, ob das Einbauen des Massenflussreglers nun das Graphenwachstum ermöglicht, werden vorbereitend mehrere Proben ausgeheizt. In Anlehnung an die

erfolgreichsten Versuche in einem Review Paper werden die Proben bei 1000 °C ausgeheizt [19]. Mit dem Prozess *Graphen13* (vgl. A.4) werden eine Probe mit 900 nm Kupfer, eine mit 1600 nm sowie ein Stück der 25 µm Folie gleichzeitig bearbeitet. Die Proben werden folgend mit dem REM untersucht. In Abbildung 3.9 ist die dickere Dünnschicht sowie die Kupferfolie dargestellt. Die beiden Dünnschichten zeigen ein ähnliches Bild mit einzelnen Körnern sowie klaren Korngrenzen. Auf den einzelnen Körnern sind Bereiche mit unterschiedlicher Helligkeitsabstufungen in geometrischen Formen zu erkennen, die vermutlich auf die jeweilige Kristallorientierung hinweisen. Die 25 µm Folie zeigt deutlich größere Gebiete mit klar definierten Korngrenzen. Es lässt sich schlussfolgern, dass sich für die getesteten Schichtdicken die Dünnschichten bezüglich der Kristallausbildung nicht wie Bulk Kupfer verhalten, bei dem sich für den verwendeten Prozess deutlich größere Körner bilden. Alternativ ist eine Korrelation der Größe der Gebiete mit der Dicke der jeweiligen Schicht denkbar. Auf diesen

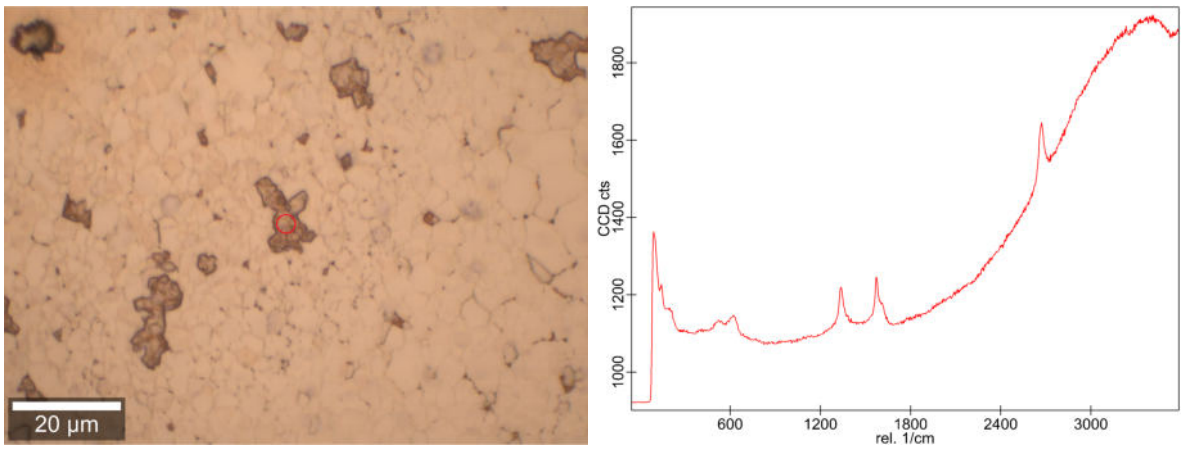


(a) Bruchstück mit 1600 nm Kupfer (b) 25 µm dicke Kupferfolie

Abbildung 3.9: REM-Aufnahmen der bei 1000 °C ausgeheizten Proben

Proben soll folgend versucht werden Graphen zu wachsen, wobei der Prozess *Graphen14* (vgl. Tabelle A.4) verwendet wird. Das Wachstum findet bei 1000 °C statt. Während des gesamten Prozesses fließen 20 sccm Wasserstoff. Sobald der Reaktor auf Zieltemperatur ist, werden für 30 Minuten 10 sccm Methan eingelassen. Der Zieldruck ist auf 100 µbar gesetzt, wodurch der Prozessdruck primär durch die Gas-

flüsse geregelt wird. Das ermöglicht eine spätere Analyse des Prozesses über das Prozessprotokoll, indem sich Abweichungen im Gasfluss direkt als Änderungen des Druckes wiederspiegeln. Während des Wachstumsschrittes ergibt sich ein Druck von ca. 160 µbar. Für den Nachweis des Graphens werden die Proben zuerst mit dem Raman-Spektrometer untersucht. In Abbildung 3.10 ist die Probe mit der 1600 nm dicken Kupferschicht zu sehen. Auf ihrer Oberfläche sind unter dem Lichtmikroskop dunklere Flecken zu erkennen. In diesen Flecken kann mit dem Raman-Spektrometer das in Abbildung 3.10b gezeigte Spektrum gemessen werden. Graphen zeigt Maxima bei einer relativen Wellenzahl von ca. 1580 1/cm und ca. 2700 1/cm auch G- und 2D-Peak genannt. Zusätzlich weist ein Maximum bei ca. 1380 1/cm relativer Wellenzahl, der D-Peak, auf eine hohe eindimensionale Defektdichte hin [27]. Alle drei Peaks sind in der Messung wiederzufinden. Da der G- und 2D-Peak eine vergleichbare Amplitude zeigen, ist davon auszugehen, dass es sich um eine Monolage handelt. Bei der dargestellten Messung ist auch ein breitbandiges Rauschen zu erkennen, das als Resultat der Kupferschicht unter dem Graphen zu interpretieren ist. Auf der helleren Oberfläche ist kein Graphenspektrum zu finden. Weder auf der Probe mit 1 µm Kupfer noch auf der Kupferfolie kann ein Graphenspektrum gemessen werden.

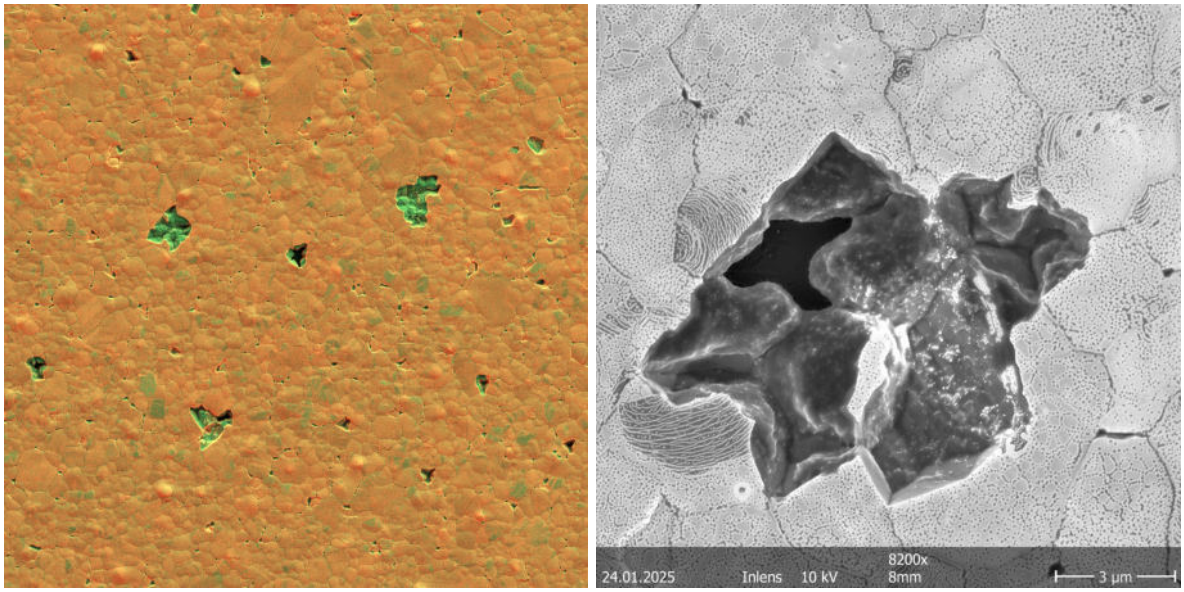


(a) Lichtmikroskopaufnahme (b) Raman-Spektrum im markierten Punkt

Abbildung 3.10: Mikroskop- und Raman-Aufnahmen der Probe mit 1600 nm gesputtertem Kupfer

Um den Unterschied zwischen den Oberflächen zu analysieren, werden die Proben mit dem REM weiter untersucht. In Abbildung 3.11a ist ein Mischbild aus Inlens- und SE-Aufnahme bei 1000-facher Vergrößerung dargestellt. Die Aufnahme entspricht in

etwa der Vergrößerung der Lichtmikroskopaufnahme in Abbildung 3.10a. Die grün eingefärbten Bereiche entsprechen den dunkleren Flecken aus dem Lichtmikroskop, auf denen Graphen nachgewiesen worden ist. In Abbildung 3.11b ist eine Inlens-Aufnahme von einem der Flecken zu sehen. Die Flecken sind als Fehlstellen von Kupferkörnern zu interpretieren. Zu erkennen ist eine deutlich rauere Textur mit Rissen, die die einzelnen Kristallite trennen. Vermutlich haben sich einige schwach gebundene Körner während des Prozesses gelöst und eine reine Kupferoberfläche dabei freigelegt. Die restliche Oberfläche ist mit einer weißen Textur überzogen, die sich von Korn zu Korn unterscheidet und damit auf die unterschiedlichen Kristallorientierungen hinweist. An einer Stelle zeigt sich die Siliziumdioxidschicht, wo die Kupferschicht vollends durchbrochen wurde. Da das Graphen nur in den Löchern nachweisbar ist, ist anzunehmen, dass entweder die umliegende Oberfläche das Graphenwachstum verhindert oder die raue, reine Kupferoberfläche in den Löchern ein Wachstum ermöglicht. Da die Wachstumsrate von Graphen stark durch die Nukleationsdichte der Oberfläche beeinflusst wird, ist anzunehmen, dass sich durch die raue Oberfläche in den Löchern sehr viele Nukleationspunkte finden lassen [20]. Die Textur auf der restlichen Oberflache scheint erst in diesem Prozess entstanden zu sein, da auf der Probe nach dem Annealing-Prozess in Abbildung 3.9a eine reine Kupferoberfläche zu sehen ist. Die Stoffkomposition des weißen Belags auf der Oberfläche lässt sich aufgrund zu geringer Dicke nicht mit dem EDX analysieren.
Auf der Aufnahme der Probe mit 900 nm Kupfer in Abbildung 3.12a kann eine ähnliche helle Textur wie auf der Probe mit dickerem Kupfer in Abbildung 3.11b erkannt werden. Hier ist der Einfluss der Kristallorientierung auf den weißen Belag stärker zu erkennen. Es sind auch wieder die Korngrenzen mit Sicht auf die unterliegende Oxidschicht zu identifizieren. Ebenso zeigen sich einige Löcher im Kupfer, wo sich, ähnlich zu den bisherigen Proben, einzelne Körner von der Oberfläche gelöst haben. Hier reichen jedoch fast alle Löcher direkt bis zur Oxidschicht, wodurch sich kaum eine reine Kupferfläche ausbildet. Es lässt sich schlussfolgern, dass deswegen im Raman-Spektrometer kein Graphen nachgewiesen werden kann. Die Folie zeigt in Abbildung 3.12b ebenfalls eine feine helle Textur auf der Oberflache. Jedoch sind keine Löcher zu erkennen, da sich anders als bei den Dünnschichten keine unabhängigen Körner gebildet haben, sondern die Körner der Folie stark aneinander gebunden sind. Auch sind diese, wie bereits in Abbildung 3.9b dargestellt, signifikant größer. Durch die fehlenden Löcher kommt auch keine reine Kupferoberfläche zum

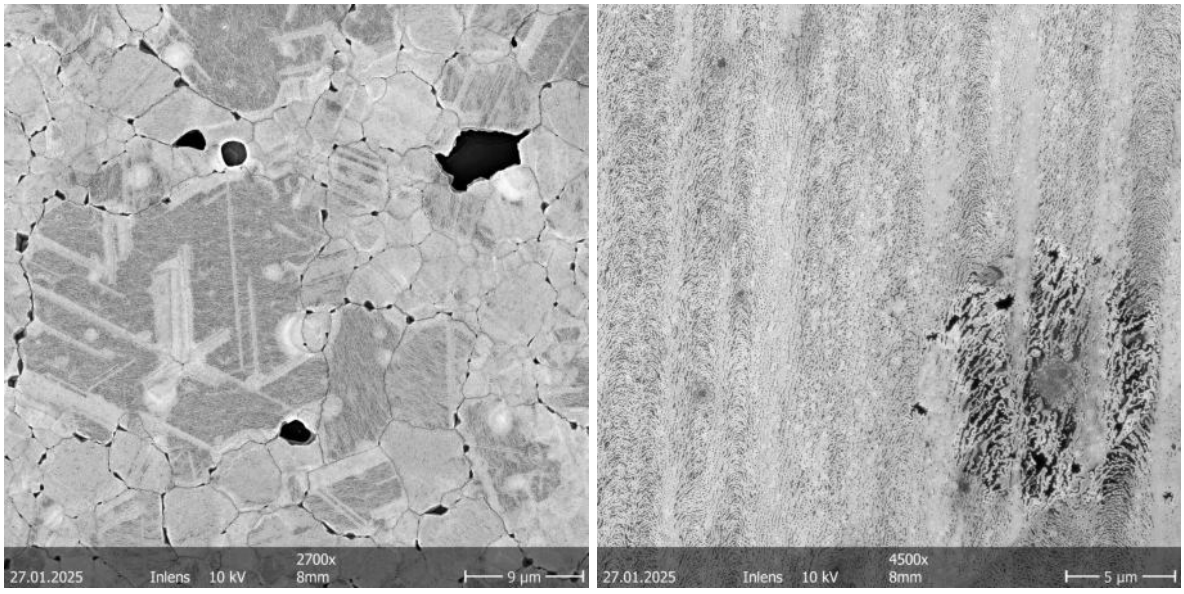


(a) Mischbild aus Inlens- und SE-Aufnahme (b) Inlens-Nahaufnahme eines Loches

Abbildung 3.11: REM-Aufnahme der Probe mit 1600 nm Kupfer

Vorschein.

Für diese Ergebnisse gibt es zwei naheliegende mögliche Erklärungen. Der Belag auf der Oberflache verhindert das Wachstum von Graphen, beziehungsweise die Oberfläche fördert dessen Wachstum deutlich stärker als das Wachstum des Graphens. Eine andere Schlussfolgerung ist, dass der Wachstumsprozess sehr langsam ist und lediglich durch die extrem hohe Dichte an Nukleationspunkten innerhalb der Bruchstellen in diesen genug beschleunigt wird, um ein Graphenwachstum zu ermöglichen. Bevor diese Vermutungen getestet werden, soll jedoch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse betrachtet werden. Dafür wird eine Probe mit 1600 nm Kupferdünnschicht im gleichen Schema prozessiert. Diese Probe durchläuft den Prozess einzeln, um den Einfluss der anderen Proben auszuschließen. Auf der Probe kann der 2D-Peak nur schwach nachgewiesen werden, während G- und D-Peak weiterhin sichtbar sind. Durch das Rauschen des Substrats ist es kompliziert zu bestimmen, ob Graphit gemessen wird, was einen reduzierten 2D-Peak zeigt, oder ob die Wachstumsgeschwindigkeit sich stark verschlechtert hat und lediglich eine sehr defektreiche Graphenschicht gemessen wird. Eventuell bewirken die anderen Proben in dem vorangegangenem Prozess eine Verwirbelung des Gasflusses, wodurch sich eine Erhöhung der Verweildauer sowie gleichmäßigere Verteilung des Gases auf der



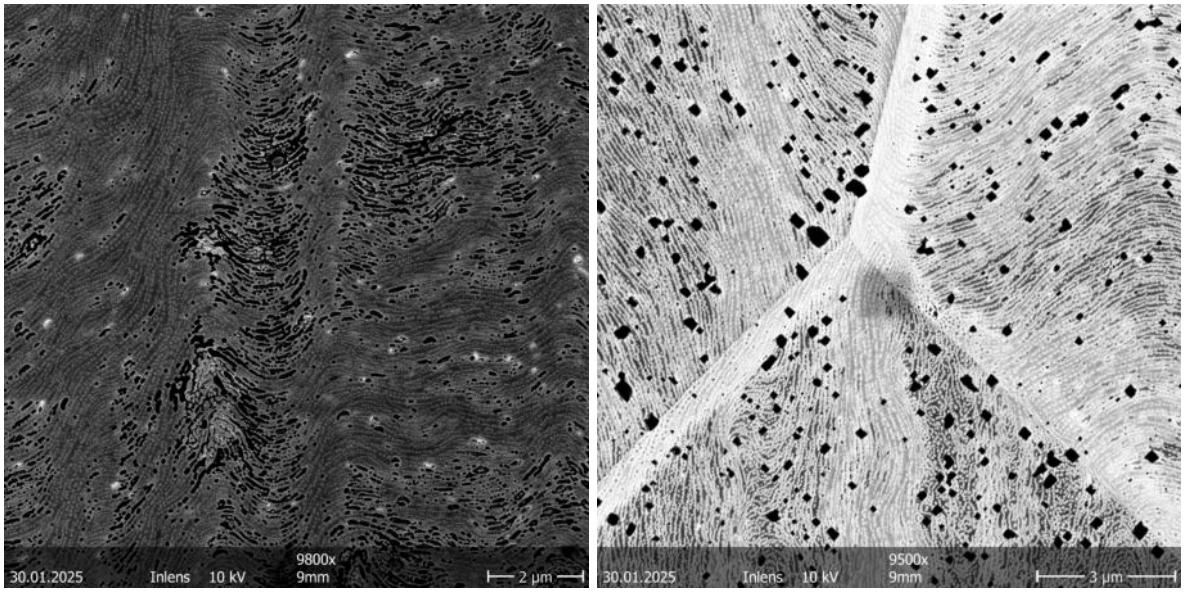
(a) Inlens-Bild der Probe mit 900 nm Kupfer (b) Inlens-Aufnahme der Kupferfolie

Abbildung 3.12: REM-Aufnahme der 900 nm Dünnschicht sowie der 25 µm Folie nach dem Wachstumsprozess *Graphen14*

Oberfläche ergibt. Eine weitere Probe wird mit erhöhtem Prozessdruck bei gleichem Gasfluss prozessiert, um diesen Effekt zu simulieren. Das Ergebnis ist eine Probe mit rauer Oberfläche ohne den graphenhaltigen Löchern der vorangegangenen Proben. Eine einfache Änderung des Druckes erzielt folglich nicht denselben Effekt.

Da die Oberfläche dieser Probe ähnlich genug an der war, auf deren Oberfläche zuerst Graphen nachgewiesen werden konnte, wird sich folgend vorerst stärker darauf fokussiert, die gesamte Probe zu beschichten. Begonnen wird dabei mit der Kupferfolie, da diese in der Literatur ein häufig verwendetes Substrat darstellt, und damit einige Ungewissheiten reduziert werden können [14, 16, 21, 22]. Eine Theorie für die helle Oberflächenbedeckung auf der prozessierten Folie ist, dass die native Oxidschicht bei dem Annealschritt lediglich zu Kupfer(I)-Oxid statt zu reinem Kupfer reagiert. Als Test soll ein Stück der Folie nach dem Wärmebehandeln in Ammoniumhydroxid (NH_4OH) angeätzt werden, um die Oberfläche zu reinigen [28]. Verwendet wird eine 25% Lösung, in die die Probe für 30 s getaucht wird. Danach wird die Folie umgehend in DI-Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Um den Einfluss direkter zu bestimmen, wird die Folie lediglich halb eingetaucht und folgend untersucht. Die beiden Seiten un-

terscheiden sich optisch klar. Die eingetauchte Seite sieht heller und glänzender aus, als die Seite, die nur kurz über der Lösung war. Zusätzlich wird die Probe mit dem REM untersucht. In Abbildung 3.13a ist die Seite der Probe dargestellt, die direkt im Ammoniumhydroxid war, während Abbildung 3.13b eine Aufnahme der Seite zeigt, die lediglich über der Oberfläche der Lösung gehalten wurde. Auf den Aufnahmen zeigt sich eine wellige Textur mit dunklen Löchern zwischen den einzelnen Linien. In Abbildung 3.13b sind auch Korngrenzen zu erkennen, an denen die Struktur die Ausrichtung wechselt. Zusätzlich sind auf dem Bild schwarze Flecken zu sehen, die optisch an einzelne Kristalle erinnern. Ein klarer Unterschied oder eine Kante zwischen den beiden Bereichen ist nicht zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass die Konzentration der Ammoniumhydroxidlösung hoch genug ist, dass sich eine Ammoniakatmosphäre über der Flüssigkeit bildet, die ausreicht, um mit der Kupferoberfläche zu reagieren. Die Oberfläche zeigt optische Ähnlichkeiten zu der Folienprobe nach dem Wachstumsprozess in Abbildung 3.12b. Durch eine Messung mit dem EDX lässt sich nur Kupfer und ein geringfügiger Teil Kohlenstoff nachweisen. Ein Teil Kohlenstoff wird häufig gemessen durch Verunreinigungen auf der Oberflache, die durch den Umgang mit der Probe unvermeidbar sind. Es kann daraus keine Schlussfolgerung über die Stoffkomposition des Oberflächenbelags gezogen werden.
Anschließend wird die Probe mit dem oben beschriebenen Prozess zum Wachstum von Graphen in den Ofen eingebracht. Folgend wird sie wieder mit dem Raman-Spektrometer sowie dem REM untersucht. In Abbildung 3.14a ist die Folie unter dem Lichtmikroskop des Raman-Spektrometers dargestellt. Zu erkennen ist die Kupferoberfläche mit einzelnen Stufen, die einer Terrassenstruktur ähneln. Abgesehen davon ist die Oberfläche optisch gleichmäßig ohne sichtbare Fremdstoffe und Verunreinigungen. Wird das Raman-Spektrum der Oberfläche aufgenommen, lassen sich neben dem Breitbandrauschen des Substrates zwei klare Maxima erkennen. Ein Spektrum, das in der Mitte des Bildes in Abbildung 3.14a aufgenommen wurde, ist in Abbildung 3.14b dargestellt. Zu erkennen sind Maxima bei 1585 1/cm und 2720 1/cm relativer Wellenzahl. Diese entsprechen den zu erwartenden G- und 2D-Peaks bei Graphen. Das Fehlen des D-Peaks weist auf eine defektarme Schicht hin, während das Verhältnis des hohen 2D-Peaks zum G-Peak auf eine Monolage hindeutet. Dies deutet auf eine durchgehende Graphen-Monolage hin. Das Spektrum kann so über den Großteil der Oberfläche reproduziert werden. Auf der Rückseite der Probe lässt sich ein vergleichbares Bild messen.

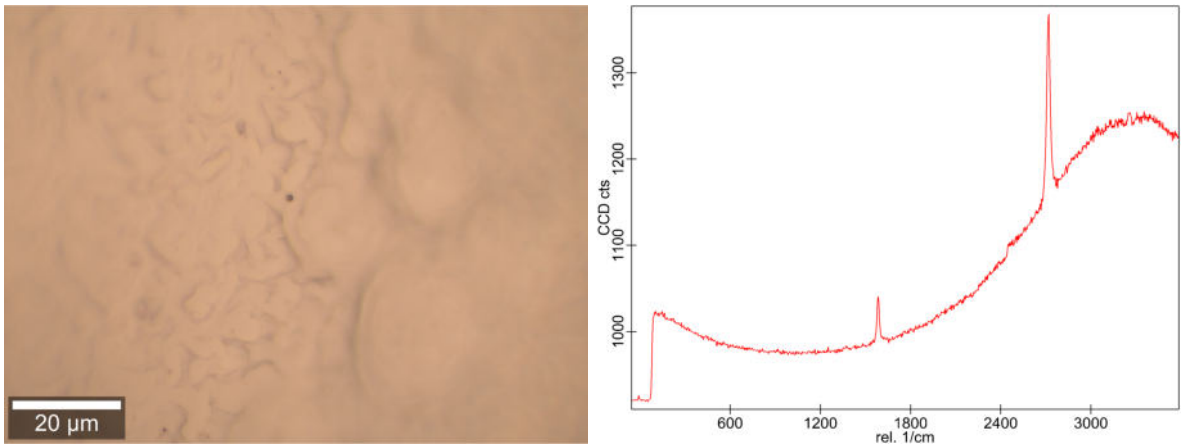


(a) Inlens-Aufnahme des Bereiches der direkt im Ammoniumhydroxid war

(b) Inlens-Aufnahme des Bereiches der nur über dem Ammoniumhydroxid war

Abbildung 3.13: REM-Aufnahme der 25 µm Folie nachdem sie in Ammoniumhydroxid angeätzt wurde

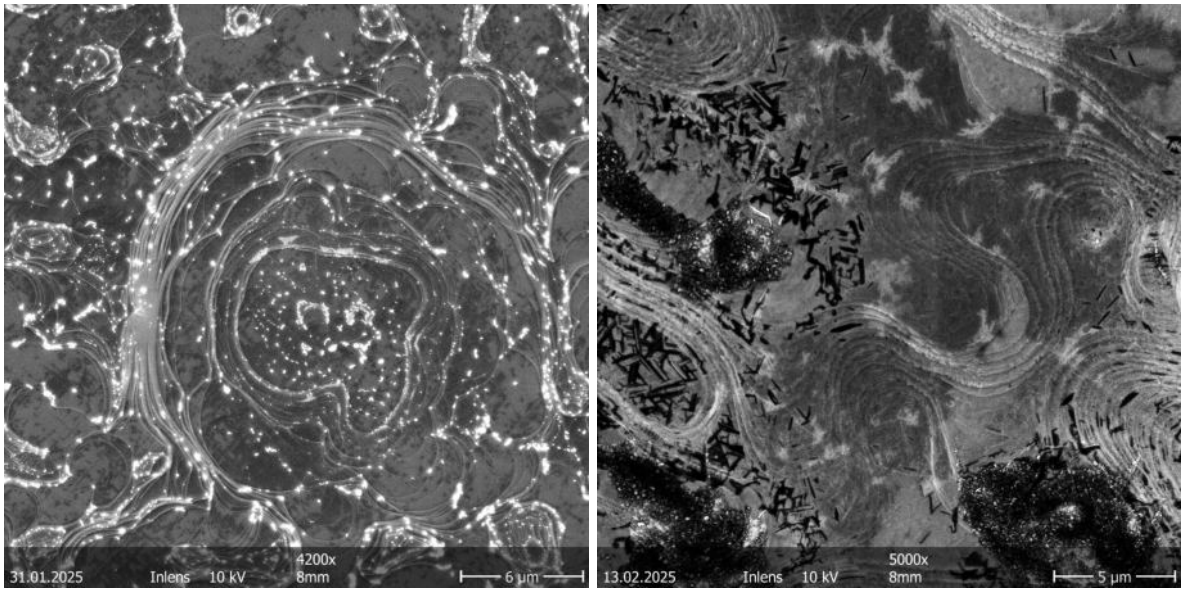
Folgend wird die Probe mit der kommerziellen Graphenfolie unter dem REM verglichen. In Abbildung 3.15a ist eine Inlens-Aufnahme der Kupferfolie mit Graphen dargestellt. Zu erkennen ist, dass nach dem Prozess die helle Textur auf der Oberfläche in Abbildung 3.13b nicht mehr zu sehen ist. Stattdessen hat sich eine Terrassenstruktur mit scharfen Kanten und kreisförmigen Vertiefungen gebildet. An den Spitzen einzelner Schichten sind helle Flecken zu erkennen. Die Oberfläche der jeweiligen Schichten scheint sehr plan und homogen. Das deutet auf eine hochkristalline Struktur des Kupfers hin. Die kommerzielle Folie in Abbildung 3.15b zeigt ähnliche Terrassenstrukturen mit glatten Oberflächen, wobei das Relief der Schichten generell runder aussieht. Auf der Probe sind keine hellen Punkte zu erkennen, dafür aber dunklere raue Bereiche mit einem Fremdstoff auf der Oberfläche sowie ein dunkler kristalliner Belag, der jedoch nicht in den Secondary Electron (SE) Bildern zu sehen ist. Zusätzlich ist die Oberfläche des Kupfer der kommerziell erhältliche Folie optisch bereits Oxidiert. Während die Struktur des Kupfers vergleichbar ist, scheint der verwendete Prozess *G14* eine sauberere Probe mit weniger Fremdkörpern zu produzieren.



(a) Lichtmikroskopaufnahme der Oberfläche (b) Raman-Spektrum in der Mitte des Bildes

Abbildung 3.14: Lichtmikroskopaufnahme und Raman-Spektrum der 25 µm Folie nach dem Wachstumsprozess *G14*

Anschließend wird die Reproduzierbarkeit des Prozesses untersucht. Dafür wird ein weiterer Abschnitt der Folie in identischer Weise prozessiert. Mit dem Raman-Spektrometer lässt sich wieder das Spektrum einer Graphen-Monolage nachweisen. Die Bedeckung erweist sich erneut als hoch mit geringfügigen Lücken. Zusätzlich wird auch getestet, inwiefern sich mehrere Proben gegenseitig im Reaktor beeinflussen. Dafür werden vier weitere Proben parallel getestet. Für eine bessere Analyse durch das Raman-Spektrometer, werden flache Proben benötigt. Dass ermöglicht Area-Scans der Oberfläche, bei denen in einem vorgegeben Bereich das Raman-Spektrum aufgenommen wird und folgend Heat-Maps erstellt werden können, die sich auf einzelne Bereiche oder Maxima fokussieren. Das ermöglicht eine bessere Quantisierung der Oberflächenbedeckung. Durch den manuellen Umgang mit den dünnen Folien entstehen während des Ammoniakschrittes diverse Knicke. Um vor dem Prozess eine glatte Oberflache zu erzielen, werden einzelne Folien zwischen zwei Glasträger platziert und flach gepresst, bevor das Graphen auf der Folie aufgewachsen wird. Die gepressten Folien werden dann zusammen im Rohrofen prozessiert. Auf allen vier Proben ist nach dem Prozess mit dem Raman-Spektrometer eine Monolage Graphen nachzuweisen. in Abbildung 3.16 ist ein Area-Scan über einen Bereich von 30 µm mal 30 µm dargestellt. Die Farbe zeigt die Intensität des 2D-Peaks von Graphen bei einer relativen Wellenzahl von 2710 1/cm im Vergleich zum Umfeld im Spektrum an. Mit steigender Intensität des Peaks steigt auch die Helligkeit im Bild. In dunklen Berei-



(a) REM-Aufnahme der 25 µm Folie nach dem Wachstumsprozess

(b) REM-Aufnahme der kommerziellen Graphenfolie

Abbildung 3.15: Vergleich zur gekauften Folie unter dem REM

chen kann kein Maximum gemessen werden, das sich über das Substratrauschen abhebt. Zu erkennen ist eine hohe Bedeckung über den gemessenen Bereich mit lediglich zwei erkennbaren Löchern. Zusätzlich ist eine Wellenstruktur zu erkennen, die mit der Terrassenstruktur des Kupfers in Abbildung 3.12b korreliert. Die Rauheit im oberen Drittel der Abbildung ist auf einen leichten Verlust des Fokus zurückzuführen. Eine leichte Abweichung der Höhe der Probe bzw. des Mikroskops bewirkt eine starke Änderung der absoluten Amplitude des Signals, wodurch das Grundrauschen einen stärkeren Einfluss hat. Auf allen vier Folienproben kann eine durchgehende Graphenschicht gemessen werden, weshalb anzunehmen ist, dass das parallele Prozessieren der Proben nicht das Ergebnis des Prozesses verändert.

Nachdem ein erfolgreiches Wachstum erreicht wurde, soll folgend analysiert werden welchen Einfluss das Ätzen im Ammoniumhydroxid hat. Eine Hypothese, warum der Schritt mit diesem notwendig ist ist, dass beim Annealing im Ofen die Verunreinigungen im Substrat an die Oberfläche geraten und das Wachstum im folgenden Schritt verhindern. Das Ammoniumhydroxid greift die Oberfläche an und entfernt die Verunreinigungen, die an die Oberfläche gekommen sind, wodurch eine saubere Oberflä-

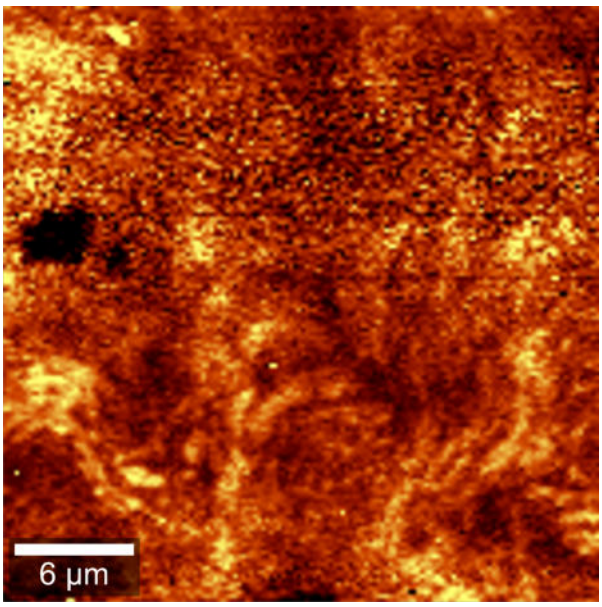


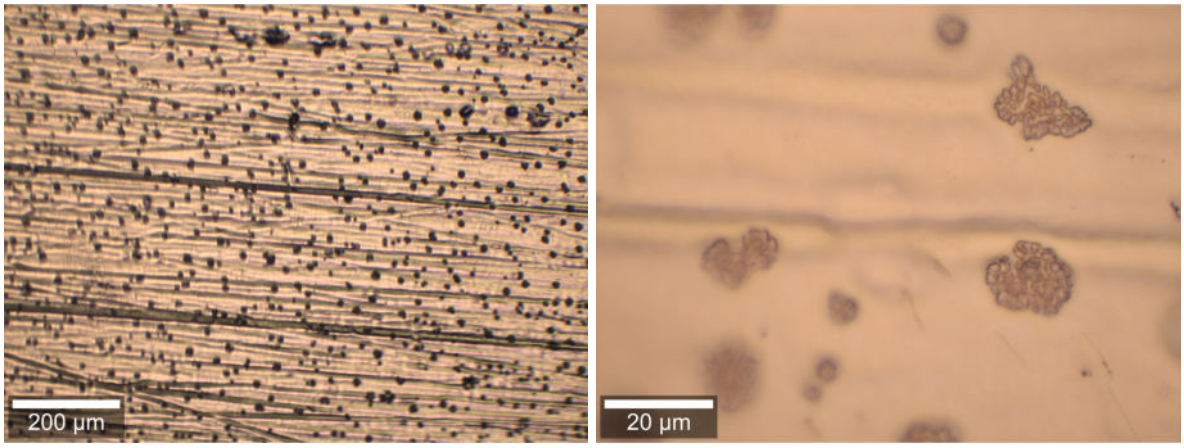
Abbildung 3.16: Raman-Area-Scan der gepressten Folie

che entsteht, die das Wachstum ermöglicht. Als Test der Hypothese wird ein weiteres Stück der Folie ohne Wärmebehandlung direkt ins Ammoniumhydroxid getaucht und folgend mit dem bisherigen Graphenprozess *Graphen16* (vgl. Tabelle A.4) beschichtet. Wenn die Verunreinigungen das Wachstum verhindern, sollte bei diesem Prozess kein Graphen wachsen können. Die Verunreinigungen würden erst während des Aufheizens aus dem Kupfer an die Oberfläche treten und damit das Wachstum verhindern. Getestet wird mit einem weiteren Abschnitt der Folie, der für die bisher verwendeten 30 Sekunden in das Ammoniumhydroxid getaucht wird. Danach wird die Probe mit demselben Prozess wie die Probe in Abbildung 3.14a im Rohrofen prozessiert. Auf dieser Probe kann jedoch mit dem Raman-Spektrometer Graphen nachgewiesen werden. Es sind mehr Löcher und Defekte zu messen, jedoch ist weiterhin großflächig Graphen vorhanden. Das spricht gegen die Theorie der Verunreinigungen. Die Qualität des Wachstums scheint zwar reduziert, jedoch spricht das generelle Vorhandensein des Graphens dafür, dass das Ammoniumhydroxid für das Wachstum eher eine hinreichende Bedingung darstellt anstelle einer notwendigen.

3.4 Adaption des Prozesses auf das Kupferblech

Nachdem das Wachstum auf der Folie erfolgreich war, soll Graphen auf dem Blech gewachsen werden. Begonnen wird mit einer identischen Prozessierung zur letzten Folienprobe. Zuerst wird das Blech mit dem Prozess *Graphen16* (vgl. Tabelle A.4) unter Wasserstoffatmosphäre erhitzt, dann für 30 Sekunden in Ammoniumhydroxid getaucht, und folgend fürs Wachstum des Graphen mit dem Prozess *Graphen14* in den Rohrofen eingebracht. Die Probe wird im Anschluss mit dem Raman-Spektrometer untersucht um das Vorhandensein einer Graphenschicht nachzuweisen.

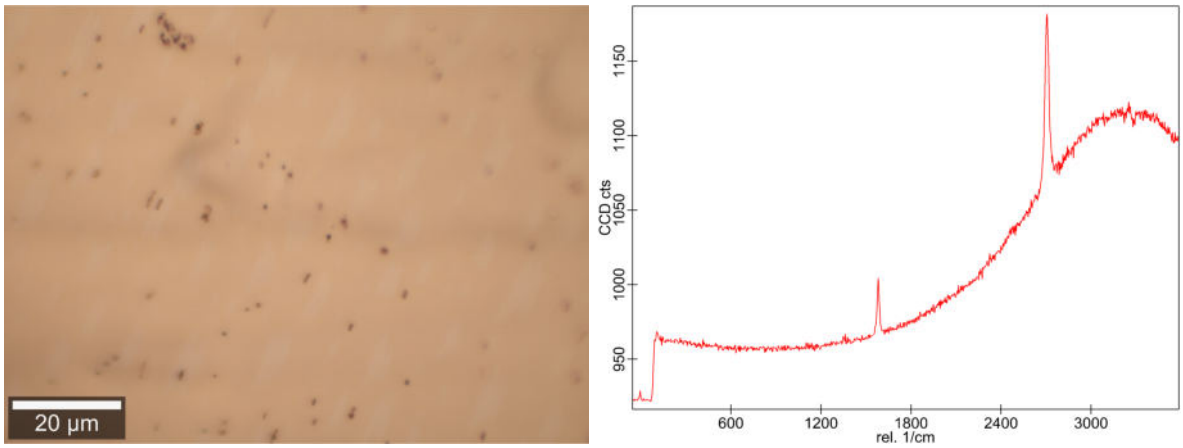
In Abbildung 3.17a ist unter dem Lichtmikroskop weiterhin makroskopisch die Bürstung des Bleches zu erkennen sowie dunkle über die Oberfläche verteilte Flecken. Bei höherer Vergrößerung ist in Abbildung 3.17b zu erkennen, dass die Kanten der Kratzer auf der Oberfläche durch den Temperaturschritt weicher geworden sind. Die dunklen Flecken sind hier als kupferfarbene Gebilde zu erkennen. Eine Erklärung hierfür ist, dass sich während des Prozesses weitere Stoffe aus der Gasphase um einzelne Verunreinigungen auf der Oberfläche ansammeln. Alternativ ist es möglich, dass der in Abbildung 3.13b erkennbare Oberflächenbelag des Ammoniumhydroxidschritts nicht vollständig entfernt wurde. Auf dem Großteil der Oberfläche kann jedoch kein Graphen Spektrum nachgewiesen werden. Lediglich an einzelnen Stellen, die sich optisch nicht von der Umgebung abheben, wird ein Graphenspektrum gemessen, das über dem Rauschen des Substrats erkennbar ist. Getestet wird dafür sowohl auf den Flecken als auch auf der Oberfläche und auf der Rückseite. Falls hier die Menge an Verunreinigungen im Kontrast zur Folie das Problem darstellt, ist anzunehmen, dass dies durch einen längeren Ausheizschritt oder längeres Eintauchen in das Ammoniumhydroxid zu kompensieren ist.



(a) Zehnfache Vergrößerung (b) Hundertfache Vergrößerung

Abbildung 3.17: Lichtmikroskopische Bilder des Kupferbleches bei unterschiedlichen Vergrößerungen

Es werden daher vier weitere Proben aus dem Blech angefertigt. Diese werden jedoch anstelle der bisher verwendeten 30 Minuten mit dem Prozess *Graphen19* (ref. Tabelle A.4) für 120 Minuten wärmebehandelt. Danach werden die Proben als Referenz zu den vorangegangenen Tests für 30 Sekunden sowie 1 Minute, 2 Minuten und 5 Minuten respektive in das Ammoniumhydroxid gelegt. Danach werden die Proben auch hier durch Pressen zwischen zwei Glasträgern geglättet. Während des Ausschneidens der einzelnen Stücke ist es unvermeidbar, dass diese dabei eine Krümmung erfahren. Aber erst nach der Wärmebehandlung sind die Proben weich genug, dass sie durch die Glasträger glatt gepresst werden. Grund dafür ist, dass die Härte von Kupfer sich durch das Wärmebehandeln in etwa halbieren kann [29]. Nachdem die vier Proben geglättet sind, werden sie parallel mit dem bisher verwendeten Wachstumsprozess in dem Rohrofen prozessiert. Die Proben werden anschließend mit dem Raman-Spektrometer untersucht. In Abbildung 3.18 ist die Probe dargestellt, die für 30 Sekunden ins Ammoniumhydroxid gelegt wurde.



(a) Aufnahme bei 100x Vergrößerung (b) Raman-Spektrum auf den hellen Flecken

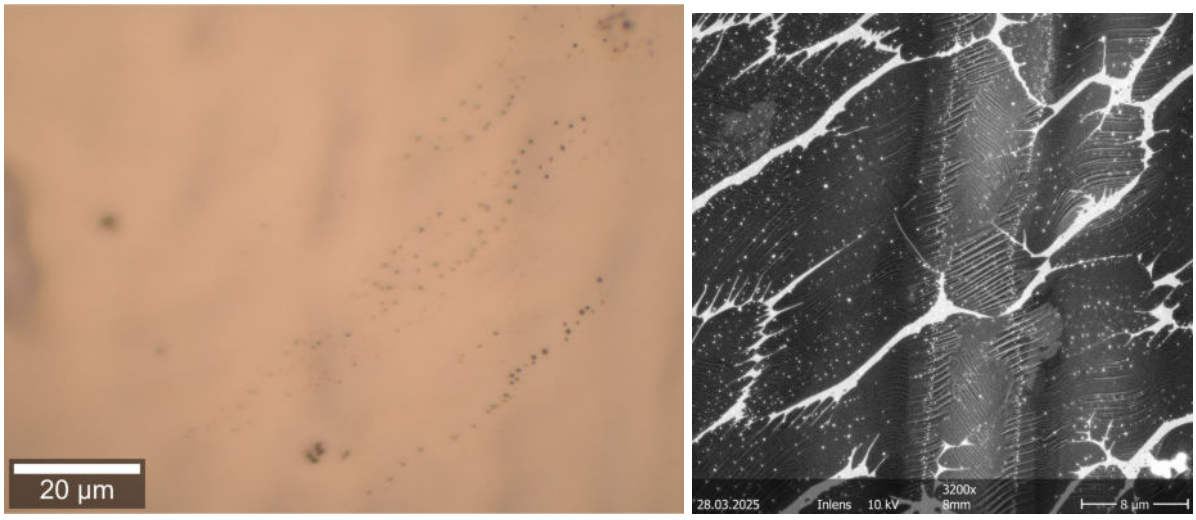
Abbildung 3.18: Kupferblechprobe, die für 30 Sekunden im Ammoniumhydroxid angeätzt wurde

Die größeren Flecken der Probe in Abbildung 3.17b sind nicht mehr zu erkennen. Lediglich einzelne kleine Punkte sind zu sehen. Stattdessen ist auf der Probenoberfläche eine Vielzahl an hellen Flecken zu erkennen, auf denen das Spektrum von Graphen gemessen werden kann. An vielen Stellen ist jedoch ein ausgeprägter D-Peak zu messen, was auf eine defektreiche Schicht hindeutet. Auf dem umliegenden Kupfer ist kein Spektrum zu finden, das sich über dem Rauschen des Substrats messen lässt. Das Verhalten ist für alle vier Proben nahezu identisch. Es kann angenommen werden, dass die Zeit im Ammoniumhydroxid keine Änderungen am Prozessverhalten erzeugt, die sich nicht auch durch inhärente Prozessvariation erklären lässt. Dass auf diesen Proben Graphen häufiger gemessen werden kann, als auf der Probe mit kürzerer Wärmebehandlung, könnte an mehreren Faktoren liegen. Eine Erklärung ist, dass die höhere Konzentration an Verunreinigungen in dem Blech im Vergleich zur Folie mehr Zeit auf Temperatur benötigt, damit die Verunreinigungen aus dem Substrat zur Oberfläche diffundieren. Erst wenn diese an der Oberfläche sind, können sie letztlich durch das Ammoniumhydroxid entfernt werden. Das widerspricht jedoch dem Ergebnis aus dem Abschnitt 3.3, wo auch ohne Wärmebehandlung Graphen auf der Folie gewachsen werden konnte. Die verwendete Folie hat nach Datenblatt eine ca. Faktor 20 geringere Fremdstoffkonzentration als das Blech, weshalb angenommen werde kann, dass die Notwendigkeit der Reinigung geringer ist. Eine alternative Erklärung ist, dass durch die signifikant höhere Dicke das Blech thermisch stabiler ist,

und daher die Rekristallisierung sowie Reduzierung der Oberfläche langsamer vonstatten geht.

Es ist anzunehmen, dass durch eine längere Wachstumszeit auch großflächig Graphen gewachsen werden kann, jedoch ist die geringe Wachstumsrate eher als Symptom eines nicht idealen Prozesses zu interpretieren. Diesen gilt es für das Blech als Substrat weiter zu optimieren. Zunächst wird getestet, ob das Blech aufgrund einer höheren Wärmekapazität während des Prozesses nicht die Prozesstemperatur von 1000 °C erreicht und damit das Wachstum limitiert. Daher wird eine weitere Probe angefertigt, die mit dem Prozess *Graphen19* wärmebehandelt und für 30 Sekunden in Ammoniumhydroxid getaucht wird. In dem Prozess wird die Probe bei 1000 °C für 120 Minuten ausgeheizt. Die Prozessdauer wird hier erhöht, um eine stärkere Reinigung des Bleches zu ermöglichen. Letztlich wird die Probe in dem Ofen mit dem Prozess *Graphen20* (vgl. Tabelle A.4) beschichtet. Bei dem Prozess findet das Wachstum nicht wie zuvor bei 1000 °C statt, sondern bei 1020 °C, um die höhere Wärmekapazität der Probe zu überwinden. Zusätzlich wird der Druck auf 200 µbar angehoben, um einen klar definierten Druck für die folgenden Prozesse zu erzielen. Die Probe wird anschließend mit dem Raman-Spektroskop untersucht. In Abbildung 3.19a ist die Oberfläche der Probe dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche glatter erscheint und die hellen Flecken aus der Abbildung 3.18a nicht mehr zu sehen sind. Eine klare Terrassenstruktur wie in Abbildung 3.14b ist jedoch nicht zu erkennen. Auf dieser Probe lässt sich großflächig ein gutes Graphen Raman-Spektrum nachweisen. An einigen Stellen ist hingegen eine defektreichere Schicht mit starken D-Peak sowie schwachem 2D-Peak zu messen.

Die Bedeckung sowie generelle Qualität der Schicht ist signifikant besser als bei der vorangegangenen Probe. Die Temperatur oder der Druck scheinen hier, trotz geringem Unterschied, einen signifikanten Einfluss zu haben. Zusätzlich zu dem Temperatursensor im Ofen ist am Ende des Reaktorrohrs ein Pyrometer installiert, das auf die Probe gerichtet ist. Aufgrund fehlenden Fokusses kann dieses jedoch nicht genau auf die Probe eingestellt werden und misst auch die Emissionen der nahen Umgebung. Dennoch bietet es einen weiteren Datenpunkt zur Temperatur der Probe im Reaktor. In Abbildung 3.20a ist der gemessene Temperaturverlauf des Wachstumsprozesses der Probe aus Abbildung 3.18a bei 1000 °C Zieltemperatur sowie der Verlauf

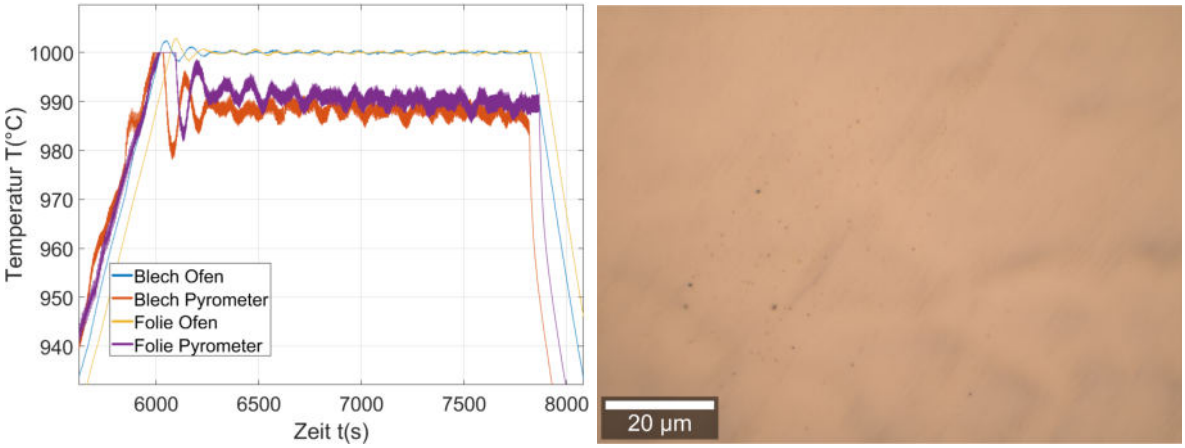


(a) Oberfläche im Lichtmikroskop (b) Inlens-Aufnahme der Oberfläche

Abbildung 3.19: Optische und REM-Aufnahmen der Kupferblechproben nach dem Wachstumsprozess bei 1020 °C

für eine Folie bei gleichem Prozess dargestellt. Zu sehen ist, dass das Pyrometer zu Beginn des Prozesses eine leicht höhere Temperatur als der Ofen misst. Im Verlauf des Prozesses liegt der Messwert ca. 15 K unter der Messung des Ofens. Der Temperaturunterschied lässt sich mit einer Abweichung des Pyrometers oder durch eine suboptimale Ausrichtung des Sensors erklären. Sie kann jedoch auch auf eine Temperaturabweichung der Probe zur Zieltemperatur hinweisen. Im Vergleich zum dargestellten Prozess der Folienprobe ist ein konstanter Temperaturunterschied von ca. 2 K zu erkennen. Dieser kann jedoch durch die inhärenten Ungenauigkeiten des Pyrometers entstehen.

Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass das Blech die Zieltemperatur während des Prozesses nicht erreicht, wird folgend auch getestet, ob auch durch ein Halten der Zieltemperatur vor dem Wachstum dasselbe Ergebnis erzielt wird. Es wird ein weiteres Stück des Bleches erst wieder für 120 Minuten bei 1000 °C wärmebehandelt und dann für 30 Sekunden in das Ammoniumhydroxid gelegt. Danach wird die Probe mit dem Prozess *Graphen21* (vgl. Tabelle A.4) im Ofen prozessiert. Dabei wird die Probe zuerst auf 1000 °C aufgeheizt, dann für 30 Minuten auf der Temperatur gehalten, bevor die Schicht für weitere 30 Minuten unter Methan aufgewachsen wird. Weiterhin wird ein Prozessdruck von 200 µbar verwendet. In Abbildung 3.20b ist die Probe unter



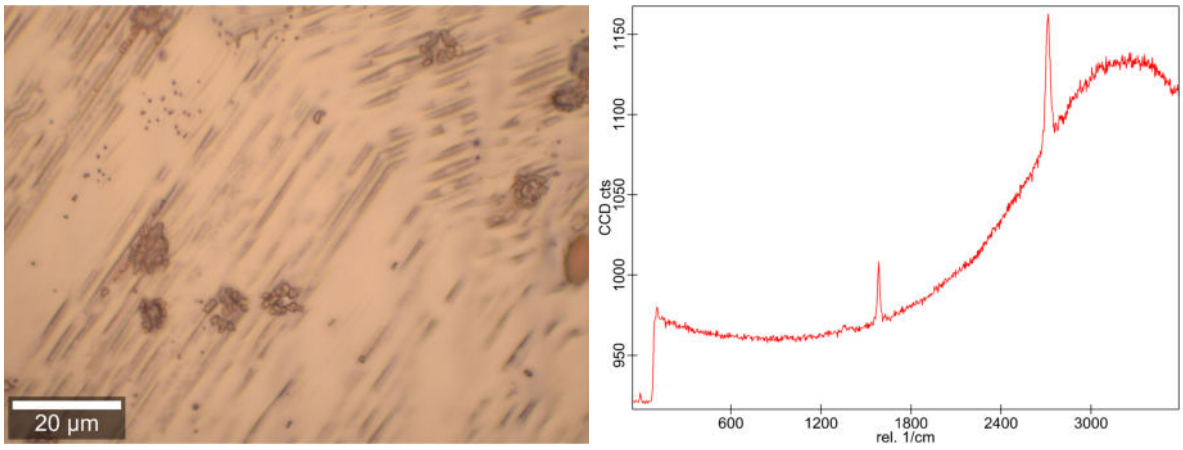
(a) Temperaturverlauf des Pyrometers und Ofens für ein Blech und eine Folie bei 1000 °C Zieltemperatur

(b) Blechprobe, die vorm Wachstum für 30 Minuten auf Temperatur gehalten wurde

Abbildung 3.20: Blechprobe mit längerer Heizdauer

dem Lichtmikroskop des Raman-Spektroskops dargestellt. Zu erkennen ist ebenfalls eine geglättete Oberfläche mit einer geringen Anzahl an dunklen Flecken. Auch hier kann das Raman-Spektrum von Graphen weitläufig gemessen werden. Die Probe weist hohe Ähnlichkeiten zur vorangegangenen auf. Neben der Temperatur ist gegenüber dem Prozess *Graphen14*, der auf der Folie eine Monolage Graphen erzeugt, auch der der Druck etwas erhöht. Entsprechend LEWIS ET. AL steigt tendenziell die Wachstumsrate mit steigendem Druck [19].

Um dessen Einfluss zu testen, wird als eine weitere Probe ein Abschnitt des Bleches bei gleicher Wärmebehandlung und Ammoniumhydroxid-Prozessierung vorbereitet. Für diese wird folgend der Prozess *Graphen23* (vgl. Tabelle A.4) verwendet, der identisch ist zu dem Prozess *Graphen14* mit dem Unterschied, dass der Zieldruck auf 200 µbar gesetzt wird. Die Oberfläche dieser Probe ist in Abbildung 3.21a dargestellt. Zu erkennen sind größere Körner auf der Oberfläche sowie eine gerichtete Struktur an Streifen mit klarem 30 °Knick in der oberen rechten Ecke. Die Struktur scheint sich an der Kristallorientierung der unterliegenden Kupferschicht zu orientieren. Auf der Oberfläche sind deutlich mehr Verunreinigungen zu erkennen. Das spricht für einen Vorteil der Temperaturschritte. Auf dieser Probe ist weiterhin ein klares Graphenspektrum zu messen. Ein gemessenes Spektrum ist in Abbildung 3.21b



(a) Oberfläche der Probe (b) Raman-Spektrum auf der Probe

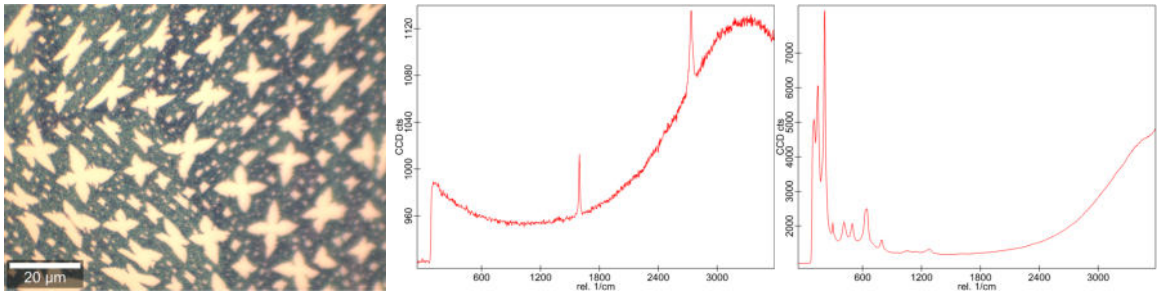
Abbildung 3.21: Kupferblechprobe nach Wachstumsprozess mit 200 µbar Prozessdruck

gezeigt. Es ist daher anzunehmen, dass die Oberflächenqualität nicht direkt mit dem Graphenwachstum korreliert. Über die Qualität des Graphens ist an dieser Stelle über die Intensität des D-Peaks hinaus noch keine Aussage möglich.

3.5 Reproduktion des Prozesses nach Umbau des Ofens

Aufgrund dessen, dass aus technischen Gründen ein Massenflussregler an der Anlage getauscht werden musste, stand der Ofen daraufhin für ca. zwei Wochen unter Atmosphäre. Beim Versuch, den bisher entwickelten Prozess zu reproduzieren, entsteht die Probe, die in Abbildung 3.22c dargestellt ist. Verwendet wird ein frisches Stück der Folie. Dieses wird für 30 Minuten bei 1000 °C ausgeheizt, für 30 Sekunden in Ammoniumhydroxid getaucht und daraufhin bei 1000 °C für 30 Minuten Methan ausgesetzt. Zu erkennen ist eine bläuliche Oberfläche, die unter genauerer Betrachtung mit hellen Flecken übersät ist. Dargestellt in Abbildung 3.22b und Abbildung 3.22a sind die Raman-Spektra der hellen Sternen sowie der blauen Fläche um diese. Die Sterne zeigen ein klares Raman-Spektrum von Graphen überlagert mit dem Breitbandrauschen des metallischen Substrats. Die blauen Bereiche hingegen zeigen ein Spektrum mit deutlich höherer Intensität sowie vielen Maxima im Bereich unter 1000 rel.1/cm. Diese

konnten jedoch nicht mit dem integrierten Analysetool identifiziert werden.



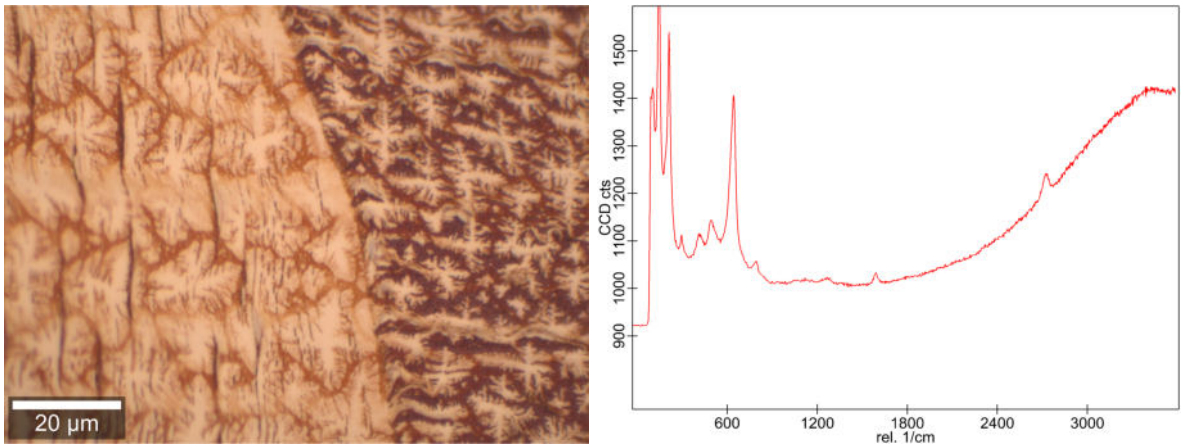
(a) Probe unter dem Lichtmikroskop bei 100x Vergrößerung

(b) Raman-Spektrum auf einem hellen Stern

(c) Raman-Spektrum der blauen Bereiche

Abbildung 3.22: Mikroskopaufnahmen und Raman-Spektra der ersten Kupferfolienprobe nach einem versuchten Wachstumsprozess im reaktivierten Rohrofen

Um zu testen, ob sich das Prozessverhalten durch den neuen Massenflussregler grundlegend verändert hat, oder ob der Ofen aufgrund von Verunreinigungen das Prozessverhalten unzuverlässig beeinflusst, wird eine weitere Probe mit identischem Ablauf prozessiert. Die Probe ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Zu erkennen ist, dass anstelle des blauen Belags der vorangegangenen Probe sich eine rote Schicht gebildet hat. Die hellen Bereiche sind hier keine Sterne mit klaren Kanten mehr, sondern weisen Ähnlichkeiten zu den farn-förmigen Strukturen einer Lichtenberg-Figur auf. Zusätzlich lässt sich auf der Probe zwischen hellen und dunkleren Arealen unterscheiden. In den dunkleren Arealen kann auf den hellen Flecken analog zur vorherigen Probe Graphen nachgewiesen werden, während die rotbraunen Flächen ein Spektrum haben, dass dem in Abbildung 3.22a entspricht. Auf der linken helleren Seite von Abbildung 3.23a kann hingegen das Spektrum in Abbildung 3.23b gemessen werden. Hier ist neben den Maxima im unteren Bereich der relativen Wellenzahl auch ein schwaches Graphenspektrum zu erkennen.

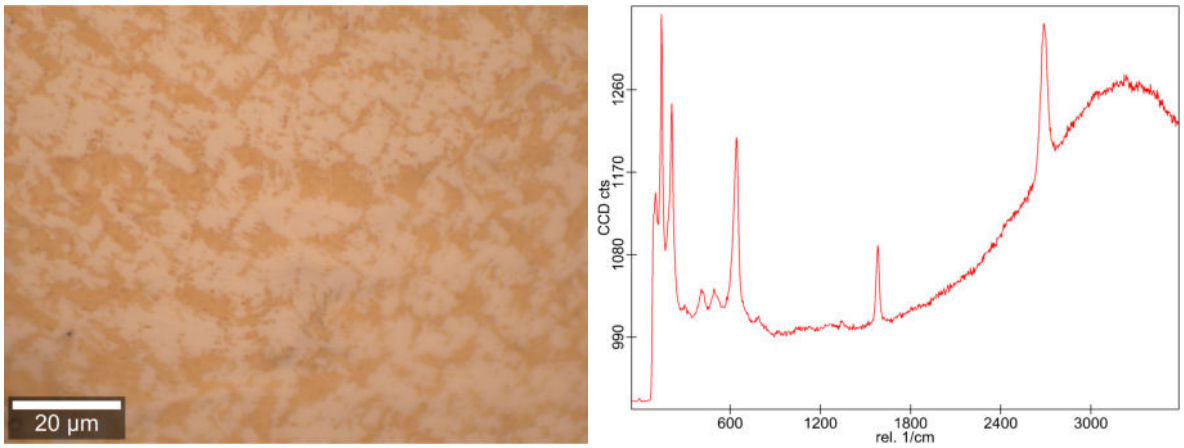


(a) Probe unter dem Lichtmikroskop bei 100x Vergrößerung

(b) Raman-Spektrum im hellen Bereich

Abbildung 3.23: Kupferfolienprobe nach Wiederholung des Wachstumsprozess nach Reaktivierung des Ofens

Das auffällige Signal in unteren relativen Wellenzahlbereich war bei den bisherigen Proben in Abbildung 3.14b und Abbildung 3.18b nicht zu erkennen. Betrachtet man die kommerzielle Folie mit dem Raman-Spektrometer, ist hingegen ein ähnliches Bild zu sehen. Die Ursache dieses Signals kann Aufschluss darüber geben, was sich zwischen den Prozessen geändert hat. Dafür wird vorerst eine der vorher prozessierten Folien nochmals untersucht. Die Folie ist eine der vier, die prozessiert wurden um zu testen, inwiefern sich mehrere Proben im Reaktor gegenseitig beeinflussen. Nach der Prozessierung zeigte die Folie ein identisches Bild zur Folie in Abbildung 3.14a. Die Oberfläche hatte einen gleichmäßigen hellen Kupferton mit Graphen auf der gesamten Oberfläche. Die Probe lag seit der initialen Messung für ca. 2 Monate unter Atmosphäre in einem Probenbehälter. In Abbildung 3.24 ist die Probe nach der Alterung dargestellt. Zu erkennen ist eine fleckige Oberfläche mit kräftig kupferfarbenen Bereichen über die gesamte Oberfläche verteilt. Ein Raman-Spektrum eines dunkleren Bereichs ist in Abbildung 3.24b dargestellt. Zu erkennen ist, dass neben dem Graphen Spektrum auch wieder die vielen Maxima im linken Bereich zu erkennen sind. Da die Probe unter normaler Atmosphäre im Reinraum gelagert wurde, ist anzunehmen, dass es sich bei den dunkleren Bereichen um eine Form von Kupferoxid handelt. Das Muster stammt vermutlich aus einzelnen Defekten in der Graphenschicht, durch die Sauerstoff diffundiert und das Kupfer oxidiert. Das legt die Vermu-



(a) Probe unter dem Lichtmikroskop bei 100x Vergrößerung (b) Raman-Spektrum der dunklen Bereiche

Abbildung 3.24: Kupferfolienprobe mit gewachsener Graphenschicht nach Alterung an der Atmosphäre

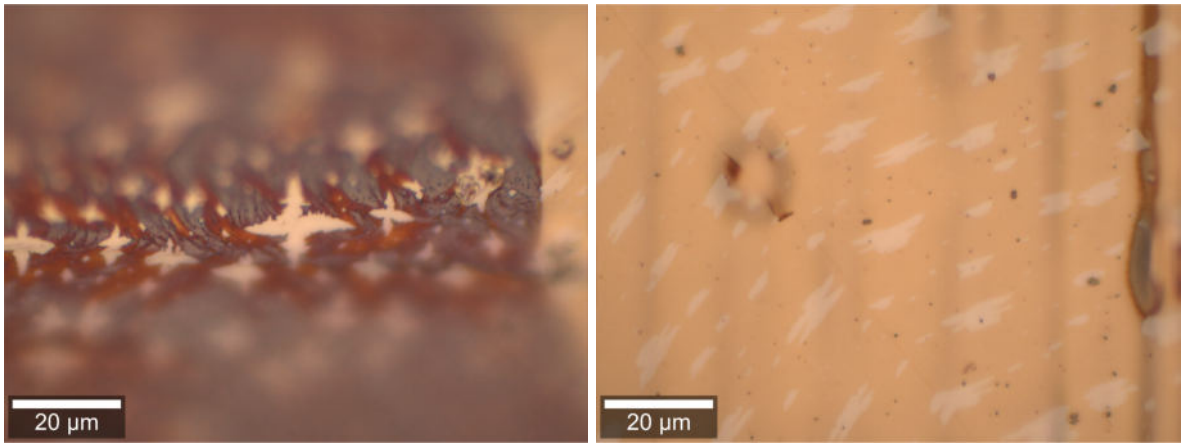
tung nahe, dass es sich bei den beiden Proben mit dem blauen und rotbraunen Belag auch um Kupferoxide handelt. Typisches Kupfer(I)-oxid hat eine rotbraune Färbung während Kupferhydroxid einen hellen Blauton hat. Durch den neuen Massenflussregler ist nicht auszuschließen, dass der geflossene Wasserstoff zwischen den beiden Reglern abweicht. Sauerstoff kann durch die Leckrate des Systems sowie als Oberflächenadsorbat in der Prozesskammer vorkommen. Der Wasserstoffffluss soll neben der Reduktion der Oxide auf der Oberfläche den Sauerstoff in der Gasphase binden, sodass die Probe nicht oxidiert wird. Eine Abweichung im Fluss könnte Ursache der Oxidation der Proben sein.

Um dies zu testen wird ein weiterer Folienabschnitt prozessiert mit dem Unterschied, dass der Wasserstoffffluss während des Wachstums von den bisherigen 20 sccm auf 40 sccm verdoppelt wurde. Das Druckziel wurde entsprechend von 200 µbar auf 300 µbar angehoben. Der Prozess ist mit dem Titel *G28* in der Tabelle A.4 verzeichnet. Neben der Folie wurde auch ein Stück des 250 µm Blechs prozessiert um auszuschließen, dass die Abweichungen nur eine Veränderung des Substrats ist. Die beiden Proben sind in Abbildung 3.25a und Abbildung 3.25b dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Oberfläche der Folie wieder mit einem rotbraunen Belag überzogen ist. Die hellen Flecken sind hier analog zur Probe in Abbildung 3.22a sternförmig. Zusätz-

lich ist am rechten Bildrand ein kupferfarbener Bereich zu erkennen. Auch auf diesem sind hellere Flecken zu sehen, auf denen sich Graphen nachweisen lässt. Die Blechprobe zeigt ein ähnliches Bild. Hier ist die gesamte Oberfläche kupferfarben mit hellen Flecken, auf denen Graphen nachgewiesen werden kann. Das Spektrum auf den jeweils dunkleren Flächen lässt wieder auf eine Oxidation der Oberfläche schließen. Das würde bedeuten, dass entweder die Proben durch den Wasserstoff gar nicht erst richtig reduziert werden oder die Leckrate bzw. Menge an Verunreinigungen im Reaktor so hoch ist, dass auch eine Verdopplung im Vergleich zum vorherigen Gasfluss diese nicht kompensieren kann.

Aufschluss darüber soll gewonnen werden, indem Proben nach dem Temperaturschritt, aber vor dem Ammoniumhydroxid-Schritt untersucht werden. Wenn hier bereits eine Oxidschicht zu erkennen wäre, liegt die Vermutung nahe, dass die Reduktion durch den Wasserstoff unvollständig abläuft beziehungsweise die Oxidationsrate überwiegt. Verwendet werden dafür zwei Proben der Kupferfolie sowie zwei Stücke des Kupferbleches, um für etwaige folgende Prozesse getestete Substrate zu haben. Die Proben wurde mit dem Prozess *G29* in Tabelle A.4 ausgeheizt. Dabei wird die Probe auf 1020 °C für 30 Minuten erhitzt unter konstantem Fluss von 30 sccm verdünntem Wasserstoff. Die Proben werden dann mit dem Raman-Spektrometer untersucht. In Abbildung 3.26 sind Lichtmikroskopaufnahmen einer der Folien und eines Bleches dargestellt. Zu erkennen ist, dass sich wieder eine fleckige Oberfläche gebildet hat. Auf der Folie ist die Oberfläche mit vielen tendenziell rechteckigen hellen Flecken übersät, während auf der Blechprobe einzelne Sterne zu erkennen sind. Misst man die Spektren der hellen Flächen, kann, obwohl keinerlei Kohlenstoff während des Prozesses in den Reaktor eingelassen wurde, ein Graphenspektrum gemessen werden. Auf den dunkleren Bereichen ist ein Ansatz des vermuteten Kupferoxidspektrums zu erkennen. Dieses Ergebnis weist stark auf eine hohe Menge an Verunreinigungen im Reaktor hin. Auch zeigen die Proben damit, dass die Behandlung der Proben mit Ammoniumhydroxid nicht notwendig ist für ein Wachstum von Graphen. Die Ursache, warum bei vorangegangenen Proben der Schritt dennoch zum Erfolg geführt hat, lässt sich an dieser Stelle nicht bestimmen.

Um wieder eine berechenbare Umgebung für Prozesse zu schaffen, wird der Rohrofen konditioniert um Oberflächenadsorbate zu lösen. Dafür wird der Ofen für 15 Stunden



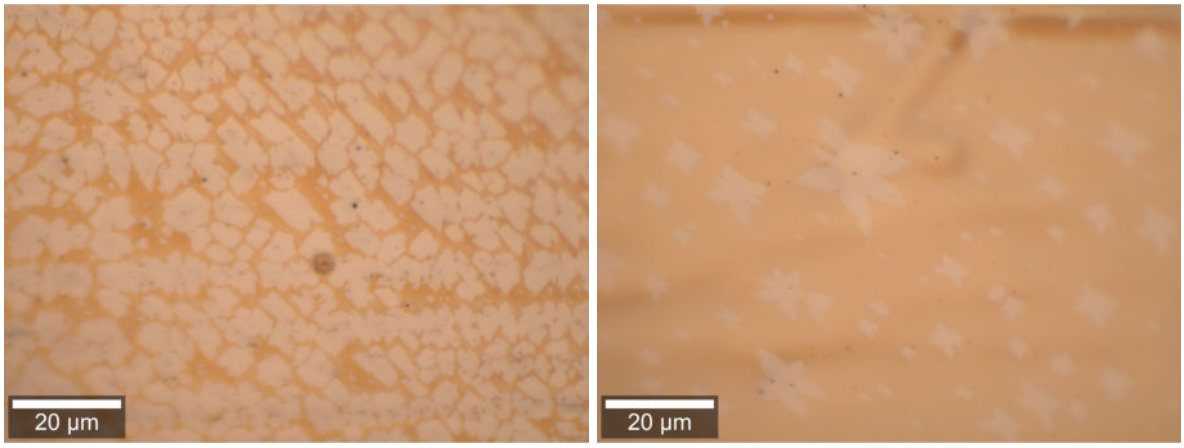
(a) 25 µm Folie (b) 250 µm Blech

Abbildung 3.25: Proben nach dem Wachstum mit Prozess *G28*

unter konstantem Wasserstoffffluss von 50 sccm auf 1050 °C gehalten. Um die Effektivität davon zu testen, wird der letzte Prozess mit einigen Blechproben wiederholt. Die Proben werden danach wieder unter dem Raman-Spektrometer untersucht. Die Oberfläche ist hier eine homogene Kupferfarbene und zeigt nur eine verwaschene Oberflächenstruktur. Das Raman-Spektrum dieser Proben lässt einen geringen Grad an Oxidation vermuten. Die Proben weisen hier eine hohe Ähnlichkeit zu denen vor dem Umbau des Ofens auf, was vermuten lässt, dass auch das Ofenrohr sich wieder in einem vergleichbaren Zustand befindet.

3.6 Genauere Betrachtung des Ätzschrittes

Um den alten Prozess im konditioniertem Reaktor zu testen und im selben Schritt den Ätzschritt im Ammoniumhydroxid als weitere Fehlerquelle zu analysieren, werden die drei ausgeheizten Blechproben des vorangegangenen Prozesses mit unterschiedlichen Ätzlösungen behandelt. Eine Probe bleibt unbehandelt, während eine für 30 Sekunden in das etablierte Ammoniumhydroxid gelegt wird und die Letzte für 15 Sekunden in Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$) geätzt wird. Nach dem Ätzbad werden die Proben mit dem REM untersucht. Aufnahmen der drei Proben sind in Abbildung 3.27 dargestellt. Die Probe ohne Ätzbad zeigt eine gleichmäßige Oberfläche mit einigen Verunreinigungen. Zu erkennen ist auch eine klare Terrassenstruktur, die durch die

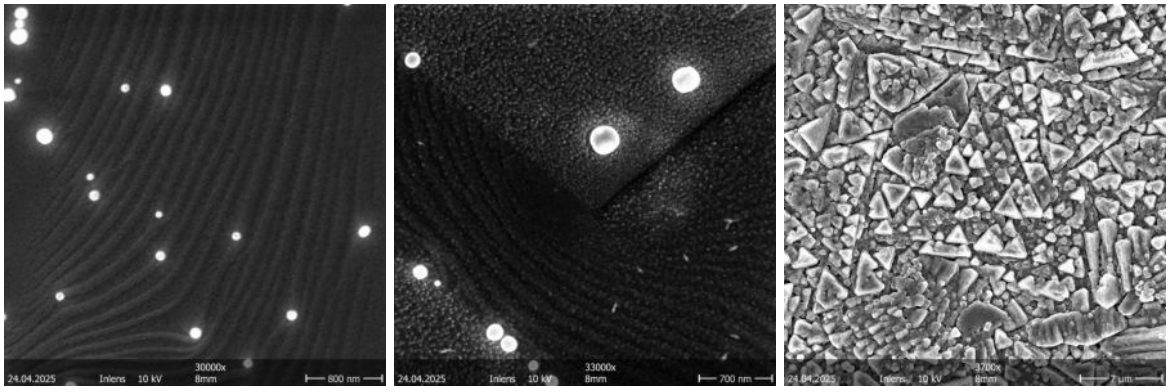


(a) 25 µm Folie (b) 250 µm Blech

Abbildung 3.26: Kupferblech- und Folienproben nach dem Annealprozess

einzelnen Schichten des Kupferkristalls entstehen. Eine Nahaufnahme der Struktur ist in Abbildung 3.27a dargestellt. Die Probe, die mit Ammoniumhydroxid geätzt wurde, sieht makroskopisch ähnlich aus. Wieder ist eine gleichmäßige Kupferoberfläche mit vereinzelten Verunreinigungen zu sehen. Betrachtet man die Oberfläche bei stärkerer Vergrößerung, ist zu erkennen, dass sie vollständig mit kleinen Punkten besetzt ist. Die Terrassenstruktur ist in einigen Bereichen weiterhin zu erkennen. Abbildung 3.27b zeigt einen Ausschnitt ebendieser. Aufgrund der geringen Dicke lässt sich mit dem EDX die Materialkomposition des Oberflächenbelags nicht bestimmen. Die dritte Probe, die mit dem $FeCl_3$ geätzt wurde, ist in Abbildung 3.27c dargestellt. Zu erkennen ist eine von Kristallen übersäte Oberfläche. Die Kristalle sind dreieckig und entsprechend geometrisch auf der Oberfläche orientiert. Mit dem EDX kann festgestellt werden, dass es sich dabei um Kupferchloridkristalle handelt. Mit dem bloßen Auge sieht die Probe braun angelaufen aus, mit einem Grünstich in Richtung der Ecke, an der die Probe mit der Pinzette gehalten wurde. Auch ist die Probe im geätzten Bereich ermattet.

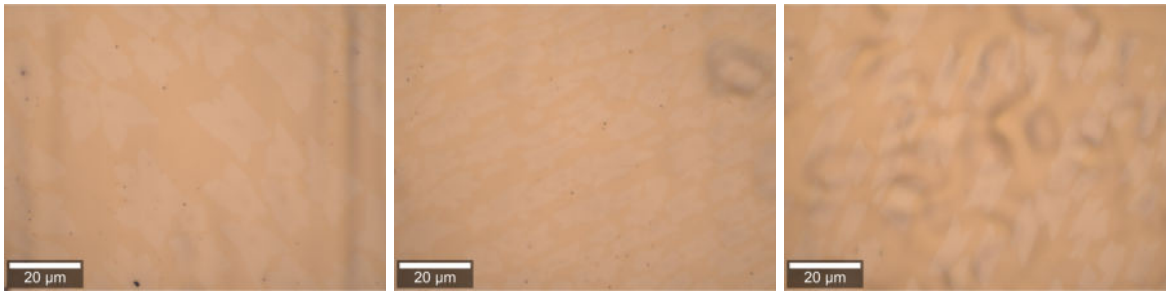
Entsprechend des Prozesses, der in Abschnitt 3.4 entwickelt wurde, werden die Proben folgend bei 1020 °C mit Methan prozessiert (vgl. *G31* in Tabelle A.4). Nach dem Prozess werden die Proben mit dem Raman-Spektrometer untersucht. Auf allen Proben sind wieder helle Flecken auf Kupferfarbenem Untergrund zu erkennen, auf denen Graphen zu finden ist. Die Probe ohne Ätzschritt zeigt größere Flecken



(a) Blech ohne Ätzschritt (b) Blech mit Ammoniumhydroxid als Ätzlösung (c) Blech mit $FeCl_3$ als Ätzlösung

Abbildung 3.27: Kupferbleche mit unterschiedlichen Ätzlösungen vor Wachstumsschritt

mit großen dunkleren Bereichen dazwischen. Die Ammoniumhydroxid Probe hingegen zeigt eine dichtere Ansammlung an hellen Flecken, die jedoch generell im Vergleich zur Probe ohne Ätzschritt kleiner sind. Zusätzlich scheinen die Flecken im direkten Vergleich etwas zerpflückter. Die Probe, die mit $FeCl_3$ geätzt wurde, zeigt eine Fleckenverteilung die eher der Probe ohne Ätzschritt entspricht. Hier ist die Oberfläche jedoch zusätzlich stark zerklüftet. Aus diesen Proben lässt sich schließen, dass hier der Ätzschritt mit dem Ammoniumhydroxid zwar einen Einfluss auf das Graphenwachstum hat, jedoch auch ohne jeglichen Ätzschritt Graphen gewachsen werden kann. Die Flecken sind zwar nicht vollständig die Oberfläche bedeckend, jedoch scheint das nicht durch eine der getesteten Vorbehandlungen kompensiert zu werden. Unabhängig vom Ätzschritt scheint die Ausbreitung des Graphens durch eine Restoxidation limitiert zu werden.

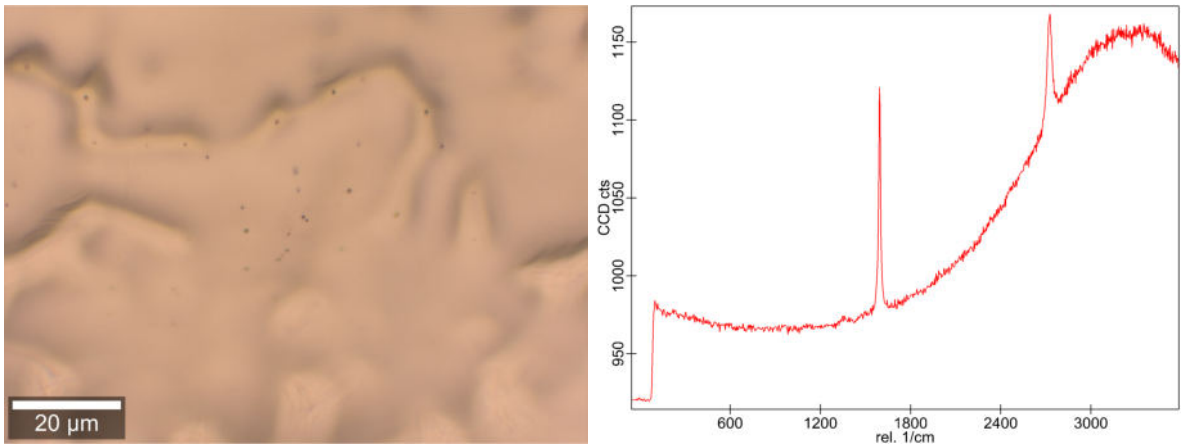


(a) Kupferblech ohne Ätzschritt (b) Kupferblech mit Ammoniumhydroxid als Ätzlösung (c) Kupferblech mit $FeCl_3$ als Ätzlösung

Abbildung 3.28: Kupferbleche mit unterschiedlichen Ätzlösungen nach Wachstumsschritt

3.7 Betrachtung eines stärkeren Annealingprozesses

Folgend ist das Ziel die Oxidation der Oberfläche zu reduzieren. Es ist nicht auszuschließen, dass die Energie nicht ausreicht, um das Oxid auf der Oberfläche mit dem Wasserstoff zu reduzieren. Daher soll folgend ein Prozess getestet werden, bei dem die Probe erst für zwei Stunden bei 1050 °C unter Wasserstoff ausgeheizt wird, bevor direkt folgend der übliche Wachstumsprozess bei 1000 °C ausgeführt wird. Getestet wird mit Blechproben. Aufgrund eines Fehlers im Rezept wurde jedoch bereits während des Annealingschrittes Methan eingelassen. Der Prozess *G32* ist in Tabelle A.4 vermerkt. Die Proben wurden folgend mit dem Raman-Spektrometer untersucht.
Zu erkennen ist, dass die Oberfläche recht zerklüftet ist in einem gleichmäßigen Muster. Auf der gesamten Probe ist ein Graphenspektrum zu messen. Die Qualität dessen variiert jedoch stark. Einzelne Bereiche zeigen einen kräftigen 2D-Peak, während andere ein schwaches Signal haben mit klar erkennbarem D-Peak. An einer Stelle auf der Rückseite der Probe kann das Spektrum in Abbildung 3.29b gemessen werden. Der stark ausgeprägte G-Peak weist dabei auf ein viellagiges Graphen oder Graphit hin. Das bedeutet, dass hier die Wachstumsbedingungen für Graphen so gut waren, dass sich nicht nur die erste katalytische Schicht gebildet hat, sondern auch weitere Schichten Graphen auf dem Graphen gewachsen sind. Ob der relevante Faktor fürs Wachstum die erhöhte Temperatur während des Annealings war oder das unbeabsichtigte Einlassen von Methan während dessen soll folgend getestet werden. Dafür wird der Prozess wiederholt mit dem Unterschied, dass Methan nur während



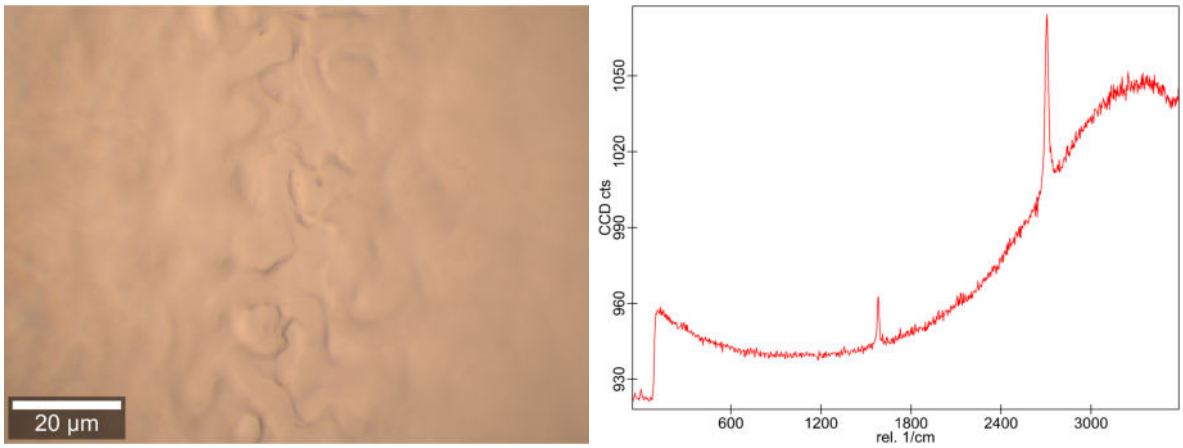
(a) Lichtmikroskopaufnahme bei 100x Vergrößerung

(b) Raman-Spektrum auf der Rückseite der Probe

Abbildung 3.29: Blechprobe, die bei 1050 °C ausgeheizt wurde

des Wachstumsschrittes eingelassen wird. Der Prozess ist in Tabelle A.4 als *G33* bezeichnet. Getestet wird hier neben einem Stück des Blechs auch ein Abschnitt der Folie. Die Blechprobe sieht optisch identisch aus zur vorherigen aus mit einer unebenen zerklüfteten Oberfläche. Hier findet man jedoch auf der Oberfläche nur vereinzelt Graphen, während der Großteil der Oberfläche blank ist. Die Folienprobe zeigt ein ähnliches Bild. Auch hier ist die Oberfläche recht uneben, dabei aber nicht unähnlich der Probe in Abbildung 3.14a. Auf dieser Probe kann kein Graphenspektrum gemessen werden.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Kupferoberfläche zur vorangegangenen Probe soll getestet werden, ob sich auf dieser Probe nun mit Hilfe des bisherigen Graphenwachstumsprozesses *Graphen16* (vgl. Tabelle A.4) Graphen wachsen lässt. Eventuell war der lange und heiße Temperaturschritt notwendig, um an dem Rohr abgelagerte Verunreinigungen mit stärkerer Bindung zur Kupferoberfläche von dieser zu Lösen. Entsprechend werden die Proben daher in Ammoniumhydroxid angeätzt und danach mit dem Wachstumsprozess bewachsen. Abgesehen von einem Fleck in der Mitte der Folienprobe ist jedoch auf den Proben weiterhin kein Graphen zu finden. Es ist daher anzunehmen, dass das Graphen bei den vorherigen Proben während des Annealschritts anstelle des dedizierten Wachstumsschritts, gewachsen ist. Während des Annealings ist die Temperatur mit 1050 °C höher sowie der Wasserstoffffluss und damit Prozessdruck liegen hier mit 50 sccm und 300 µbar höher als während des Wachs-



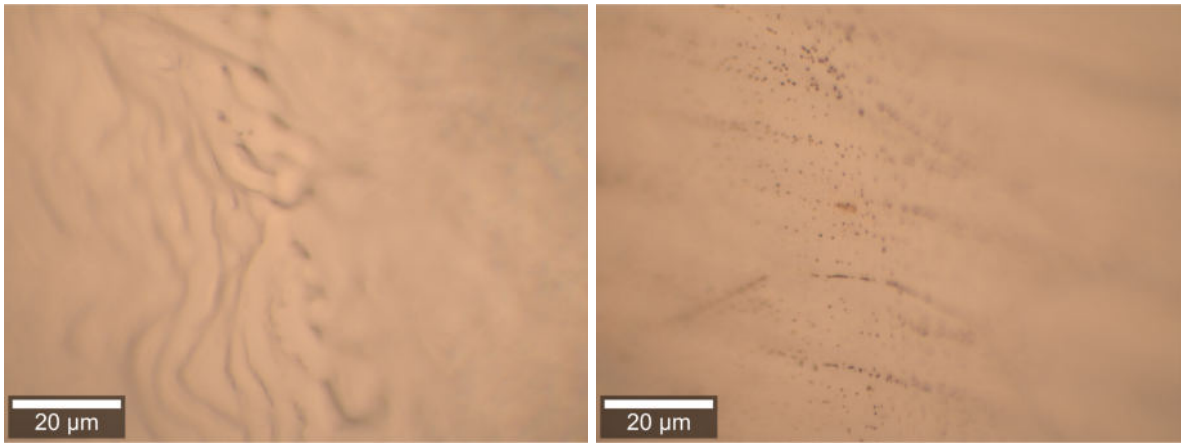
(a) Lichtmikroskopaufnahme bei 100x Vergrößerung

(b) Raman-Spektrum der Probe

Abbildung 3.30: Kupferfolie nach Wachstumsprozess mit 1050 °C Prozesstemperatur

tumsschrittes. Begonnen wird daher mit einer Erhöhung der Wachstumstemperatur.

Ein weiterer Abschnitt der Folie sowie ein Blechstück werden folgend mit dem Prozess *G35* aus Tabelle A.4 prozessiert. Der Prozess ist identisch zu *G33* mit der Abweichung, dass die Temperatur des Wachstumsschrittes auf 1050 °C erhöht wurde. In Abbildung 3.30 ist die Folienprobe dargestellt. Zu erkennen ist eine etwas unebene Kupferoberfläche ohne weitere Auffälligkeiten. Über die gesamte Probe hinweg kann ein Graphenspektrum gemessen werden. Lediglich an vereinzelten Stellen ist entweder kein Graphen vorhanden, oder das Spektrum zu schwach um über dem Rauschpegel des Substrats messbar zu sein. Auch auf der Blechprobe ist an allen getesteten Stellen ein Spektrum zu erkennen. Die Oberflächenstruktur ist hier identisch zu den vorangegangenen Blechproben. Es soll auch getestet werden, ob sich durch eine kürzere Prozessdauer die Oberflächenqualität verbessern lässt. Es wird dafür ein weiterer Abschnitt der Folie sowie ein Stück des Kupferblechs in den Rohrofen getan und mit dem Prozess *G36* in Tabelle A.4 prozessiert. Der Prozess ist identisch zu dem vorangegangenen mit der Ausnahme, dass hier die Zeit während des Annealings von 120 Minuten auf 30 Minuten reduziert wird. Die Proben werden wieder mit dem Raman-Spektrometer untersucht. Zu erkennen ist, dass die Oberfläche der Folienprobe im Vergleich zur vorangegangenen Probe ein schwächeres Relief zeigt. Jedoch ist auf diesen Proben nur noch teilweise Graphen zu finden. Das lässt ver-



(a) Erste Wiederholung (b) Zweite Wiederholung

Abbildung 3.31: Mikroskopaufnahmen der Kupferfolien aus den Wiederholungen des Prozesses *G35*

muten, dass die Dauer des Annealings für diesen Prozess eine wichtige Rolle spielt, auch wenn für den Prozess vor Umbau des Ofens gezeigt werden konnte, dass dort auch gänzlich ohne Annealing Graphen gewachsen werden konnte.
Da jedoch auch nicht ausgeschlossen werden kann, dass der Erfolg des vorherigen Prozesses aus Faktoren abseits des Prozesses stammt, sollen Proben ein weiteres mal mit dem Prozess *G35* behandelt werden. Verwendet wird ebenfalls ein Abschnitt der 25 µm Folie sowie ein Stück des 250 µm Kupferblechs. Die Struktur der prozessierten Folie ähnelt stark der Probe aus dem ersten Versuch. Auf dieser Probe ist jedoch nur vereinzelt Graphen nachzuweisen. Die Blechprobe zeigt ein ähnliches Verhalten. Hier ist das Relief der Oberfläche etwas stärker zu erkennen als bei der ersten Durchführung des Prozesses. Auf der Blechprobe ist zwar mehr Graphen zu messen, als auf der Folienprobe, jedoch ist die Bedeckung signifikant schlechter als zuvor. Um zu verstehen, welche der beiden Ergebnisse dem zu erwartendem Verhalten des Prozesses entsprechen wird der Versuch ein drittes mal wiederholt.
Zusätzlich wird getestet, ob durch ein horizontales Einbringen der Folie eine flache Probe gewonnen werden kann. Durch die hohen Temperaturen haben sich die vorherigen Folien während des Prozesses im Ofen verbogen. Die Probe wird auf einem SiO_2-Bruchstück mit einem Wassertropfen arretiert. Das Bruchstück wird dann direkt auf den Glasträger gelegt, sodass die Kupferfolie beim Weichwerden sich flach auf die Probe legt. Das würde zukünftige Transfere deutlich vereinfachen. Die Proben werden

vorher zwar wie zuvor beschrieben mit Glasträgern gepresst, jedoch ist das Kupfer vor einem Temperaturschritt zu elastisch, sodass eine plastische Verformung nur bedingt stattfindet. Die Proben werden dann wieder mit dem Prozess *G35* prozessiert und darauf folgend mit dem Raman-Spektrometer untersucht. Die Folienprobe hat sich während des Prozesses von dem Siliziumdioxidträger gelöst, ist aber dennoch flacher als die bisherigen Folien. Zusätzlich ist klar zu erkennen, welche Seite oben lag, und damit dem Wasserstoffffluss ausgesetzt war und welche durch den Träger abgeschirmt wurde. Die abgeschirmte Seite hat eine kräftig orange Färbung sowie eine starke Texturierung der Oberfläche. Die Oberseite ist in Abbildung 3.31b dargestellt. Zu erkennen sind auch viele kleine braune Flecken, die über die gesamte Oberfläche verteilt sind. Es kann auf der Folie kein Graphenspektrum gemessen werden. Die braunen Flecken sind auf der Blechprobe deutlich prominenter vorhanden. Auf der Probe kann nur ein sehr defektreiche Form von Graphen gefunden werden mit dominantem D-Peak und kaum erkennbarem 2D-Peak. Das Verhalten entspricht damit eher der zweiten Durchführung anstelle des ersten Versuches. Die Abweichung zwischen den beiden Wiederholungen ist zu teilen durch das Siliziumdioxidbruchstück zu erklären. Die Oberfläche des Bruchstücks ist nach dem Prozess angegriffen und zeigt matte Punkte, insbesondere um die angeheftete Folie herum. Es ist anzunehmen, dass sich Teile des Siliziumdioxids abgelöst und daraufhin auf den im Gasfluss folgenden Proben abgelagert haben. Das würde erklären, warum auf der Folie nur wenige Partikel zu sehen sind, während sich auf der aufrecht hinter der Folie stehenden Blechprobe signifikant mehr abgelagert hat. Zusätzlich ändert das flache einbauen der Folie den Gasfluss durch den Ofen und damit über die Proben.

Um die Abweichung zwischen der ersten Durchführung des Prozesses und den beiden Wiederholungen zu erklären lassen sich mehrere Hypothesen aufstellen. Da die Substrate aus dem jeweils selben Stück Kupfer geschnitten werden, identisch gepresst werden und danach ohne weitere Schritte in den Ofen zum Prozess gelegt werden, kann das Substrat als Ursache für die Abweichungen tendenziell ausgeschlossen werden. Die Nächste Hypothese wäre, dass die Prozesskontrolle des Ofens ungenau ist und damit Varianz in die Versuche bringt. In Abbildung 3.32 sind die Prozesslogs aller drei Prozesse überlagert dargestellt. Die oberste Kurve ist die Temperatur, unter dieser der Kammerdruck, darunter der Wasserstoffffluss und zuletzt der Methanfluss. Dass die unterliegenden Kurven nicht zu erkennen sind, zeugt von

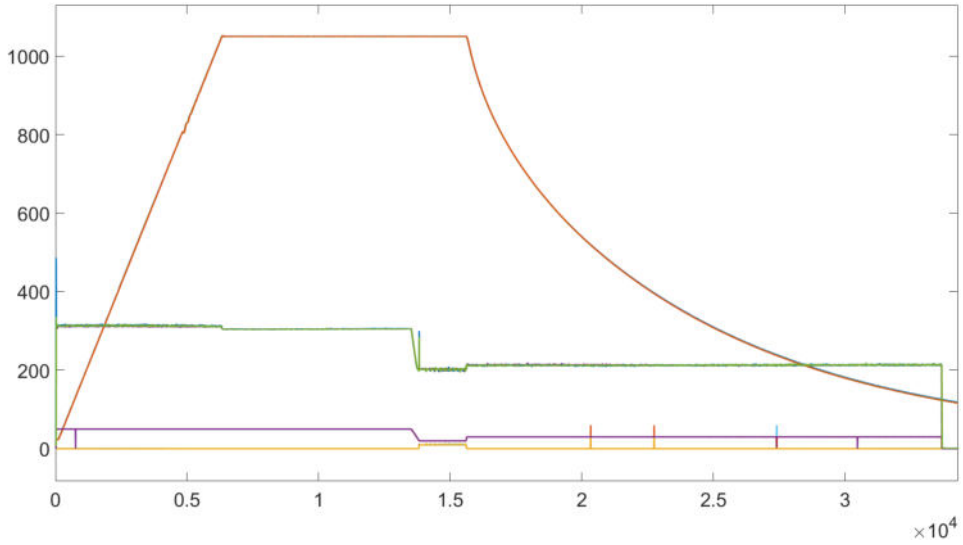
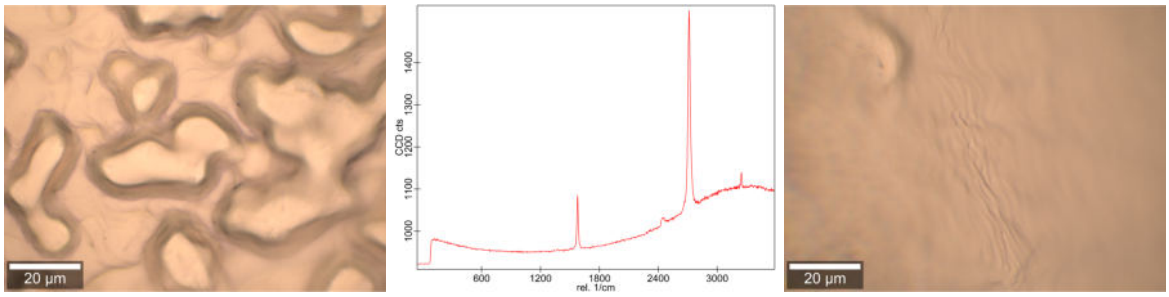


Abbildung 3.32: Überlagerte Prozesslogs der drei Durchführungen des Prozesses *G35*

einer präzisen Prozesskontrolle. Ein interessanter Punkt dabei ist jedoch die Varianz im Druck während des Aufheizens. Der Druck sinkt marginal, sobald sie Prozesstemperatur von 1050 °C erreicht wurden und ist danach sichtbar konstanter. Das Verhalten ist vermutlich auf Oberflächenadsorbate und weitere Verunreinigungen in dem Prozessrohr zurückzuführen. Durch die Steigerung der Temperatur werden kontinuierlich weitere Adsorbate in die Gasphase gelöst, wodurch der Druck steigt. Bereits bei den Proben vor der Konditionierung konnte ohne Zugabe von Methan nach einem Annealprozess Graphen gemessen werden. Das lässt vermuten, dass die Menge an Verunreinigungen auf der Oberfläche des Prozessrohrs ausreichend ist, um eine Graphenschicht zu gewinnen. Es kann daher sein, dass bei der ersten Durchführung des Prozesses das Graphen gar nicht während des Wachstumsschrittes gewachsen wurde, sondern schon vorher aus den Verunreinigungen im Reaktor. Beim vorangegangenem Prozess wurde ein Wachstumsprozess mit geringerer Temperatur durchgeführt, nach dessen kein Graphen auf den Proben gemessen werden konnte. Das bietet die Vermutung, dass sich Kohlenstoff im Rohr niedergeschlagen hat, was sich dann im folgenden Prozess bei höherer Temperatur gelöst und auf der Probe niedergeschlagen hat.

3.8 Wachstum während des Aufheizens unter Variation der Temperatur und Wasserstoffmenge

Es wird angenommen, dass durch ein Einlassen von Methan während des Aufheizens ein ähnliches Verhalten erzielt werden kann, wie durch die Desorption von Oberflächenadsorbaten eines vorangegangenem Prozesses. Das entspricht auch dem Prozess *G32*, wo durch einen Fehler Methan während des Heiz- und Annealingschrittes eingelassen wurde und Graphen gewachsen wurde.
Verwendet wird weiterhin ein Abschnitt der Folie und ein Stück des Kupferbleches. Der Prozess ist mit der Kennung *G37* in Tabelle A.4 verzeichnet. Die entstandene Folienprobe ist mit einer rauen weißlichen Textur überzogen. Zusätzlich sind blanke parallele Streifen zu erkennen, die der Walzrichtung entsprechen. Auch sind die Bereiche, mit denen die Probe in dem Glasträger stand, merklich glänzender ohne die weiße Textur. Die Probe ist in Abbildung 3.33 dargestellt. Die weiße Textur scheint primär durch eine stark unebene Oberfläche zu kommen. In der Mitte der Probe ist sie stark zerklüftet, wie in Abbildung 3.33a zu erkennen ist. Die oberste Schicht zeigt zusätzlich eine leichte Terrassenstruktur. Auf der Probe kann an vielen Stellen ein klares Graphenspektrum gemessen werden. Das Spektrum in Abbildung 3.33b wurde auf einer der obereren Schichten gemessen. Neben dem außerordentlich ausgeprägtem 2D-Peaks können hier sogar die schwachen Nebenmaxima von Graphen erkannt werden. Bei einer relativen Wellenzahl von 2450 ist der D+D oder auch G*-Peak zu erkennen, der eine Überlagerung von einem longitudinalen und einem transversalem Phonon darstellt [30]. Auch zu sehen ist der 2G-Peak bei 3250 rel.1/cm [31]. Als Vergleich der Oberfläche ist in Abbildung 3.33c auch der Bereich der Probe dargestellt, der durch den Glasträger abgeschirmt wurde. Die Oberfläche ist hier deutlich homogener, ohne den Vertiefungen aus der Abbildung 3.33a. Auch hier ist ein gutes Graphen zu messen. Das unterstützt die Vermutung, dass die Oberflächenqualität für das Wachstum des Graphens eine geringfügige Rolle spielt.
Auch hier soll der Prozess auf Reproduzierbarkeit getestet werden. Wenn die Annahme stimmt, dass das Wachstum vorher durch Ofenverunreinigungen stattgefunden hat, sollte auch auf der folgenden Probe Graphen wachsen. In der Hoffnung, die glatte Oberfläche der abgeschirmten Ecken auf der gesamten Folienoberfläche zu erhalten, wird für den Versuch ein Siliziumdioxidbruchstück direkt vor die Folie in den



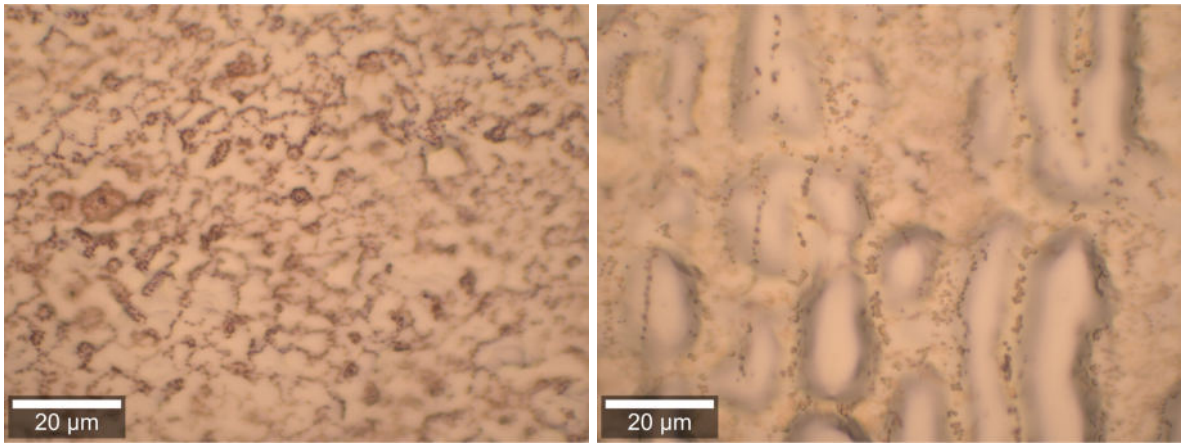
(a) Mitte der Probe (b) Raman-Spektrum in der Mitte der Probe (c) Durch Träger geschirmter Bereich

Abbildung 3.33: Kupferfolienprobe unter dem Raman-Spektrometer die mit dem Prozess *G37* prozessiert wurde, bei dem während des Aufheizschrittes bereits Methan eingelassen wird

Träger gestellt. Neben der Folie wird wieder ebenfalls ein Stück des Kupferbleches als Referenz prozessiert. Auf der Folie ist makroskopisch die Änderung des Gasflusses erkennbar. Unten und an den Seiten, wo die Abschirmung des Bruchstückes geringer ist, ist ein dunker kupferfarbener Belag zu sehen, der in Richtung obere Mitte der Probe schwacher wird. Unter dem Mikroskop ist zu erkennen, dass es sich beim dunkleren Belag wieder um die braunen Partikel handelt, die auch auf der Probe in Abbildung 3.31b zu sehen sind. Das unterstützt die Theorie, dass die Partikel durch die Siliziumdioxidbruchstücke entstehen. Auch auf der Blechprobe in Abbildung 3.34b sind die braunen Punkte zu sehen. Auf beiden Proben ist Graphen zu messen. Die Schicht scheint auf der Folie eine gute Qualität und Bedeckung zu haben, während das Graphen auf der Blechprobe an mehreren Positionen einen messbaren D-Peak aufweist. Generell sind die Resultate recht Vergleichbar. Das unterstützt die Hypothese, dass das Wachstum während des Heiz- oder Annealschrittes stattfindet.

3.8.1 Untersuchung des Temperaturfensters

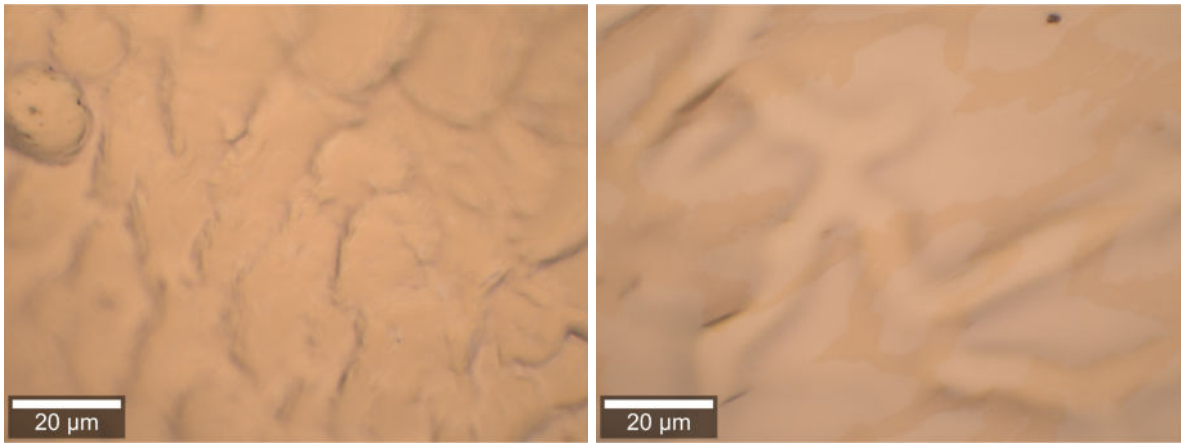
Dass kein Wachstum während des bisherigen Wachstumsschrittes möglich ist, während des Heizens und Annealing aber schon, gilt es folgend zu analysieren. Zwischen den Schritten unterscheiden sich die Parameter in Temperatur, Gasfluss und damit Gasverhältnis, dem daraus resultierendem Druck, sowie des Temperaturgradienten. Eine Erklärung wäre, dass die Temperatur für das Wachstum bei 1050 °C zu hoch ist,



(a) Folienprobe (b) Blechprobe

Abbildung 3.34: Mikroskopaufnahmen der Proben aus der Wiederholung des Prozesses *G37*

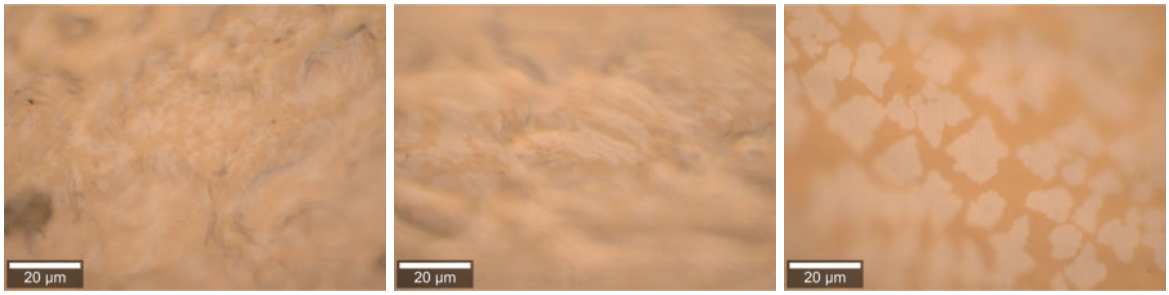
um ein Wachstum zu erlauben. Nur durch die geringe Heizrate von 10 K/min während des Aufheizens ist genug Zeit im richtigen Temperaturfenster, dass ein Wachstum stattfinden kann. Das würde sich mit den Ergebnissen vor dem Umbau decken, wo eine Wachstumstemperatur von 1000 1000 °C ausreichend war. Diese Vermutung soll folgend getestet werden. Dafür wird ein Prozess verwendet, mit Aufheiz- und Annealschritt identisch zum Prozess *G33*, aber einem abweichendem Wachstumsschritt. Hier wird die Temperatur über 90 Minuten langsam von 1050 °C auf 900 °C reduziert. Damit soll sichergestellt werden, dass für die gegebenen Parameter die gegebenenfalls optimale Wachstumstemperatur getroffen wird. Der Wasserstoffffluss wird für diesen Prozess (*G38* in Tabelle A.4) bei den 20 sccm des Prozesses *G33* belassen um die Temperatur als einzigen Parameter zu variieren. Mikroskopaufnahmen der Proben sind in Abbildung 3.35 dargestellt. Beide Proben zeigen eine ähnliche Farbe im Hintergrund, jedoch weist das Blech sehr große helle Flecken auf, während auf der Folienprobe lediglich vereinzelte kleine Flecken zu sehen sind. Auf der Folie kann kein Graphen gemessen werden. Auf der Blechprobe kann jedoch innerhalb der hellen Flecken Graphen nachgewiesen werden. Die Probe erinnert damit stark an die Proben aus Abbildung 3.28, die nach einem Ätzschritt bei 1000 °C prozessiert wurden.
Während des Wachstums flossen bei diesem Prozess nur 20 sccm Wasserstoff. Auch wenn die Menge vor Umbau des Ofens zum Wachstum von Graphen ausreichend



(a) Folienprobe (b) Blechprobe

Abbildung 3.35: Mikroskopaufnahmen der Proben die mit dem Prozess *G38* prozessiert wurden

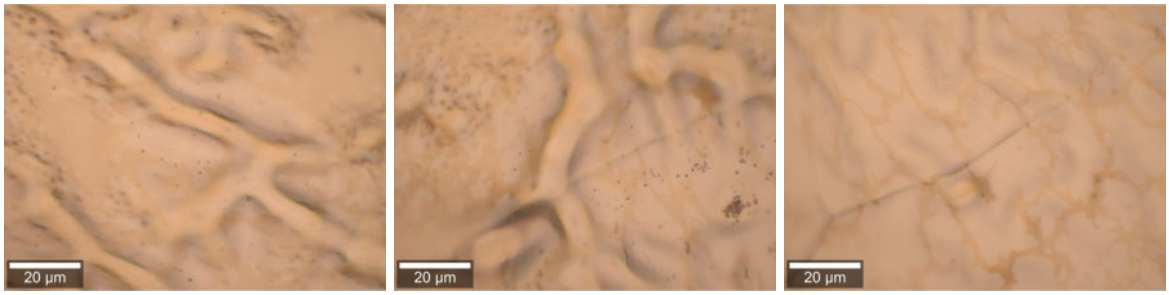
schien, ist hier nicht auszuschließen, dass bei den Proben, die mit dem Prozess *G37* beschichtet wurden, die höhere Menge Wasserstoff während des Aufheizens und Annealings der ausschlaggebende Faktor war. Deswegen werden weitere Proben prozessiert mit dem Prozess *G39*. Im Vergleich zum vorangegangenen Prozess *G38* werden hier während des Wachstumsschrittes mit fallender Temperatur konstant 20 sccm des verdünnten Wasserstoffes eingelassen.
In Abbildung 3.36 ist die Folienprobe nach dem Prozess dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Oberfläche sehr uneben ist. Zu sehen ist auch, dass die Folie mit vielen hellen Flecken unterschiedlicher Größe überzogen ist. Dabei ist auffällig, dass die Flecken in der Mitte der Probe in Abbildung 3.36a generell kleiner sind als jene auf der Rückseite der Probe in Abbildung 3.36b. Auch auf dieser Probe ist die Ecke, mit der die Folie im Träger stand, glänzender als der Rest der Probe. Eine Mikroskopaufnahme einer der Ecken ist in Abbildung 3.36c dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Oberfläche merklich glatter und kräftiger orangefarbend erscheint als auf der Rest der Folie. Die hellen Flecken sind hier deutlich runder und klarer zu erkennen. Auf der Front der Probe kann weder auf dem Großteil der hellen Flecken noch auf dem dunkleren Hintergrund Graphen nachgewiesen werden. Lediglich bei einzelnen größeren Flecken ist ein Graphenspektrum zu messen. Auf den Flecken der Rückseite ist hingegen teilweise ein defektreiches Graphen zu messen. Im Kontrast dazu kann auf der abgeschirmten Ecke auf dem Großteil der Flecken ein Graphenspektrum ge-



(a) Mitte der Probe (b) Rückseite der Probe (c) Durch Träger geschirmter Bereich

Abbildung 3.36: Folienprobe die mit dem Prozess *G39* prozessiert wurde unter dem Raman-Spektrometer

messen werden. Auch hier ist jedoch ein deutlicher D-Peak zu erkennen. Im Vergleich zur Folienprobe aus dem vorangegangenem Prozess ist hier zwar mehr und häufiger Graphen zu finden, jedoch ist das Wachstum weiterhin schlechter als bei den Proben die mit dem Prozess *G37* prozessiert wurden. Das lässt vermuten, dass für die Folie durch das Annealing vor dem Wachstum eine Reduktion der Qualität und Bedeckung des Graphens bewirkt wird. Interessant ist weiterhin die hohe Abweichung des abgeschirmten Bereiches. Die Kupferoberfläche ist dort konstant glatter und scheint ein stark abweichendes Wachstum zu erzeugen.
Die Blechprobe zeigt hier ein anderes Bild. In der Mitte der Probe, die in Abbildung 3.37a dargestellt ist, sind großflächige helle Bereiche zu erkennen, die sich über die unebene Kupferoberfläche erstrecken. Auch hier ist auf der Rückseite der Probe eine Vergrößerung der Flecken und deren Anzahl zu erkennen. Zusätzlich sind auf der Rückseite der Probe in Abbildung 3.37b punktförmige Erhebungen zu erkennen, die primär in Bereichen zu sehen sind, wo die hellen Flecken weniger dicht sind. Bei der Blechprobe ist auch der Teil der Probe zu erkennen, der in dem Glasträger stand. Eine Aufnahme dessen ist in Abbildung 3.37c gezeigt. Zu erkennen ist, dass hier die Flecken den Großteil der Oberfläche bedecken, wodurch der Hintergrund wie Korngrenzen lediglich die Flecken zu umranden scheint. Anders als bei der Folienprobe kann hier auf den Flecken über die ganze Probe hinweg Graphen gemessen werden. Das Spektrum zeigt generell ausgeprägte 2D-Peaks bei kaum sichtbarem D-Peak, was auf eine hohe Güte schließen lässt. Die starke Abweichung zwischen dem Wachstum auf der Folie im Vergleich zur Blechprobe lässt vermuten, dass ähnlich



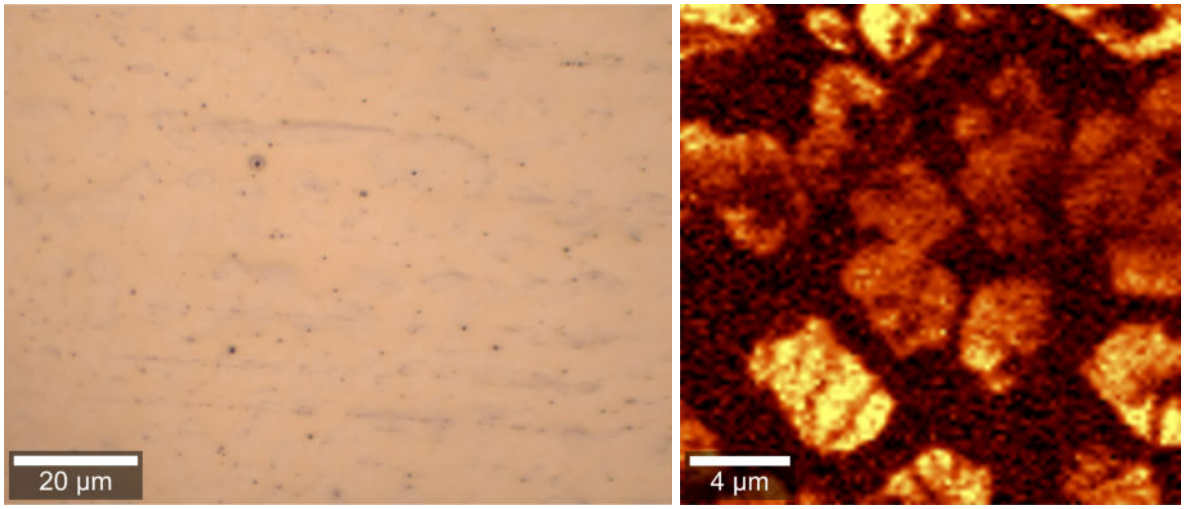
(a) Mitte der Probe (b) Rückseite der Probe (c) Durch Träger geschirmter Bereich

Abbildung 3.37: Blechprobe die mit dem Prozess *G39* prozessiert wurde unter dem Raman-Spektrometer

zu den Ergebnissen vor Umbau des Ofens die Substrate unterschiedliche Parameter für ein optimales Wachstum benötigen. Es lässt sich auch sagen, dass die Erhöhung des Wasserstoffflusses zwischen dem letzten Prozess *G38* und diesem für keine Verbesserung des Wachstums auf dem Blech gesorgt hat. Die Probe ist rauer und mit mehr defekten Überzogen. Die Bedeckung mit Graphen scheint in etwa vergleichbar. Für die Folienprobe ist zwar eine leichte Verbesserung des Graphenwachstums zu beobachten, jedoch ist die Qualität der Kupferoberfläche zwischen den Proben weiter gesunken.

3.8.2 Untersuchung des Wachstumszeitfensters

Da beide Prozesse für die Graphenqualität auf der Folie einen Rückschritt dargestellt haben, soll folgend weiter der Prozess *G37* nachvollzogen werden. Da die letzten Versuche weder auf eine suboptimale Temperatur noch die Menge an Wasserstoff als Schlüsselfaktoren hinweisen, soll folgend getestet werden in welchem Abschnitt des Prozesses das tatsächliche Wachstum des Graphens stattfindet. Verwendet wird dafür ein Prozess der identisch zum Prozess *G37* auf 1050 °C aufheizt unter einem konstanten Fluss von 50 sccm Wasserstoff sowie 10 sccm Methan. Es wird jedoch nur für fünf Minuten die Temperatur gehalten, bevor unter reinem Wasserstofffluss die Probe wieder abkühlt. Während der vorherigen Prozesse scheint mit steigender Prozesszeit die Rauheit der Oberfläche zuzunehmen. Ziel ist es, die Dauer auf Prozesstemperatur deutlich zu reduzieren, um die Oberflächenqualität der Folie zu erhalten. Der Prozess ist mit dem Namen *G40* in Tabelle A.4 verzeichnet.



(a) Mikroskopaufnahme (b) Raman-Area-Scan

Abbildung 3.38: Mikroskopaufnahme und Raman-Area-Scan des 2D-Peaks der Folienprobe aus dem Prozess *G40*

Nach dem Prozess sieht die Folienprobe unverändert aus, mit der Ausnahme, das die Kupferfarbe etwas heller geworden ist. Auffällig ist auch, dass die Folie fester ist als die letzten Proben, was entweder auf einen geringeren Masseverlust durch den Prozess oder auf ein unvollständiges Annealing hinweist. Die Probe wird wieder mit dem Raman-Spektrometer untersucht. Auch unter dem Mikroskop erscheint die Oberfläche glatter und homogener als die vorangegangenen Proben. Zu sehen ist auch, dass die Oberfläche wieder mit hellen Flecken überzogen ist. Zusätzlich sind einige kleine schwarze Flecken zu erkennen. Auf den hellen Flecken ist ein eindeutiges Graphenspektrum zu messen, während um sie herum ein Ansatz von Oxidation zu vermuten ist. Durch die bessere Oberflächenqualität kann bei dieser Probe ein Area-Scan durchgeführt werden um die Bedeckung besser zu bestimmen. Vermessen wird ein Bereich von 20 µm mal 20 µm. Dafür wurde zusätzlich dem Spektrometer die Topographie angelernt. Die Summe des Signals um den 2D-Peak ist in Abbildung 3.38b dargestellt. Zu erkennen sind einzelne Flakes von ca 4 µm mal 5 µm Größe. Die Flakes bedecken in etwa 40% der Probe. Die Blechprobe ist optisch ebenfalls glatter und homogener. Auch können makroskopisch keine Korngrenzen mehr auf der Oberfläche erahnt werden. Beides ist im Einklang mit dem Verhalten der Folienprobe. Betrachtet man das Blech unter dem Mikroskop, kann weiterhin die Bürstung erkannt werden. Ein Unterschied zwischen der Mitte der Probe und dem durch den Träger

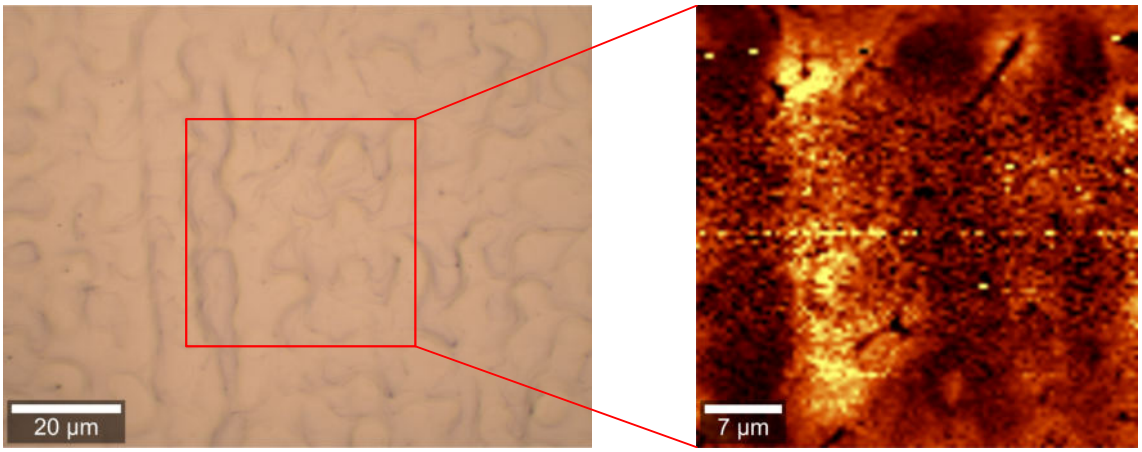
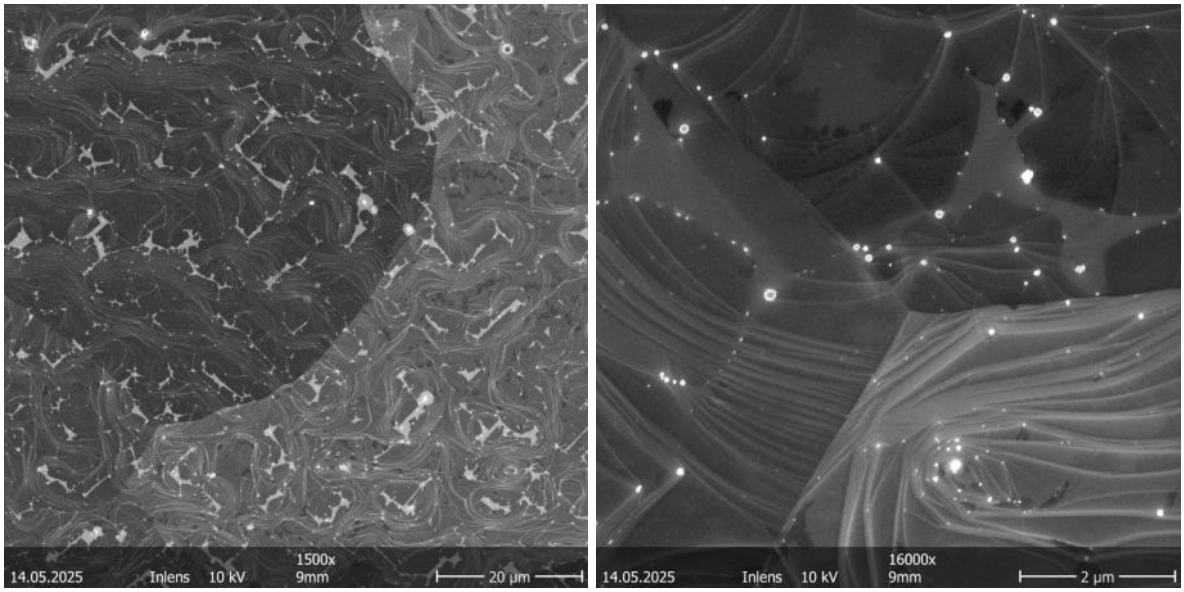


Abbildung 3.39: Lichtmikroskopaufnahme und Raman-Area-Scan der Kupferfolienprobe aus Prozess *G41*

abgeschatteten Bereich ist nicht zu sehen. Auf der gesamten Probe konnte kein Graphen gemessen werden. Das unterstützt die Hypothese, dass die beiden Substrate einen abweichenden Prozess benötigen.
Da auf der Folie zwar Graphen gewachsen wurde, aber die Bedeckung weiterhin schlechter ist, als in vorangegangenen Prozessen, soll der verwendete Prozess weiter angepasst werden. Die geringere thermische Belastung scheint für das Kupfer von Vorteil zu sein, aber die kurze effektive Prozesszeit reicht nicht für das Wachstum einer gesamten Monolage. Dementsprechend wird ein weiter Prozess mit dem Namen *G41* getestet, bei dem der Aufheizschritt mit der üblichen Heizrate von 10 K min^{-1} auf 900 °C heizt. Danach wird ein Wachstums- und Annealschritt durchgeführt, bei dem die Temperatur langsam von 900 °C bis auf 1050 °C steigt. Während beider Schritte fließen weiterhin 50 sccm Wasserstoff und 10 sccm Methan. Dies soll dazu führen, dass die richtige Temperatur zum Wachstum auf der Folie getroffen und dann länger gehalten wird als beim vorangegangenem Prozess. Prozessiert wird ein Abschnitt der Kupferfolie sowie ein Stück des Kupferbleches.
Nach dem Prozess sehen beide Proben hellkupfern und blank aus. Unter dem Mikroskop ist zu erkennen, dass sich auf der Kupferoberfläche eine Terassenstruktur gebildet hat. Zusätzlich sind kaum Verunreinigungen zu sehen. Über die gesamte Probe hinweg kann qualitativ hochwertiges Graphen gemessen werden. In Abbildung 3.39 ist die Intensität des 2D-Peaks bei 2700 rel.1/cm in einem Bereich von 40 µm mal 40 µm dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Oberfläche fast vollständig mit Graphen

bedeckt ist. Aufgrund der Unebenheit der Probe ist die Mitte des Scans nicht im optimalen Fokus, wodurch das Rauschen verstärkt und die Bildauflösung reduziert wird. Einzelne schwarze Flecke sind zu erkennen, auf denen das Signal sehr schwach ist. Auch zu erkennen sind die Umrisse der Terassenstruktur, wobei die Intensität des Spektrums auf den helleren Bereichen tendenziell höher ist.
Die Blechprobe sieht optisch ähnlich aus. Auch hier deutet der helle Farbton auf eine Probe mit geriger Oxidation hin. Unter dem Mikroskop ist eine der Folienprobe ähnliche Struktur zu erkennen. Diese ist jedoch auf dem Kupferblech diffuser. Es lässt sich vermuten, dass durch die höhere Dicke der Probe eine höhere Temperatur und Dauer notwendig ist, um die gleiche Terassenstruktur auszubilden. Auf der Probe kann jedoch nur ein sehr schwaches Graphenspektrum gemessen werden. Der G-Peak ist zwar klar zu erkennen, jedoch ist häufig kein 2D-Peak sichtbar, während der D-Peak teils recht ausgeprägt ist.
Die Probe wurde zusätzlich mit dem REM untersucht. In Abbildung 3.40a ist auf der Oberfläche eine Terrassenstruktur zu sehen. Auffällig sind auch die Helligkeitsunterschiede der unterschiedlichen Körner. An den Korngrenzen dieser ist zu erkennen, wie die Kanten der Terassenstruktur abknicken. In Abbildung 3.40b ist der Auschnitt in dem sich die drei Körner treffen dargestellt. Die hellen Formen aus dem linken Bild verlieren durch die stärkere Vergrößerung an Kontrast. Im Vergleich zur kommerziellen Graphenfolie aus Abbildung 3.15b zeigt die Oberfläche der eigenen Kupferfolie weniger Verunreinigungen bei einer vergleichbaren Kupferstruktur. Das unterstützt die Vermutung, dass die beiden Substrate bei unterschiedlichen Temperaturen ein optimales Wachstum erreichen. Dieser Prozess erzielt für die Kupferfolie ein gutes Schichtwachstum bei geringer Beschädigung der Oberfläche.



(a) Mikroskopaufnahme (b) Raman-Area-Scan

Abbildung 3.40: REM-Aufnahmen der Folie, die mit dem Prozess *G41* prozessiert wurde

3.8.3 Zusammenfassung des etablierten Prozesses

Mit dem Prozess *G41* kann reproduzierbar eine defektarme Graphen Monolage gewachsen werden. Die Struktur des Kupfers ist dabei zwar hoch kristallin, aber tendenziell uneben. Der Prozess ist nicht wie in der Literatur in einen unabhängigen Annealing- und Wachstumsprozess aufgeteilt, sondern besteht aus einem zweigeteilten Wachstumsschritt. Das Protokoll des Prozesses ist zur besseren Veranschaulichung in Abbildung 3.41 dargestellt. Während des ersten Schrittes wird der Ofen mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} auf 900 °C geheizt. Dabei fließen 50 sccm Wasserstoff und 10 sccm Methan in den Reaktor ein. Der Druckventil ist während des Prozesses offen wodurch der Druck durch die Gasflüsse bestimmt wird. Das ermöglicht den geringen Abfall des Druckes zu erkennen, der durch die Reduktion der Heizrate bei Beginn des Wachstumsschrittes entsteht. Während des Wachstumsschrittes wird der Gasfluss nicht verändert. Die Temperatur steigt über 90 Minuten von 900 °C auf 1050 °C mit einer effektiven Heizrate von ca. 1,66 K. Nach dem Wachstum kühlt der Reaktor passiv auf Raumtemperatur, während für weitere 300 Minuten 30 sccm Wasserstoff eingelassen werden. Der Prozess ist nicht zum Wachstum einer Graphenschicht auf

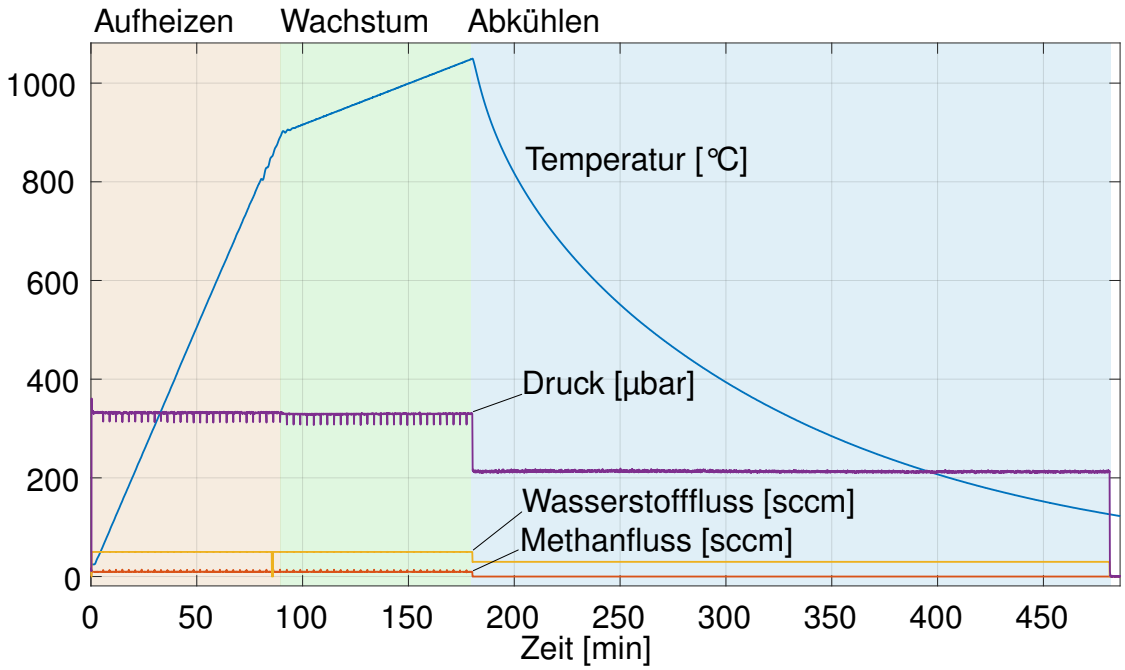


Abbildung 3.41: Rohrofenprotokoll des Prozesses *G41*

dem Blech geeignet. Dafür wird eine höhere Temperatur benötigt, was vermutlich auf die höhere Schichtdicke und damit verbundene thermische Stabilität zurückzuführen ist. Eine Optimierung des Prozesses zum Wachstum auf den Blechproben könnte Gegenstand zukünftiger Forschung sein.

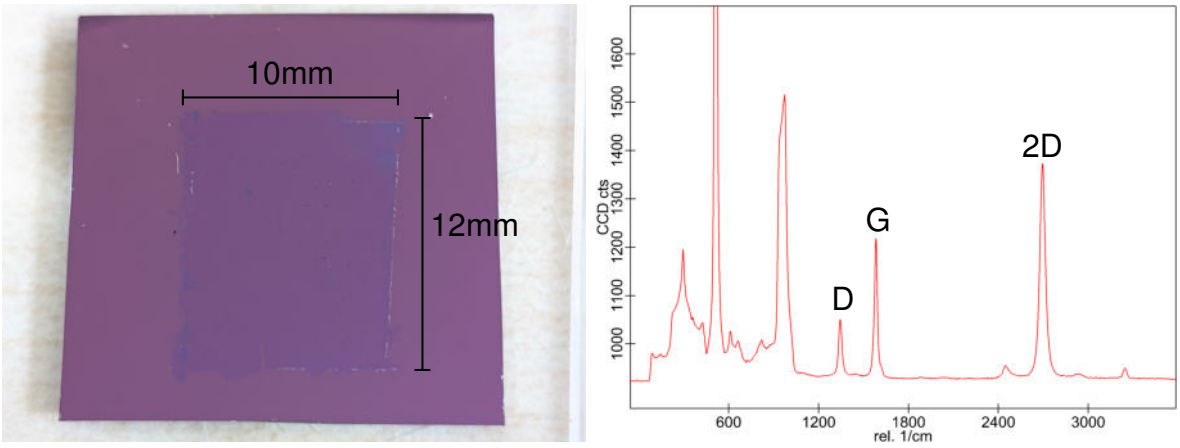
4 Transfer der Graphenschichten

Um das Graphen nutzen und charakterisieren zu können, ist es notwendig, dieses von dem Kupfersubstrat auf das Zielsubstrat zu transferieren. Als Zielsubstrat wird in dieser Arbeit ein Si-Waferbruchstück mit Siliziumdioxidschicht verwendet, da es in der Halbleiterindustrie ein gängiges Ausgangsmaterial ist. Dieses Substrat ermöglicht eine elektrische Analyse sowie eine Charakterisierung der Oberflächenbedeckung über ein optisches Mikroskop. Auch die Vermessung mit dem Raman-Spektrometer wird vereinfacht, da das für Siliziumdioxid charakteristische Raman-Spektrum schmalbandiger ist und damit keine Überschneidungen mit dem Spektrum von Graphen hat. Es ergibt sich ein deutlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis, wodurch kürzere Messungen ermöglicht werden.
Es kann zwischen drei typischen Transfermethoden unterschieden werden: Wet-Transfer, Bubble-Transfer und Dry-Transfer. Beim Wet-Transfer wird die Kupferprobe mit Graphen in eine Ätzlösung gelegt, in der das Kupfersubstrat vollständig aufgelöst wird. Das übrige Graphen wird dann mit einem Glasträger vorsichtig aus der Lösung gezogen und in ein Wasserbad gelegt, um die Reste der Lösung zu entfernen. Aus dem Wasserbad wird es dann mit dem Zielsubstrat gezogen und folgend getrocknet. Die Graphenschicht wird durch einen Lack oder ein Polymer während des Prozesses verstärkt. In einem letzten Schritt wird die Schutzschicht von der transferierten Schicht entfernt.
Eine Alternative ist der Bubble-Transfer, der über eine elektrochemische Reaktion funktioniert. Hier wird das Substrat mit dem Graphen in ein Elektrolyt getaucht. Daraufhin wird zwischen der Graphenprobe und einem zweiten Kontakt in der Lösung eine Spannung angelegt. Durch den fließenden Strom wird das Wasser zersetzt und es entstehen Wasserstoffbläschen auf der Oberfläche des leitfähigen Substrats, die das Graphen abheben. Die gelöste Graphenschicht wird in einem Wasserbad gespült und aus diesem mit dem Zielsubstrat herausgezogen. Auch hier wird das Graphen durch eine Schutzschicht auf der Oberfläche verstärkt. Das Substrat wird dabei nicht

zerstört und kann für weitere Wachstumsprozesse verwendet werden. Einige Publikationen sprechen von einer Verbesserung der Oberfläche und damit verbunden der Graphenschicht nach jedem Transfer [14, 32].
Bei dem Dry-Transfer geschieht der Transfer üblicherweise durch die mechanische Ablösung des Graphens von der Trägeroberfläche. Ein beispielhafter Dry-Transfer Prozess beginnt mit der Oxidation der Kupferoberfläche unter dem Graphen. Dadurch verringert sich dessen Bindung zum Träger. Danach kann die Graphenschicht mit Thermal Release Tape abgezogen werden. Letztlich wird das Graphen auf das Zielsubstrat gelegt und unter das Klebeband unter Hitze entfernt. Da für den Bubble- und Wet-Transfer bereits eingefahrene Prozesse am Lehrstuhl existieren, soll sich folgend auf diese fokussiert werden.

4.1 Wet-Transfer des Graphens

Zuerst soll ein Wet-Transfer mit einem der Kupferfolienstücke aus dem Batchprozess in Abschnitt 3.3 durchgeführt werden. Dabei wurden die Folien nach einem Annealprozess angeätzt und letztlich mit dem Wachstumsprozess *Graphen14* bei 1000 °C prozessiert.In vorangegangenen Arbeiten hat sich der Wet-Transfer als verlässlich für den Gewinn einer weitestgehend intakten Graphenschicht herausgestellt [33]. Begonnen wird damit, dass die Probe mit Polyemidklebeband an allen Seiten auf einen Glasträger aufgeklebt wird und mit einem Spin Coater ca. 400 nm Polymethylmethacrylat (PMMA) auf die Probe aufgeschleudert wird. Dieses wird auf einer Hotplate für 120 Sekunden bei 100 °C ausgehärtet. Danach wird das Polyemidklebeband vorsichtig abgezogen mit dem Fokus darauf, die Kupferfolie nicht zu zerknicken. Das einzelne Kupferstück wird dann in eine Eisen-(III)-Chlorid Lösung gelegt, um das Kupfer zu ätzen. Nach einigen Minuten ist kein Kupfer mehr zu erkennen, sodass die auf der Oberfläche schwimmende Graphenschicht mit einem Glasträger aus der Lösung gezogen werden kann. Diese wird folgend in ein Becherglas mit DeIonisiertes Wasser (DI-Wasser) getaucht, um Reste des Eisen-(III)-Chlorids und Kupfers wegzuspülen.
Als Zielsubstrat wird ein quadratisches Siliziumbruchstück mit 20 mm Kantenlänge verwendet, auf dem eine Oxidschicht mit ca. 270 nm Dicke thermisch aufgewachsen wurde. Die Oxiddicke wurde gewählt, da sie eine optimale Sichtbarkeit des Graphens



(a) Transferiertes Graphen (b) Raman-Spektrum auf der Oberfläche

Abbildung 4.1: Von der selbstbewachsenen Kupferfolie auf Siliziumdioxid transferierte Graphenschicht

ermöglicht [34]. Mit dem Bruchstück wird die Probe letztlich aus dem Wasser gezogen. Die Probe wird dann auf einer Hotplate bei 100 °C für ca. 5 Minuten getrocknet, um die Adhesion auf dem Siliziumdioxid zu optimieren. Letztlich wird das PMMA von der Probe entfernt. Dafür wird diese in ein Acetonbad bei 42 °C gelegt. Unter vorsichtigem Rühren löst sich hier das PMMA von der Oberfläche und die Probe kann in Propan-2-ol (IPA) und DI-Wasser gespült werden. Es bleibt jedoch ein gewisser Rest an PMMA auf der Oberfläche bestehen, der folgend in den Lichtmikroskopaufnahmen als bunte Streifen und Flecken zu erkennen ist. PMMA hat auch ein Raman-Spektrum, das sich teilweise in den Raman-Messungen mit dem Graphenspektrum überlagert. In Abbildung 4.1a ist ein Foto des transferierten Graphens auf dem Siliziumdioxid Substrat gezeigt. Das Graphen hat eine Breite von ca. 10 mm und eine Höhe von ca. 12 mm. Auf der Probe ist das Graphen durch eine leicht dunklere Färbung zu erkennen wobei bereits einige Risse und Verunreinigungen zu erkennen sind. Die Probe wurde folgend unter dem Raman-Spektrometer vermessen. Ein Spektrum, das in der Mitte der Probe aufgenommen wurde, ist in Abbildung 4.1b dargestellt. Zu erkennen sind die drei bekannten Graphen Maxima sowie einige andere schmalbandige Peaks. Der erkennbare D-Peak bei einer relativen Wellenzahl von ca. 1400 rel.1/cm lässt auf eine höhere Defektdichte schließen. Das Spektrum unter 1200 rel.1/cm entspricht sehr nah dem in der Software hinterlegtem Spektrum für Silizium.
In Abbildung 4.2 ist die Probe unter dem Mikroskop bei hundertfacher Vergrößerung

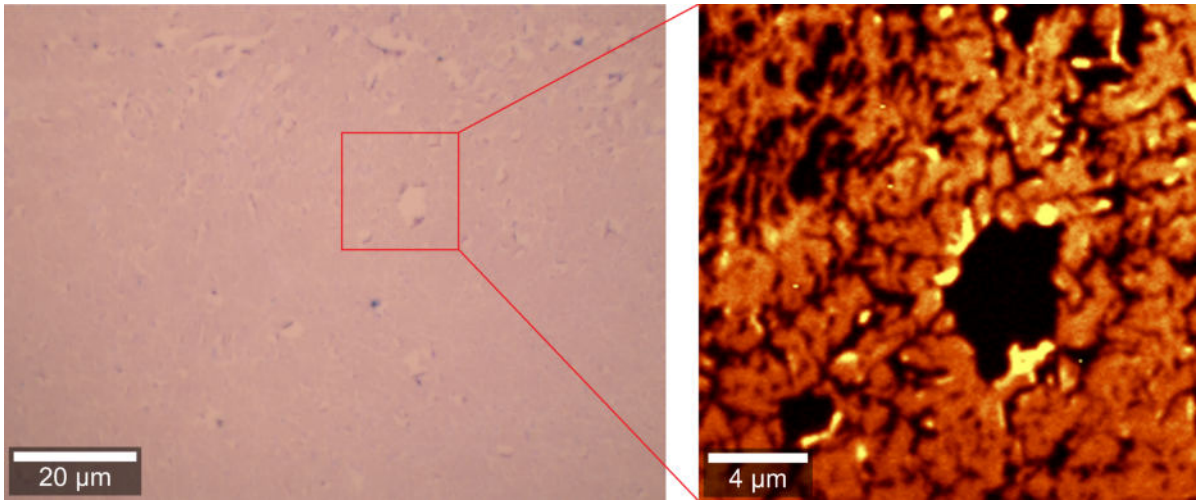


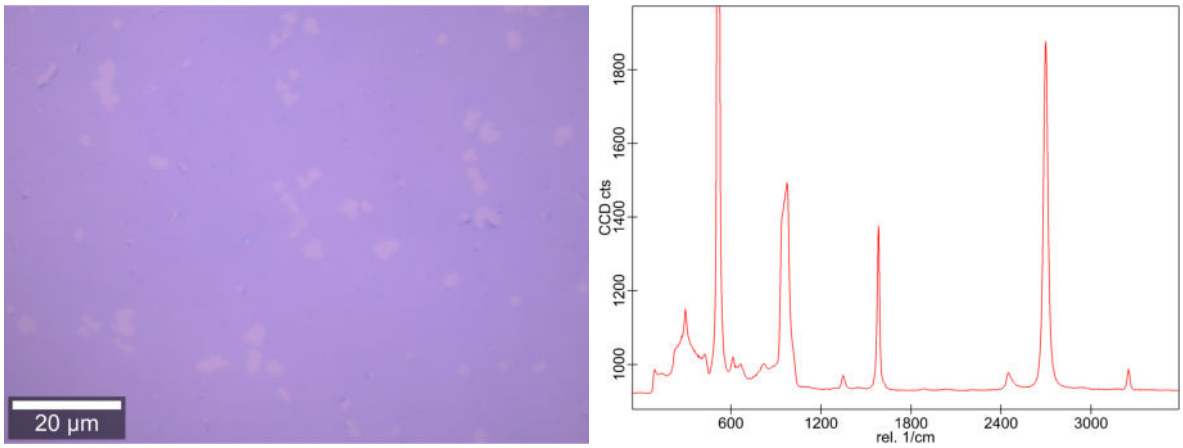
Abbildung 4.2: Raman-Area-Scan des transferierten Graphens

dargestellt sowie der Raman-Area-Scan des markierten Bereichs. Die Heatmap zeigt dabei die Größe des 2D Peaks bei einer relativen Wellenzahl von 2690 rel.1/cm. Gut zu erkennen ist dabei das große Loch im mittleren Bereich des Scans. Auch sind einzelne kleinere Löcher und Risse in der Graphenschicht zu sehen. Die hohe Intensität an den Kanten der Löcher lässt vermuten, dass sich dort das Graphen hochgeklappt hat und vor dem Transfer das Loch entweder kleiner war oder sogar eine ganz geschlossene Schicht vorhanden war. Die schmaleren Risse könnten auch vom Wachtum des Graphens kommen und damit auf ein unvollständiges Schichtwachstum hinweisen. Mit dem Wet-Transfer konnte das selbstgewachsene Graphen erfolgreich transferiert werden. Die transferierte Schicht zeugt von einer generell hohen Bedeckung nach dem Wachstum.

4.2 Bubble-Transfer des Graphens

Folgend wird auch getestet, ob sich die gewachsenen Schichten mit Hilfe des Bubble-Transfers transferieren lassen. Ein Vorteil dessen wäre, dass durch diesen ein Wiederverwenden des Substrates ermöglicht wird. Der Bubble-Transfer erleichtert außerdem den Transfer der Graphenschicht von dem dickeren Kupferblech. Der Wet-Transfer würde aufgrund der hohen Dicke signifikant mehr Zeit benötigen und dabei einen deutlich höheren Material- und Chemikalienverbrauch erzeugen. Da der Bub-

ble-Transfer auf Oberflächeneffekten basiert spielt die Substratdicke eine geringfügige Rolle. Verwendet wird wie im Wet-Transfer eine der vier Folien, die im vorangegangenem Teil für die Batchfähigkeit des Prozesses verwendet wurden. Die Folie wurde vor dem Wachstumsprozess geglättet und kann dadurch einfach durch einen Tropfen DI-Wasser auf einen Glasträger geklebt werden. Das Wasser wird in einem Ofen bei 100 °C für ca. 5 Minuten getrocknet. Die Adhäsion erzeugt dann genug Haftung, dass die Probe sicher weiterprozessiert werden kann. Folgend werden 100 µL PMMA bei einer Drehzahl von 2000 rpm für 30 Sekunden aufgeschleudert. Der Lack wird im Ofen bei 100 °C für 60 Minuten getrocknet. Die belackte Folie kann dann vom Träger gelöst werden. Das Lösen der Graphenschicht geschieht durch eine Elektrolyse, bei der durch die angelegte Spannung das Wasser in Wasser- und Sauerstoff aufgetrennt wird. Der Sauerstoff reagiert an der Kupferoberfläche und oxidiert diese, was die Haftung der Graphenschicht verringert. Der Wasserstoff bildet kleine Bläschen unter dem Graphen und hebt dieses dabei von dem Substrat ab. Verwendet wird hier ein Becherglas mit einer 50 mmol/L Kaliumhydroxid (KOH) Lösung in Wasser. In diese wird die Kupferprobe mit einer goldbeschichteten Pinzette gehalten. Die Pinzette muss dabei edler als das Substrat sein, damit die Reaktion primär auf der Oberfläche der Kupferprobe stattfindet. Als Anode wird ein Platindraht verwendet. An die beiden Elektroden wird dann eine Spannung von ca. 3 V angelegt. Dadurch entsteht ein Strom von ungefähr 5 mA. Die gelöste Graphenschicht kann dann mit einem Glasträger aus der Lösung gezogen und in ein Becherglas mit De-Ionized (DI)-Wasser gegeben werden, um die Reste der KOH-Lösung wegzuspülen. Danach wird die Probe mit einem Siliziumbruchstück mit 298 nm Oxidschicht aus dem Wasser gezogen. Die Probe wird dann für einen Tag luftgetrocknet, bevor analog zum Wet-Transfer der Lack in Aceton aufgelöst und entfernt wird. Letztlich wird die Graphenschicht unter dem Raman-Spektrometer vermessen.
Die Qualität der transferierten Schicht variiert hier stark. Der Teil der Folie, die tiefer in der KOH Lösung war und damit eine höhere Blasenbildung erfuhr, ist merklich löchriger. Der Bereich des Graphens, der durch die Pinzette primär oberhalb der Lösung gehalten wurde und nur zuletzt manuell von dem Kupfersubstrat gezogen wurde zeigt hier eine durchgängige Oberfläche mit weniger und kleineren Löchern. Ein Ausschnitt ist in Abbildung 4.3a dargestellt. Die hellen Flecken sind dabei Löcher im Graphen. Ein Spektrum des Graphens ist in Abbildung 4.3b gezeigt. Zu erkennen sind neben den bekannten G- und 2D- Peak auch ein geringfügiger D-Peak sowie die geringeren

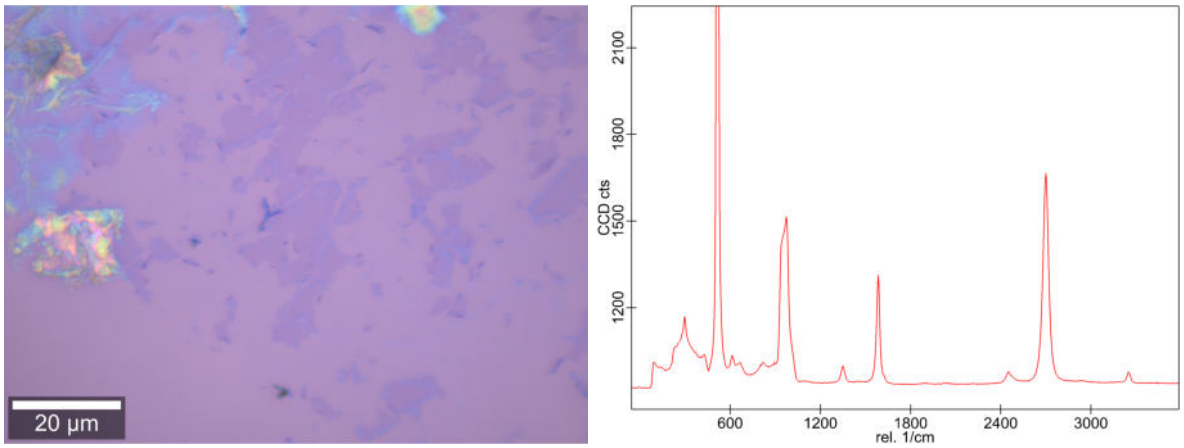


(a) Lichtmikroskopaufnahme bei 100x Vergrößerung

(b) Raman-Spektrum der Probe

Abbildung 4.3: Lichtmikroskopaufnahmen von Graphen das mit Bubble-Transfer von einer Folienprobe auf ein Siliziumbruchstück transferiert wurde

Maxima bei 2450 rel.1/cm und 3200 rel.1/cm relativer Wellenzahl. Auch ist das Siliziumsubstrat durch das Spektrum bei den niedrigeren relativen Wellenzahlen zwischen 300 rel.1/cm und 1200 rel.1/cm gut zu erkennen.
Zusätzlich zu der Folie wird auch ein Transfer vom Graphen einer Blechprobe getestet. Verwendet wird die Blechprobe aus Abbildung 3.19 wo mit dem Prozess *Graphen20* das Graphen bei 1020 °C gewachsen wurde, da diese die höchste Graphengüte der ersten Blechproben zeigt. Hier kann das Blech direkt in die Lackschleuder gelegt werden und dann identisch zur Folie mit PMMA beschichtet werden. Durch die höhere Stabilität kann das Blech nur an einer Ecke gehalten werden, womit sich ein geringerer Verlust von nutzbaren Graphen erhofft wird. Während der Elektrolyse ist eine Blasenbildung zu erkennen, die sich aber primär in der Mitte der Probe konzentriert. Bei einem Transfer der kommerziellen Graphenfolie beginnt die Blasenbildung am Rand der Probe, und bewegt sich dann in Richtung der Mitte. Das hat zur Folge, dass sich die Schicht auch nach langem Stromfluss nicht von dem Substrat trennt. Es bildet sich eine große Blase in der Mitte, die die verstärkte Graphenschicht dort zwar abhebt, aber die Kanten sind weiterhin fest verbunden. Unter manuellem Einwirken mit einer Pinzette kann das Graphen gelöst werden, jedoch wird die Schicht dabei stark beschädigt. Die Reste, die transferiert werden konnten, sind in Abbildung 4.4 zu sehen. Zu erkennen ist, dass die transferierten Überreste mit vielen Löchern und



(a) Lichtmikroskopaufnahme bei 100x Vergrößerung

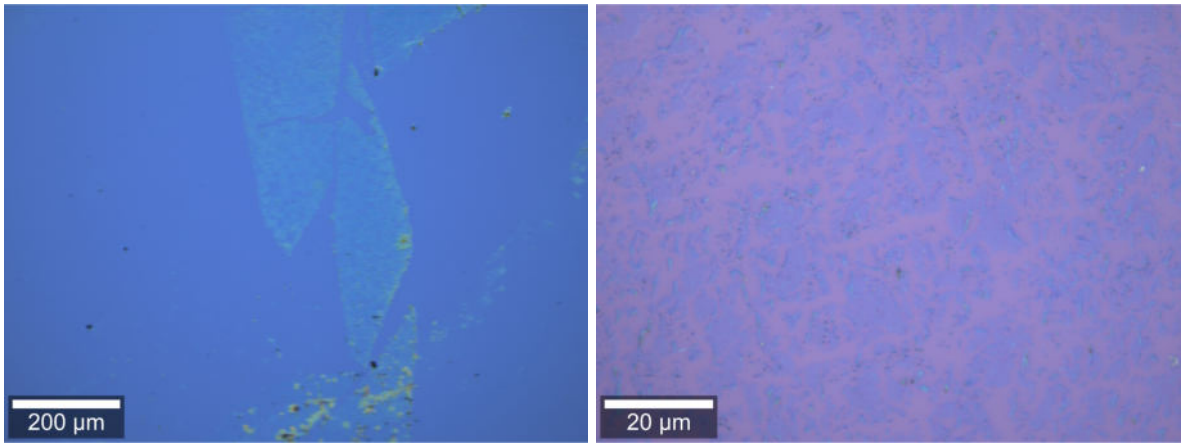
(b) Raman-Spektrum der Probe

Abbildung 4.4: Mit Bubble-Transfer transferiertes Graphen von einer Blechprobe auf ein Siliziumbruchstück

Rissen übersät sind. In vorangegangenen Arbeiten hat sich herausgestellt, dass bei einer langen Elektrolyse die Wasserstoffbläschen die Tendenz haben, Löcher in die Graphenschicht zu reißen [33]. Eine Erklärung für das schlechte Ablösen der Schicht wäre, dass durch die Dicke des Bleches auch auf den Seitenkanten des Substrats Graphen gewachsen ist. Dadurch bildet sich eine geschlossene Schicht um das Substrat. Durch die hohe Zugfestigkeit der Schicht kann sich das Graphen dann nicht von der Probe lösen. Das kommerzielle Graphen wird auf einer 4 Zoll Kupferfolie gewachsen und dann vor dem Transfer in kleine Stücke geschnitten. Damit ist die Kante des Substrats zwangsmäßig frei von Graphen, weshalb ein besserer elektrochemischer Angriff an den Seiten dieses erfolgen kann.
Es sollen zum Vergleich auch Graphenschichten, die nach dem Umbau des Ofens gewachsen wurden, transferiert werden. Dafür werden die Proben aus Abbildung 3.30 verwendet, die mit dem Prozess *G35* verarbeitet wurden. Da sich die Folie bei dem Prozess durch die hohe Temperatur im Ofen gebogen hat kann sie hier nicht mit Hilfe der Adhesion eines Wassertropfens auf den Glasträger aufgebracht werden. Die Probe wird daher analog zum Wet-Transfer mit Polyemidklebeband abgeklebt. Danach wird sie identisch belackt und ausgehärtet. Bevor die Probe in die KOH Lösung gegeben wird, wird mit einem Skalpell der Rand der Probe weggeschnitten. Damit soll das Ablösen der Graphenschicht von der Oberfläche erleichtert werden. Es wer-

den zuerst für die Elektrolyse die 3 V aus dem letzten Versuch angelegt. Es bilden sich wieder auf der Probe Bläschen, jedoch löst sich die Graphenschicht an der Kante nicht von dem Kupfer. Auch nach ca. 30 Minuten ist keine lose Stelle zu erkennen. Die Probenoberfläche ist dabei mit großen Bläschen bedeckt. Um die Reaktion zu verstärken wird folgend die Spannung erhöht auf bis zu 15 V um durch die höhere Blasengeneration eine Ablösung zu fördern. Nach einigen Minuten kann mit einer Pinzette ein Teil des Graphens angehoben werden. Die Haftung des Restes bleibt jedoch so hoch, dass ein manuelles Abziehen der Graphenschicht nicht möglich ist. Der Rest der Schicht kann gelöst werden, indem die Probe so gedreht wird, dass nur der Teil der Probe in der Lösung ist, auf dem das Graphen noch haftet. Durch den langen Stromfluss bei hoher Spannung ist die PMMA-Schicht stark beschädigt. Der Rest wird dennoch auf ein Siliziumdioxid Bruchstück transferiert. Die Probe ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Unter zehnfacher Vergrößerung sind helle unebene Flächen auf der Oberfläche zu erkennen. Werden diese Flächen bei stärkerer Vergrößerung betrachtet, ist zu erkennen, dass die Oberfläche mit vielen kleinen Fetzen Graphen übersät ist. Die Spektra der Graphenstücke zeigen ein klares Graphenspekrum mit kaum erkennbarem D-Peak. Das deutet darauf hin, dass die Graphenschicht auf der Kupferprobe recht hochwertig war, aber durch den Transfer weitgehend zerstört wurde.

Die Blechprobe, die ebenfalls mit dem Prozess *G35* beschichtet wurde, soll auch transferiert werden. Die Probe kann ohne Träger im Spin Coater mit PMMA beschichtet werden. Nach Aushärten des Lackes wird auch die Probe mit einem Skalpell eingeritzt, sodass ein quadratischer Bereich auf der Oberfläche freigestellt wird. An die Probe werden anders als bei der Folienprobe konstant 3 V angelegt. Die Probe wird so über Nacht gelassen. Die Hoffnung ist, dass durch die geringe Spannung sich kleinere, und weniger destruktive Bläschen bilden, sodass die Graphenschicht weniger zerstört wird. Auch soll der Transfer durch die Oxidation des Kupfers die Bindung des Graphens schwächen. Bei den vorangegangenen Proben war nur eine geringe Verfärbung zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass diese während des Prozesses nur schwach oxidiert wurden. Die Idee ist nun, dass durch einen langen, langsamen Prozess eine höhere Oxidation erzielt wird, und damit das Ablösen der Graphenschicht vereinfacht wird. Am Folgetag schwimmt das gelöste Graphen zwar auf der Oberfläche, aber es scheint sich im Prozess gefaltet zu haben. Auch sind ei-



(a) Lichtmikroskopaufnahme bei 10x Vergrößerung

(b) Lichtmikroskopaufnahme bei 100x Vergrößerung

Abbildung 4.5: Mit Bubble-Transfer transferiertes Graphen von einer neuen Folienprobe auf ein Siliziumbruchstück

nige eingeschlossene Blasen zu sehen. Die Schicht wird dennoch auf ein Bruchstück transferiert.

Unter dem Lichtmikroskop des Raman-Spektrometers ist die Oberfläche nur mit Fetzten des Graphens beschichtet. Zusätzlich sind noch viele Reste des PMMA zu erkennen. Eine Erklärung wäre, dass sie durch gefaltete Graphenschichten vor dem Aceton geschützt wurden. Die einzelnen Graphenflakes sind hingegen recht durchgängig und deutlich größer als jene von der Folienprobe. Ein Ausschnitt ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Zu erkennen ist ein Flake mit einer Größe von ca. 30 µm mal 30 µm. Über dieses Flake wird ein Area-Scan des Raman-Spektrums durchgeführt, dass in Abbildung 4.6 dargestellt ist. Gezeigt ist die Intensität des 2D Peaks, da dieser viel über die Struktur des Graphens aussagen kann. Zu sehen ist eine sehr homogene Färbung mit dünnen dunklen Linien durch das Flake. Die Linien sind vermutlich Falten des Graphens, da hier ein stärkerer G-Peak gemessen werden kann, während der 2D-Peak sinkt. Bei einem Riss wäre zu erwarten, dass auch der G-Peak in der Intensität abnimmt. Einige der Kanten des Flakes sind besonders hell, was ein beim Transfer gerissenes Graphen vermuten lässt, dass sich während des Prozesses aufgestellt hat. Die Qualität des Graphens lässt darauf schließen, dass auch nach dem Umbau eine hochwertige Schicht gewachsen werden kann. Generell zeigt diese Probe ein deutlich besseres Graphen als die Folienprobe. Das spricht dafür, dass eine geringe

Spannung während des Transfers das Graphen mikroskopisch weniger zerstört.

Auffällig ist, dass der Transfer beider Proben deutlich problematischer war als mit den vorrangegangenen oder auch mit den Proben aus dem kommerziellen Graphen. Eine Erklärung dafür wäre es, dass die alten Proben sowie die kommerziellen Folien deutliche Zeichen von Oxidation zeigen. Die Haftung von Graphen wird stark durch eine Oxidation des Substrats verringert. Es ist daher naheliegend, dass sich das Graphen auf einer Probe, die bereits durch einige Monate Kontakt mit der Atmosphäre langsam oxidiert wurde, signifikant einfacher von dieser lösen lässt. Ein Gegenstand zukünftiger Forschung könnte es sein, zu testen inwiefern der Transfer vereinfacht werden kann durch ein vorsätzliches Oxidieren der Kupferoberfläche nach dem Wachstumsprozess.

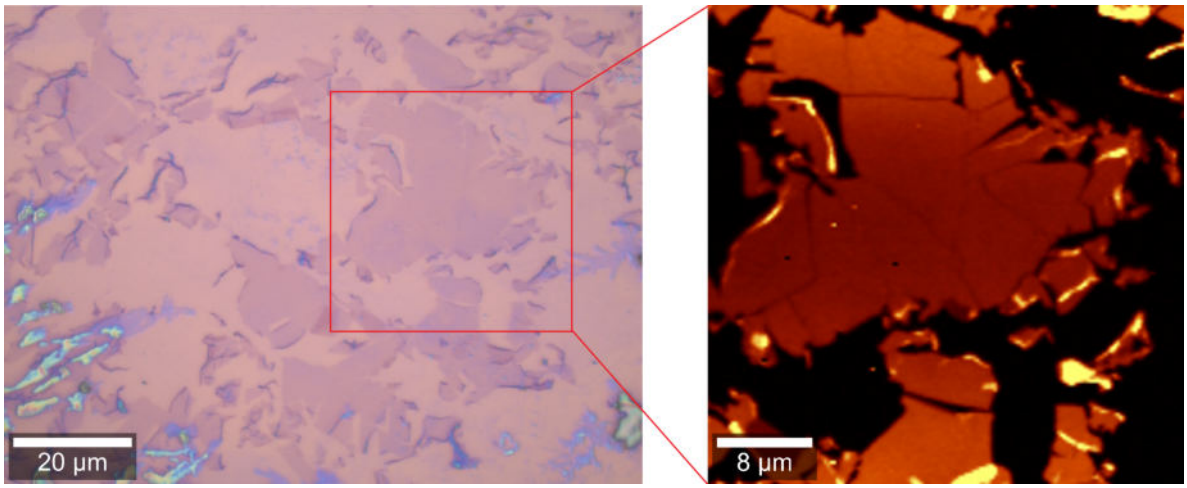
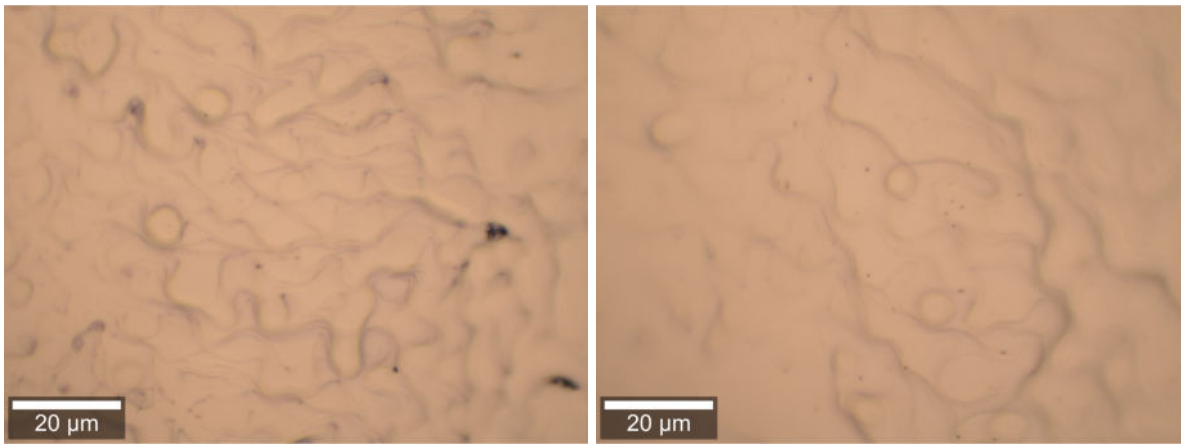


Abbildung 4.6: Mikroskop Bild einer mit Bubble-Transfer transferierten Graphenschicht. Ursprungssubtrat ist eine Blechprobe die mit dem Prozess *G35* bewachsen wurde

4.3 Wiederverwendung des Substrats

Da beim Bubble-Transfer die Substrate nicht zerstört werden können sie für weitere Wachstumsprozesse verwendet werden. Verwendet werden die Kupferfolien von denen in dem letzten Abschnitt das Graphen transferiert wurde. Durch den Transfer ist die Oberfläche der Folien verfärbt und verschmutzt. Zur Reinigung dieser werden die

Proben für 2 Minuten in NH_4OH angeätzt. Danach werden die Proben im Ofen mit dem Prozess *G41* wieder mit Graphen beschichtet. In Abbildung 4.7 sind die beiden Proben unter dem Raman-Spektrometer dargestellt. Auf der Folie die Ursprünglich mit dem Prozess *Graphen14* beschichtet wurde ist eine klare Terrassenstruktur zu erkennen. Die Oberfläche weist hohe Ähnlichkeiten zur Probe aus Abbildung 3.39 auf. Auf der Folie kann großflächig Graphen gemessen werden. Im Vergleich dazu ist die Oberflächenstruktur der Folie in Abbildung 4.7a glatter. Es ist weiterhin eine Terrassenstruktur zu erkennen, jedoch erscheinen die einzelnen Ebenen größer. Die Unterschiede sind durch den stärkeren Angriff der Folie während des Transfers zu erklären. Auf der Probe kann ebenfalls großflächig qualitativ hochwertiges Graphen nachgewiesen werden. Die Oberfläche scheint durch den langen Transfer geglättet zu werden. Dadurch ist anzunehmen, dass durch wiederholte Wachstums und Transferschritte die Graphenqualitat steigt. Das deckt sich auch mit Erkenntnissen aus der Literatur [14, 32].Es lässt sich zusammenfassen, dass mit dem verwendeten Transfer und Wachstumsprozess ein Substrat mehrfach zum Graphenwachstum verwendet werden kann.



(a) Folie auf der Ursprünglich mit *Graphen14* gewachsen wurde

(b) Folie auf der Ursprünglich mit *G35* gewachsen wurde

Abbildung 4.7: Mikroskopaufnahmen von Folienproben auf denen nach einem Bubble-Transfer erneut mit dem Prozess *G41* Graphen gewachsen wurde

5 Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit konnte Graphen auf Kupferfolien, Kupferblechen sowie auf Kupferdünnschichten aufgewachsen werden. Primär lag der Fokus auf Kupferfolien, auf denen sich mit dem entwickelten Prozess Monolagen Graphen mit hoher Qualität und Bedeckung erreichen lassen. Dabei wurde der Einfluss von Temperatur, Gasflüssen sowie Vorbehandlung der Folie betrachtet.
Es lässt sich feststellen, dass die unterschiedlichen Substrate einen hohen Einfluss auf die für ein Wachstum notwendigen Prozessparameter haben. Trotz großer Abweichung in der Oberflächenrauheit ist die Qualität der Graphenschicht vergleichbar. Es wurde auch eine gesputterte Dünnschicht als Substrat getestet, wobei festgestellt werden konnte, dass der Schmelzpunkt des Kupfers direkt mit der Schichtdicke korreliert. Die für die reinen Kupferproben zum Wachstum verwendeten Temperaturen im Bereich von 900 °C bis 1050 °C erwiesen sich für die Dünnschichtproben als zu hoch. Getestet wurden dafür Dicken von 250 nm bis 1600 nm, wobei ein direkte Korrelation zwischen der Kupferdicke und thermischen Stabilität der Proben gefunden werden konnte.
Der Prozess für ein optimales Graphenwachstum auf der Kupferfolie mit 25 µm Dicke, kann in drei Abschnitte unterteilt werden. Während des Aufheizschrittes wird die Probe auf 900 °C aufgeheizt. Dabei werden konstant Wasserstoff und Methan in den Reaktor eingelassen. Der darauf folgende Wachstumsschritt zeichnet sich dadurch aus, dass die Temperatur über 90 Minuten linear auf 1050 °C ansteigt. Zuletzt kühlt die Probe unter Wasserstoffatmosphäre auf Raumtemperatur ab. Anders als in der Literatur beschrieben, ist kein zusätzlicher Annealingschritt notwendig. Mit dem Prozess kann eine hohe Oberflächenqualität und Bedeckung erzielt werden, die der einer kommerziellen Folie entspricht.
Die gewachsenen Graphenschichten konnten erfolgreich mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren transferiert werden. Mit einem Wet-Transfer wurde das Graphen von der Kupferfolie erfolgreich auf ein Waferbruchstück transferiert. Dabei wurde großflächig

eine defektarme Schicht nachgewiesen. Mit Hilfe eines Bubble-Transfers wurde sowohl von Folienproben als auch Proben des 250 µm dicken Kupferblechs Graphen auf ein Waferbruchstück transferiert. Für die verwendeten Substrate konnte gezeigt werden, dass nach dem Transfer ein weiterer Wachstumsprozess möglich ist. Auffällig ist, dass die Bubble-Transfers von Proben, die bereits eine längere Zeit an der Atmosphäre lagen, deutlich besser funktionieren. Die Graphenschicht löst sich einfacher von einer oxidierten Kupferfläche, wodurch eine geringere Elektrolysedauer benötigt wird. Das steigert die Qualität der transferierten Graphenschicht.
In folgenden Arbeiten kann untersucht werden, ob eine integrierte Oxidation am Ende des Wachstumsprozesses verwendet werden kann, um einer Verbesserung des Transfers zu erzielen. Die verwendeten Substrate benötigen unterschiedliche Prozesse. Indem der Prozess auf der Folie weiter analysiert wird, kann das Graphenwachstum beispielweise mit Hilfe von Parametervariation genauer charakterisiert werden. Dadurch kann ein Prozess mit optimalem Schichtwachstum bei geringer thermischer Belastung entwickelt werden. Zum Wachstum von Graphen auf dem Kupferblech gilt es, einen weiteren Prozess mit erhöhter Temperatur zu entwickeln. Eventuell ist es möglich, einen gemeinsamen Wachstumsprozess für beide Substrate zu etablieren. Eventuell lässt sich durch alternative Kohlenstoffquellen wie Ethylen und damit verringerten Prozesstemperaturen ein Wachstum auf den gesputterten Kupferdünnschichten ermöglichen. Letztlich kann auch der Einfluss der Kupferoberflächen sowie etwaiger Vorbehandlungen dieser auf die Qualität des transferierten Graphen gemessen werden. Dabei ist auch der Effekt wiederholter Transfers auf die Graphenqualität zu quantifizieren.

A Anhang

Sputterprozesse

Prozess	Leistung [Watt]	Argonfluss [sccm]	p [mBar]	Drossel	Rate [nm/min]	Blende	Teller-rotation
Kupfer:							
Zündung	80	200	$5x10^{-}3$	Ja	-	zu	Nein
Abscheidung1	300	40	$5x10^{-}3$	Ja	25	offen	Ja
Abscheidung2	300	40	$5x10^{-}3$	Ja	108	offen	Nein

Tabelle A.2: Parameter für den Kupfersputterprozess

Ofenprozesse

Prozess	T [℃]	Heizrate [℃/min]	H_2 [sccm]	$t(H_2)$ [min]	CH_4 [sccm]	$t(CH_4)$ [min]	p [µbar]
Graphen04	975	10	20	15	20	10	500
Graphen05	975	10	20	29	-	-	500
Graphen08	1000	10	20	120	-	-	250
Graphen10	975	10	20	120	-	-	0
Graphen11	975	10	20	1	5	30	2000
Graphen12	975	10	20	30	-	-	250
Graphen13	1000	10	20	30	-	-	40
Graphen14	1000	10	20	-	10	30	100
Graphen16	1000	10	20	30	-	-	40
Graphen19	1000	10	20	120	-	-	200
Graphen20	1020	10	20	-	10	30	200
Graphen21	1000	10	20	30	10	30	200
Graphen22	1000	10	20	-	10	30	200
G28	1000	10	40	-	10	30	300
G29	1020	10	30	30	-	-	200
G31	1020	10	30	-	10	30	200
G32	1050(1000)	10	50(20)	120	10	30(150)	200
G33	1050(1000)	10	50(20)	120	10	30	200
G35	1050	10	50(20)	120	10	30	200
G36	1050	10	50(20)	30	10	30	200
G37	1050	10	50(20)	120	10	-	200
G38	1050	10	50(20)	120	10	90	200
G39	1050	10	50	120	10	90	200
G40	1050	10	50	5	10	-	200
G41	1050	10	50	90	10	90	200

Tabelle A.4: Parameter für die Ofenprozesse

Laufzettel des Wet-Transfers (V1477)

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

Standard Transfer Prozess
Silizium Wafer, Thermisches Oxid 300 nm
HF-ätzen 10 s $\rightarrow$ ca 280 nm für größte Sichtbarkeit des Graphens
Gemessen mit Ellipsometer: ˜285 nm auf allen Proben
Gelbraum G3:
Graphenstück aus Graphenkupferfolie ausschneiden
Graphen mit Kaptonband auf Glasobjektträger aufkleben
100 µL PMMA (4%, 950K Molekulargewicht) auftragen
Aufschleudern mit 2000 U/min für 30 s
Ausheizen auf Hotplate bei 100 °C für 120 s
Graphenfolie von Objektträger lösen
Graphenfolie mit Kupferseite in Ätzlösung (Eisen(III)-Chlorid) legen
Kupfer vollständig ätzen (Dauer ca. 60 min)
Graphen mit Objektträger aus Ätzlösung fischen
Objektträger in Teflonbecher mit DI-Wasser eintauchen, Graphen schwimmt dann auf Oberfläche
Graphen noch 2 Mal mit Objektträger aus Wasser anheben und erneut auf sauberes Wasser transferieren
Probe mit Pinzette angewinkelt unter das schwimmende Graphen halten und langsam nach oben herausziehen
Probe trocknen für 300 s bei 80 °C auf Hotplate
Reinraum:
PMMA Lack mit Aceton entfernen, bei 42 °C mit Magnetrührer
Reinigung mit IPA und trocknen
Optiklabor MSW:

Probe mit Raman untersuchen, 488 nm Laser, Parameter variieren für beste Ergebnisse

Laufzettel des KOH Bubble-Transfers (V1486)

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

Standard Transfer Prozess
Silizium Wafer, Thermisches Oxid ˜270 nm für beste Sichtbarkeit
Reinraum:
Graphenstück aus Graphenkupferfolie ausschneiden
Graphen mit Wassertropfen auf Glasobjektträger aufkleben
100 µL PMMA (4%, 950K Molekulargewicht) auftragen
Aufschleudern mit 2000 U/min für 30 s (1000 U/min Beschl.)
Ausheizen im Ofen 60 min bei 100 °C
Gelbraum G3:
Graphenfolie von Objektträger lösen
Lösung anfertigen (50 mMol/L KOH $\rightarrow$ 2,8 g auf 1 L)
Graphen mit Goldpinzette in Lösung hängen
Spannung anlegen (2,7 V Graphen-Kupfer-Folie (GKF) an Kathode (-))
Warten, bis Graphen sich gelöst hat, evtl. etwas mit Pinzette nachhelfen
Graphen mit Objektträger aus Lösung fischen
Objektträger in Teflonbecher mit DI-Wasser eintauchen, Graphen schwimmt dann auf Oberfläche, kurz reinigen
Graphen noch Mal mit Objektträger aus Wasser anheben und erneut in saubere Lösung transferieren, um Reste zu entfernen
Graphen erneut mit Objektträger rausfischen und in Wasser reinigen, ca. 10 min

Probe schräg mit Pinzette unter Graphen halten und langsam nach oben führen, um das Graphen zu transferieren
Reinraum:
Probe unter Atmosphäre trocknen ca. 12 Stunde
PMMA Lack mit Aceton (42 ℃ Magnetrührer) entfernen
Reinigung mit IPA und trocknen
Optiklabor MSW:
Probe mit Raman untersuchen, 488 nm Laser
Bekannte Probleme
Graphen bleibt nicht auf SiO_2 Probe, löst sich beim PMMA entfernen mit ab $\rightarrow$ Trocknen im Ofen ist kritischer Schritt
Variation der KOH Konzentration: Transfer wie oben aber mit 25 und 100 mMol
Ergebnis: 50 mMol am besten, viele Schäden bei 25 und 10 mMol
Variation des Schutzlacks: Aushärten in Ofen bei 100 ℃ eine Stunde (langsamer, damit schonender für Graphen)
Ergebnis: Kein merklicher Unterschied in Qualität
Variation des Schutzlacks: Aushärten bei 150 ℃ auf der Hotplate
Ergebnis: Graphen löst sich schlechter bis gar nicht ab

Literaturverzeichnis

[1] TOPORSKI, Jan (Hrsg.) ; DIEING, Thomas (Hrsg.) ; HOLLRICHER, Olaf (Hrsg.): *Springer Series in Surface Sciences*. Bd. 66: *Confocal Raman Microscopy*. Cham : Springer International Publishing, 2018. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-75380-5. – ISBN 978–3–319–75378–2 978–3–319–75380–5

[2] UBBELOHDE, A. R. ; LEWIS, F. A. ; RICE, Stuart A.: Graphite and Its Crystal Compounds. In: *Physics Today* 14 (1961), 03, Nr. 3, 66-68. http://dx.doi.org/10.1063/1.3057474. – DOI 10.1063/1.3057474. – ISSN 0031–9228

[3] MBAYACHI, Vestince B. ; NDAYIRAGIJE, Euphrem ; SAMMANI, Thirasara ; TAJ, Sunaina ; MBUTA, Elice R. ; KHAN, Atta u.: Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. In: *Results in Chemistry* 3 (2021), Januar, 100163. http://dx.doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163. – DOI 10.1016/j.rechem.2021.100163. – ISSN 2211–7156

[4] NOVOSELOV, K. ; GEIM, A. ; MOROZOV, S. ; JIANG, Da ; ZHANG, Yanshui ; DUBONOS, S. ; GRIGORIEVA, Irina ; FIRSOV, Anatoly: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. In: *Nat. Mater.* 6 (2004), Januar

[5] URADE, Akanksha R. ; LAHIRI, Indranil ; SURESH, K. S.: Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. In: *JOM* 75 (2023), März, Nr. 3, 614–630. http://dx.doi.org/10.1007/s11837-022-05505-8. – DOI 10.1007/s11837–022–05505–8. – ISSN 1543–1851

[6] GLOBISCH, Sabine: *Lehrbuch Mikrotechnologie*. München : Hanser Verlag, 2011. http://dx.doi.org/10.3139/9783446429741. – ISBN 3446429743; 978344642974

[7] HILLERINGMANN, Ulrich: *Silizium-Halbleitertechnologie*. 7. Wiesbaden : Springer Fachmedien, 2019. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-23444-7. – ISBN 365823444X; 9783658234447

[8] CHOY, Kwang-Leong (Hrsg.): *Chemical Vapour Deposition (CVD): Advances, Technology and Applications*. Boca Raton : CRC Press, 2019. http://dx.doi.org/10.1201/9780429342363. – ISBN 978–0–429–34236–3

[9] UL-HAMID, Anwar: *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Cham, Schweiz : Springer, 2018. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7. – ISBN 9783319984827

[10] SALMANG, H. (Hrsg.) ; SCHOLZE, H. (Hrsg.) ; TELLE, Rainer (Hrsg.): *Strukturen*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2007. – 9–174 S. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-49469-0_2. – ISBN 978–3–540–49469–0

[11] VOIGTLÄNDER, Bert: *Atomic Force Microscopy*. Springer, 2019. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-13654-3. – ISBN 978–3–030–13653–6

[12] HELLERER, Thomas: *CARS-Mikroskopie: Entwicklung und Anwendung*, Diss.

[13] TAO, Li ; LEE, Jongho ; HOLT, Milo ; CHOU, Harry ; MCDONNELL, Stephen J. ; FERRER, Domingo A. ; BABENCO, Matías G. ; WALLACE, Robert M. ; BANERJEE, Sanjay K. ; RUOFF, Rodney S. ; AKINWANDE, Deji: Uniform Wafer-Scale Chemical Vapor Deposition of Graphene on Evaporated Cu (111) Film with Quality Comparable to Exfoliated Monolayer. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), November, Nr. 45, 24068–24074. http://dx.doi.org/10.1021/jp3068848. – DOI 10.1021/jp3068848. – ISSN 1932–7447, 1932–7455

[14] WANG, Yu ; ZHENG, Yi ; XU, Xiangfan ; DUBUISSON, Emilie ; BAO, Qiaoliang ; LU, Jiong ; LOH, Kian P.: Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst. In: *ACS Nano* 5 (2011), Dezember, Nr. 12, 9927–9933. http://dx.doi.org/10.1021/nn203700w. – DOI 10.1021/nn203700w. – ISSN 1936–0851. – Publisher: American Chemical Society

[15] DENG, Bing ; PANG, Zhenqian ; CHEN, Shulin ; LI, Xin ; MENG, Caixia ; LI, Jiayu ; LIU, Mengxi ; WU, Juanxia ; QI, Yue ; DANG, Wenhui ; YANG, Hao ; ZHANG,

Yanfeng ; ZHANG, Jin ; KANG, Ning ; XU, Hongqi ; FU, Qiang ; QIU, Xiaohui ; GAO, Peng ; WEI, Yujie ; LIU, Zhongfan ; PENG, Hailin: Wrinkle-Free Single-Crystal Graphene Wafer Grown on Strain-Engineered Substrates. In: *ACS Nano* 11 (2017), Dezember, Nr. 12, 12337–12345. http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.7b06196. – DOI 10.1021/acsnano.7b06196. – ISSN 1936–0851. – Publisher: American Chemical Society

[16] KIM, Soo M. ; HSU, Allen ; LEE, Yi-Hsien ; DRESSELHAUS, Mildred ; PALACIOS, Tomás ; KIM, Ki K. ; KONG, Jing: The effect of copper pre-cleaning on graphene synthesis. In: *Nanotechnology* 24 (2013), August, Nr. 36, 365602. http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/36/365602. – DOI 10.1088/0957–4484/24/36/365602. – ISSN 0957–4484. – Publisher: IOP Publishing

[17] BHAVIRIPUDI, Sreekar ; JIA, Xiaoting ; DRESSELHAUS, Mildred S. ; KONG, Jing: Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst. In: *Nano Letters* 10 (2010), Oktober, Nr. 10, 4128–4133. http://dx.doi.org/10.1021/nl102355e. – DOI 10.1021/nl102355e. – ISSN 1530–6984. – Publisher: American Chemical Society

[18] PIVOVAROV, Pavel A. ; RYBIN, Maxim G. ; POPOVICH, Alexey F. ; OREKHOV, Anton S. ; OREKHOV, Andrey S. ; OBRAZTSOVA, Elena D. ; KOMLENOK, Maxim S.: Crystallization of Thin Copper Films on Silica Substrate for Graphene Growth. In: *physica status solidi (b)* 256 (2019), Nr. 9, 1800685. http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201800685. – DOI 10.1002/pssb.201800685. – ISSN 1521–3951. – _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.201800685

[19] LEWIS, Amanda M. ; DERBY, Brian ; KINLOCH, Ian A.: Influence of Gas Phase Equilibria on the Chemical Vapor Deposition of Graphene. In: *ACS Nano* 7 (2013), April, Nr. 4, 3104–3117. http://dx.doi.org/10.1021/nn305223y. – DOI 10.1021/nn305223y. – ISSN 1936–0851. – Publisher: American Chemical Society

[20] TAPPERTZHOFEN, S. ; BRAEUNINGER-WEIMER, P. ; GUMPRICH, A. ; CHIRCA, I. ; POTOČNIK, T. ; ALEXANDER-WEBBER, J. A. ; HOFMANN, S.: Transfer-free graphene passivation of sub 100 nm thin Pt and Pt–Cu electrodes for memristive

devices. In: *SN Applied Sciences* 5 (2023), Februar, Nr. 3, 91. http://dx.doi.org/10.1007/s42452-023-05314-x. – DOI 10.1007/s42452–023–05314–x. – ISSN 2523–3971

[21] (PDF) Ultrafast Epitaxial Growth of Metre-Sized Single-Crystal Graphene on Industrial Cu Foil. In: *ResearchGate* (2024), Dezember. http://dx.doi.org/10.1016/j.scib.2017.07.005. – DOI 10.1016/j.scib.2017.07.005

[22] BRAEUNINGER-WEIMER, Philipp ; BRENNAN, Barry ; POLLARD, Andrew J. ; HOFMANN, Stephan: Understanding and Controlling Cu-Catalyzed Graphene Nucleation: The Role of Impurities, Roughness, and Oxygen Scavenging. In: *Chemistry of Materials* 28 (2016), Dezember, Nr. 24, 8905–8915. http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03241. – DOI 10.1021/acs.chemmater.6b03241. – ISSN 0897–4756. – Publisher: American Chemical Society

[23] BENOUATTAS, N ; MOSSER, A ; RAISER, D ; FAERBER, J ; BOUABELLOU, A: Behaviour of copper atoms in annealed Cu/SiOx/Si systems. In: *Applied Surface Science* 153 (2000), Januar, Nr. 2, 79–84. http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00366-9. – DOI 10.1016/S0169–4332(99)00366–9. – ISSN 0169–4332

[24] XU, Shuaishuai ; ZHANG, Lipeng ; WANG, Bin ; RUOFF, Rodney S.: Chemical vapor deposition of graphene on thin-metal films. In: *Cell Reports Physical Science* 2 (2021), März, Nr. 3, 100372. http://dx.doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100372. – DOI 10.1016/j.xcrp.2021.100372. – ISSN 2666–3864

[25] COMPANY, Chemical R.: *CRC handbook of chemistry and physics, 100th edition (2019/2020)*. CRC Press, 2019. – ISBN 9781138367296

[26] WU, Muhong ; ZHANG, Zhibin ; XU, Xiaozhi ; ZHANG, Zhihong ; DUAN, Yunrui ; DONG, Jichen ; QIAO, Ruixi ; YOU, Sifan ; WANG, Li ; QI, Jiajie ; ZOU, Dingxin ; SHANG, Nianze ; YANG, Yubo ; LI, Hui ; ZHU, Lan ; SUN, Junliang ; YU, Haijun ; GAO, Peng ; BAI, Xuedong ; JIANG, Ying ; WANG, Zhu-Jun ; DING, Feng ; YU, Dapeng ; WANG, Enge ; LIU, Kaihui: Seeded growth of large single-crystal copper foils with high-index facets. In: *Nature* 581 (2020), Mai,

Nr. 7809, 406–410. http://dx.doi.org/10.1038/s41586-020-2298-5. – DOI 10.1038/s41586–020–2298–5. – ISSN 1476–4687. – Publisher: Nature Publishing Group

[27] ALLEN, Matthew J. ; TUNG, Vincent C. ; KANER, Richard B.: Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. In: *Chemical Reviews* 110 (2010), Januar, Nr. 1, 132–145. http://dx.doi.org/10.1021/cr900070d. – DOI 10.1021/cr900070d. – ISSN 0009–2665. – Publisher: American Chemical Society

[28] DARCHEN, A. ; DRISSI-DAOUDI, R. ; IRZHO, A.: Electrochemical investigations of copper etching by Cu(NH3)4Cl2 in ammoniacal solutions. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997), April, Nr. 4, 448–454. http://dx.doi.org/10.1023/A:1018469805966. – DOI 10.1023/A:1018469805966. – ISSN 1572–8838

[29] JIANCHAO, Yu ; WANG, Gang ; RONG, Yiming: Experimental Study on the Surface Integrity and Chip Formation in the Micro Cutting Process. In: *Procedia Manufacturing* 1 (2015), Dezember, S. 655–662. http://dx.doi.org/10.1016/j.promfg.2015.09.063. – DOI 10.1016/j.promfg.2015.09.063

[30] MAY, Patrick ; LAZZERI, Michele ; VENEZUELA, Pedro ; HERZIGER, Felix ; CALLSEN, Gordon ; REPARAZ, Sebastian ; HOFFMANN, Axel ; MAURI, Francesco ; MAULTZSCH, Janina: Signature of the two-dimensional phonon dispersion in graphene probed by double-resonant Raman scattering. In: *Physical Review B* 87 (2013), Februar. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.075402. – DOI 10.1103/PhysRevB.87.075402

[31] GONTIJO, Rafael N. ; MOUTINHO, Marcus V. O. ; RIGHI, Ariete ; CHIU, Po-Wen ; VENEZUELA, Pedro ; PIMENTA, Marcos A.: Resonant enhancement of the 2G Raman band in twisted bilayer graphene. In: *Materials Chemistry and Physics* 319 (2024), Juni, 129279. http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129279. – DOI 10.1016/j.matchemphys.2024.129279. – ISSN 0254–0584

[32] ULLAH, Sami ; YANG, Xiaoqin ; TA, Huy Q. ; HASAN, Maria ; BACHMATIUK, Alicja ; TOKARSKA, Klaudia ; TRZEBICKA, Barbara ; FU, Lei ; RUMMELI, Mark H.: Graphene transfer methods: A review. In: *Nano Research* 14 (2021), November,

Nr. 11, 3756–3772. http://dx.doi.org/10.1007/s12274-021-3345-8. – DOI 10.1007/s12274–021–3345–8. – ISSN 1998–0000

[33] BECKER, Leon: Herstellung und Optimierung von vergrabenen graphenbasierten Triple-Gate Substraten zur Charakterisierung von Steep-Slope Transistoren. (2024)

[34] GUMPRICH, A. B.: Fabrication of Steep Slope Carbon Nanotube Transistors on novel Multi-Gate Substrates. (2023)

Eidesstattliche Versicherung

(Affidavit)

Runte, Timon

Name, Vorname
(surname, first name)

210035

Matrikelnummer
(student ID number)

☐ Bachelorarbeit
(Bachelor's thesis)

■ Masterarbeit
(Master's thesis)

Titel
(Title)

Entwicklung und Qualifizierung eines CVD-Prozesses zum katalytischen Aufwachsen von 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.

Dortmund 20.05.2025

Ort, Datum
(place, date)

[redacted]

(signature)

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

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

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

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

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

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

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

I have taken note of the above official notification:*

Dortmund 20.05.2025

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.**

technische universität dortmund

Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik

Aufgabenstellung (Masterarbeit)

für Herrn Timon Runte (B. Sc.)

Entwicklung und Qualifizierung eines CVD-Prozesses zum katalytischen Graphenwachstum

Graphen ist ein Hoffnungsträger für diverse Industrien. Von innovativen Energiespeichern zu flexiblen Displays wird in der Forschung auf Graphen gesetzt. Insbesondere ist Graphen für die Halbleiterindustrie interessant, da es durch eine hohe Elektronenbeweglichkeit und Leitfähigkeit kompakte Transistoren mit hohen Grenzfrequenzen ermöglicht. Eine große Hürde stellt dabei die Herstellung einer Monolage dar. Die bisher gängigen Methoden sind limitiert was Ausbeute, Qualität oder skalierbarkeit betrifft. Eine für die Forschung attraktive Methode ist, Graphen katalytisch auf Kupfer aufzuwachsen und auf das Zielsubstrat mithilfe eines geeigneten Transferverfahrens zu transferieren.

Bisher wurde am Lehrstuhl für Mikro- und Nanoelektronik Graphen auf einer Kupferfolie von unterschiedlichen Herstellern gekauft. Diese haben jedoch den Nachteil einer suboptimalen Oberflächenqualität. Zusätzlch verschlechtert der manuelle Zuschnitt der Folien die Qualität weiter. Daher ist das Ziel ein möglichst hochqualitatives Kupfersubstrat geeigneter Größe selbst zu erzeugen, um die Herstellung von Graphen mit großer Korngröße zu ermöglichen.

Im Rahmen dieser Masterarbeit soll ein CVD-Prozess entwickelt werden mit besonderem Fokus auf dem Einfluss der unterschiedlichen Prozessparameter auf die entstehende Oberflächenqualität. Dazu gehört die Anfertigung eines geeigneten Ausgangssubtrats. Folgende Teilaufgaben sind hierbei zu bearbeiten:

- Literaturrecherche zur Einarbeitung in die gängigen Herstellungsprozesse
- Optimierung der Kupferschicht
- Entwicklung eines Aufwachsprozesses für Graphen
- Anfertigung einer schriftlichen Ausarbeitung