

**Prozesslinien auf der Grundlage von synthetisch  
verbessertem 2D Graphenoxid zur Fertigung  
neuartiger Transducer-Konzeptionen für  
Biosensorsysteme**

Dissertation

zur Erlangung des Grades  
des „Doktor der Ingenieurwissenschaften“  
an der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

von  
Walid-Madhat Hassan Munief

Saarbrücken

2021

**Tag des Kolloquiums:** 4. März 2022

**Dekan:** Prof. Dr. Jörn Eric Walter

**Berichterstatter:** Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Hempelmann

Prof. Dr. Helmut Seidel

**Akad. Mitglied:** Dr. Bernd Morgenstern

**Vorsitz:** Prof. Dr. Michael Springborg

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>v</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>vi</b>
<b>Danksagung.....</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1 Zielsetzung und Gliederung der wissenschaftlichen Arbeit .....	5
<b>2 Graphen und Graphenoxid, GO .....</b>	<b>9</b>
2.1 Grundlegendes über Graphen.....	9
2.2 Grundlegendes über Graphenoxid .....	13
<b>3 Synthese und Charakterisierung von Graphenoxid .....</b>	<b>16</b>
3.1 Erweiterungen der GO-Synthese .....	17
3.1.1 LTED-Synthese – Mechanismus und Parameterwahl.....	17
3.1.2 LTED-Synthese – Zentrifugation der GO-Dispersion .....	20
3.2 Darstellungen und Diskussion der Graphenoxide.....	21
3.2.1 REM-Charakterisierung von GO-IHM und GO-LTED .....	21
3.2.2 TEM-Charakterisierung von GO-IHM und GO-LTED .....	22
3.2.3 AFM – GO-LTED Nanopartikel Analyse .....	25
3.2.4 UV/VIS – Analyse von GO-IHM und GO-LTED.....	26
3.2.5 Bewertung der UV/VIS – Analyse von GO-IHM und GO-LTED .....	28
3.2.6 FT-IR-Analyse von Graphit und GO-IHM und GO-LTED.....	29
3.2.7 Bewertung FT-IR von GO-IHM und GO-LTED .....	32
3.2.8 Röntgenpulverdiffraktometrie von Graphit, GO-IHM und GO-LTED ...	32
3.2.9 Bewertung Röntgendiffraktometrie-Analyse von GO-IHM und GO-LTED	35
3.2.10 Raman-Charakterisierung von GO-IHM und GO-LTED .....	36
3.2.11 Bewertung Raman-Mikroskopie an GO-IHM und GO-LTED .....	40
3.3 Zusammenfassung .....	40
<b>4 Oberflächenmodifikation von Silizium-Wafer mit Siloxan .....</b>	<b>42</b>
4.1 Konzeption der Silanisierung von Siliziumwafer durch Gasphasenabscheidung.....	43
4.2 Experimentelles und Methoden.....	46
4.2.1 Waferreinigung und thermische Oxidation.....	47

4.2.2	Protokoll zur Aktivierung und Silanisierung .....	47
4.2.3	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie: FTIR-ATR und FTIR-ERAS	48
4.2.4	Atomic Force Microscopy (AFM).....	50
4.2.5	Spektroskopische Ellipsometriemessungen.....	50
4.2.6	Kontaktwinkelmessungen High Precision Drop Shape Analysis (HPDSA).....	51
4.2.7	Datenverarbeitung und Kontaktwinkelberechnung mit HPDSA.....	52
4.3	Charakterisierung von Silan/Siloxan via FTIR-ERAS und FTIR-ATR.....	54
4.3.1	Bewertung der FTIR-ERAS und FTIR-ATR Silan/Siloxan Charakterisierung.....	59
4.4	„Dynamische“ Kontaktwinkelmessungen der Siloxane auf Waferoberflächen	61
4.4.1	Bewertung der Kontaktwinkelmessungen.....	64
4.4.2	Gesamtkurvenform der Kontaktwinkeldaten: Gompertz'sche Analysen.....	65
4.5	Topographische AFM Charakterisierung der Siloxanschichten .....	69
4.6	Ellipsometrische Schichtdickenbestimmung der Siloxane .....	71
4.7	Bewertung Gasphasensilanisierung zur Siloxanbildung .....	72
<b>5</b>	<b>Herstellung, Sensordesign und Strukturierung von GO-Dünnschichten auf Siliziumwafer .....</b>	<b>75</b>
5.1	Beschichtung mit Graphenoxid (LTED-Methode).....	76
5.1.1	Spin-coating von LTED-GO auf Siliziumwafer .....	76
5.1.2	REM GO-Dünnschichtanalyse .....	78
5.1.3	AFM GO-Schichtanalyse.....	80
5.1.4	Spektroskopische Ellipsometrie der GO-Schichtdicke.....	81
5.1.5	Bewertung der GO-Beschichtung .....	84
5.2	GO-Mikrostrukturierung und Sensordesign .....	84
5.2.1	Prozessentwicklung von GO-ISFET auf Waferebene.....	85
5.2.2	Van-der-Pauw Design und Transducerstruktur.....	87
5.2.3	IDE/ISFET-Design und Transducerstruktur .....	88
5.2.4	REM Analyse der Transducerstruktur .....	91
5.2.5	AFM Untersuchung der Transducerstruktur.....	92
5.3	Bewertung der GO-Integration auf Waferebene.....	93
<b>6</b>	<b>Thermische Ausheilung der GO-Transducer via Rapid Thermal Annealing ..</b>	<b>94</b>
6.1	Prozessentwicklung des RTP zur thermischen Ausheilung von GO .....	95
6.2	Prozesszeit der thermischen Ausheilung von GO.....	96

6.3	Messprinzip: Röntgenphotoelektronenspektroskopie .....	97
6.4	XPS-Analysen zur thermischen Ausheilung der GO-Dünnschicht .....	98
6.4.1	Bewertung der XPS-Analyse der GO und RTP von rGO-Dünnschichten .....	99
6.5	Raman-Analysen zur thermischen Ausheilung der GO-Dünnschichten .....	102
6.5.1	Raman-Charakterisierung von GO- und rGO-Dünnschichten .....	103
6.6	Bewertung der Ramananalyse von RTP ausgeheilten GO-Dünnschichten .....	108
<b>7</b>	<b>Elektrische Charakterisierungen der mikrostrukturierten rGO- Sensoren ....</b>	<b>110</b>
7.1	Untersuchung der rGO-Flächenwiderstände nach der Van-der-Pauw-Methode.....	110
7.1.1	Messgrundlage zur Erfassung des Flächenwiderstandes der rGO-Greek-Cross	111
7.1.2	Messverlauf der Vierpunktmessung des rGO-Greek-Cross-Transducer .....	113
7.1.3	RTP-Präparation der rGO-Greek-Cross Strukturen .....	115
7.1.4	Charakterisierung der rGO-Greek-Cross-Flächenwiderstände mit thermischer Vorbehandlung und RTP .....	116
7.1.5	Charakterisierung der rGO-Greek-Cross-Flächenwiderstände nach direktem RTP .....	118
7.1.6	Bewertung der Flächenwiderstände der rGO Greek-Cross.....	120
7.2	Messprinzip der $U-I$ -Widerstandsmessungen der rGO-ISFET .....	122
7.2.1	Charakterisierung der rGO-ISFET-Widerstandsänderungen nach der thermischen Ausheilung.....	123
7.2.2	Bewertung der $I_D U_D$ -Kennlinien der rGO-ISFET .....	126
<b>8</b>	<b>Thermisch ausgeheilte Graphenoxid-basierte ISFETs.....</b>	<b>128</b>
8.1	Grundlegendes zum ISFET und zu der Konzeption mit rGO-Transducer ..	128
8.1.1	Messprinzip der rGO-ISFETs .....	129
8.1.2	Experimentelle Darstellung der $I_D U_G$ -Kennlinien .....	130
8.1.3	Ladungsträgermobilität und elektrostatische Doppelschicht (EDS) auf rGO-Transducer-Oberflächen .....	133
8.2	rGO-ISFET-Stabilitätsuntersuchung durch $I_D U_G$ -Kennlinien in DI-Wasser.	135
8.2.1	Präparation der rGO-ISFET in DI-Wasser .....	136
8.2.2	Experimentelle Untersuchung der $I_D U_G$ -Kennlinien der rGO-ISFET in DI-Wasser.....	137
8.2.3	Bewertung der rGO-ISFET in DI-Wasser .....	141
8.3	Zielsetzung und Präparation der rGO-ISFET in 10 mM PBS.....	143
8.3.1	$I_D U_G$ -Charakterisierung der rGO-ISFET in 10mM Puffer Lösung .....	144
8.3.2	Bewertung der rGO-ISFET in Pufferlösungen.....	147

<b>9</b>	<b>rGO-basierte ISFETs zur Detektion von NT-proBNP-Biomarkern innerhalb des klinisch relevanten Bereiches.....</b>	<b>150</b>
9.1	Konzepte zur Frühdiagnostik.....	151
9.2	Erweiterte Stabilitätsuntersuchungen der rGO-ISFET .....	152
9.2.1	Prozesskontrolle der rGO-ISFET-Biosensorfertigung .....	153
9.2.2	Vorcharakterisierung der rGO-ISFET zur Verwendung im Bioassay ...	156
9.2.3	Präparatives zur Antikörper-Immobilisierung der rGO-ISFET .....	161
9.3	NT-ProBNP-Detektion mit rGO basierten ISFET - ein konzeptioneller Ansatz	161
9.4	Bewertung des rGO-ISFET-Konzeptes zur Bestimmung von NT-ProBNP..	165
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>167</b>
<b>11</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>176</b>
A)	Prozesslinie zur Fertigung der GO basierten ISFETs .....	176
B)	Chemikalienliste.....	180
C)	Abkürzungsverzeichnis .....	182
E)	Publikationsliste des Autors zum Ende seiner praktischen Promotionstätigkeit	184
F)	Patentliste des Autors .....	186
G)	Eidesstattliche Versicherung .....	187
H)	Abbildungsverzeichnis .....	188
I)	Tabellensverzeichnis.....	196
<b>12</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>199</b>

## **Zusammenfassung**

Elektronische Biosensoren, die auf neuartigen 2-D-Materialien, wie beispielsweise Graphen oder Graphenoxid basieren, könnten eine Plattform zur Früherkennung von Krankheiten sein. Der Schwerpunkt dieser Dissertation liegt auf der Synthese von hochsensitivem 2-D-Graphenoxid (GO) und dessen Implementierung als sensitive Messschicht (engl.: Transducer) zur Bildung „Graphenoxid basierter Ionensensitiver Feldeffekttransistoren (ISFETs)“, mit dem Ziel, ein innovatives Biosensorkonzept zu entwickeln.

Mit Methoden der Oberflächenmikromechanik wurde GO mikrostrukturiert und über Lithografieschritte mit Interdigitalelektroden kontaktiert. Erst durch Überführung der Dünnschichten in partiell „reduziertes“ Graphenoxid (rGO) durch thermische Ausheilung konnten die intrinsischen Ladungsträgereigenschaften für die Sensorik nutzbar gemacht werden. Das neuartige Verfahren zur thermischen Ausheilung in elektrisch leitfähiges Graphenoxid innerhalb einer Sekunde erfolgte mit dem RTP-Ofen (engl.: Rapid Thermal Processing). Die Änderungen der Materialeigenschaften des GO-Dünnschicht wurden umfassend spektroskopisch und elektronisch charakterisiert, mit der eindeutigen Findung eines Temperaturoptimums zur thermischen Schichtausheilung. Nach der umfangreichen Erarbeitung der Prozesslinie zur Fertigung von rGO-basierten ISFETs wurden mit diesen Sensoren verschiedene Konzentrationen des Hormons NT-proBNP in 150 mM Humanserum nachgewiesen. Der Definition der New York Heart Association folgend, konnten die konzentrationsabhängigen Messsignale über die Dosis-Wirkungs-Kurve eindeutig dem klinisch relevanten Bereich zugeordnet werden.

## **Abstract**

Electronic biosensors based on novel 2D materials such as graphene or graphene oxide could be such a platform for the early detection of diseases. The focus of this dissertation was on the synthesis of highly sensitive 2-D graphene oxide (GO) and its implementation as a sensitive measuring layer (transducer) for the formation of graphene oxide-based ion-sensitive field effect transistors (ISFETs), with the aim of developing an innovative biosensor concept.

Using surface micromechanics methods, GO was microstructured and contacted with interdigital electrodes via lithography steps. Only when the thin films were converted into partially “reduced” graphene oxide (rGO) by thermal annealing, the intrinsic charge carrier properties could be made usable. The novel process for thermal annealing in electrically conductive graphene oxide within one second was carried out with the RTP-oven (Rapid Thermal Processing). The changes in the material properties of the GO thin film were spectroscopically and electronically characterized, with the unambiguous finding of a temperature optimum for thermal layer healing. After the extensive development of the process line to produce rGO-based ISFETs, various concentrations of the hormone NT-proBNP were detected in 150 mM human serum by using these sensors. Following the definition of the New York Heart Association, the concentration-dependent measurement signals could be clearly assigned to the clinically relevant area via the dose-effect curve.



## Danksagung

Ich danke Dir Tina, mein Mädchen, mein Herz für deine Geduld, die ertragenen Entbehrungen und die Zeit, die wir nicht hatten und mit dieser Arbeit verloren ging. Auch euch, meinen Söhnen, die auf viel Zeit mit ihrem Vater verzichteten mussten danke ich aus tiefstem Herzen. Euer Mut, eure Worte und Anregungen haben ihren Anteil an diesem Weg gehabt und uns nur stärker gemacht. Mama, auch dir Danke für deine Zuversicht in all der Zeit.

أريد أيضاً أن أشكر يا أبي. لإرادتك ومحاربة العقلية. بارك الله فيك يا أسد من بغداد

Auch Dir Leni und Ruth danke ich zutiefst.

ديدي شكرا لك أخي سأقتدك

Michael Schmitt einer der begabtesten Wissenschaftler, den ich je kennen gelernt habe. Du warst die stärkste Stütze in dieser Arbeit.

Herr Professor Hempelmann, ihnen danke ich für ihr Vertrauen in meine Stärken und ihre Geduld. Auch ihnen, Herr Professor Seidel, möchte ich danken.

Ayal Ram, für alle deine Unterstützung und dein Vertrauen danke ich dir.

Xiaoling Lu, auch dir danke ich für all deine Hilfe und die unterstützenden Worte.

Miriam Schwartz & Tina Theis, was soll ich sagen ihr beide habt viel aushalten müssen, ich danke euch für all die moralische Unterstützung.

Sven Ingebrandt, danke für die Projektstelle und die verrückten Zeiten in deinem AK.

Des Weiteren danke ich Yannick Lang, Tobias Teucke, Waldemar Müller, Dr. Frank Müller, Florian Heib, Achim Müller, Jannick Wilhelm, Ruben Lanche, Alexander Krivcoc, Michael Penth, Nils Regent, Michael Stopp, und Vivek Pachauri.

Ganz besonders auch Uwe Schuth, Benedikt Theis und Jens Pischel.

# 1 Einleitung

Die heutige Kenntnis um die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Graphen und Graphenoxid ist auf Grundlagenforschungen aus dem Jahr 1947 zurückzuführen [1]. Der Naturwissenschaftler Philip Russell Wallace fasste in seiner zukunftsweisenden Pionierarbeit die theoretischen Überlegungen jener elektrischen Eigenschaften von Graphenmonolagen zusammen, deren Herstellung erst 57 Jahre später durch Andre Geim und Konstantin Novoselov gelang [2]. Die 1946 vorhergesagte Existenz wurde damit experimentell belegt und mit dem Nobelpreis honoriert. Seither werden zahlreiche Anstrengungen unternommen, die fundamentalen Materialeigenschaften von Graphen und Graphenoxid empirisch zu erfassen und daraus technische Anwendungen zu entwickeln [3][4][5][6]. Bezüglich der Bezeichnung Graphen schlägt IUPAC folgenden Definition vor: „...*GRAPHENE is a single carbon layer of the graphite structure, describing its nature by analogy to a polycyclic aromatic hydrocarbon of quasi infinite size....*“ (dt.: Graphit, eine elementare Form des Kohlenstoffs setzt sich aus mehr als einer Graphenlage zusammen) [7]. Umgangssprachlich, aber auch kommerziell beworben werden häufig Graphite mit wenigen Lagen auch als Graphene bezeichnet.

Eine Graphenmonolage besteht aus einem 2D-hexagonalen konjugierten Doppelbindungssystem, in dem alle Kohlenstoffatome  $sp^2$ -hybridisiert sind [5] [8]. Die  $\pi$ -Orbitale stehen senkrecht zur planaren Bindungsebene und bilden eine Zone, in der die delokalisierten Elektronen für die herausragende elektrische Leitung von Graphen verantwortlich sind [9][10]. Eine solche fehlstellenfreie Graphen-Monolage besitzt bemerkenswertes Potential. Diese sind auf die herausstehende  $\pi$ -Orbitalanordnung der Kohlenstoffebene zurückzuführen, die für den ballistischen Elektronentransport verantwortlich sind und dadurch besondere elektrischen Eigenschaften im Graphen ausbilden. Das hexagonale Kohlenstoffgitter von defektfreiem Graphen besitzt mit einer Bruchfestigkeit von  $42 \text{ Nm}^{-1}$  und einem Elastizitätsmodul von 1 TPa beachtliche Materialeigenschaften [11], die wahrscheinlich in der Zukunft noch von sehr hoher Bedeutung für die Entwicklung von Hybridmaterialien oder Verbundwerkstoffen mit hohen Belastungsgrenzen sein werden. Die Ladungsträgerkonzentration im Graphen pro Volumen wird durch Regionen mit Elektronenlochleitung ( $p$ -Typ-Region) und

Elektronenleitung (*n*-Typ-Region) bestimmt [3][12]. Aufgrund dieser Eigenschaften wird die Entwicklung verschiedener Sensorkonzepte, in denen diese Kohlenstoffmaterialien als sensitive Messschicht mit elektronischen Sensorsystemen kombiniert werden, forciert [8][13][14][15]. Durch die hohe Ladungsträgermobilität ist die Verwendung von Graphen als Transducer (*dt.*: Wandlerschicht) auch im Bereich der elektrochemischen Bioelektronik konsequent und insbesondere mit Hinblick auf Anwendungen im Bereich der biomedizinischen Anwendungen äußerst interessant [16]. Das Konzept zur Entwicklung von biosensorischen Transducern beruht in der Anbindung von Zielmolekülen auf der Graphenmonolage, die mit einer elektrischen Signaländerung einhergeht. Während einer biologischen Untersuchung (*engl.*: Bioassay) moduliert die zu bestimmende Konzentration des Analyten die Ladungsträger des hochsensitiven Transducers durch eine messbare Veränderung der  $I_D U_G$ -Kennlinien, während der Ladungsneutralitätspunkt (Dirac-Punkt) konstant ist [8][17][18]. Diese Variante stellt ein sehr einfaches Messprinzip für Point-of-Care-Anwendungen dar [19][20].

Allerdings besteht weiterhin Verbesserungsbedarf an technologischen Weiterentwicklungen, bis defektarmes/defektfreies Graphen großflächig auf Waferebene mit Blick auf industrielle Qualitätsstandards hergestellt werden kann. Die bisherige Herstellung von Graphen auf Wafersubstraten beruht grundsätzlich auf chemischer Gasphasenabscheidung (*engl.*: Chemical Vapour Deposition, CVD) oder Hochtemperaturzersetzung. Der weit verbreitete Ansatz zur Herstellung von Graphen ist die CVD-Methode [21][22]. Hierbei wächst die Graphenmonolage auf einem mit Kupfer der Kristallorientierung (111) beschichteten Wafer auf. Anschließend wird über einen nasschemischen Ätzprozess das Graphen von der Kupferschicht abgelöst. Das Graphen „schwimmt“ auf der wässrigen Phase der Ätzlösung, das in verschiedenen Waschschrritten aufgereinigt und anschließend von Hand mit Pinzetten auf Substrate der Wahl (bspw. auf Sensoroberflächen oder Mikroelektroden) transferiert werden kann. Von CVD-Graphen bis zur „händischen“ Übertragung auf verschiedenste Substratoberflächen sind Verunreinigungen, Falten- und Defektbildungen unausweichlich, welche die Qualität der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund mangelnder Reproduzierbarkeit beeinträchtigen [23]. Die

organischen oder anorganischen Rückstände aus dem Ätzmittel sind nur schwer aus der stark adsorptiven Monolage zu entfernen. Selbst die Herstellung durch die gut verstandenen CVD-Prozesse gewährleisten trotz des hohen apparativen Aufwands noch keine vollständig defektfreie Herstellung von Monolagengraphen über größere Flächenabschnitte, weshalb diese Methode unter dem Gesichtspunkt der Sensorentwicklung im industriellen Maßstab als noch nicht vollständig ausgereift angesehen werden muss [4][24].

Epitaktisches Monolagen-Graphen bringt einen weiteren Nachteil für die Verwendung als Biosensor mit sich. Das Fehlen von funktionellen Gruppen, beispielsweise *-OH*-Gruppen, welche die notwendigen Bindungspartner für die Anbindung von Biomolekülen (DNA, Antikörper etc.) für die Nutzung von Graphen in Bioassays sind, erschweren den Einsatz dieses Materials [20][25]. Die Bindung von biologischen Analyten auf Graphen bleibt damit auf physiologische Adsorption beschränkt und kann nicht spezifisch eingesetzt werden. Damit müssen für verschiedene Bioassays disruptive Modifizierungsstrategien für das Monolagengraphen gefunden werden, die jene effizienten Materialeigenschaften vermindern [26]. Methodisch bedeutet die Modifizierung von Graphen, Sauerstoffgruppen als potenzielle Ankerpunkte oxidativ auf chemischem oder physikalischem Weg in das Gitter einzubauen. Diese Prozesse führen zwangsläufig zu Veränderungen des hexagonalen Gitters. Dabei werden Fehlstellen produziert, die die Beweglichkeit der Ladungsträger auf resultierende Topographieeffekte beschränken, und die Sensorvarianzen aufgrund verminderter Kristallinität erhöhen sich. Diese technologischen Herausforderungen bilden bislang die Achillesferse für Anwendungen von reproduzierbaren Graphenmonolagen als Biosensor, die das volle Potential dieser Funktionsschicht als Transducer beträchtlich einschränken [27].

Mit Hinblick auf viele Konzeptstudien werden einzelne Sensoranwendungen mit bemerkenswerten Ergebnissen gezeigt, die beispielsweise im Bereich der Biosensorik das Detektieren von klinisch relevanten Konzentrationen ermöglichen, d. h. Konzentrationen von Substanzen, die einen physiologischen Effekt im Körper ausüben, beispielsweise Hormon- oder Enzymlevel [8][28][29]. Solche Ergebnisse sind mit anderen Methoden, beispielsweise visuelle Methoden, nur sehr schwierig und ab

bestimmter Nachweisgrenzen nur mit höherer Ungenauigkeit zu erreichen. Die Eigenschaften von Graphen sind so vielversprechend, dass in vielen wissenschaftlichen Disziplinen und Start-ups die Entwicklung dieses Materials für verschiedene Anwendungen vorangetrieben wird, um es in der Zukunft als Transducer in Biosensoren [8][30], Gassensoren [31], oder gar Retinaimplantaten verwirklichen zu können [15][32].

Ein alternativer Ansatz hierzu bieten die dem Graphen verwandten Graphenoxide (GO) [33][34]. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden hierzu zwei übergeordnete Thematiken in der Verwendung von Graphenoxiden als Biosensoren [35] erforscht. Zum einen ist dies die Verbesserung der chemischen Synthese [4][25] und die Analyse des Graphenoxids und zum anderen die Entwicklungsarbeit zur Fertigung von Graphenoxid-basierten Biosensoren [35], die abschließend in einem Bioassay (*dt.*: biologische Untersuchung) getestet wurden. Die technologische Herausforderung dieser Sensorentwicklung von GO auf Waferebene besteht in der großflächigen und reproduzierbaren Beschichtung des Graphenoxids auf Siliziumsubstraten. Diese können durch spin-on-Prozesse, die beispielsweise in der Mikroelektronik zur Beschichtung von Wafern mit fotosensitiven Fotolacken eingesetzt werden, realisiert werden. Allerdings kann mit dieser Methode kein Graphen, das aus CVD-Verfahren hergestellt wurde, als Dünnschicht aufgeschleudert werden. Der Umweg über das Derivat Graphenoxid als mögliche Transducervorstufe zur Herstellung von Mikroelektrodenstrukturen oder homogenen Schichten auf Waferoberflächen wird als „einfaches“ und kostengünstiges Verfahren im Rahmen der vorgestellten Arbeit intensiv analysiert. Die Herstellung von geeigneten Graphenoxiddispersionen erfolgt dabei durch chemische oxidative Exfolierung von Graphit. Es wird angestrebt, dass dieses funktionalisierbare GO im Vergleich zu epitaktischem Graphen trotz Kompromissen in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu reinem Graphen als hochsensitives Transducermaterial einsetzbar ist. Die Studie einer Vielzahl von Veröffentlichungen über Graphenoxid und deren Gewinnung deuten auf Aufgaben hin, die es zu lösen gilt, um den disruptiven Einfluss auf das Kohlenstoffgitter durch die oxidative Synthese zu reduzieren, damit die Güte des Materials zu verfeinern und die elektronische Nutzbarmachung für reale

Anwendungen möglich zu machen. Die skalierbare Herstellung von GO, die vorhandenen funktionellen Gruppen, die Biokompatibilität [36][37], die große auch schnelle Verfügbarkeit von GO als Nanomaterialquelle für Beschichtungsprozesse auf Waferenebene und damit die potentielle Implementierung in industrielle Verfahrenstechniken sind vielversprechende Anwendungsziele, die in dieser Dissertation behandelt werden.

## **1.1 Zielsetzung und Gliederung der wissenschaftlichen Arbeit**

Die Realisierung einer verbesserten Synthese von Graphenoxid und deren Verwendung als Transducer auf Elektrodenübergängen zur Bildung von ionensensitiven Feldeffekttransistoren (ISFET) [38][39] bleibt eine große Herausforderung, die umfangreiche Prozessentwicklungen bedarf. Die Verbesserung der Synthese-Prozesse bis hin zu einer elektrisch nutzbaren GO-Qualität auf ISFET ist also Hauptziel dieser Dissertation. Die Entwicklungsschritte zur Verbesserung der Synthesevorschrift von GO, die Modifikation der Siliziumwafer für die spätere flächige Beschichtung durch GO, die thermische Ausheilung der Isolatorzustände von GO in partiell elektrisch leitfähiges „reduziertes“ Graphenoxid (rGO) und deren finalen Konzeptprüfung als rGO-ISFET mit einem Bioassay zur Findung des klinisch relevanten Bereichs des Peptides NT-proBNP (*engl.*: N terminales pro Brain Natriuretic Peptide) stellen die Schwerpunkte in der Dissertation dar.

Die Einteilung der Prozessentwicklung in zielführende Kapitel ist wie folgt untergliedert:

**Kapitel 2** beinhaltet für das Verständnis von Graphen und des davon abgeleiteten Materials Graphenoxid alle hierfür notwendigen theoretischen Grundlagen.

**Kapitel 3** umfasst die Synthese in Anlehnung an die Improved Hummers Method (IHM), die um weitere Prozessparameter und zusätzliche Reinigungsschritte ergänzt ist. Die erhaltenen hochreinen Graphenoxide und deren Dispersionen werden vergleichend charakterisiert, so dass dieses als Ausgangsmaterial in späteren Abschnitten als Transducer auf Wafer integriert werden kann. Die Ergebnisse sind am 29.01.2018 mit dem Titel: *Front-End-of-Line Integration of Graphene Oxide for Graphene-Based Electrical Platforms* im Journal: *Advanced Materials Technologies* ([DOI.org/10.1002/admt.201700318](https://doi.org/10.1002/admt.201700318)/ impact factor: 7,484) veröffentlicht worden. Die in dieser Arbeit verwendeten Bilder sind mit Genehmigung der Zeitschrift teilweise aus diesem Artikel wiedergegeben.

**Kapitel 4** behandelt die Oberflächenmodifikation von Siloxan mit Dicken im Monolagenbereich auf 4"-Siliziumwafer mittels Gasphasenabscheidung. Die spätere Abscheidung von GO als Dünnschicht im Nanometermaßstab kann als geschlossene Schicht nur gelingen, wenn eine reproduzierbare Funktionsschicht zur Bindung des GO auf den Siliziumwafern gewährleistet wird. Die spezielle und umfangreiche Untersuchung der Gasphasenmodifizierung durch Siloxane und deren Ergebnisse sind mit dem Titel: *Silane Deposition via Gas-Phase Evaporation and High-Resolution Surface Characterization of the Ultrathin Siloxane Coatings* im Journal *Langmuir* ([doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01044](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01044)/ impact factor: 3,882) am 07.08.2018 veröffentlicht worden. Hieran orientiert sich die Abhandlung in diesem Kapitel. Die in dieser Arbeit verwendeten Bilder sind mit Genehmigung der Zeitschrift teilweise aus diesem Artikel wiedergegeben.

**Kapitel 5** behandelt das Verfahren zur Beschichtung von Graphenoxid und die Charakterisierung der Schichtdicke des Dünnschichtfilms auf Waferebene, welches sich an die aus Kapitel 4 beschriebene Siloxanbildung anschließt. Die Mikrostrukturierung von GO in die unterschiedlichen Transducerkonfigurationen erfolgt mit Methoden der Oberflächenmikromechanik. In diesem Zusammenhang werden die Designkonzepte der Van-der-Pauw- und der Interdigitalstrukturen (IDE) sowie deren Fertigung diskutiert und bewertet. Auf Grundlage dieser reproduzierbaren Prozessentwicklung

konnte das Fertigungsverfahren auf flexible elektronische Bauteile übertragen werden und ist mit dem Titel: *Wafer-scale fabrication of microelectrode arrays on optically transparent polymer foils for the integration of flexible nanoscale devices* im *Journal Flexible and Printed Electronics* (DOI: 10.1088/2058-8585/aae3b6/ impact factor: 3,22) am 05.11.2018 veröffentlicht worden.

**Kapitel 6** befasst sich mit der innovativen thermischen Behandlung von GO mit dem Verfahren des Rapid Thermal Processing (RTP). Diese thermische Ausheilung mit diesem Verfahren ist neuartig, erfolgt ohne Reduktionsmittel im Vakuum und erlaubt eine schnelle und einfache Bildung von partiell „reduziertem“ Graphenoxid (rGO)<sup>1</sup> auf ISFET Biosensoren mit Skalierbarkeit auf industriellem Maßstab. Der Schwerpunkt dieses Abschnittes liegt in der Umwandlung des Isolators GO in leitfähiges thermisch ausgeheiltes rGO (reduziertes Graphenoxid) durch das RTP. Die Änderung des Materialgefüges und der chemischen Zusammensetzung der rGO-Dünnschichten durch den thermischen Einfluss über einen Temperaturbereich von 200 °C bis 850 °C werden umfassend mit spektroskopischen Methoden der XPS (*engl.*: X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *dt.*: Röntgenphotonenelektronenspektroskopie) und der Raman-Mikroskopie untersucht mit dem Ziel der Findung einer effizientesten Stufe zur thermischen Ausheilung

**Kapitel 7** umfasst die elektrischen Charakterisierungen der unterschiedlichen Sensor-Geometrien, die auf Funktionalität und Verwendbarkeit geprüft werden, indem die Flächenwiderstände, die Widerstände und die ambipolaren Feldeffektmessungen aller Sensoren in Abhängigkeit des thermischen Budgets erfasst werden. Das Ziel ist es, eine optimale Sensorkonfiguration zu klassifizieren und ein Temperaturoptimum der thermischen Behandlung zu finden, das universell für die GO-Dünnschichten eingesetzt werden kann.

---

<sup>1</sup> Die Bezeichnung des Kürzel rGO (*engl.*: reduced Graphene Oxide) ist die gängige Bezeichnung in der anglistischen Forschungsliteratur. Der Leser sei darauf hingewiesen, dass mit der hier verwendeten RTP-Methode kein Reduktionsmittel verwendet und nur im Vakuum thermisch ausgeheilt wurde. Die Konnotation rGO wird in der Dissertation beibehalten, um auf die thermische Ausheilung hinzuweisen.



**Kapitel 8** beinhaltet die umfangreiche elektrische Charakterisierung der hier entwickelten auf Graphenoxid basierten ionensensitiven Feldeffekttransistoren (GO-ISFET) -Konzeption. Das Ziel ist die Stabilität der rGO-Schichten zu testen, um die geeignete Sensorkonfiguration zu finden, mit der abschließend im Kapitel 9 eine biologische Untersuchung (Bioassay) zur Konzeptprüfung durchgeführt werden kann.

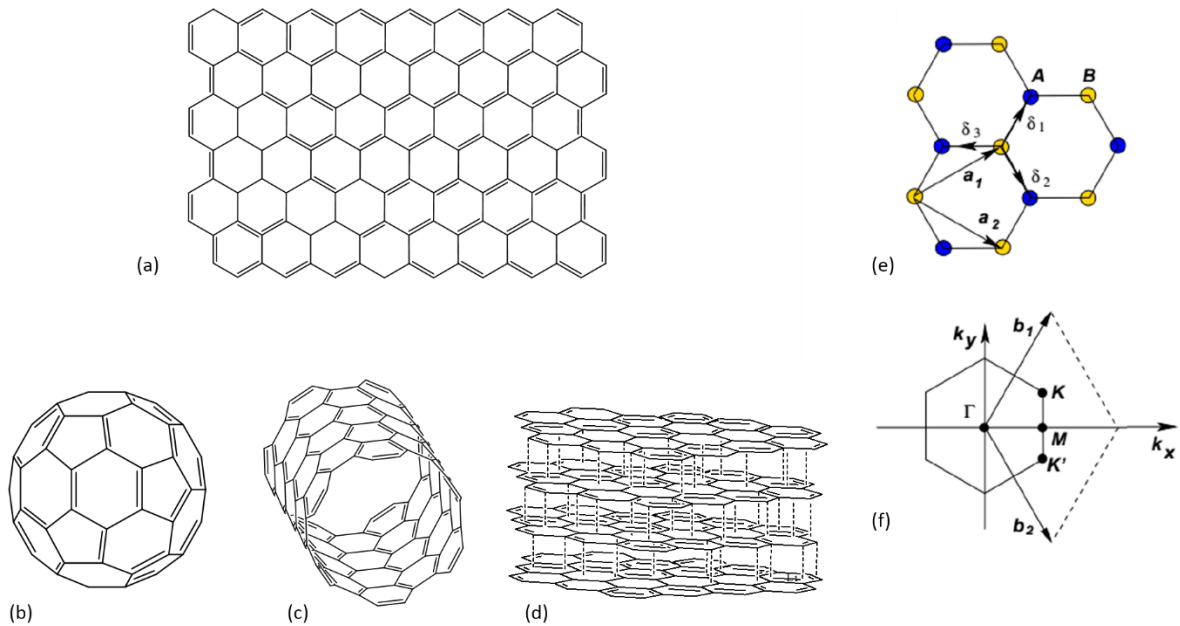
**Kapitel 9** thematisiert die finale Prüfung der Sensor-Konzeption der rGO-ISFET aus Kapitel 8 mit einem Bioassay. Das Potential des Sensorprinzips wird durch die Bestimmung des konzentrationsabhängigen, klinisch relevanten Bereiches von NT-ProBNP geprüft, das zur Früherkennung bevorstehender Herzinfarkte verwendet werden kann. Die Ergebnisse sind mit dem Titel: *Reduced graphene oxide biosensor platform for the detection of NT-proBNP biomarker in its clinical range*“ am 01.02.2019 im Journal *Biosensor and Bioelectronics* (DOI: 10.1016/j.bios.2018.09.102/impact factor: 10,257) veröffentlicht. Die in dieser Arbeit verwendeten Bilder sind mit Genehmigung der Zeitschrift teilweise aus diesem Artikel wiedergegeben.

## 2 Graphen und Graphenoxid, GO

### 2.1 Grundlegendes über Graphen

Alle graphenverwandten Materialien können auf die Ausgangsform der Monolage Graphen [40] zurückgeführt werden, s. Abbildung 2-1. Die abgeleiteten Materialvarianten [41] sind das 0-dimensionale Fulleren, die 1-dimensionalen Kohlenstoffnanoröhren, die 2-dimensionale Graphenmonolagen und das 3-dimensionale Graphit, welches synthetisch oxidiert und exfoliert das 2-dimensionale Derivat Graphenoxid (GO) bildet. Diese unterschiedlichen Strukturformen bilden die Gruppe der allotropen Kohlenstoffformen.

Die Graphenmonolage besteht aus Kohlenstoffatomen, die zu einem hexagonalen Gitter angeordnet sind, s. Abbildung 2-1 (a). Die definierte Einheitszelle [42] besteht dabei aus zwei unterschiedlichen Atomen der Bezeichnung A und B, die in Form eines Dreiecks zueinander angeordnet sind, s. Abbildung 2-1 (b).



**Abbildung 2-1:** (a) Epitaktisches Monolagengraphen, (b) Fulleren, (c) Nanotubes und (d) im Schichtverbund Graphit[25]. (e) Draufsicht auf die Gitterstruktur des Graphens mit den zwei sich durchdringenden Dreiecksgittern der Einheitszelle. (f) Seitenansicht der ersten Brillouin-Zone des Graphengitters, an dem sich an den Punkten K und  $K'$  gegenüberliegen [12].

Mithilfe der Gitterkonstante von Graphen  $a = 1.42 \text{ \AA}$  können deren Gittervektoren  $a_1$

und  $a_2$  geometrisch beschrieben werden mit

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

Unter Verwendung der Fourier-Transformation kann durch die periodischen Gittervektoren der Impulsraum/reziproke Raum [43] bestimmt und deren wechselseitigen Gittervektoren  $b_1$  und  $b_2$  [44] beschrieben werden durch

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

Innerhalb des reziproken Gitters der primitiven Zelle befindet sich die erste Brillouin-Zone [45], die genau einen Gitterpunkt  $\Gamma$  enthält und deren Eigenschaften definiert. In der Seitenansicht des reziproken Raumes wird an Graphen deutlich, dass sich die zwei Gitterpunkte  $K$  und  $K'$  [46][47] genau auf den Ecken der Brillouin-Zone gegenüberstehen. Diese Zone bildet jene Dirac-Punkte, die im Impulsraum geometrisch beschrieben werden mit

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

Die weiteren vier Dirac-Punkte im hexagonalen Gitter werden durch die Addition der reziproken Gitter von  $K$  und  $K'$  berechnet. In Anbetracht der Tatsache, dass die Elektronen zu den nächsten und zweitnächsten Nachbaratomen wechseln, können die dem eng bindenden Hamilton-Operator abgeleiteten Energiebänder [1] wie folgt ausgedrückt werden

$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{3 + f(k)} - t' f(k) \quad (4),$$

$$f(k) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (5).$$

Wobei der Energieabstand  $t$  und  $t'$  jene benachbarte energetische Sprungweite darstellen, die das Wechseln innerhalb und zwischen verschiedenen Gittern überhaupt erst ermöglichen [48]. Die Vorzeichen definieren das obere  $\pi$ - bzw. das untere  $\pi^*$ -Band. In der Festkörperphysik wird eine Fläche im reziproken Raum, die in besetzte und unbesetzte Elektronenzustände einteilt, als Fermi-Fläche bezeichnet. Im Fall von hexagonalem Graphen wird die Fermi-Fläche über  $K$  und  $K'$  definiert. Durch Erweiterung der vollen Bandstruktur (Gleichung 2.4) nahe dem Dirac-Punkt  $K$  (oder

$K'$ ) mit dem Vektor  $k = K + q$ , während  $|q| \ll |K|$  ist, ergibt sich daraus die Dispersionsbeziehung von Energie und Impuls

$$E_{\pm}(k) \approx \pm v_F |q| + O\left(\left(\frac{q}{K}\right)^2\right) \quad (6),$$

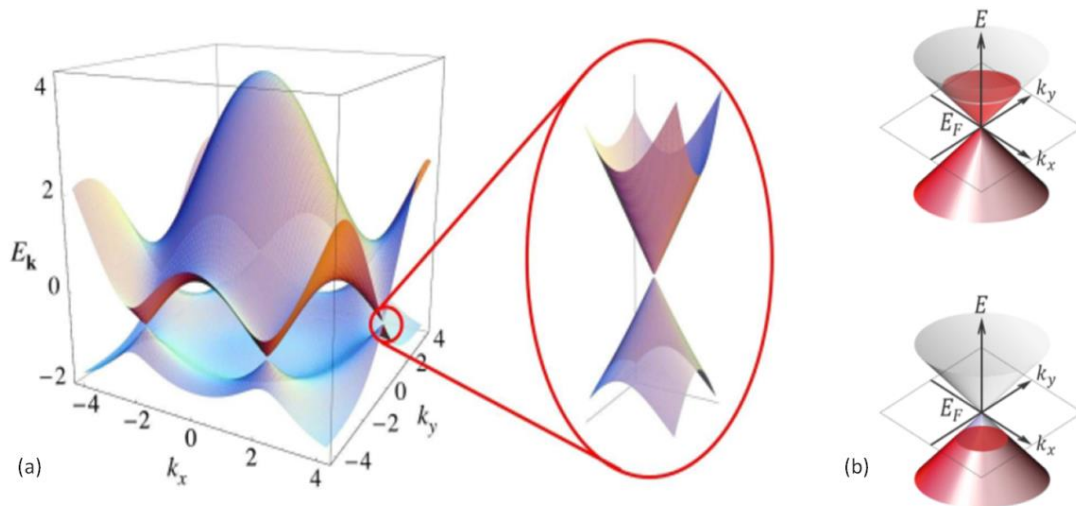
wobei  $q$  der Impuls relativ zu den Dirac-Punkten ist und  $v_F$  die Fermi-Geschwindigkeit mit dem Wert:

$$v_F = \frac{3ta}{2} \simeq 1 \times 10^6 \text{ ms}^{-1} \quad (7),$$

Anders als im Fall des freien Elektrons mit  $E(q) = q^2 / (2m)$ , hat die Energie in Graphen gemäß Gleichung (6) eine lineare Beziehung zum Impuls der Teilchen. Aus quantenmechanischer Sicht werden diese Teilchen als masselose Dirac-Fermionen definiert. In halbklassischer Näherung lässt sich deren Zyklotronmasse  $m^*$  [49] wie folgt ableiten

$$m^* = \frac{\sqrt{\pi}}{v_F} \sqrt{n} \quad (8),$$

während  $n$  die Elektronendichte ist. Experimente bestätigten die Existenz solcher masseloser Dirac-Quasiteilchen in Graphen [5][45][49][50]. Die Elektronenorbitale für Kohlenstoffatome in Graphen sind  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$  [44]. Das  $p_z$ -Elektron breitet sich als  $\pi$ -Elektron auf der Ober- oder Unterseite der Kohlenstoffschicht aus. Bei einem  $p_z$ -Elektron pro Kohlenstoffatom im  $\pi$ - $\pi^*$ -System schneiden sich die kosinusartigen Energiebänder der Untergitter aus Atom A (bzw. B) bei  $E = 0$  und ergeben die konischen Abschnitte des Energiespektrums, Abbildung 2-2 (a) [9][43][50]. Das Minusband wie Gleichung 3.4 ist voll besetzt, während das Plusband leer ist. Diese beiden Bänder berühren sich an  $K$ -Punkten, was bedeutet, dass Graphen ein Halbleiter mit Nulllücke ist. In einem ausgeprägten ambipolaren elektrischen Feld kann das Fermi-Niveau entweder auf Valenz- oder Leitfähigkeitsbänder moduliert werden, Abbildung 2-2 (b) [51]. Diese elektronische Eigenschaft von Graphen wird in der Literatur als bipolares Verhalten bezeichnet, das es ermöglicht, Graphen von herkömmlichen Halbleitermaterialien zu unterscheiden.



**Abbildung 2-2:** Energiespektrum und Fermi-Niveau von Graphen [45]. (a) Energiespektrum von Graphen mit  $t = 2.7 \text{ eV}$  und  $t = 0.2t$  [5] und eine Detaildarstellung Energiebänder an einem der Dirac-Punkte. (b) Das Fermi-Niveau wird durch externe angelegte Spannungen in Leit- und Valenzbänder abgestimmt.

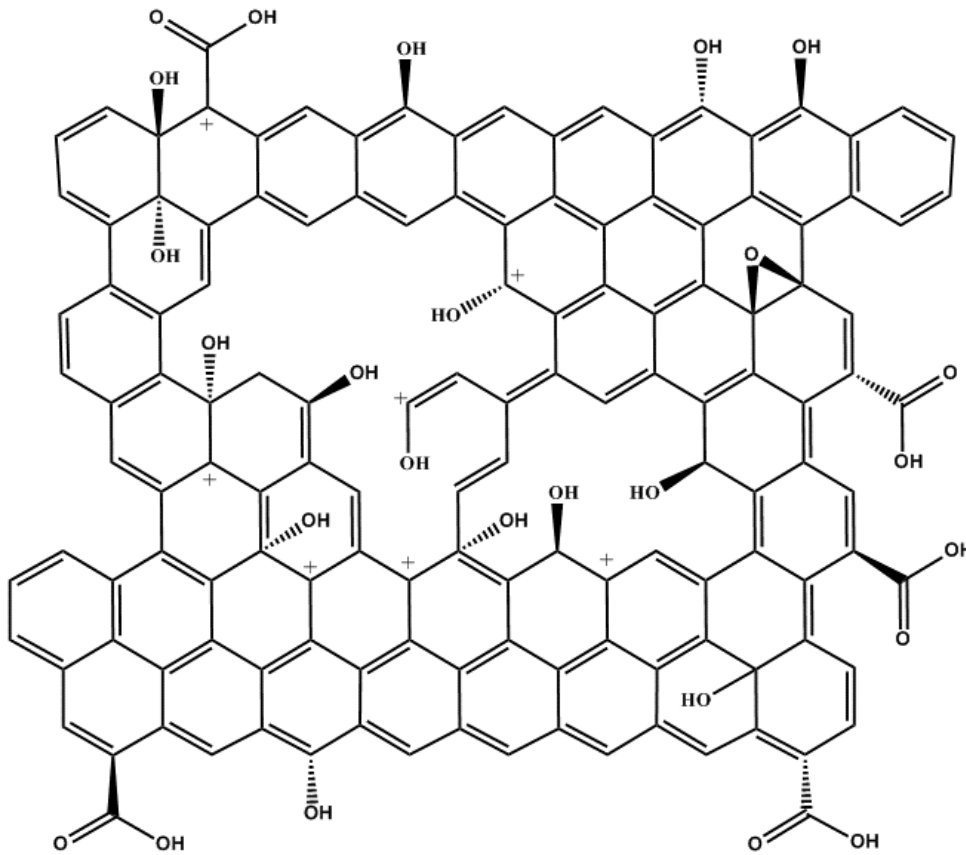
Es kann sich mit Hilfe eines externen elektronischen Feldes entweder als n-Typ- oder p-Typ-Halbleiter verhalten und erfordert keine Dotierungselemente, um bewegliche Ladungsträger zu erzeugen. Die Konzentration  $n$  von Elektronenleitung und Lochleitung kann bis zu  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  kontinuierlich moduliert werden, wobei die Beweglichkeit  $\mu$  über  $15\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  liegt und dabei kaum von der Temperatur beeinflusst wird [52][53][54]. Die Dirac-Fermionen in Graphen sind weitestgehend unempfindlich gegenüber den Defekten im Graphengitter. Dies impliziert, dass die Träger auch bei Raumtemperatur [12] tausende interatomare Distanzen ohne Streuung zurücklegen können und dies den ballistischen Transport im Submikrometerbereich (bis zu  $0,3 \mu\text{m}$  bei  $300 \text{ K}$ ) definiert. Das Energiespektrum und die elektronischen Eigenschaften verändern sich mit der Anzahl an Graphenmonolagen und nähern sich der 3 D-Grenze von Graphit ab einer Schichtstärke von 10 aufeinanderfolgenden Stapel an [55]. Nur Mono- und Doppellagen haben ein einfaches Energiespektrum und verhalten sich wie Zero-Gap-Halbleiter oder Halbleiter, bei denen die Bandlücke  $0 \text{ eV}$  beträgt [55]. Graphen besitzt eine Elektronenstruktur bei dieser Fermi-Energie [41], in der nur wenige Elektronen vorhanden sind, aber mit besonderen Eigenschaften, die für Sensoranwendungen sehr bedeutend sind. Für drei und mehrere überlagernde Monolagen ist das Spektrum allerdings schon komplizierter, da mehrere Ladungsträger vorhanden sind und die Leitungs- und Valenzbänder sich überlappen

[5]. Diese Eigenschaften ermöglichen die elektronische Verwendung von Graphen in verschiedenen Anwendungsgebieten der Sensorik.

## 2.2 Grundlegendes über Graphenoxid

Die vielversprechende hohe Trägermobilität und gute Biokompatibilität machen Graphen zu einem wettbewerbsfähigen Kandidaten, der vergleichbar mit Halbleitermaterialien wie Silizium [56] und Materialien der Gruppe III/V-Nitride [57][58] für Biosensoren und Bioelektronikanwendungen [28] geeignet ist. Die Herstellung von defektfreiem Graphen ist aufgrund der disruptiven Immobilisierung und des händischen Transfers [27] von CVD-Graphen auf Substrate im Wafer-Maßstab sehr eingeschränkt und die Qualität der „Sensoren“ verbesserungsfähig [23]. Das Potential chemischer funktionalisierter Gruppen wurde vorab schon erwähnt und wird in der Folge regelmäßig angesprochen. Die derzeitige Alternative zur Fertigung von Transducer ist die nasschemische Synthese [26] von exfolierten Graphenoxid (GO) [20][33][59] startend von Graphit. Deren elektrische Nutzarmachung durch thermische Reduktion/thermisches Ausheilen zur Gewinnung von reduziertem Graphenoxid (rGO) [60][61][62][63] ist ein vielversprechender Prozess zur Grundlage der Transducer-Bildung für ISFET-Anwendungen [8][38][39]. Viele wissenschaftliche Ansätze, wie die Staudenmeier-Synthese (1898) [64], die Hummers-Methode (1958) [65][66] und die Improved Hummers-Methode (2013) [67] gewinnen Graphenoxid durch mechanische Spaltung/Exfolierung der einzelnen Graphenschichten aus dem Bulk Material Graphit. Die Kohlenstoffatome des Eduktes Graphit sind  $sp^2$ -hybridisiert, wobei die  $\sigma$ -Bindung innerhalb der Ebene und die  $\pi$ -Bindung außerhalb der Ebene zu einem delokalisierten Elektronennetzwerk beitragen. Innerhalb eines Graphitstapels bilden diese Orbitalzustände der einzelnen Monolagen ober- und unterhalb innerhalb jeder Stapelfolge Van-der-Waals-Wechselwirkungen aus, die für den Zusammenhalt der Graphenschichten (Schichtstapel mit Monolagenanzahl  $>10$ ) innerhalb des Schichtverbundes sorgen [34][68]. Diese mehratomigen Kohlenstoffschichten (auch als Flocken bezeichnet) werden durch die Synthese oxidiert. Während der Reaktion werden die intermolekularen Van-der-Waals-Kräfte zwischen den benachbarten Kohlenstoffschichten erniedrigt und die  $sp^2$ -hybridisierten C-C-Bindungen des ursprünglich hexagonalen Kohlenstoffgitters zum

Teil in tetraedrische  $sp^3$ -Bindungen oxidiert, unter Ausbildung zahlreicher sauerstoffbasierte funktionellen Gruppen [69]. Es ist nachgewiesen, dass die Oberfläche von GO-Schichten mit folgenden Gruppen kovalent funktionalisiert, ist mit: Ketonen und Phenolen an der Grund-/ Basisebene sowie Carboxyl, Anhydrate, Lactone, Lactole und Pyrene an Kanten/Randbereichen [25] [60] [70][71][72][73].



**Abbildung 2-3:** Aufbau einer GO-Monolage mit funktionellen Sauerstoffgruppen: Ketone und Phenole an der Basalebene und Carboxyl, Lactone und Pyrene an den Randzonen.[33]

Um die graphenähnlichen elektronischen Eigenschaften des Isolators GO nutzen zu können, muss versucht werden, den nasschemischen Reaktionsverlauf dahingehend zu verbessern, dass die Exfolierung langsam und milde verläuft, um die Strukturen des Eduktes so weit wie möglich zu erhalten [4][33]. Durch die Oxidation sind die elektrischen Widerstände dieser GO-Schichten zwangsläufig hoch, da die Ladungsträger nicht in der Lage sind, sich entlang der „ $sp^3$ -Kohlenstoffenthaltenden“ Grundebene zu bewegen, wie es mit Graphen der Fall ist [63]. Durch thermische Ausheilung/Reduktion kann ein Teil der elektronischen Eigenschaften durch die Bildung von  $sp^2$ -hybridisierten Zuständen zurückgewonnen werden. Die Leitfähigkeit bleibt auf Flächenabstände im Mikrometermaßstab einschränkt. In der

Literatur existieren eine Vielzahl von unterschiedlichsten Reduktionsmethoden, um die funktionellen Sauerstoffgruppen wieder in  $sp^2$ -hybridisierte Zustände zu überführen und das ursprüngliche Kohlenstoffgitter zu erhalten [25]. Die Effizienz der vorhandenen Reduktionsmethoden ist unterschiedlich zu bewerten. Grundsätzlich ist aber bekannt, dass ein hexagonales Kohlenstoffgitter, wie in Graphen, durch keine Reduktionsmethode zurückgewonnen werden kann. Damit ist der Leitungspfad für die Ladungsträger aufgrund des ungeordneten Kohlenstoffgitters und der verbliebenen funktionellen Gruppen lokal zwischen einzelnen verbliebenen  $sp^2$ -Zuständen entlang der Basalebene möglich und kann nicht wie im Graphen vollflächig ballistisch wandern. Dennoch besitzt rGO ein hohes Potential, als hochempfindlicher Transducer eingesetzt werden zu können, da die elektrischen Eigenschaften, wie bei Graphen nicht vollständig verschwunden, sondern nur eingeschränkt sind. Trotz der topographischen Varianz der Graphenoxidschichten wird die thermische Reduktion möglich sein, die im Kapitel 6 etabliert wird. Eine elektrisch basierte Grundcharakterisierung eines reinen, aus vollständig reduzierten 2D-Monolagen Graphen bestehenden Dünnschichtfilms auf 4"-Siliziumwafer ist nicht möglich. Die Auswirkungen auf die Messgenauigkeit zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes als auch auf die Feldeffektmessungen durch die festgestellten Schichtvarianzen können vorab nicht abgeschätzt werden. Erwartet werden Einflüsse durch Schichtdickenvariationen und Bildungen von Rissen/Störstellen an den Übergängen während der thermischen Behandlung der Transducer. Durch die Höhenunterschiede kann es sehr leicht bei unterschiedlichen Temperaturgradienten zur Korngrenzenbildung kommen und eine Beeinträchtigung des elektrischen Stromflusses hervorrufen.



### 3 Synthese und Charakterisierung von Graphenoxid

Das erste Kapitel thematisiert die hohen Materialanforderungen an synthetisch hergestelltes Graphenoxid (GO) für die spätere Verwendung als Transducer (*engl.*: Bauelement zur Energieumformung; Wandlerschicht). Diese GO-Transducer integriert auf elektronischen  $\mu$ -Elektroden können als sensitive Messfühler in der funktionalen Anwendung in der Biosensorik zur Erfassung biologischer Analyten eingesetzt werden. Dabei ist es von fundamentaler Bedeutung, Graphenoxid „frei“ von Syntheserückständen und mit einer „annehmbaren“ Defektdichte herzustellen [74][75]. Diese Eigenschaften können nur während der Synthese kontrolliert werden. Notwendig sind daher signifikante Verbesserungen der bestehenden Synthesevorschriften. In der klassischen Hummersmethode zur „oxidativen“ Synthese von GOs aus dem Jahre 1958 [68] sind die Hauptkomponenten  $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ . Das Synthesekonzept wurde mit der „Improved Hummers Method“ (IHM) 2013 [67] bedeutend modifiziert. Durch den Austausch von  $\text{NaNO}_3$  durch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wird die Gefahr der Bildung nitroser Gase ( $\text{NO}_x$ ) verhindert. In der vorliegenden Arbeit werden in intensiven Studien, ausgehend von der „Improved Hummers Method“, die Rezeptur und einige Prozessparameter und Reinigungsschritte variiert. Die resultierende LTED (*engl.*: Low-Temperature-Exfoliation and Desalination)-Methode wurde im Rahmen dieser Dissertation entwickelt und publiziert [76]. Diese in deionisierten Wasser (DI-Wasser) dispergierten Graphenoxide dienen als Nanomaterialquelle für die großflächige, geschlossene Dünnschichtherstellung auf Waferebene, die in Kapitel 5.1.1 im Detail beschrieben und deren Eigenschaften vermessen werden. Es zeigte sich, dass die Abscheidung von GO mittels Spin Coating (*dt.*: Rotationsbeschichtung) eine zusätzliche Oberflächenmodifikation mit Siloxanschichten auf dem Siliziumwafer erfordert, s. Kapitel 4.3. Die Graphenoxide werden anschließend mit Methoden der Oberflächenmikromechanik auf Elektrodenübergänge kontaktiert und lithographisch strukturiert. Die folgenden Kapitel beschreiben den Weg der Materialentwicklung zur reproduzierbaren, robusten Herstellung von mikrostrukturierbaren GO-Transducer auf Siliziumwafer mit Flächendicken im Nanometerbereich.

Mehrere standardisierte Methoden zur vergleichenden Charakterisierung der Edukte,

Produkte und Zwischenprodukte werden zur Prozesskontrolle und Qualitätssicherung für die beiden „Synthesewege“ „Improved Hummers Method“ (IHM) und „Low-Temperature-Exfoliation and Desalination“-Methode (LTED) entwickelt und angewendet. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden eingesetzt. Die Analyse von IHM- und LTED-GO auf molekularer Ebene erfolgen durch die optischen Messverfahren der Raman-Mikroskopie, der UV/VIS- und der FTIR (Fourier-Transformations-Infrarot)-Spektroskopie. Einblicke in die „Kristallinität“ ermöglicht die Röntgendiffraktion (*engl.*: X-ray diffraction, XRD). Die Größe der einzelnen „Graphenoxid-Flocken“ werden durch Nutzung eines Rasterkraftmikroskops (*engl.*: atomic force microscope, AFM) erfasst.

Die Kernergebnisse der Synthesen und Materialeigenschaften nach der IHM- und LTED-Methode wurden am 29.01.2018 mit dem Titel: *Front-End-of-Line Integration of Graphene Oxide for Graphene-Based Electrical Platforms* im Journal *Advanced Materials Technologies* (<https://doi.org/10.1002/admt.201700318>) veröffentlicht, an die sich die Abhandlung in diesem Kapitel orientiert. Die in dieser Arbeit verwendeten Bilder wurden mit Genehmigung der Zeitschrift teilweise aus diesem Artikel übernommen.

### **3.1 Erweiterungen der GO-Synthese**

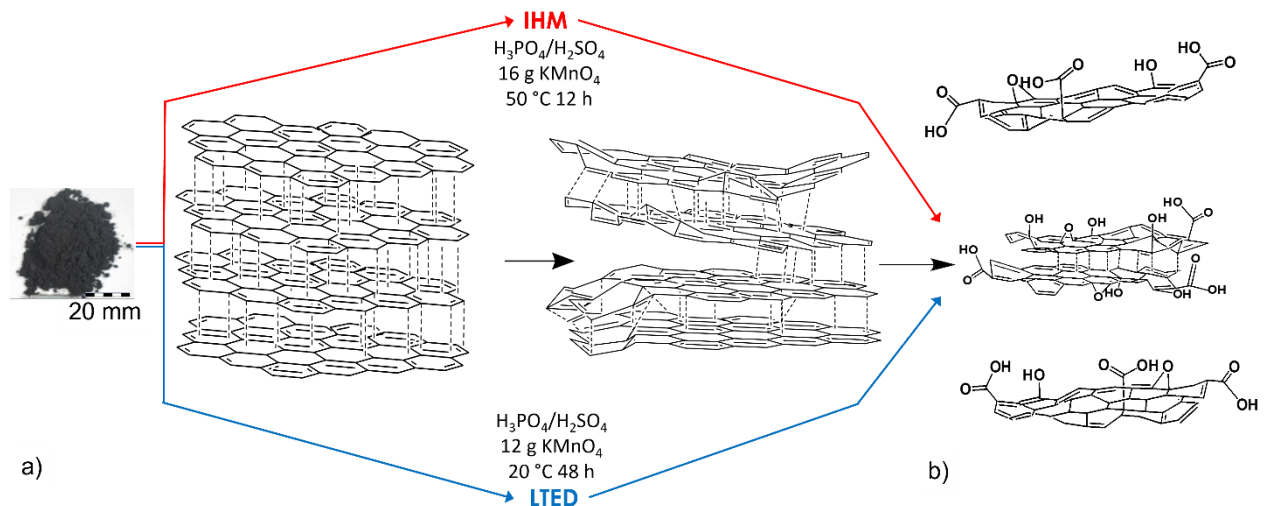
#### **3.1.1 LTED-Synthese – Mechanismus und Parameterwahl**

In dem säurehaltigen Gemisch von  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$  liegt ein wasserfreier Gleichgewichtszustand vor, in welches das Graphitpulver (*Graphite 325mesh®*, Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Karlsruhe, Deutschland) überführt wird. In der ersten Phase der Exfolierung, dem Interkalieren, Abbildung 3-1, dringen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen in die Graphitstapel an den äußeren Randbereichen der Graphitflocken ein [33]. Die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den raumparallel angeordneten Graphitlagen werden sukzessive durch die Einlagerung der Anionen erniedrigt und die „Sechsringlagen“ verlieren ihre nicht-kovalente Anziehungskraft, Abbildung 3-1 [45][50]. Dieses Aufweiten der Schichten erlaubt dem Oxidationsmittel  $\text{MnO}_4^-$  quasi simultan mit den „nun“ zugänglichen Randzonen des Kohlenstoffgitters zu reagieren. Dabei werden die  $\sigma$ -Bindungen der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Orbitale der C-Atome in der planaren Ebene aufgebrochen und zu  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitalen oxidiert. Es entstehen C=O- und C-O-

Bindungen („sauerstoffreiche Bindungen“), die das ursprüngliche kristalline Gitter (die Konjugation der  $sp^2$ -Hybridorbitale, das 2D-Gitter) stören. Diesem Mechanismus (Interkalieren und Oxidation) folgend werden die einzelnen raumparallel angeordneten Graphenschichten der Graphitflocken sukzessive exfoliert und diese Graphenspezies werden, wenn auch nur partiell oxidiert, als Graphenoxid bezeichnet. Im Produktgemisch befinden sich „sauerstoffreiche“ GO-Monolagen und GO-Flocken, die aus Schichten bis zu 10 Lagen bestehen, aber auch größere GO-Flocken, die später abgetrennt werden [25]. In den größeren und kleineren GO-Flocken existieren Areale im Schichtinneren, die weiterhin aus weniger gestörten Graphen-Strukturen bestehen und überwiegend nur Randbereiche mit oxidierten Strukturen aufweisen. Die eingebrachten Sauerstoffgruppen in der Basisebene sind überwiegend Ketone und Phenole. An den Randzonen werden auch Carboxylgruppen, Anhydrate, Lactone, Lactole und Pyrene gebildet [77]. Diese Tatsachen gelten sowohl für die IHM- als auch die LTED-Methode, Abbildung 3-1.

Ein Exfolieren in ausschließlich Monolagen bei vollständigem Erhalt der physikalischen Eigenschaften von Graphen ist mit diesem großskalierten chemischen Verfahren nicht möglich [33][78]. Unter der Berücksichtigung aller bisherigen Synthesevorschriften zur Herstellung von GO gibt es bis heute auf chemischem Weg keine Lösung, die „Überoxidation“ dahingehend zu unterdrücken, dass im Inneren des Kohlenstoffgitter keine irreversiblen strukturelle Defekte wie Konformationsänderungen entstehen. Der hier verfolgte Kompromiss besteht darin, die rauen Reaktionsbedingungen abzumildern, indem die Reaktionstemperatur von  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , die in der IHM genutzt wird, auf  $20\text{ }^\circ\text{C}$  im LTED-Verfahren herabgesetzt wird. Durch das Vermindern der Prozesstemperatur und die Erhöhung der Reaktionszeit auf 48 h ist die Funktionalisierung von Oxidgruppen weiterhin gewährleistet, Abbildung 3-1. Die erniedrigte Reaktionstemperatur soll eine mildere Exfolierung erlauben, die weniger stark ausgeprägte Defekte im Kohlenstoffgitter hinterlassen soll. In dem stark sauren Reaktionsmilieu diffundiert  $\text{MnO}_4^-$  in die Graphit-Zwischenschichten und geht weitere Redoxreaktionen mit den Kohlenstoffatomen des 2D-Gitters ein, unter der Bildung von Mangan(II)-oxid ( $\text{MnO}$ ) und Mangan(VI)-oxid ( $\text{MnO}_2$ ), welches sich in das Produkt GO einlagert und sich somit als Verunreinigung

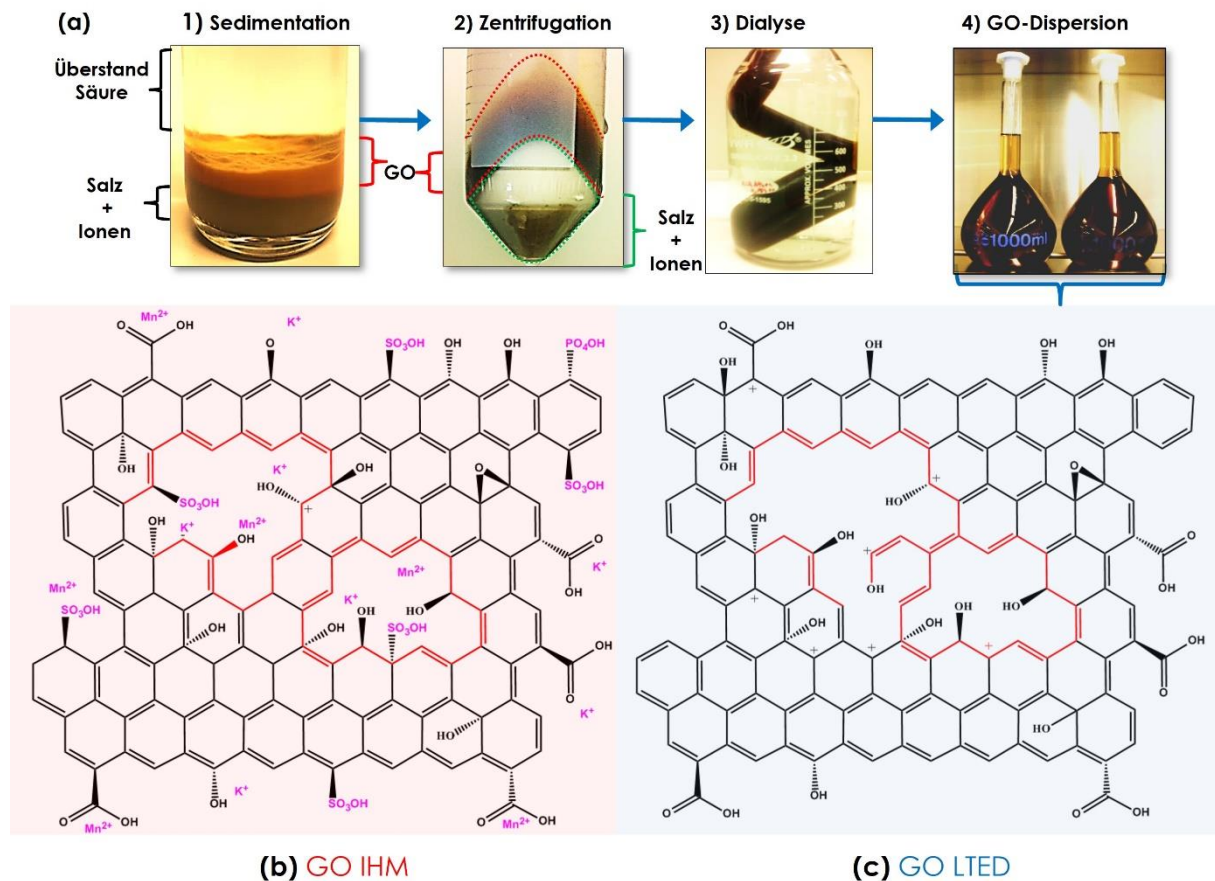
nachteilig auf die Transducer-Eigenschaften auswirkt. Um die hexagonale Wabenstruktur vor diesem destruktiven Effekt etwas zu schützen, wird in der LTED-Methode auch die Menge an Oxidationsmittel von 16 g auf 12 g  $\text{KMnO}_4$  pro 6 g Graphit reduziert, zugleich aber die Menge an Graphitedukt zur Kompensation erhöht. Der komplexe Synthesemechanismus, der bis heute nicht vollständig aufgeklärt ist, wird vom Ablauf für LTED und IHM wahrscheinlich identisch sein.



**Abbildung 3-1:** Exfolierung von kristallinem Graphit 325 mesh® (a) durch „Dispergierung“ in der hochkonzentrierten Säuremischung. Die gelösten Ionen der Säure und das Oxidationsmittel  $\text{KMnO}_4$  interkalieren in die Graphitschichten, vermindern die Van-der-Waals-Kräfte und oxidieren die C-Atome. Die exfolierten Schichten bilden weiter Interkalationsverbindungen, die in wässrigem Medium (b) bis zu „Graphenoxid“ reagieren. Das „Produkt“ besteht aus einer Matrix von kleinsten Materialeinheiten von GO-Monolagen bis zu GO-Flocken mit bis zu respektive um die 10 Lagen [76].

Nach dem Prozess der Exfolierung ist die GO-Rohprodukt [34] noch reich an angelagerten Verunreinigungen, wie ionischen Rückständen und Oxiden ( $\text{K}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{3-}$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{MnO}$ ). Beispielsweise wird die chemisch ähnliche „Aktivkohle“ bekanntermaßen zur Adsorption ähnlicher Spezies in diversen Prozessen genutzt. Die Entfernung dieser Verunreinigungen der GO-Matrix gelingt für Ansätze bis 6-10 g mit dem verfeinerten Reinigungsverfahren der LTED-Route. Ein Schritt ist die Sedimentation, Abbildung 3-2 a), bei dem der saure Überstand dekantiert und danach die GO-Lage des Sediments als Paste abgetragen wird. Diese Paste wird nach Aufschlännen in DI-Wasser in einer Zentrifuge im Drehzahlbereich mit 100 rpm, Abbildung 3-2 b), weiter von löslichen und unlöslichen Verunreinigungen getrennt. Dabei wird GO vorsichtig aus dem Behältnis pipettiert und in einem Dialyseschlauch, Abbildung 3-2 c) überführt. Das Austauschen der Ionen erfolgt innerhalb von 24 h,

wobei die äußere Wasserphase mehrmals durch „frisches“ DI-Wasser ersetzt wird. Der Feststoff wird abfiltriert, in Diethylether aufgeschlämmt, welches durch das Nutzen einer Nutsche abgetrennt wird. Das Vorprodukt wird abermals getrocknet (12 h im Exsikkator bei 200 mbar) und in DI-Wasser redispersiert = finale GO-Dispersion darstellt, Abbildung 3-2 e). Das vollständige Syntheseprotokoll kann in der Publikation (<https://doi.org/10.1002/admt.201700318>) nachgelesen werden.

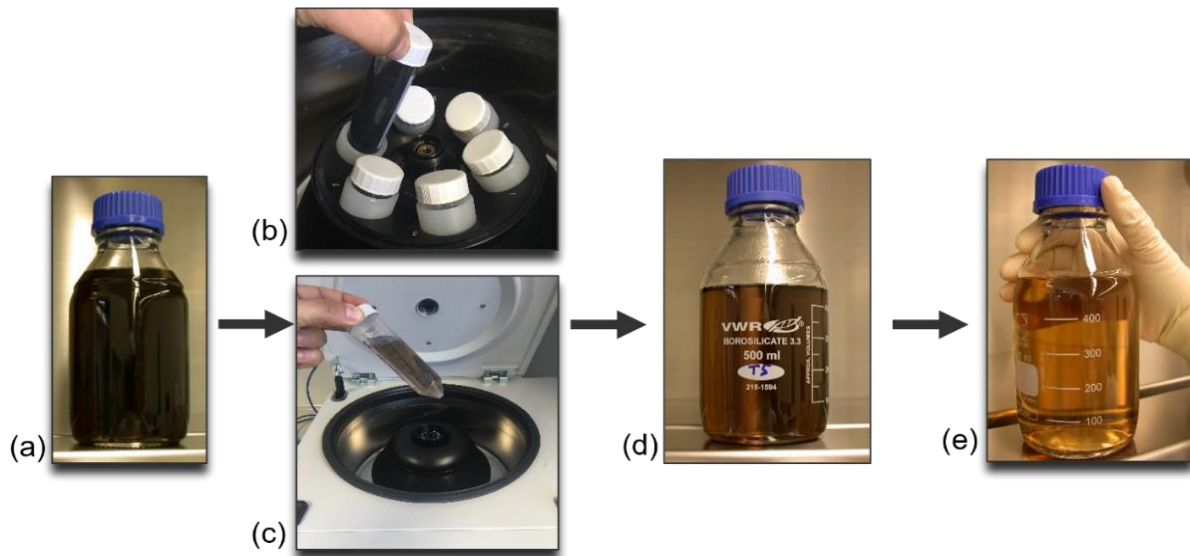


**Abbildung 3-2:** (a) Abfolge der zusätzlichen Reinigungsschritte durch LTED. 1) Sedimentation, 2) Zentrifugation (100 rpm) und 3) Dialyseschritte zur Entfernung löslicher Verunreinigungen, die aus der Verwendung von Oxidationsmitteln und Säuren resultieren. Nach der Dialyse wird das getrocknete hochwertige, entsalzte GO in DI-Wasser redispersiert und die 4) Stammlösung gebildet. (b) Illustrativ veranschaulicht die Molekülstruktur des GO-Materials nach IHM die durch Ionen bedingten Verunreinigungen aus dem Syntheseprozess, hingegen kann LTED-GO eine kontaminationsfreie Basisebene angenommen werden.

### 3.1.2 LTED-Synthese - Zentrifugation der GO-Dispersion

Die GO-Stammlösungen bestehen aus Ansammlungen von GO-Flocken mit Schichtstapelgrößen > 10 Schichten und sind für anschließende Herstellung von homogenen Dünnschichten noch nicht geeignet, Abbildung 3-3. Die kontrollierte Entwicklung von geschlossenen GO-Dünnschichten auf 4“ großen Waferoberflächen benötigen GO-Dispersionen, die eine einheitliche Zusammensetzung ausweisen und

idealerweise zu GO-Monolagen führen. Zur Beschichtung von GO auf Waferoberflächen muss die GO-Dispersion hierzu durch mehrere Zentrifugationszyklen aufgearbeitet werden. Diese Herstellung ist technologisch eine Herausforderung. Für die systematischen Beschichtung durch Spin Coating/Rotationsbeschichtung der Siliziumwafer werden die GO-Stammlösungen mehrfach bei 11 000 rpm aufgereinigt und dispergierte Überstände sowohl für die IHM- und LTED-Methode im Litermaßstab gesammelt.



**Abbildung 3-3:** Die Abtrennung der größeren GO-Flocken aus der Stammlösung ist notwendig, um eine kontrollierte Schichtbildung auf 4"-Wafer und die Abschätzung der elektrischen Eigenschaften auf Reproduzierbarkeit charakterisieren zu können. (a) Stammlösung der GO-Dispersion und Überführung in (b) 50 mL Falcontubes. (c) Nach der ersten Zentrifugation bei 9 000 rpm wird der flüssige Überstand pipettiert, gesammelt und der Bodensatz verworfen. (d) Die mittelbraune GO-Dispersion besteht noch aus größeren GO-Flocken, die nach zweifacher Zentrifugation bei 11 000 rpm weiter abgetrennt werden. (e) Die gesammelte goldbraune Dispersion 1,0 mg/l ist jene Ausgangslösung, die zur Spin-Coating / Rotationsbeschichtung von Waferoberflächen verwendet wird.

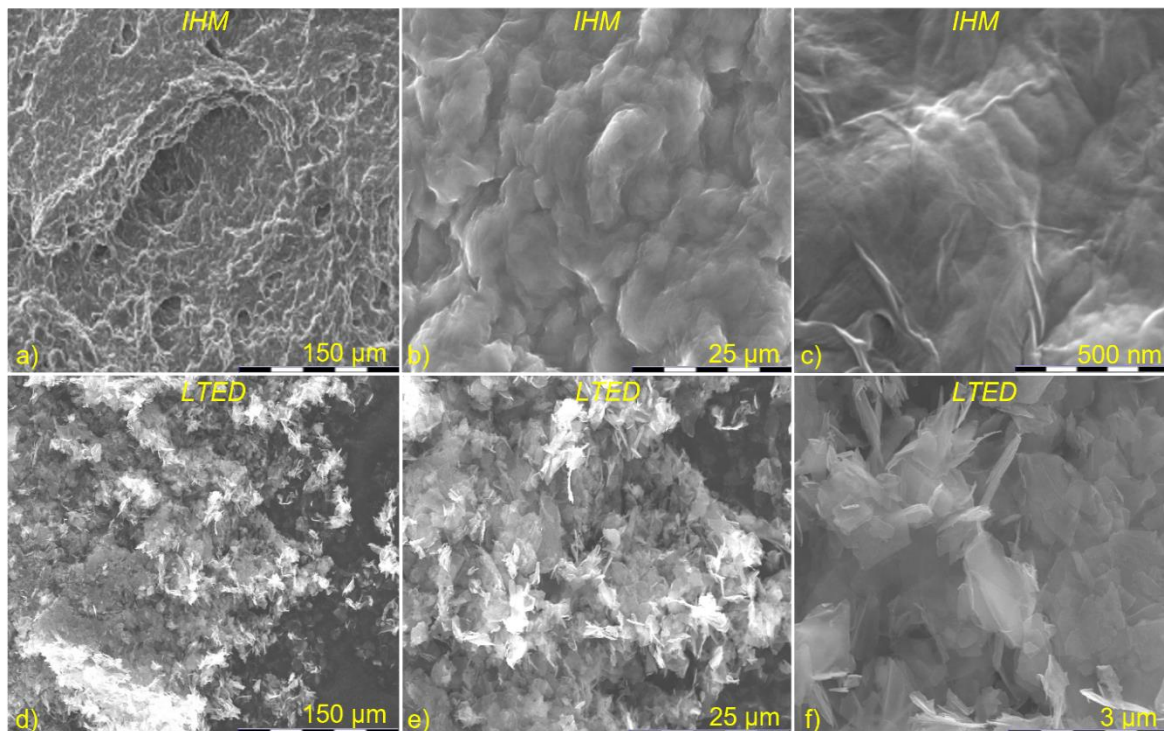
## 3.2 Darstellungen und Diskussion der Graphenoxide

### 3.2.1 REM-Charakterisierung von GO-IHM und GO-LTED

Alle gewonnenen Synthesematerialien werden jeweils aus der zentrifugierten Dispersion extrahiert, getrocknet und bilden für alle folgenden Charakterisierungsmethoden das Analysematerial.

Die nach der IHM- und LTED-Methode exfolierten und zentrifugierten zwei GO-Bulkmaterialien werden mit dem bildgebenden Verfahren der Rasterelektronenmikroskopie (REM) vergleichend untersucht. In beiden Fällen zeigt sich im Materialkontrast der REM-Analyse [79] die charakteristische Morphologie, die für Graphitoxid bzw. Graphenoxid (GO) typisch ist, Abbildung 3-4. Die ausgewählten

Abbildungen der unterschiedlichen GO-Materialien demonstrieren die deutliche Verbesserung der Qualität der Produkte der LTED-Methode in anschaulicher Art und Weise. Trotz des gleichen Eduktes (*Graphite 325 mesh*®) für beide Syntheserouten zeigt sich für GO-IHM, Abbildung 3-4 (a)-(c)), dass die GO-Flocken im Bulk untereinander diffus verknüpft sind und nicht als freie Flockensplitter vorliegen. Vermutlich resultiert die starke Vernetzung aus den Syntheserückständen und den GO-Schichten, deren wolkenartige Erscheinung durch die geringere Aufreinigung begünstigt wird, Abbildung 3-4. Im Falle von LTED-GO, Abbildung 3-4 (d)-(f), zeigt sich GO im Materialkontrast als eine Ansammlung aus einzelnen Schichtsplittern, die untereinander nicht verbunden sind. Dieser Unterschiede sind auf die verbesserte Aufreinigung zurückzuführen.



**Abbildung 3-4:** Analyse des Bulk-Pulver nach IHM und LTED mittels Rasterelektronenmikroskopie (Beschleunigungsspannung: 5 kV). (a)-(c) Die starke Vernetzung der exfolierten Flocken des IHM-Produktes durch zurückgebliebene Verunreinigungen wird wahrscheinlich durch die hohe Reaktionstemperatur noch verstärkt. (d)-(f) Die zusätzlichen Aufreinigungen des LTED-Verfahrens legen die Graphitschichten frei und es ist keine Vernetzungen innerhalb des Bulk-Materials offensichtlich erkennbar.

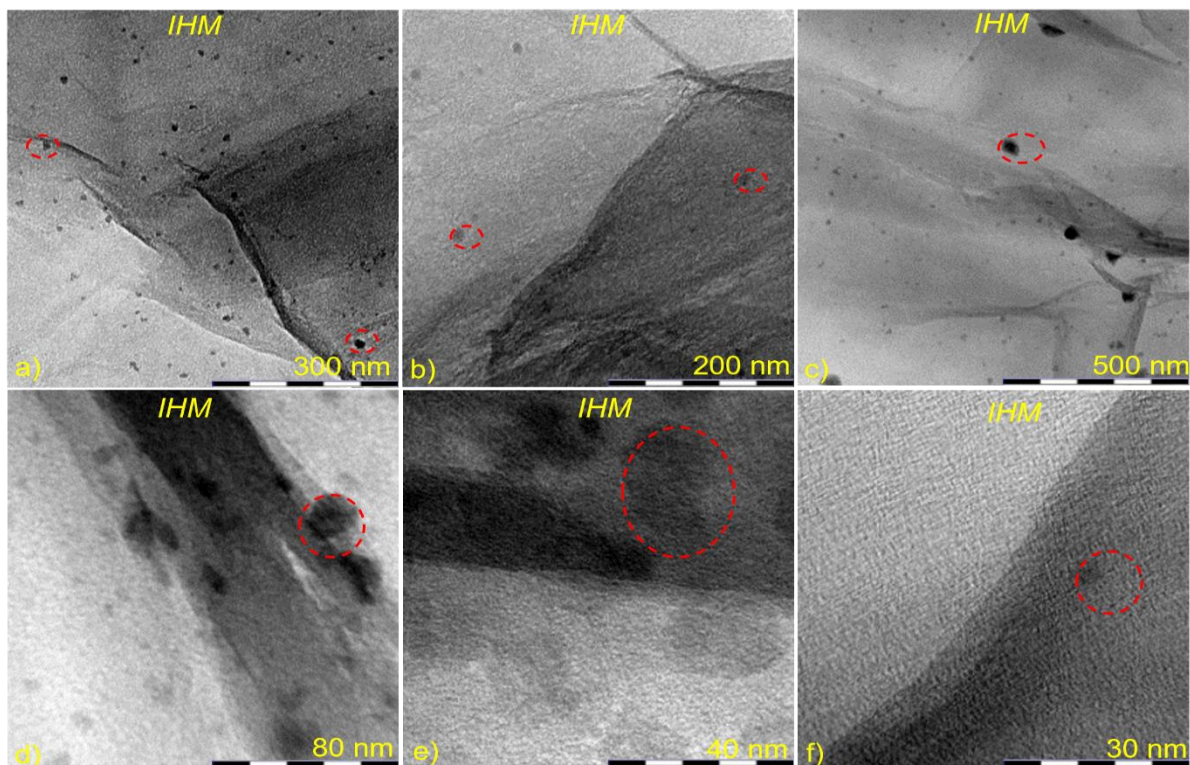
### 3.2.2 TEM-Charakterisierung von GO-IHM und GO-LTED

Die Erkenntnisse aus der Materialcharakterisierung via REM werden mit einem weiteren bildgebenden Verfahren der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) weiter vertieft, welche eine hochauflösende Abbildung von dünnen Schichten im

atomaren Maßstab erlaubt [80]. Für die Analyse werden jeweils aus der IHM und LTED-Dispersionen die Proben auf das TEM Grid (*engl.*: Gitter) pipettiert und eingetrocknet. Die IHM-, Abbildung 3-5 (a)-(f) und LTED-Graphitoxidschichten, Abbildung 3-5 (a)-(f), zeigen das zu erwartende aperiodische amorphe Kohlenstoffgefüge. In beiden Fällen resultiert ein homogener Dünnsfilm auf den Probenhaltern, wie dieser auch für die spätere flächige Bildung als Transducer notwendig wird. Deutlich wird für beide Proben der sich unterschiedlich stark ausgeprägte kontrastreiche grauschwarze Faltenverlauf aufgrund unterschiedlicher Streuungen der Elektronen. An diesen Stellen liegen lokale Faltenbildungen vor, die charakteristisch für Monolagenformationen sind [81].

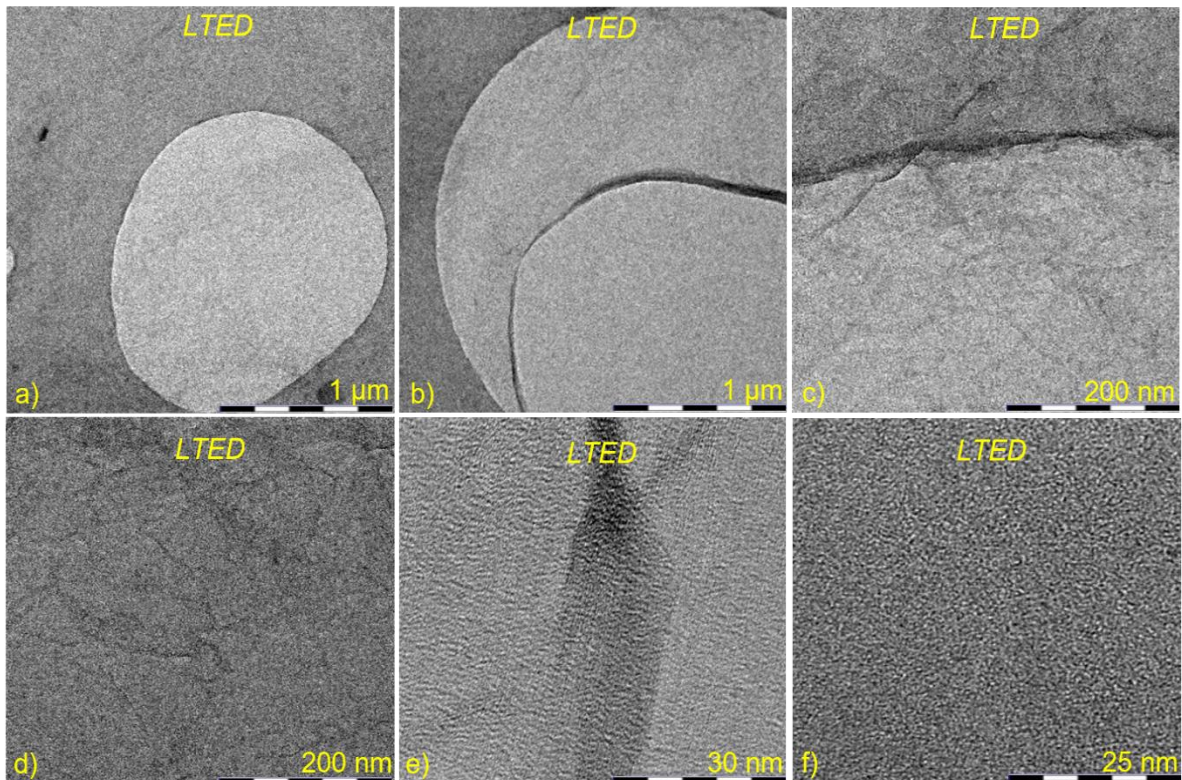
Auffällig ist aber die stärkere Faltenbildung des IHM-GO, Abbildung 3-5 (a)-(c). Es wird angenommen, dass diese wellenartige Formationsbildung durch Verunreinigungen und durch die disruptiveren Reaktionsbedingungen im IHM-Milieu begünstigt wird. Dieser Zustand kann auf größeren Flächen zu Schichtspannungen und Rissen von Schichten untereinander während der Agglomeration führen, die nur über Temperprozesse ausgeheilt werden können. Der Kontrast teilt sich weiter auf in helle und dunklere Konturen aufgrund der unterschiedlich starken Adsorption zwischen dünnen und dickeren Schichtstapeln. Die helleren transparenteren Regionen sind Monolagenanordnungen, die dunkleren geben einen Hinweis auf Doppel- bzw. Mehrfachlagen. Gemäß diesem unterscheidbaren Kontrast ist zu erkennen, dass der amorphe GO-Dünnsfilm nach der IHM vielfältige dunkle Einschlüsse aufweist, die nicht auf GO zurückzuführen sind. Hier handelt es sich um komplexierte Syntheserückstände, die auf den Basisebenen der GO-Schichten fixiert, aber nicht weiter klassifizierbar sind. Die GO-LTED-Kontrastierung zeigt in der Transmission eine „weichere“ Faltenbildung [82] im Vergleich zu GO nach der IHM. Der halbrunde helle Bereich, Abbildung 3-5 (a)-(f), zeigt das nicht vollständig bedeckte TEM-Grid. Der halbrunde dunklere Bereich, der teilweise die Öffnung bedeckt, zeigt sehr fein abgeschiedenes GO, welches die Monolagenbildung bestätigt. Bei weiterer Auflösung ist die Schichtagglomeration des amorphen Kohlenstoffes insgesamt homogener, Abbildung 3-5, erfolgt.





**Abbildung 3-5:** (a)-(f) Analyse des nach IHM synthetisierten GO im Transmissionselektronenmikroskop (Beschleunigungsspannung 150 keV). Neben der Bildung von Falten der 2D-GO-Monolagen sind im Beugungskontrast Einschlüsse von Syntheserückständen (dunkle Bereiche) vorhanden.

Des Weiteren sind keine punktuellen Syntheserückstände in dem Dünnsfilm identifizierbar, wie es für GO-IHM der Fall ist. Der durch die Transmission hervorgerufene Kontrast verdeutlicht zwischen GO-LTED und GO-IHM die morphologischen Unterschiede [83]. Die nicht vorhandenen schwarzen Einschlüsse und die verminderte Faltenbildung sind auf die milderen Reaktionsbedingungen und die verbesserte Aufreinigung zurückzuführen. Eine weitere Informationsgewinnung auf die atomaren Ebenen ist mit dem genutzten TEM nicht möglich.



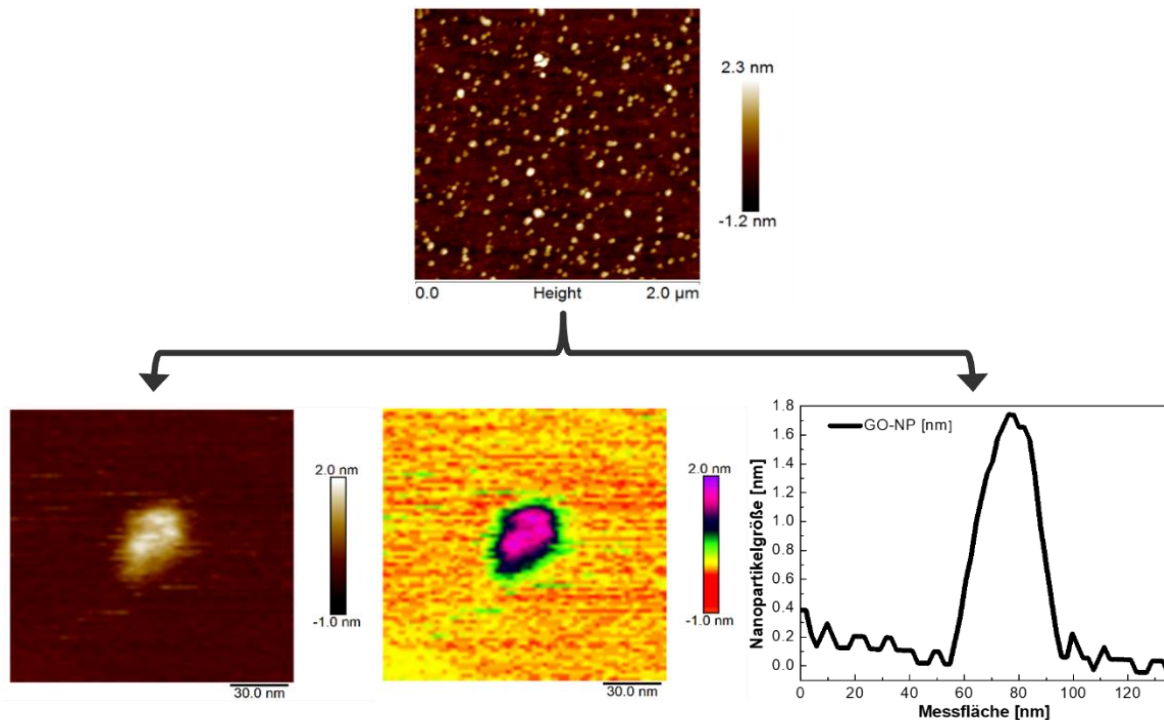
**Abbildung 3-6:** Analyse des nach LTED synthetisierten GO im Transmissionselektronenmikroskop (Beschleunigungsspannung 150 keV). Im Beugungskontrast zeigt sich die Faltenbildung der gebildeten GO-Monolagen das innerhalb des 2D-C-Gitter frei von jeglichen Syntheserückständen (keine dunklen Bereiche, wie in der vorherigen Abbildung 3-5) ist.

### 3.2.3 AFM - GO-LTED Nanopartikel Analyse

Die Rasterkraftmikroskopie (*engl.*: Atomic Force Microscope, AFM) ermöglicht Abschätzungen der lateralen Dimensionen der kleinsten exfolierten Bestandteile des synthetisierten Bulkmaterial GO [84]. Wie in den vorherigen Unterabschnitten gezeigt und diskutiert, bestehen die präparierten GO-Dispersionen überwiegend aus Mono- und Mehrfachlagen (mit Lagenzahlen  $\leq 10$ ). Um ein Abbilden mit AFM zu ermöglichen, wurden 1 mL einer LTED-GO-Dispersion in 10 mL eines 1:1 Gemisches aus DI-Wasser und  $C_2H_5OH$  vorverdünnt und mit selbiger Lösung 1 000fach verdünnt. Die verdünnte Probe wird auf ein Micasubstrat übertragen und eingetrocknet.  $2 \times 2 \mu m$  der Oberfläche wurde im tapping Mode am AFM gerastert und anschließend die Vergrößerung sukzessive erhöht bis eine Fläche von  $140 \times 140 nm$  dargestellt wurde, so dass die Dimensionen einzelner GO-Flocken/Schichten erfasst werden konnten.

So können im hochauflösenden Linienscan einzelne GO-Schichten analysiert werden. Die mittlere Breite der GO-Schicht liegt zwischen 30-40 nm. Die

Messungengenauigkeiten können, Abbildung 3-7, im Bereich von bis zu 10 % geschätzt werden. Die Dicke/Tiefe liegt im Bereich von 1,75 nm und ist in guter Übereinstimmung mit der literaturbekannten Schichtdicke von GO-Monolagen von 1,80 nm [85][86]. Für alle Beschichtungsverfahren bildet dieser kleinste Baustein die Grundlage zur Herstellung aller Transducer Dünnschichten.



**Abbildung 3-7:** AFM-Messung vereinzelte kondensierter GO-Schichten auf Mica-Substratträger. Lokale Betrachtung einer einzelnen GO-Schicht ergibt eine laterale Ausbreitung von 37 nm mit einer Höhe von 1,73 nm, welche einer typischen GO-Monolagendicke entspricht. Dieser GO-Schichten bilden den kleinsten Bestandteil der später vernetzten GO-Dünnschicht auf Waferoberfläche.

### 3.2.4 UV/VIS - Analyse von GO-IHM und GO-LTED

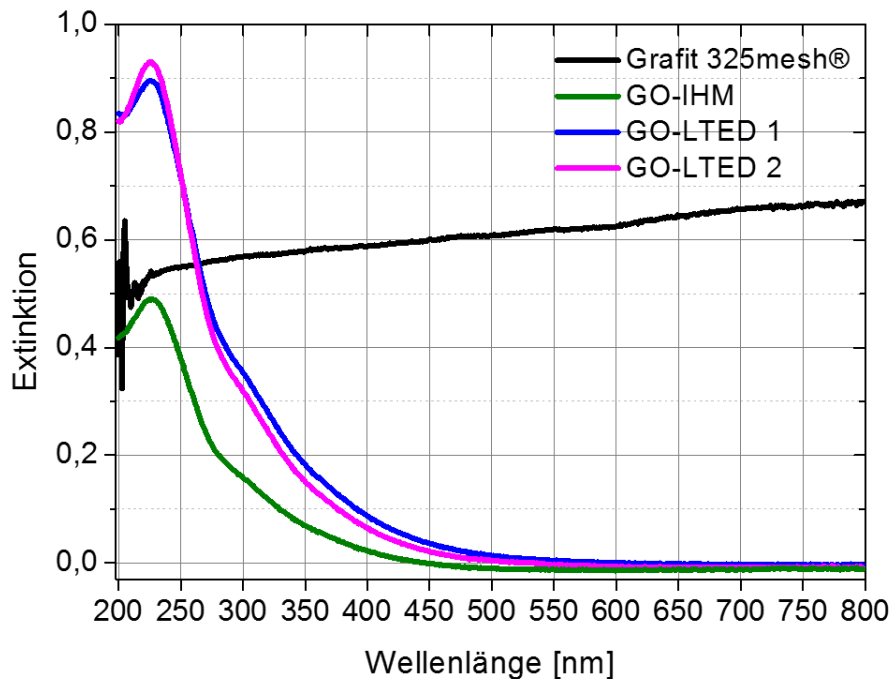
Die nach der IHM- und LTED-Methode hergestellten GO-Dispersionen werden ohne weitere Verdünnung mittels UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert. Die UV-VIS-Spektroskopie ist in der Lage, kollektive elektronische Übergänge der Atome und Moleküle vom Grundzustand in den angeregten Zustand im UV-VIS-Spektralbereich zu überführen und zu messen. Die Absorptionspeaks ermöglichen die qualitative Analyse von funktionellen Gruppen von Molekülen, Verunreinigungen und Konjugation von Verbindungen. In organischen Molekülen sind vier mögliche  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, für die die entsprechenden Absorptionsenergien sukzessive (die Wellenlängen sinken) ansteigen [67] [77].

Zuerst wird das Referenzspektrum des Bulk-Eduktes *Graphit 325 mesh®*, Abbildung

3-8, aufgezeichnet. Zwischen 200-225 nm liegt eine schwach ausgeprägte Absorptionsbande vor, die von einem starken Signal-Rausch-Verhältnis überlagert wird. Die verrauschten Banden im Bereich von 200-210 nm sind auf die Absorption von atmosphärischem Sauerstoff innerhalb des Strahlenganges des Zweitstrahlspektrometers zurückzuführen. Dagegen kann die schwach ausgeprägte Bande bei 220 nm dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang zugeordnet werden, der aromatischen Bindungsanteile ergo konjugierte Doppelbindungen aufzeigt. Mit zunehmender Wellenlänge ab 235 nm verläuft die Absorptionsbande unter leichter Steigung bis 800 nm linear. Diese Auffälligkeit des Anstieges vom UV- über den VIS-Bereich hinaus, beruht auf der linearen Dispersionsrelation der Elektronenzustände an den Dirac Punkten, der auf das Vorhandensein der hexagonalen Strukturen innerhalb der Graphitstapeln des Eduktes hinweist und keine Wechselwirkungen eingeht [87]. Das *Graphite 325 mesh*® zeigt die erwartete Absorption im gesamten Spektralbereich.

Durch beide Synthesewege sowohl nach der IHM- und LTED-Methode entsteht aus dem Edukt *Graphite 325 mesh*® dispergierbares Graphenoxid, Abbildung 3-8. Die konjugierten  $sp^2$ -hybridisierten Doppelbindungssysteme der exfolierten Schichten sind dabei in  $sp^3$ -hybridisierte Zustände oxidiert. Das 2D-Gitter und damit die gewünschten elektronischen Eigenschaften werden durch die Oxidation reduziert. Für die spätere Applikation ist die Einschätzung über den Grad der Oxidation durch die angewandten Synthesen hilfreich. Die nach der IHM- und LTED-Methode durchgeführten Synthesen resultieren in GO-Dispersionen, deren Extinktionen bei 226 - 229 nm unterschiedlich ausfallen, Abbildung 3-8. Dies könnte durch die höhere Dispersionsqualität (höherer Gehalt) der LTED-Dispersionen erklärt werden. Dieser Bereich entspricht den Elektronenübergängen, die anteilig auf C-C-Einfachbindungen der Ringstrukturen zurückzuführen sind. Aufgrund der Intensität für GO-LTED kann angenommen werden, dass eine nicht bestimmbare Anzahl intakter C-C-Ringstrukturen im Vergleich zu GO-IHM vorhanden ist. Ferner sind auch bei 275 nm in beiden GO-Materialien Unterschultern im Bandenverlauf zu beobachten. Diese wiederum sind charakteristisch für  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Doppelbindungen von funktionellen C=O-Gruppen und werden in der Literatur als Plasmonenpeak

klassifiziert [67].



**Abbildung 3-8:** UV-/VIS-Spektrum der GO-Dispersionen der Synthese via IHM- und LTED-Methode und einer „stabilen“ Dispersion des Bulkmaterial Graphite 325 mesh® mit der schwach ausgeprägten Graphitbanden die auf atmosphärische Einflüsse vor der Synthese aus den Randbereichen zurückzuführen sind.

### 3.2.5 Bewertung der UV/VIS - Analyse von GO-IHM und GO-LTED

Durch die niedrigere Reaktionstemperatur und die verringerte Menge des Oxidationsmittels  $\text{KMnO}_4$  in der LTED-Methode kann angenommen werden, dass vereinzelt aromatische Strukturen vorhanden sind, die aber auf nicht vollständig exfolierte GO-Schichten zurückzuführen sind und nicht dem Monolagen-GO zugeordnet werden dürfen. Durch chemische Exfolierung ist das Vorhandensein von aromatischen Ringsystemen in GO-Monolagen auszuschließen. Die zusätzliche Zentrifugation hat keinen vollständigen Erhalt von Monolagen ermöglicht, so dass in der Dispersion GO-Flocken < 10 Schichten vorhanden sind. In den nicht vollständig exfolierten GO-Flocken sind intakte aromatische Strukturen innerhalb der Schichtstapel vorhanden. Eine genauere Differenzierung innerhalb der GO-Flocken ist an dieser Stelle nicht möglich. Grundsätzlich sind die Intensitäten der gemessenen Extinktionen im Kohlenstoffgitter proportional zu den hochenergetischen Übergängen  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  der Elektronenzustände in der Bindungsebene, Abbildung 3-8. Die geringere Intensität des GO-IHM ist nicht zwingend mit einer erhöhten Anzahl an  $sp^3$ -hybridisierten Zuständen im Kohlenstoffnetzwerk und

erniedrigten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zu begründen. Es ist wahrscheinlicher, dass die Verhältnisse an  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen zwischen GO nach IHM- und LTED sich nicht stark unterscheiden. Vielmehr liegt der Unterschied im teilweise aufrechterhaltenen Ringsystem des ehemals kristallinen Gitters, weshalb die Absorptionsbanden LTED intensiver ausgeprägt sind und Ziel der Weiterentwicklung durch LTED darstellen.

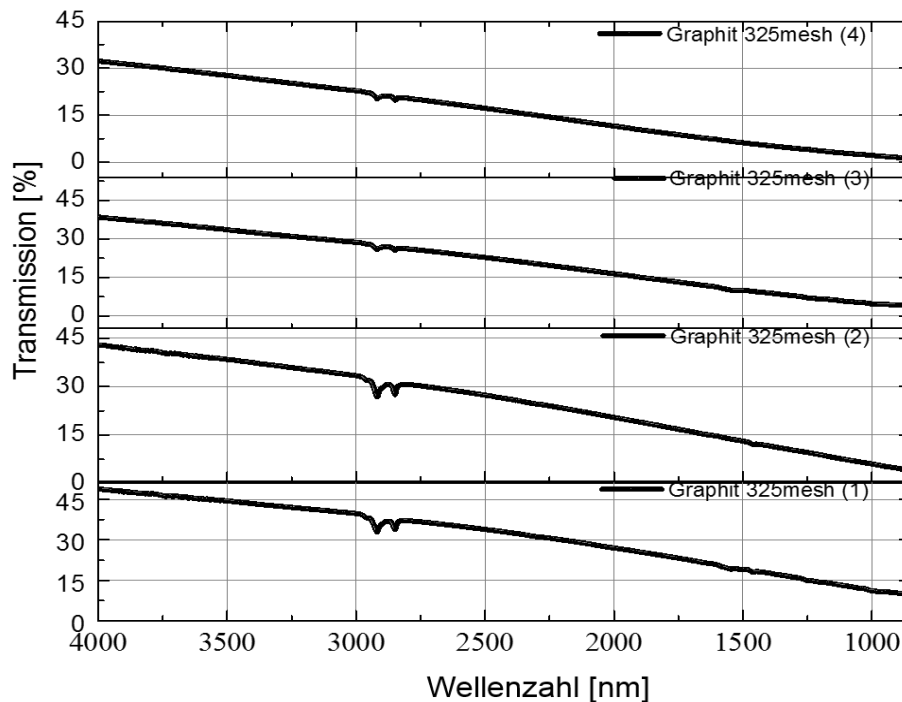
### 3.2.6 FT-IR-Analyse von Graphit und GO-IHM und GO-LTED

Mit der FT-IR-Spektroskopie (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer) wird versucht, auf molekularer Ebene eine quantitative Aussage über das nach der IHM- oder der LTED-Methode synthetisierte GO zu treffen [88][89][90]. Als Probengeometrie wurde die HATR (horizontal attenuated total reflectance) mit einem ZnSe-Prisma gewählt. Für alle Messungen wurden die Spektren auf die Basislinie korrigiert und der Transmissionswert  $T$  für eine quantitative Aussage normiert mit [91]

$$T_n(T_a(\lambda)) = 1 - \frac{1 - T_a(\lambda)}{1 - T_a(a)} \cdot (1 - T_R(a)) \quad (9),$$

$T_a(\lambda)$  als Funktion der Wellenzahl ist der experimentell gemessene und normierte Transmissionswert. Der Transmissionswert  $T_a(a)$  entspricht der Referenzbande und  $T_R(a)$  ist der standardisierte Bezugswert, der bei allen Normierungen auf 0,5 gesetzt ist. Vor der Exfolierung wird das Referenzspektrum des Bulk *Graphite-325 mesh*® aufgenommen, danach GO-IHM und GO-LTED untersucht. Die Spektren, Abbildung 3-9, stellen Mehrfachmessungen vom Bulk *Graphite-325 mesh*® dar. Alle Bulkspektren zeigen einen linearen Verlauf des Transmissionssignals in Abhängigkeit zur Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ] ohne jegliche Molekülschwingungen, was vor allem durch einen schlechten Kontakt mit der Oberfläche des ZnSe-Kristalls begründet ist. Ursächlich für den schlechten Kontakt ist abermals die hohe Wechselwirkung der Schichten untereinander. Aufgrund der hohen Ordnung und der Stabilität der Verbindungen (Stapelung von Schichten). Im Bereich zwischen  $2850\text{ cm}^{-1}$  und  $2950\text{ cm}^{-1}$  sind C-H-Schwingungen identifizierbar und schwache Banden im Bereich um  $1500\text{ cm}^{-1}$  sind erkennbar. Die C-H-Banden resultieren aus Anlagerungen von atmosphärischen Gasen an den äußeren Randzonen der Graphitstapel und weniger auf den Basisflächen

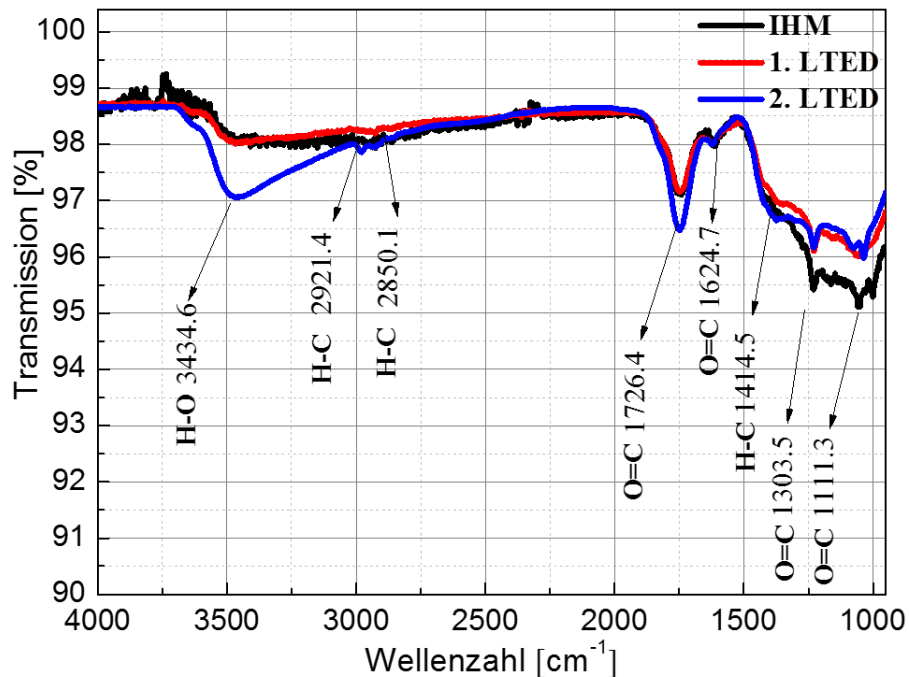
ober- und unterhalb der Graphitflocken. Weitere Schwingungsbanden sind nicht erkennbar, so dass von einer hohen Kristallinität des Eduktes ausgegangen werden kann.



**Abbildung 3-9:** FTIR-Vergleichsmessung der Bulk-Material Graphit 325 mesh® in unterschiedlichen Konzentrationen zur Überprüfung der Materialzustände des Eduktes.

Nach der Oxidation und Exfolierung wird das Produkt der LTED-Methode und der IHM-Methode untersucht, Abbildung 3-10. Dabei ist LTED 1 ohne und LTED 2 mit dem Aufreinigungsverfahren behandelt worden. Alle drei GO-Produkte werden so auf molekularer Ebene untersucht und klar erkennbare Absorptionsbanden identifiziert. Eine Beschichtung des Prismas und damit ein „gutes“ Analysieren der Schwingungsbanden der Proben ist daher möglich.

Die symmetrischen Streckschwingungen der Hydroxylgruppen  $R-O-H$  liegen bei  $3\,434,6\text{ cm}^{-1}$  und der Carboxylgruppe bei  $1\,725\text{ cm}^{-1}$ . Die asymmetrischen  $C-O$ -Streckschwingungen liegen bei  $1\,050\text{ cm}^{-1}$  und  $1\,100\text{ cm}^{-1}$ , Abbildung 3-10.



**Abbildung 3-10:** Vergleichende FTIR-Spektren von IHM, LTED 1, LTED 2- synthetisierten GO-Flocken. LTED 2 Spektrum zeigt eine erwartbare höhere IR-Absorptionen (VVV mit dem Prisma) aufgrund der zusätzlichen Aufreinigungsschritte.

Die symmetrischen Schwingungen der C-H-Absorptionsbanden sind von mittlerer Intensität und liegen bei  $2910\text{ cm}^{-1}$ , hingegen die asymmetrischen bei  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Die Epoxidgruppe wird durch die schwache Bande der asymmetrischen C-H-Schwingung des Epoxidrings bei  $2920\text{ cm}^{-1}$  identifiziert [92][93]. Zusätzlich erscheint die Molekülschwingung des Ethylenoxids bzw. des Oxirans R-O-R bei etwa  $1230\text{ cm}^{-1}$ . Die molekularen Schwingungen von GO-IHM sind im Spektrum überraschend schwach ausgeprägt. Trotz der stark oxidativen IHM erscheint die Funktionalisierung von Sauerstoff zunächst gering. Die Vermutung ist, dass Syntheserückstände in den GO-Flocken verbleiben, welche einen schlechteren Kontakt zwischen ZnSe und der Probe bedingen, ähnliche Unterschiede wurden in der REM-Analyse identifiziert. Um die Vermutung zu klären, wird im ersten Versuch die GO-Synthese der LTED 1 Ansatz gewählt, der auf die Abwandlung der Syntheseparameter beschränkt ist, ohne das ursprüngliche Reinigungsprotokoll der IHM zu verändern. Allerdings sind sowohl für GO nach IHM und LTED 1 im IR-Spektrum die Banden ähnlich intensiv. Aufgrund der vermuteten ionischen Verunreinigungen werden für LTED 2 die zusätzlichen Reinigungsschritte (die Sedimentation, die Zentrifugation mit niedrigster Umdrehungszahl, die 2-fache Dialyse und mehrere Waschstufen mit DI-Wasser)



hinzugefügt und mit GO-IHM und LTED 1 verglichen. Das daraus resultierende Spektrum, Abbildung 3-10, der Versuchsreihe ist mit LTED 2 gekennzeichnet. Im Vergleich zu GO-IHM und GO-LTED sind bei GO-LTED 2 stärker ausgeprägte Absorptionsbanden vorhanden. Die Theorie wird damit bestätigt.

### 3.2.7 Bewertung FT-IR von GO-IHM und GO-LTED

Sowohl für die spätere Modifikation der 4"-Wafer mit 3-Aminopropylsiloxan (APS) als auch für den Bioassay werden in beiden Fällen zur Bindung mit dem GO-Transducer die funktionellen Carboxyl- und Hydroxylgruppen benötigt. Die Banden der Carboxylgruppen bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  und Hydroxyl-Gruppen bei  $3435\text{ cm}^{-1}$  sind mit dem Verfahren LTED 2 stärker ausgeprägt als im Vergleich zur IHM oder LTED 1, Abbildung 3-10. Die Entfernung von Rückständen dieser funktionellen Gruppen tragen erheblich dazu bei, dass geschlossene GO-Dünnsfilme auf dem Silizium/-oxid Festkörper ohne ionische Kontaminationen agglomerieren können. Die Parameteränderung wird durch die verbesserte Aufreinigung von ionischen Rückständen innerhalb der exfolierten GO-Flocken durch die intensiveren IR-Absorptionsbanden der Proben nach LTED-Methode nachgewiesen.

### 3.2.8 Röntgenpulverdiffraktometrie von Graphit, GO-IHM und GO-LTED

XRD (*engl.*: X-ray diffraction) wird verwendet, um Erkenntnisse über die Kristallinität bzw. die Amorphizität von Materialien zu identifizieren. Trifft ein Röntgenstrahl auf ein Atomgitter, so wird dieser mit einem Ausfallswinkel = Einfallswinkel  $\alpha$  reflektiert. Erreicht gleichzeitig ein zweiter Röntgenstrahl eine weitere Netzebene mit dem Netzebenenabstand  $d$ , so muss dieser einen um den Gangunterschied  $\delta$  weiteren Weg zurücklegen, bis es zu einer Reflexion kommt. Damit ergibt sich als Bedingung [94][95]:

$$\delta = n \cdot \lambda \quad (10),$$

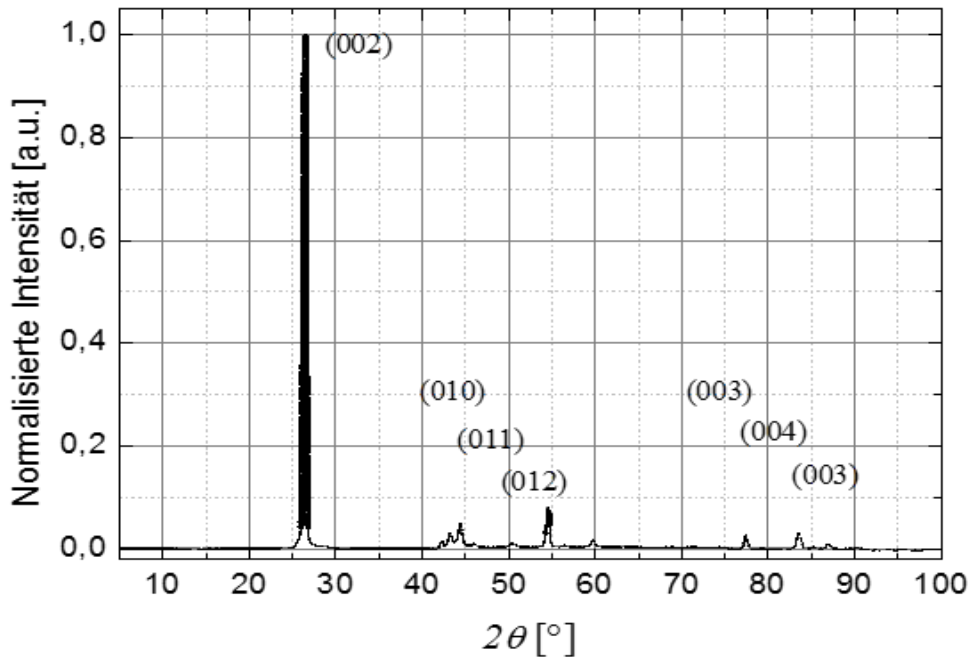
Der Gangunterschied  $\delta$  lässt sich im rechtwinkligen Dreieck durch die Sinus-Definition ausdrücken mit

$$\delta = d \cdot \sin \theta \quad (11),$$

wobei  $\theta = 90^\circ - \alpha$  den Bragg-Glanzwinkel darstellt und durch Einsetzen die Bragg'sche Gleichung sich ergibt zu

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (12).$$

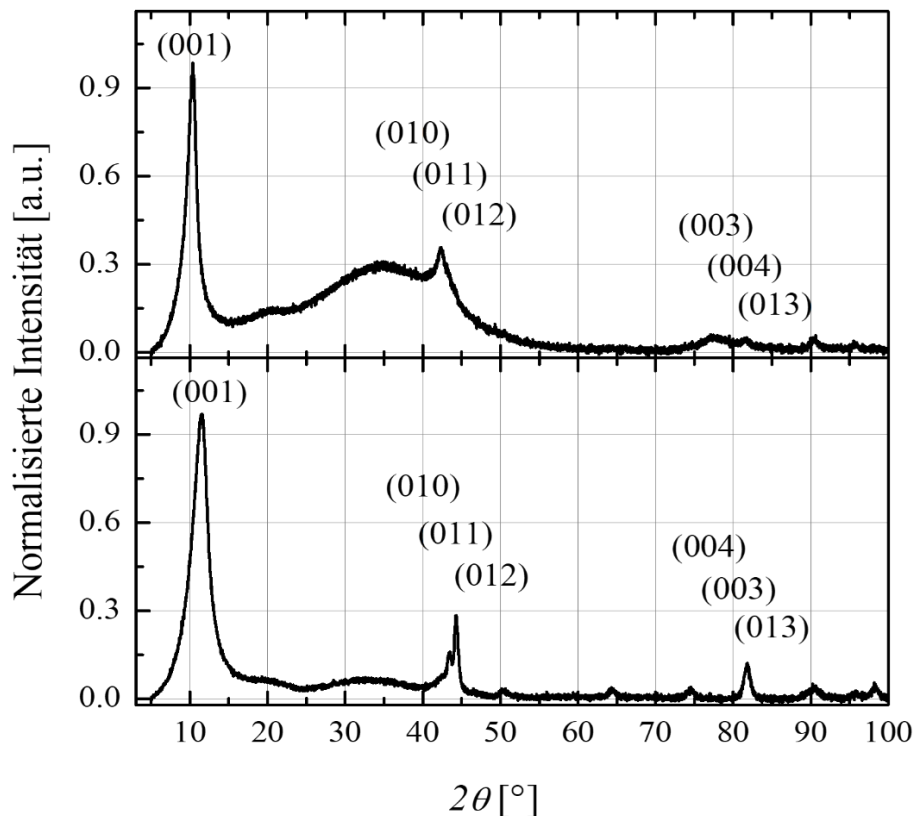
Das Ziel der Untersuchung mittels XRD ist zwischen den Protokollen IHM- und LTED-Methode charakteristische Merkmale zu erkennen, ob durch die Änderung der Synthesevorschrift für GO-LTED und deren mildere Exfolierung eine geringere Amorphizität nachgewiesen werden kann. Nach der Referenzwertbildung der kristallinen



**Abbildung 3-11:** XRD-Diffraktogramm von Graphite 325 mesh® zwischen  $5^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ . Die spezifisch ausgebildeten Reflexe von Graphit, intensiv bei  $26,3^\circ$  mit der Reflexion 002 und schwach bei  $43^\circ$  bis  $45^\circ$  und  $54,5^\circ$  entsprechend den Reflexionen (010), (011), (012) sowie (004) und (013).

Zustände durch das Eduktes Graphite-325mesh® wird das Diffraktogramm von GO nach der IHM- und LTED-Methode vergleichend beurteilt [96]. Der  $2\theta$  - Einfallswinkel des Röntgenstrahls erzeugt Reflexe im normierten Pulver-Diffraktogramm von Graphite-325mesh®, Abbildung 3-11, die sich über den Messbereich von  $5^\circ$  bis  $70^\circ$  erstrecken. Die Röntgenbeugung von Graphite-325mesh® veranschaulicht den scharfen 002-Reflex bei  $2\theta = 26,5^\circ$ . Der Schichtabstand innerhalb des kristallinen Graphitschichten kann experimentell auf 0,34 nm bestimmt werden und approximiert sich damit auf die nicht weiter erfassbare Schichtenstärke von Graphenmonolagen innerhalb dieses Graphitverbundes. Im Bereich zwischen  $43^\circ$  und  $45^\circ$  weisen die Reflexe auf eine turbostratische Schichteigenschaft hin [97][98]. Eine solche Fehlstellenbildung beruht auf dem Versatz einzelner Schichten innerhalb

der raumparallel angeordneten Graphit-Stapel. Diese Atomebenen in den Kohlenstoffschichten stehen in verschiedenen Winkeln zueinander ausgerichtet und erhöhen an den Kanten potenziell die Defektdichte des Bulk-Materials. Das Diffraktogramm belegt die Kristallinität des Eduktes in seiner Grundeigenschaft mit vernachlässigbaren intrinsischen Defekten an den Randbereichen. Für *Graphite-325mesh*® sind dreidimensionale (*hkl*) Peaks vorhanden, die im Graphenoxid-Beugungsmuster, s. Abbildung 3-12 (a) und (b), fehlen und nur noch *00l*- und *hk0*-Peaks verbleiben. Für beide Produkte GO-IHM und GO-LTED ist der (001)-Peak bei  $2\theta = 10,6^\circ$  repräsentativ. In erster Näherung liegt in beiden Fällen eine Veränderung des Gefüges vor, indem sich durch die Oxidationsreaktion Sauerstoff in das Kohlenstoffnetzwerk eingebaut hat. Für den amorphen Kohlenstoff kann der Zwischenschichtabstand auf ungefähr 0,83 nm bestimmt werden, der auf das Vorhandensein von funktionellen Sauerstoffgruppen und interkaliertem Wasser hinweist, die den Zwischenschichtraum von Graphit zu Graphenoxid vergrößern. Der Zwischenschichtabstand in der Literatur für eine getrocknete GO-Flocke mittels XRD wird mit ungefähr 0,639 nm geführt. Bei  $2\theta$  zwischen  $25^\circ$  und  $43^\circ$  zeigt sich deutlich der unterschiedliche Grad der Amorphizität zwischen GO-IHM und GO-LTED. Die Verbreiterung für GO-IHM ist in diesem Bereich des Diffraktogramms ausgeprägter und belegt die höhere Oxidierung der Kohlenstoffgitter und die durch Interkalation verbliebenen ionischen Verunreinigungen. Diese Unschärfe durch die Überlagerung der Reflexe von GO-LTED liegt für  $2\theta$  bei  $74^\circ$  und bei  $83^\circ$  für GO-IHM was durch Syntheserückstände zurückgeführt wird. Die Verbreiterung von GO-LTED zwischen  $25^\circ$ - $40^\circ$  ist schwächer ausgeprägt. Die (011) Beugungspeaks bei  $2\theta = 41^\circ$ - $43^\circ$  für GO-LTED zeigen den Verschiebungsgrad der Kohlenstoffschichten entlang der Stapelrichtung. Die LTED-Methode erhält selbst die turbostratische Grundebene des Graphits. Auch hier werden die charakteristischen Reflexe des Graphits eher nach dem LTED-Verfahren wiedergegeben als nach der IHM. Die Bandenverbreiterung für GO nach der IHM zwischen  $65^\circ$ - $80^\circ$  sind möglicherweise durch die recht starke Oxidation verursacht.



**Abbildung 3-12:** XRD-Beugungsmuster zwischen  $5^\circ \leq \theta \leq 100^\circ$  von Graphenoxid nach (a) IHM und (b) LTED. Die Verschiebungen in den spezifischen Reflexen und den Gesamtbeugungsmustern sowie deren Verbreiterung zwischen  $25^\circ$ - $40^\circ$  zeigen den Nachteil der fehlenden Aufreinigung der IHM-Synthese.

### 3.2.9 Bewertung Röntgendiffraktometrie-Analyse von GO-IHM und GO-LTED

Insgesamt lässt sich aus den Vergleichen aller Reflexe ausgehend von der Referenz *Graphite-325mesh*® bis hin zum GO nach LTED und IHM festhalten, dass der Versuch, das Kristallgefüge mittels chemischer Synthese zu erhalten, nicht gelingen kann. Allerdings zeigt sich der Einfluss der unterschiedlich gewählten Temperaturen und der Menge an dem vermindertem Oxidationsmittel. Zwar wurde während der Synthese durch Exfolierung und Oxidation das kristalline Gitter abgebaut, die insgesamt schärferen Reflexe zwischen  $5^\circ \leq \theta \leq 100^\circ$  nach der LTED-Methode weisen jedoch einen höheren Amorphizitätsgrad für Graphenoxid nach der IHM, Abbildung 3-12. Die Aufreinigung beeinflusst den Zwischenschichtabstand durch ionische Rückstände, die durch die schärferen Peakverläufe in den XRD-Beugungsmustern zu erkennen sind. Die Verschiebungen in den spezifischen Reflexen und die Gesamtbeugungsmuster weisen die verbesserte Synthesequalität der GO-Flocken aus dem LTED-Verfahren nach.

### 3.2.10 Raman-Charakterisierung von GO-IHM und GO-LTED

Für die Nutzbarmachung von GO als Transducer-Schicht ist es erforderlich, den Anteil an den graphitartigen Schichten in dem amorphen Gefüge einzuschätzen. Zweifelsfrei ist die hochauflösende Raman-Spektroskopie hierzu eine geeignete [99] Charakterisierungstechnik [100][101]. Diese Methode erlaubt Unterscheidungsmerkmale von exfolierten GO-Syntheseprodukten hervorzuheben. Das Raman-Spektrum selbst spiegelt Elektron-Phonon-Wechselwirkungen wider [102]. In epitaktischem Graphen können die Phononen aus drei optischen (iLO, iTO, oTO) und drei akustischen (iLA, iTA, oTA) Phononen beschrieben werden [103][104]. Eine dieser beiden Gitterschwingungen befindet sich außerhalb der (*o*)-Ebene des Kohlenstoffgitters und die anderen vier liegen in der (*i*)-Ebene. Die Schwingungsrichtung der Phononen verläuft entweder horizontal oder vertikal zu der C-C-Bindungsebene, die als Transversal- (T) und Longitudinal- (L) Moden bezeichnet werden [105]. Dadurch, dass die durch Photonen angeregten Elektronen mit iTO und iLO wechselwirken, verteilen sich die Phononenenergien signifikant an den  $\Gamma$ - und K-Punkten der Brillouin-Zone [99][103][106]. Dieser Effekt induziert die charakteristischen Raman-Hauptpeaks von kristallinem Graphen und defektreichem Graphen, die im Folgenden auf die Graphenoxide zur Charakterisierung herangezogen werden können.

Einer dieser Bereiche für GO liegt bei  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ , s. Abbildung 3-13 (a) und (b). Dieser Schwingungsmodus wird in der Literatur als G-Bande (*engl.*: graphite-band, G) geführt. Hier liegen die doppelt entarteten Phononen am  $\Gamma$ -Punkt von  $sp^2$ -Zuständen vor. Bei dieser Art der Gitterschwingung bewegen sich die Atome im amorphen Kohlenstoff innerhalb der planaren Schichtebene und sind der  $E_{2g}$ -Symmetrieklasse zuzuordnen. Die einfallenden Photonen regen ein virtuelles Elektron-Loch-Paar an, das an iTO oder iLO mit recht geringem Impuls am  $\Gamma$ -Punkt im Zentrum der 1. Brillouin-Zone gestreut wird. Anschließend rekombinieren das Elektron und das Loch unter Emission eines Photons, dessen Energie kleiner ist als die Energie des einfallenden Photons. Die resultierende Intensität dieser G-Bande dient damit der Identifizierung jener graphitischen Strukturanteile im GO. Der zweite Schwingungsbereich, s. Abbildung 3-13 (a) und (b), der eine Aussage über die

Defektdichte durch die oxidative Exfolierung zulässt, liegt zwischen  $\sim 1\,250 - 1\,350\text{ cm}^{-1}$ . Diese Zone wird als *D*-Bande (*engl.*: defect-band, *D*) bezeichnet und liefert Informationen über den amorphen Zustand von  $sp^3$ -hybridisiertem GO. Dieser nichtentarte Zustand entspricht der Molekülschwingung, die senkrecht zur Ebene angeregt wird und wird als der  $A_{1g}$ -Modus bezeichnet. Das durch Photonen angeregte Elektron wird von einem iTO um *K*-Punkt zu *K'*-Punkt gestreut und von den oben genannten Defekten zurückgestreut. Da nur ein Phonon an diesem Prozess beteiligt ist, ist die Energieverschiebung im Vergleich zum *2D*-Band halb so hoch. Die Moden mit der Bezeichnung  $2D_1$  und die  $2D_2$  entstammen der atmungsähnlichen Schwingung des Kohlenstoffgitters in der planaren Ebene. Das virtuelle Elektron-Loch-Paar wird durch ein einfallendes Photon am Dirac-Kegel-*K*-Punkt in der ersten Brillouin-Zone erzeugt. Das Elektron (oder Loch) wird von einem iTO-Phonon zum *K'*-Punkt gestreut und von einem zweiten iTO-Phonon zum *K*-Punkt zurückgestreut, um mit einem freien Elektronenloch (oder Elektron) zu rekombinieren. Diese Streuung ist eine Doppelresonanz. Des Weiteren können sowohl Elektronen als auch Löcher von iTO-Phononen aus der Nähe des *K*-Punkts zu *K'* hingestreuert werden und anschließend durch Emission eines Photons wieder rekombinieren. Diese Streuung ist eine sogenannte Dreifachresonanz. Die spektralen Intensitäten der *D*- und *G*- oder  $2D_1$ - und  $2D_2$ -Bande ins Verhältnis gesetzt mit  $1/La = (I_D/I_G)$  [107] ermöglichen Aussagen über die Amorphizität oder Kristallinität.

Um den Einfluss der IHM- und LTED-Synthese spektroskopisch näher zu analysieren, ist die Untersuchung der drei prominenten Raman-Linien notwendig. Die basislinienkorrigierten und normierten Ramanspektren, Abbildung 3-13 (a) und (b), zeigen die beiden Bulk-Materialien von GO-IHM und GO-LTED bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 532\text{ nm}$ . In beiden Raman-Spektren sind die prominenten *D*- und *G*-Banden vertreten. Die *D*-Banden liegen für GO-IHM  $1\,320\text{ cm}^{-1}$  und für GO-LTED bei  $1\,330\text{ cm}^{-1}$ . Die *G*-Bande bildet sich für GO-IHM bei  $1595\text{ cm}^{-1}$  aus und für GO-LTED bei  $1\,595\text{ cm}^{-1}$ . Die weniger intensiven Linien der 2ten Ordnung der  $2D_1$ - und der  $2D_2$ -Bande liegen bei  $2\,635\text{ cm}^{-1}$  und bei  $2\,890\text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität der *G*-Bande nach der LTED-Methode beträgt 91 %, wohingegen für GO-IHM die Bande einen strukturellen Anteil von Graphit mit 78 % aufweist. Um die GO-Defektdichte

der verschiedenen GO-Materialien zu beurteilen, werden dazu die Intensitäten der D- und G-Linie in das Verhältnis  $I_D/I_G$  gesetzt. Das Intensitätsverhältnis für GO-IHM beträgt 0,87 und für GO-LTED 0,83. Für GO nach IHM beträgt die Halbwertsbreite von  $2D_1$ - und für  $2D_2$ -Linie  $144 \text{ cm}^{-1}$  und  $110 \text{ cm}^{-1}$  und für das GO-LTED beträgt die Halbwertszeit  $142 \text{ cm}^{-1}$  und  $103 \text{ cm}^{-1}$ .

Um die GO-Defektdichte der verschiedenen GO-Materialien zu beurteilen, werden dazu die Intensitäten der D- und G-Linie in  $I_D/I_G$  sowie die Banden 2ter Ordnung in das Verhältnis gesetzt und die jeweiligen Halbwertsbreiten FWHM (*engl.*: Full Width at Half Maximum) gebildet, die in Tabelle 3-1 zusammengefasst sind. Die Intensitätsverhältnisse und FWHM für GO-IHM und für GO-LTED im direkten Vergleich zeigen für das Synthesematerial mit der modifizierten Methode, wenn auch geringfügig, eine verringerte Amorphizität an.

**Tabelle 3-1:** Ergebnisse der Ramanspektroskopie zur Abschätzung der Materialunterschiede von GO durch unterschiedliche Synthesemerkmale (Anregungswellenlänge:  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ). Vergleichend sind die Intensitäten der D-, G- sowie die  $2D_1$ - und  $2D_2$ -Banden in Verhältnis gesetzt und unter Angabe der Halbwertsbreiten.

Syntheseroute	$I_D/I_G$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$I_{2D1}/I_{2D2}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	D-FWHM [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$2D_1$ -FWHM [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$2D_2$ -FWHM [ $\text{cm}^{-1}$ ]
IHM	$0,87 \pm 0,3$	$0,91 \pm 0,4$	$144 \pm 2$	$110 \pm 2$	$108 \pm 2$
LTED	$0,82 \pm 0,3$	$0,88 \pm 0,31$	$142 \pm 2$	$103 \pm 2$	$102 \pm 2$

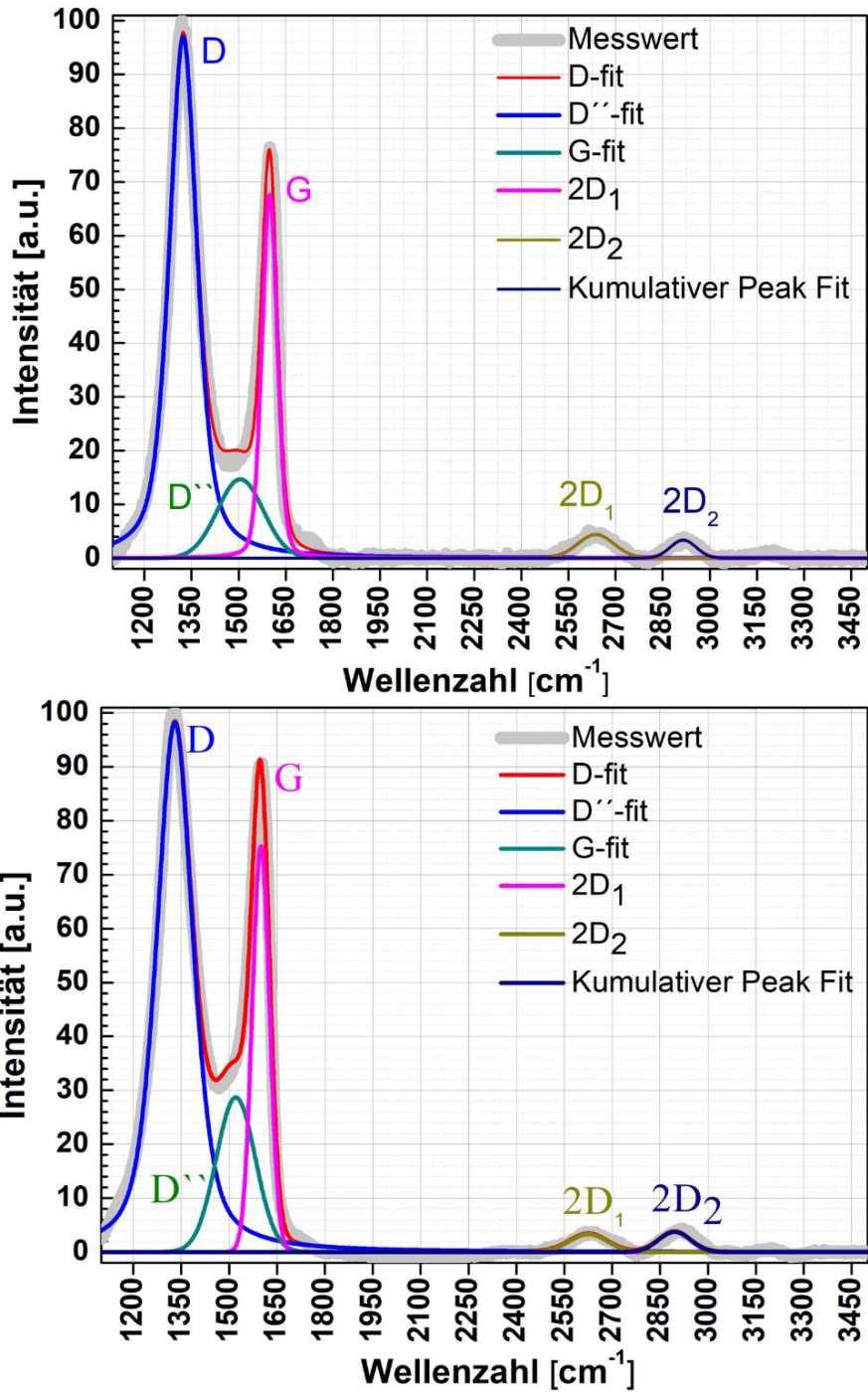


Abbildung 3-13: Raman-Spektrum der (a) der GO-Bulkmaterialien nach der IHM und (b) nach LTED[108].



### **3.2.11 Bewertung Raman-Mikroskopie an GO-IHM und GO-LTED**

Eine Aussage über die Art der erzeugten funktionellen Gruppen und die Defektdichte in beiden GO-Materialien kann über die Raman-Methode nicht beantwortet werden. Im Falle von GO liegen nur verbreiterte Bandenspektren vor, die lediglich ungefähre Aussagen über die amorphen Zustände erlauben. Durch die oxidative Exfolierung sind die Schichten recht aufgeweitet und haben zu einer Veränderung der gesamten Schichtstapel geführt. Insbesondere im Bulk-Material sind die oxidierten Graphitflocken mit bis zu 10 Schichtlagen eher als ein Hybridmaterial zu verstehen. Im Vergleich der G-Banden weist das nach LTED hergestellte Graphenoxid eine höhere Intensität im Gegensatz zum GO-IHM auf, Abbildung 3-13 und Tabelle 3-1. Damit ist der Anteil der kristallinen Zustände im Syntheseprodukt GO-LTED leicht erhöht bzw. der vorhandene Grad der Amorphizität erniedrigt. Der Nachweis lässt sich weiter durch die  $2D_1$ - und  $2D_2$ -Banden bestätigen, die eine Zunahme der Kristallinität und die gewünschte Reduzierung der Amorphizität untermauern [92].

### **3.3 Zusammenfassung**

Mit den zu Beginn diskutierten Anforderungen und den zu Verfügung stehenden Analysemethoden sind die unterschiedlichen Merkmale der IHM- und LTED-Syntheseverfahren herausgearbeitet und über die abgehandelten Methoden nachgewiesen worden.

Unter Verwendung aller Methoden zur Analytik in Bezug auf die Reinheit von GO konnte eine Verbesserung des Synthesematerial mit dem LTED-Verfahren erreicht und nachgewiesen werden. Im Zusammenspiel zwischen der niedrigeren Reaktionstemperatur und Gehalt an  $KMnO_4$  sowie der umfangreichen Aufreinigung kann nicht ausgeschlossen werden, dass so messbare Rückstände von Mangan(VII)-oxid und Mangan(II)-oxid in den Graphitschichten vorhanden sind. Hervorzuheben ist, dass der Vorgang der Exfolierung nach LTED-Methode folgend weniger disruptiv gewesen ist. Es darf argumentiert werden, dass die Anteile an partiell intakten C-C-Ringsysteme im LTED Produkt anteilig höher ausfallen als im IHM-Produkt. Für die spätere Anwendung als Transducer ist dies eine relevante Erkenntnis. Zwar läuft in der Synthese nach der IHM-Methode die Reaktion schneller ab, aber im Zusammenhang mit der diskutierten zusätzlichen Aufreinigungsschritten des LTED-

Verfahrens kann GO mit diesen Prozessparametern sicherer aufreinigt werden, was zu einer höheren Materialqualität führt.

Für die Beschichtung auf Waferoberfläche ist es fundamental, dass GO als Nanomaterialquelle von Verunreinigungen befreit ist. Die GO-Schichtdicken auf dem Siliziumsubstrat zur Herstellung von GO-Transducer werden im Nanometerbereich liegen und müssen nach Möglichkeit gleichmäßig auf dem Festkörper aufgetragen werden können. Betont sei, dass für eine homogene Schichtabscheidung für einschussfreie Transducerschichten die Dispersionen weitestgehend frei von Syntheserückständen sein sollten. Die auf GO basierten Sensoren werden für die biologischen Messungen in Flüssigkeiten eingesetzt, bei dem die Syntheserückstände sich herauslösen (leaching) können und zu weiteren unerwünschten Folgen führen könnten.

Für die Bildung von homogenen und geschlossenen GO-Dünnschichten auf Waferebene mit den LTED-GO-Dispersionen muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass hierzu die Siliziumoberflächen hinreichend modifiziert werden müssen. Dies machte es erforderlich, vor der Prozessentwicklung zur Beschichtung und Mikrostrukturierung von GO die Oberflächenmodifizierung der Wafersubstrate im Detail zu etablieren. Erst mit einem reproduzierbaren Protokoll zur Oberflächenmodifikation kann über die Beschichtung eines geschlossenen Dünnschichtfilms nachgedacht werden. Diese Entwicklungsarbeit wird im folgenden Kapitel abgehandelt.

## 4 Oberflächenmodifikation von Silizium-Wafer mit Siloxan

Die Herausforderung bei der Herstellung glatter und ultradünner Siloxanbeschichtungen besteht darin, eine robuste Prozesskette aufzubauen, die eine präzise und kostengünstige Oberflächenmodifizierung entweder auf thermisch oxidierten Siliziumwafern oder metallisierten Wafer-Oberflächen ermöglicht [91]. Diese Beschichtungsarten finden häufige Verwendung bei der Fertigung der verschiedensten Biosensoren im Bereich der Forschung und Entwicklung. In der vorliegenden Arbeit soll später LTED-Graphenoxid auf siliziumbasierten Waferoberflächen durch Rotationsbeschichtung aufgeschleudert werden. Bevor eine großflächige GO-Auftragung und Verfilmung auf SiO<sub>2</sub>-Si-Halbleiteroberflächen erfolgt, muss eine Waferoberfläche mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) siloxanisiert werden. Dafür wird das Silan in die Gasphase verdampft und auf dem Festkörper kondensiert. Das Silan reagiert zu 3-Aminopropylsiloxan (APS), welches die notwendige Modifikation darstellt [91].

In diesem Kapitel wird ein vollständiges Protokoll vorgestellt, das eine einfache Technik zur Herstellung ultradünner Siloxanschichten auf verschiedenen Arten von nativen und modifizierten Siliziumwafern erlaubt. Die Prüfung des Konzeptes der Gasphasensilanisierung erfolgt unter der Verwendung von 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES), Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTMS) und 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorsilan (FOTCS). Die hergestellten Siloxanbeschichtungen werden hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften durch Methoden wie der Rasterkraftmikroskopie (AFM) zur Bestimmung der Oberflächentopographie und Rauheit, spektroskopischer Ellipsometrie (SPE) [109][110] zur Bestimmung der Filmdicke und der Fourier-Transformations-Infrarot-abgeschwächter Totalreflexionsabsorptionsspektroskopie (FTIR-ATR) und der Fourier-Transformations-Infrarot-Absorptionsspektroskopie mit externer Reflexion (FTIR-ERAS) [111][112][113] zur Bestätigung der chemischen Struktur der Beschichtungen charakterisiert. Die statischen und dynamischen Benetzungseigenschaften der Siloxanoberflächen werden unter Verwendung des HPDSA-Ansatzes (*engl.*: High Precision Drop Shape Analysis) [114][115][116] und statistischer Kontaktwinkelanalysen untersucht.

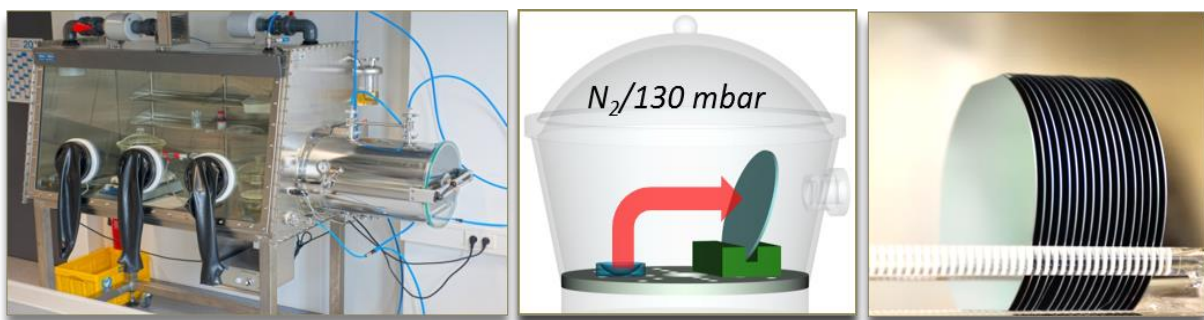
Das Ziel, Graphenoxid als nanoskalierten Dünnschicht auf 4"-Siliziumsubstrate abzuscheiden, verlangt ein solches akkurates und reproduzierbares Oberflächenmodifizierungsverfahren. Die spezielle und umfangreiche Untersuchung der Gasphasenmodifizierung durch Siloxane und deren Ergebnisse wurden mit dem Titel: *Silane Deposition via Gas-Phase Evaporation and High-Resolution Surface Characterization of the Ultrathin Siloxane Coatings* im Journal *Langmuir* (2018) veröffentlicht, woran sich die Abhandlung dieses Kapitels orientiert. Die in dieser Arbeit verwendeten Bilder sind mit Genehmigung der Zeitschrift teilweise aus diesem Artikel wiedergegeben.

#### **4.1 Konzeption der Silanisierung von Siliziumwafer durch Gasphasenabscheidung**

Die Herausforderung der Silanisierung im großen Durchsatz auf Halbleiteroberflächen besteht darin, reproduzierbar ultradünne, mechanisch und chemisch stabile Siloxanschichten homogen auf Substratträgern abzuscheiden [117][114][118][119]. Die Modifizierung durch verschiedene Silantypen auf Siliziumwafer dient der Herstellung einer Vielzahl von biokompatiblen Haftsichten oder auch Antihafbeschichtungen [120][121][122][123][123]. Die Integration durch Siloxanbeschichtungen auf Siliziumoxidwafern existiert bereits für viele Anwendungen innerhalb der Biosensorik durch Lab-on-a-Chip (LOC) [124][125][126], Mikrototalanalyse-Systemen ( $\mu$ TAS), Interdigitalelektroden (IDE), Silizium-Nanodrähten (SiNW) [123][56] und Sensoren aus Materialien der Gruppe-III-Nitride [127][128].

Viele Protokolle basieren methodisch auf der nasschemischen Silanisierung, jedoch sind diese oft kostenintensiv, zeitaufwendig, erzeugen chemisch nicht unbedenklichen Abfall und erfordern viel praktische Erfahrung und experimentelles Geschick in der Durchführung, um annähernd reproduzierbare Schichten mit definierten Eigenschaften auf dem Substrat herzustellen zu können [118][120][128][129]. Alternativ ist das Konzept der Gasphasensilanisierung ein einfaches, reproduzierbares und effektives Verfahren zur schnellen Herstellung ultradünner Siloxanschichten auf einem oder mehreren Siliziumwafer [115][116]. Ein wesentlicher Faktor für eine erfolgreiche Silanisierung ist das Vorhandensein von Bindungsstellen für die sich in

Gasphase befindlichen Silane, bei denen es sich um Hydroxylgruppen  $R-OH$  auf der Substratoberfläche handelt, die nahezu auf allen Oxidsubstratoberflächen existieren. Um die Anzahl potenzieller Verknüpfungsstellen zu erhöhen, ergo die Hydrophilie und damit die Dichte der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche, werden wahlweise Methoden zur Aktivierung der Oberflächen wie nasschemisches Ätzen oder Plasmabehandlung hinzugenommen. Das experimentelle Syntheseverfahren der Gasphasenabscheidung mit verschiedenen Silantypen auf Waferebene erfolgt in einem Exsikkator mit einer maximalen Druckreduzierung bis auf 130 mbar, der sich in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox, Abbildung 4-1, befindetet. Mit dieser Methode können mehrere Waferoberflächen gleichzeitig beschichtet werden. Die Untersuchung der Methode zur Entwicklung von „Monolagensiloxan“ auf Siliziumwafer wird an den folgenden Silantypen *3-Aminopropyltriethoxysilan* (APTES), *3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan* (GPTMS) und *1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorsilan* (FOTCS) untersucht. Der Hauptvorteil dieser Methode ist, dass der Dampf einen langsamen, diffusiven Transport der Silane in der Gasphase innerhalb des Reaktors erlaubt, Abbildung 4-1 Mitte. Der Dampfdruck und der Gasfluss über die Substratoberfläche ermöglicht die Verwendung einer sehr geringen Menge an Silanlösung im Maßstab weniger  $\mu\text{l}$  pro Prozess (idealerweise würde ein Molekül eine Fläche von etwa  $0,243 \text{ nm}^2$  bedecken, was nur  $7 \mu\text{mol}$  pro  $1 \text{ m}^2$  entspricht), wodurch die Abfallmenge im Prozess drastisch reduziert wird [116].



**Abbildung 4-1:** (links) Glovebox, die in dieser Untersuchung zur Erzeugung der Siloxanschichten unter kontrollierter Gasphase verwendet wird. (mitte) Vereinfachte Darstellung des Dampfstromprofils der Silane unter Vakuumbedingungen, die auf das Wafersubstrat trifft und hinter dem Gasausgang abgesaugt wird. (rechts) Bild des Batchprozess mit 4'' -Si/SiO<sub>2</sub>-Wafern.

Die Qualität der resultierenden Siloxanschichten hängt von den chemischen Eigenschaften der Silanmoleküle (APTES, GPTMS und FOTCS) und von der lokalen Oberflächenenergie der Substrate ab. In Abbildung 4-2 ist der vereinfachte

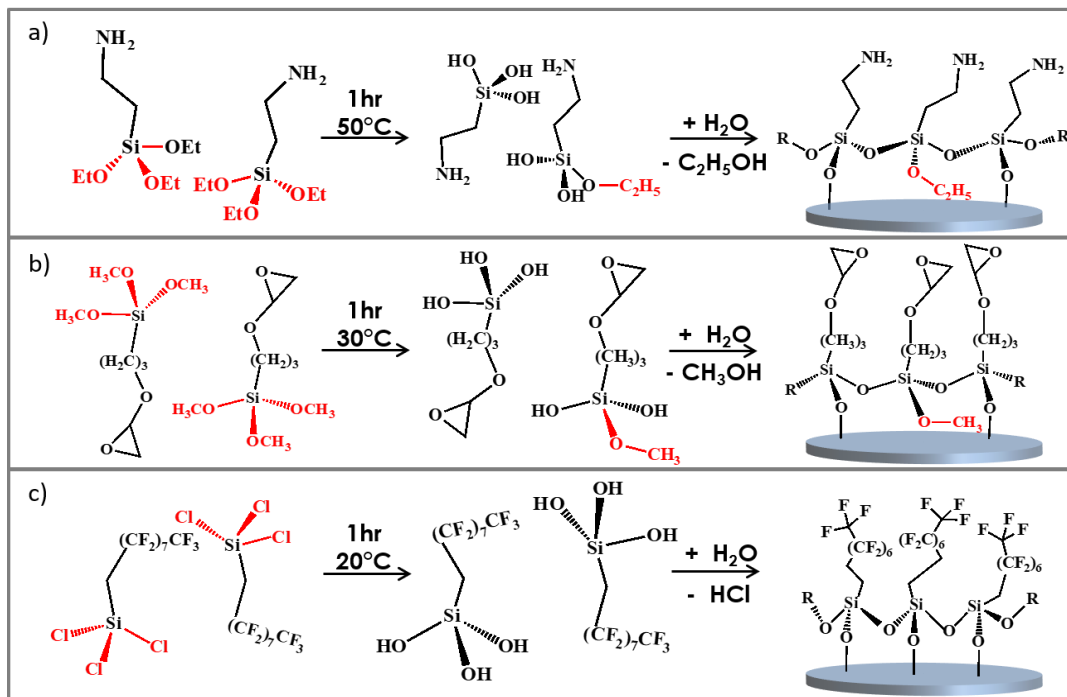
Reaktionsmechanismus für die drei verschiedenen Silantypen illustriert. Der geringe Wassergehalt im Unterdruck wird wahrscheinlich zu einer Separation des Gasphasentransportes, der Hydrolyse und der anschließenden Kondensation der Silane führen. Statistisch gesehen ist die Reaktion mit Wasser auf der Oberfläche (als 2D-Flüssigkeit) höher als in der Gasphase. Detaillierte Raman-Studien finden sich in der Literatur. Die Kondensationsreaktion startet mit der Hydrolyse der Chloro- und Alkoxygruppen. Aufgrund sterischer Gründe erfolgt, wie in der zitierten Literatur gezeigt, wahrscheinlich erst diese Hydrolyse im hinreichenden Maß, bevor eine Kondensation eintritt<sup>2</sup>. Bekannterweise kann die Hydrolyse und die Kondensation sowohl als monomolekulare nukleophile Substitution ( $S_N1$ ) als auch als bimolekulare nukleophile Substitution ( $S_N2$ ) erfolgen, d.h. mit Eliminierung (max. 4 Bindungen am Si) aber auch ohne Eliminierung (mit 5 Bindungen am Si). Säuren, wie das entstehende HCl, favorisieren die Eliminierung, Basen wie R-NH<sub>2</sub> die biomolekulare. Die jeweiligen favorisierten Abgangsgruppen sind Methanol für das Methoxy, Ethanol für das Ethoxy, HCl (oder solvatisierte Chloride) für die Chloroverbindung und Wasser für das Hydroxid. In der anschließenden Kondensation wird das Silanol (hydrolysierte Silan) in das Siloxan umgewandelt (APTES zu Aminopropylsiloxan (APS), GPTMS zu Glycidoxypropylsiloxan (GPS) und FOTCS zu Fluorooctylsiloxan (FOS)). Sie bilden auch kovalente Bindungen zum SiO<sub>2</sub>-Si-Substrat aus, d. h. es bildet sich ein nanoskaliger Siloxanfilm, der über Si-O-Si-Brücken mit dem Oxid der Wafers und untereinander verbunden ist [91][117][114].

Die Bildungsqualität der Silanschichten hängt von den reaktiven Spezies der Oberfläche, der Oberflächenaktivierung, dem Einfluss von adsorbiertem Wasser, das unter Vakuumbedingungen minimiert wird, der Molekülstruktur der verschiedenen Silane und dem thermodynamischen Reaktionspotential der Abgangsgruppen ab. Dieses Reaktionspotential ist für die Bildung der Siloxanschicht von Bedeutung und wird auch von der Kettenlänge der Alkoxygruppe beeinflusst [91][114]. Die

---

<sup>2</sup> Der Leser sei nicht verwirrt aufgrund der Formulierung. Die Hydrolyse ist eine Substitutionsreaktion, die zu  $RSi_{4-x}(OH)_x$  führt, während die Kondensation einer Substitutionsreaktion der Hydroxylgruppen unter Eliminierung von Wasser ist.

Hydrolysereaktion der anorganischen Seitenketten und die Unterschiede der Freisetzungspotentiale der Alkoxygruppen im Vergleich zur Halogengruppe sind entscheidende Faktoren für die Beschichtungsqualität. Untersuchungen an APS-Schichten deuten darauf hin, dass je nach „Oberflächenaktivierung“ außerhalb des Exsikkators die Hydrolyse und Kondensation der Silane erfolgen kann (unter Einfluss von atmosphärischem Wasser).



**Abbildung 4-2:** Vereinfachte Reaktionsmechanismen zur Veranschaulichung der Silantransportes, der Hydrolyse (als oberflächenadsorbierte Spezies) und der Kondensationsreaktion auf der SiO<sub>2</sub>-Si-Oberfläche. (a) Für APTES sind restliche Ethoxygruppen (rot) in Aminopropylsiloxan (APS) vorhanden, die nicht vollständig hydrolysiert werden. (b) Ein ähnliches Reaktionspotential kann für die Methoxygruppe von GPTMS dargestellt werden. (c) Bei FOTCS führen die günstigen thermodynamischen Eigenschaften der Chloridionen zu einer vollständigen Hydrolyse und Kondensation.

## 4.2 Experimentelles und Methoden

Alle Gasphasenverdampfungsprozesse finden in einem Glasexsikkator einer Glovebox (GS GLOVEBOX Systemtechnik GmbH - Deutschland) statt, unter reduziertem Druck einer inerten, wasserfreien Stickstoffatmosphäre, Abbildung 4-1. Im Allgemeinen müssen alle Silane unter Inertgasbedingungen gehandhabt werden, um die Edukte vor der Reaktion mit atmosphärischen Gasen (Wasser) zu schützen, die die Reaktivität der Silane verringern. Durch den reduzierten Druck wird die Konzentration in der Gasphase „erhöht“.

### 4.2.1 Waferreinigung und thermische Oxidation

Für die Testläufe wurden in einem ersten Schritt insgesamt 17 4" -Siliziumwafer (n-Dotierung, 5-10 mΩ; (100)) gründlich mit frisch zubereiteter Caroscher Säure [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 Gew.-%) und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98 w%) [Mischverhältnis 1:3, T = 120 °C, t = 20 min] gereinigt, um organische und anorganische Verunreinigungen zu entfernen. Die Wafer wurden dann gründlich mit DI-Wasser gewaschen und unter trockenem Stickstoffstrom für 1 min getrocknet. Nach dem Aufbringen des thermischen Oxids mit durchschnittlichen Dicken von 140 nm auf den Siliziumwafer wurde alle 5 Minuten ein zweiter Reinigungsschritt in der angegebenen Reihenfolge mit Aceton, Isopropanol und DI-Wasser in einem Ultraschallbad durchgeführt. Dann wurde das native SiO<sub>2</sub> in Flusssäure geätzt [HF (6 %), NH<sub>4</sub>HF (10 %), t = 1, (Sigma Aldrich Chemie GmbH Deutschland)] und mit DI-Wasser (Milli-Q® Typ 1 Reinstwassersystem, Merck KGaA - Deutschland) abgespült und unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Die Siliziumwafer wurden dann direkt in einen Oxidationsofen (Inotherm Diffusionsofen DS-3 900 PC/150-Deutschland) überführt und in O<sub>2</sub>-Atmosphäre thermisch oxidiert (T = 1 050 °C, t = 3,5 h, O<sub>2</sub>-Fluss = 2 sccm). Aus dieser Charge der „Trockenoxidwafer“ wurden drei Si/SiO<sub>2</sub>-Wafer herausgenommen und das trockene Oxid erneut mit HF-Lösung (t = 4) geätzt. Dies ließ natürliches Oxid auf diesen Wafern in Umgebungsatmosphäre wachsen. Drei Wafer mit natürlichem Oxid (2-4 nm) und fünf weitere Wafer mit trockenem Oxid (141 nm ± 2,1 nm) wurden als Referenzsubstrate verwendet, um die Oberflächenrauheitswerte unter Verwendung der AFM-Charakterisierung zu bestimmen. Auf zwei der „Trockenoxidwafer“ wurde ein 200 nm dicker Kupferfilm gesputtert, und der Wafer auf 25x25 mm großen Substraten für die FTIR-ERAS Messung vereinzelt.

### 4.2.2 Protokoll zur Aktivierung und Silanisierung

Zur Oberflächenaktivierung, d.h. zur Erhöhung von Hydroxylgruppen als potentielltem Bindungspartner für die anorganischen Silikate, wurde eine Aktivierung der oxidierten SiO<sub>2</sub>-Si-Wafer mit einer milden O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (t = 1 min, 70 W) in einem Zylinder Barrel-Ofen (PVA-TePla AG -Deutschland) durchgeführt. Die Silanisierung der Wafer erfolgt in einen Exsikkator, der sich in einer mit Stickstoff



überfluteten Glovebox (GS GLOVEBOX Systemtechnik GmbH - Deutschland) befand. Die Silane wurden in eine Kristallschale innerhalb des Exsikkators pipettiert, s. Abbildung 4-1 Mitte. In Abhängigkeit von den jeweiligen Silaneredukten (APTES, GPTMS und FOTCS - Sigma Aldrich Chemie GmbH - Deutschland) wurden die Konzentrations-, Volumen- und Temperaturparameter wie in Tabelle 1 gezeigt festgelegt.

**Tabelle 4-1:** *Syntheseparameter von APTES, GPTMS und FOCTS zur Herstellung der Siloxanschichten durch Gasphasensynthese in der Glovebox.*

<b>Silan</b>	<b>Reinheit</b> [%]	<b><math>\rho</math></b> [g/mL]	<b>Dampfdruck</b> [°C]	<b>Temperatur</b> [°C]	<b>Volumen</b> [ $\mu$ l]
<b>APTES</b>	99	0.946	217	50	100
<b>GPTMS</b>	99	1.07	120	30	100
<b>FOCTS</b>	97	1.3	193	20	100

Alle Wafer wurden in einem Winkel von etwa 85° gegen das Auslassventil des Exsikkators als Prallplatte positioniert, um eine maximale Strömung der Silane über die Substrate zu gewährleisten, s. Abbildung 4-1 (Mitte). Der Druck wurde im Inneren des Exsikkators innerhalb von 2 min auf 130 mbar reduziert, so dass ein kontinuierlicher Gasfluss über das Substrat sichergestellt war. Nach der Silanisierung wurden alle Wafer mit Ethanol (98 %, Sigma Aldrich Chemie GmbH-Deutschland) und DI-Wasser gewaschen und unter einem Stickstoffstrom getrocknet, um physikalisch absorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Ferner wurden die Wafer mit APS-, GPS- und FOS-Beschichtung in einen anderen vorgewärmten Exsikkator überführt, um ein Graftingverfahren ( $T = 90\text{ °C}$ ,  $t = 1\text{ h}$ ) durchzuführen, um verbleibende nicht kondensierte Abgangsgruppen zu eliminieren und somit eine vollständige Reaktion zu gewährleisten.

### **4.2.3 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie: FTIR-ATR und FTIR-ERAS**

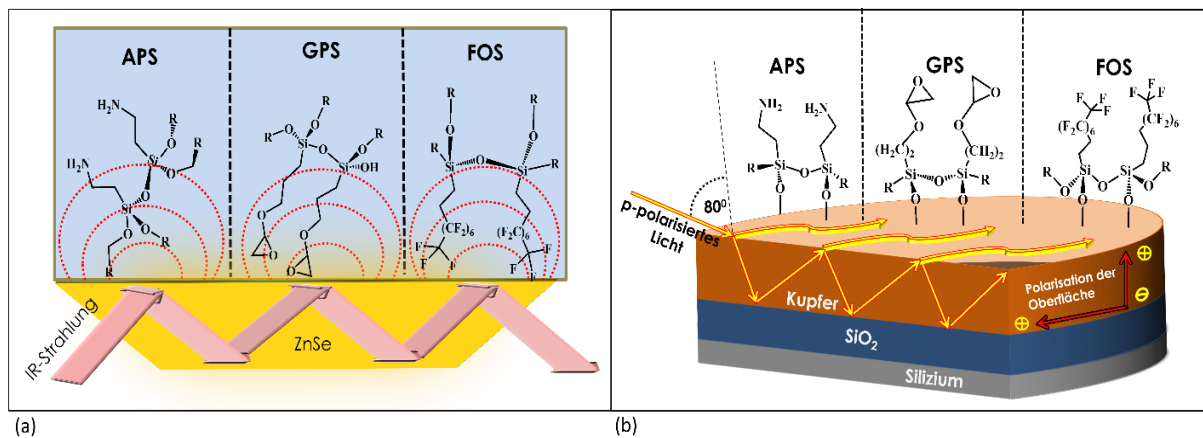
Um den Reaktionsmechanismus und die Bindungsbildung des Siloxans zu bestimmen, wurden die FTIR-Messungen in zwei verschiedenen Konfigurationen durchgeführt. Beide Methoden ermöglichen es, die Beschichtungsqualität auf

molekularer Ebene zu beurteilen. Das isotrope wässrige Material der synthetischen Siloxanpartikel wird auf dem ZnSe-Kristall abgeschieden und mit dem FTIR-ATR, s. Abbildung 4-3 (a) untersucht. Die auf Kupfer beschichteten Waferoberflächen kondensierten anisotropen Siloxandünnfilme werden mit der-FTIR-ERA, s. Abbildung 4-3(b) charakterisiert.

Fourier transform infrared attenuated total reflectance spectroscopy (kurz: FTIR-ATR): Für die hochauflösende Analyse wurde FTIR-ATR, wie in Abbildung 4-1) dargestellt, verwendet. Die HATR-Spektren und Transmissionsspektren aus der Dampfphase (Gaszelle, NaCl-Fenster) der Bulkmedien wurden mit dem FTIR-Spektrometer (Frontier, Perkin Elmer, Massachusetts - USA) gemessen. Zur Probenvorbereitung für das FTIR-HATR-Spektrometer wurden die Siloxanpartikel APS, GPS und FOS durch eine einfache Sol-Gel-Synthese hergestellt, wobei 1 µl der Silane in Ethanol (98 %, V = 2 mL) als Träger mit wasserfreier Phosphorsäure (Sigma Aldrich Chemie GmbH - Deutschland) als Katalysator gelöst wurden. Das Wasser aus der Luft dient zur Kondensation, wie in den Kinetischen Analysen gezeigt. Ein Tropfen der dispergierten Siloxanpartikel wurde auf den ATR-ZnSe-Kristall aufgebracht und das Lösungsmittel C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH wurde unter trockenem Stickstoffstrom verdampft, um unerwünschte Einflüsse während der Messungen zu vermeiden und konstante IR-Intensitäten zu erzeugen.

Fourier transform infrared external reflection absorption spectroscopy (kurz: FTIR-ERAS): Die in Abbildung 4-1b) gezeigten FTIR-ERAS-Messungen wurden mit einem Infrarotreflexionsspektrometer IFS (66 V/s Bruker - USA) durchgeführt. Für diese Messungen wurde eine reflektierende 200 nm dicke Kupferschicht auf einen Si/SiO<sub>2</sub>-Testwafer gesputtert (BAK 591, SenVac GmbH - Deutschland). Dann wurden Cu-Si-Proben in 25×25 mm<sup>2</sup> große Stücke geschnitten. Die Metallschicht gewährleistet die passenden Transmission- und Reflexionseigenschaften des Substrats, um die Siloxandünnfilme zu charakterisieren. Nach der Siloxanbeschichtung wurden die Stücke mit Ethanol (99,8 %) gespült, in einem Stickstoffstrom getrocknet und sofort im FTIR-ERA-Spektrometer auf den Probenhalter übertragen. Die Hintergrundspektren wurden von einer unbeschichteten, 200 nm dicken Kupferschicht erhalten, wobei *p*-polarisiertes Licht bei einem Einfallswinkel von 80° verwendet wurde, was zu den

oberflächenempfindlichen IR-Spektren führte. Für das FTIR-ERAS ist eine direkte Charakterisierung des Siloxans auf der Si/SiO<sub>2</sub>-Waferoberfläche aufgrund der hohen Symmetrie des Silizium-Einkristalls, der die IR-Strahlung nicht absorbieren kann, nicht möglich. Die IR-Absorption in der Reflexionsgeometrie hängt unter anderem von der Ausrichtung der Schwingungsmoden relativ zur Oberfläche ab. Aufgrund der Polarisation der Oberfläche muss *p*-polarisiertes Licht bei einer Reflexionsmessung verwendet werden, um Schwingungen zu stimulieren. Daher ist die Absorption von Schwingungsmoden mit einer vertikalen Komponente des Dipolmoments relativ zur Oberfläche stark erhöht, während Schwingungsmoden mit einer horizontalen Komponente des Dipolmoments relativ zur Oberfläche verschwinden [111][112][113].



**Abbildung 4-3:** (a) Illustration der FTIR-ATR-Messung durch Erzeugen einer evaneszierenden Welle zur Identifizierung der charakteristischen Absorptionsbanden von APS (links), GPS (mitte) und FOS (rechts) innerhalb der isotropen Bulk-Flüssigkeit. (b) Veranschaulichung der geometrischen Eigenschaften während einer oberflächenempfindlichen FTIR-ERA-Messung und mögliche Adsorptionszustände der anisotropen Schichten von APS (links), GPS (mitte) und FOS (rechts) auf den Si-SiO<sub>2</sub>-Cu-Oberflächen. Es ist zu beachten, dass die relative Orientierung der Moleküle durch externe Reflexionsabsorptionsspektroskopie bestätigt wird.

#### 4.2.4 Atomic Force Microscopy (AFM)

Die Oberflächeneigenschaften und Rauheitsunterschiede aufgrund der Beschichtung wurden mittels AFM (Dimension Icon AFM Bruker, Deutschland) im Soft-Tapping-Modus mit einer rechtwinkligen Messspitze (Spitzenradius = 7 nm,  $f = 300$  kHz,  $k = 26$  N/m, Oxford Instruments - Deutschland) bestimmt. Die resultierenden Bilder wurden abgeflacht (1. te Ordnung), um den piezoelektrischen nichtlinearen Scan zu korrigieren [130]. Zusätzlich wurden Oberflächenrauheitsparameter an fünf verschiedenen Positionen untersucht.

#### 4.2.5 Spektroskopische Ellipsometriemessungen

Die Dicke der Oxidschicht und der Siloxanbeschichtungen wurde durch

spektroskopische Ellipsometrie (SE-850, Sentech GmbH - Deutschland) gemessen. Für eine hohe Messgenauigkeit in Bezug auf die Schichthöhe wurden neun Abtastpositionen auf jedem Wafer untersucht [131][132]. Jede Position wurde mit drei verschiedenen Einfallswinkeln ( $50^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $70^\circ$ ) vor und nach der Siloxanbeschichtung an genau denselben Positionen auf den Wafern unter Verwendung einer Schattenmaske gemessen.

#### **4.2.6 Kontaktwinkelmessungen High Precision Drop Shape Analysis (HPDSA)**

Die zweidimensionale Farbraumanalyse, die „superresolution drop shape analysis“ und alle statistischen Verfahren zur Analyse von Kontaktwinkelverteilungen wurde von Dr. M. Schmitt im Arbeitskreis von Prof. R. Hempelmann an der Universität des Saarlandes entwickelt und im Buchkapitel M. Schmitt and F. Heib, *A more appropriate procedure to measure and analyse contact angles / drop shape behaviours*, in *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Vol. 6, K.L. Mittal (Ed.), Wiley-Scrivener, Beverly, MA (2018) abschließend zusammenfassend publiziert. Die HPDSA-Kontaktwinkelmessungen an gekippten Oberflächen wurden durchgeführt, während die Probenoberflächen mit einer Winkelgeschwindigkeit von  $\varphi = 0,57^\circ/\text{s}$  (Neigungsplattentechnik) unter Verwendung eines OCA20-Messsystems (Dataphysics, Filderstadt, Deutschland) geneigt wurden. Das System ist auf einem vibrationsfreien Tisch montiert, um Vibrationen der Umgebung zu reduzieren. Mit einer Spritze werden 0,05 mL Tropfen hochreinen Wassers (Reinstwassersystem Milli-Q® Typ 1, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) bei einer Temperatur von  $30,0\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,2\text{ }^\circ\text{C}$  und unter gesättigter Dampfatmosphäre (geschlossene Messkammer mit definierbaren Messpositionen) auf die Substratoberflächen abgelegt. Das Benetzungsverhalten wurde mit einer Bildrate von 12,5 Bildern pro Sekunde aufgenommen. Um die Population für die Analysen zu vergrößern und die Reproduzierbarkeit sicherzustellen, wurden die Messungen an zehn definierten Messpositionen für jede Oberfläche wiederholt.

#### 4.2.7 Datenverarbeitung und Kontaktwinkelberechnung mit HPDSA

Die Kontaktwinkelanalysen wurden mit dem hochpräzisen Tropfenformanalyseverfahren durchgeführt. Mit dem HPDSA-Verfahren [133][134] [135] wird nicht nur der Kontaktwinkel aus achsensymmetrischen Tröpfchen berechnet, sondern auch die Tropfenform von stark nicht-axialsymmetrischen Tröpfchen. Eine kurze Zusammenfassung der wichtigen Schritte der Analysen wird im Folgenden vorgestellt. Kontaktwinkel werden unabhängig von beiden Seiten der 2D-Projektion eines sessile drop (*dt.*: liegender Tropfen) während der Neigungsplattenexperimente erhalten. Für alle Messungen werden etwa 30 000 Tropfenbilder aus der Videoaufnahme für die Benetzungsanalyse berücksichtigt. Die Kontaktwinkelberechnung mit dem Ansatz der Tropfenformanalyse kann in zwei Teile unterteilt werden. Im ersten Schritt wird die Tropfenform von *bmp*-Bildern in  $\mu\text{m}$ -Koordinaten übertragen. Daher liest die Softwareroutine die Farbwerte jedes Pixels in  $x$ - und  $y$ -Richtung aus Graustufenbildern aus und überträgt den hexadezimalen Farbcode in den RGB-Farbcode. Danach wird die Summe der Farbwerte  $col$  von 0 ( $\equiv$  schwarz) bis 765 ( $\equiv$  weiß) bestimmt und eine dynamische lineare Regression von fünf und drei benachbarten Pixelpunkten  $P$  mit Hilfe von Gleichung 13 durchgeführt, um die Raten der Farbe  $p_{x/y}$  zu bestimmen,

$$\frac{d col}{dP} = \frac{\sum(col_i \cdot P_i) \cdot n - \sum col_i \cdot \sum P_i}{n \cdot \sum P_i^2 - (\sum P_i)^2} = p \quad (13),$$

Die Graustufenübergänge werden durch Einstellen eines Grenzwerts von 10/Pixel erkannt. Diese Vorgehensweise führt mindestens zur Bestimmung von zwei Punkten für einen Farbschritt. Um die "echte" Tropfenform zu bestimmen, wird eine Gewichtungszurprozedur der zuvor bestimmten Punkte für die Graustufenübergänge unter Verwendung von Gleichung 13 durchgeführt.

$$E(x) = \frac{\sum(x_i \cdot p_{x_i})}{\sum p_{x_i}} \quad \text{and} \quad E(y) = \frac{\sum(y_i \cdot p_{y_i})}{\sum p_{y_i}} \quad (14),$$

Gleichzeitig erfolgt eine Übertragung von Pixelkoordinaten in  $\mu\text{m}$ -Koordinaten, wobei ein Pixel bei gegebener Optik einer Länge von 18,25  $\mu\text{m}$  entspricht. Zusätzlich führt die Softwareversion 14.4 eine automatische Basislinienkorrektur durch [134]. Dazu werden zwei lineare Funktionen angewendet, eine für die Tropfenform und eine für

die gespiegelte Tropfenform, um die Schnittpunkte zu bestimmen, die auch für die Tripelpunktverifizierung verwendet werden können. Nach der Tropfenformerkennung erfolgt eine Anpassungsprozedur zur Bestimmung des Kontaktwinkels auf der linken und rechten Seite. Daher wird die Tropfenform am höchsten Punkt in zwei Teile geteilt, und eine Halbkreisfunktion wird angewendet, um die linke und rechte Seite unabhängig voneinander unter Verwendung von Gl. 3,

$$y_{1/2}(x) = y_{cc} \pm \sqrt{R^2 - (x - x_{cc})^2} \quad (15),$$

wobei  $x_{cc}$  und  $y_{cc}$  den Mittelpunkt eines passenden Kreises definieren und  $R$  der Krümmungsradius ist. Die Hauptaufgabe des HPDSA-Analyseverfahrens ist die Transformation der Tropfenkontur in mittlere Krümmungsradien durch eine Kreisanzpassung. Der Ansatz eignet sich für stark gekrümmte Tropfen (hydrophob und superhydrophob), aber auch für Kontaktwinkel unter  $15^\circ$  (hydrophil und superhydrophil). Wenn die Auflösung und die Qualität der Bilder gut genug sind, führt diese Prozedur zu der Möglichkeit, die Abhängigkeit der Zweiphasen-Interphase von der Oberfläche zu untersuchen. Der zusätzliche Vorteil ist, die tangentielle Berechnung des scheinbaren Kontaktwinkels  $\theta_m$ ,

$$\theta_m = 90^\circ + \arcsin\left(\frac{\Delta y}{R}\right) \pm \alpha_{BL} \quad (16).$$

mit  $R$  dem mittleren Radius, der Abstand in der Höhe Koordinaten des Mittelpunkts des Kreises ( $X_{MP}$ :  $Y_{MP}$ ) in Bezug auf den Tripelpunkt und der Neigungswinkel  $\alpha_{BL}$  der Basislinie (= Arkustangens der Steigung). Kontaktwinkel sind mikroskopische Eigenschaften der Dreiphasengrenzfläche (Dreifachlinie). Daher wird nicht die gesamte Tropfenform angepasst, sondern nur der Meniskus nahe der Dreifachlinie wird für die Anpassungsprozedur berücksichtigt. Die minimale Länge eines Berechnungsbogens ( $\approx$  Länge des betrachteten Meniskus; in dieser Studie 1,5 mm) kann in Abhängigkeit von dem Radius  $R$  variiert werden, um eine Konvergenz der Anpassungsroutine sicherzustellen. Zusätzlich können die Tripelpunkte als Schnittpunkte des Anpassungskreises mit der Basislinie berechnet werden und bieten die Möglichkeit, den static advancing/downhill  $\theta_{d,e}$  (statischer Vorschub/Gefälle) und static receding/uphill  $\theta_{u,e}$  (statischer Rückzug/Steigungswinkel) mit einer hohen lokalen Auflösung reproduzierbar zu erfassen. Um Kontaktwinkel unter  $20^\circ$

berechnen zu können, sind im HPDSA zwei zusätzliche Anpassungsprozeduren implementiert. Der erste ist ein Linear Fit von ungefähr 10 Pixelpunkten der extrahierten Tropfenform nahe der Dreifachlinie. Die zweite ist eine Kreisanpassung, wobei die drei Parameter des Anpassungskreises unter Verwendung von drei berechneten Punkten bestimmt wurden. Diese Punkte sind die Ergebnisse der Mehrpunkt-Polynom-Regression (2. Ordnung). Dabei wurden Anfang, Mitte und Ende des Anpassungsbereichs berechnet. Wie publiziert gezeigt, sind beide Verfahren in der Lage, Tröpfchen mit sehr kleinen Kontaktwinkeln ( $0^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$ ) zu analysieren.

### **4.3 Charakterisierung von Silan/Siloxan via FTIR-ERAS und FTIR-ATR**

Die Fourier-Transform-Infrarot-Reflexionsspektroskopie (FTIR-ERAS) ist eine sensitive und leistungsfähige Methode zur Untersuchung der molekularen Strukturen dünner anorganischer und organischer Schichten. Die Messungen sind zerstörungsfrei und in verschiedenen Umgebungen einsetzbar. Im Gegensatz zu einer Messung in Transmissionsgeometrie hängt die Infrarotadsorption in der Reflexionsgeometrie vom Einfallswinkel des Lichtstrahls, bevorzugter molekularer Orientierung der dünnen Schicht, der Polarisation der Oberfläche usw. ab. Mit den FTIR-ATR-Messungen werden die Absorptionsbanden der Siloxanpartikel und der Silanedukte charakterisiert, um die Unterschiede zwischen dem isotropen Bulkmaterial und der anisotropen Dünnschicht vergleichen zu können [111][136][137][138]. Alle Spektren der IR-Messungen sind normiert und basislinienkorrigiert und werden in Abbildung 4-1 und durch die Hauptübersicht angezeigt. Detaillierte Tabellen und Abbildungen sind aufgrund des Umfangs und deren umfangreiche Zuordnung der einzelnen Schwingungsbänder in den ergänzenden Unterlagen der Supporting Information des Langmuir-Journals nachzulesen unter [139] *Tab. S1-19; Abb.S1-27*.

Alle auftretenden Schwingungsbänder sind nach der Literatur identifiziert [91][92]. Charakteristische starke Absorptionsbanden in den FTIR-ATR Spektren der Ausgangssubstrate der Silanedukte APTES (Abbildung 4-1 a) rechts), GPTMS (Abbildung 4-1 b) rechts) und FOTCS (Abbildung 4-1 c) rechts) sind die asymmetrischen *Si-O-C*-Streckschwingungen (zwischen  $1100\text{ cm}^{-1}$  und  $1070\text{ cm}^{-1}$ ) und die symmetrischen *Si-O-C*-Streckschwingungen (zwischen  $990\text{ cm}^{-1}$  und  $945\text{ cm}^{-1}$ )

der anorganischen Seitenketten. Weiterhin sind als Banden mittlerer Intensität die symmetrischen und asymmetrischen *C-H*-Streckschwingungen (zwischen  $2980\text{ cm}^{-1}$  und  $2815\text{ cm}^{-1}$ ), die symmetrischen und asymmetrischen *C-H*-Deformationsschwingungen (zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $1370\text{ cm}^{-1}$ ) und die  $\text{CH}_2$ -Schaukelschwingungen (zwischen  $760\text{ cm}^{-1}$  und  $670\text{ cm}^{-1}$ ) identifiziert. Die funktionellen Gruppen der organischen Seitenketten sind für APTES =  $\text{R-H}_2\text{C-NH}_2$ , GPTMS =  $\text{R-HC-O-CH}_2$  und FOTCS =  $\text{R-(CF}_2)_n\text{-CF}_3$ . Die Klassifizierung erfolgt durch zwei schwache Absorptionsbanden der symmetrischen und asymmetrischen *N-H*-Streckschwingung bei  $3390\text{ cm}^{-1}$  und  $3295\text{ cm}^{-1}$ , durch mittlere Absorptionsbanden der  $\text{NH}_2$ -Scherenschwingung um  $1595\text{ cm}^{-1}$ , der  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ -Drehschwingungen um  $1295\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ -Wippschwingung um  $850\text{ cm}^{-1}$  und eine stark verbreiterte Absorptionsbande des *N-H*-Biegemodi außerhalb der Ebene (mehrere Bänder vorhanden zwischen  $840\text{ cm}^{-1}$  und  $690\text{ cm}^{-1}$ ). Die Epoxidfunktion kann insgesamt durch schwache asymmetrische *C-H*-Schwingungsbanden des Epoxidringes ( $3055\text{ cm}^{-1}$ ), einer *C-H*-Deformationsschwingung ( $1415\text{ cm}^{-1}$ ), einer *C-O*-Streckschwingung ( $1255\text{ cm}^{-1}$ ) und zwei starke Banden der asymmetrischen und symmetrischen Ringvibrationen ( $910\text{ cm}^{-1}$  und  $855\text{ cm}^{-1}$ ) identifiziert werden. Die perfluorierte Seitenkette ist durch eine *C-F*-Deformationsschwingung ( $810\text{ cm}^{-1}$ ), eine symmetrische *C-F*-Schwingung der  $\text{C-F}_3$ -Gruppe ( $1220\text{ cm}^{-1}$ ) und *C-F*-Streckschwingungen mit stärkeren Banden zwischen  $1360\text{ cm}^{-1}$  bis  $1090\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert. Im Bereich zwischen  $1080\text{ cm}^{-1}$  bis  $700\text{ cm}^{-1}$  sind  $\text{CF}_2$ -Scherenschwingungen und  $\text{CF}_3$ -Schaukelschwingungen erkennbar. Ferner können die Schwingungsrotationsbänder von *HCl* zwischen  $3090\text{ cm}^{-1}$  und  $2620\text{ cm}^{-1}$  sowie die asymmetrischen *Si-Cl*-Schwingungen zwischen  $625\text{ cm}^{-1}$  und  $570\text{ cm}^{-1}$  erkannt werden. Die positive Absorptionsbande im FOTCS-Spektrum (Abbildung 4-1 c) rechts) bei  $2330\text{ cm}^{-1}$  resultiert aus der  $\text{CO}_2$ -Korrektur des verwendeten IR-Spektrometers [91][92].

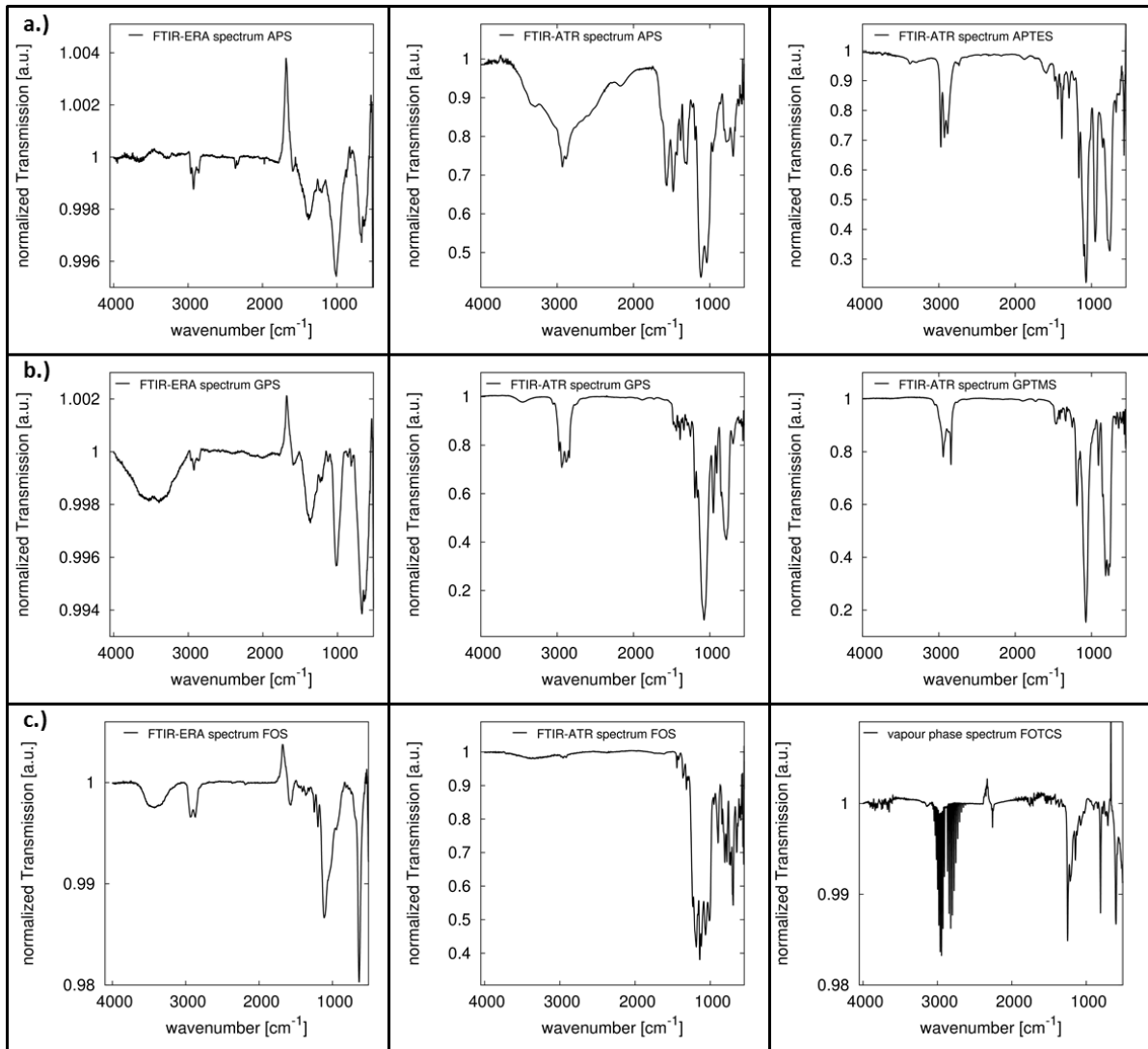
Die FTIR-ATR-Spektren der drei kondensierten Siloxanprodukte APS (Abbildung 4-1 a) Mitte), GPS (Abbildung 4-1 b) Mitte) und FOS (Abbildung 4-1 c) Mitte) weisen zwei starke Absorptionsbanden mit nahezu gleicher Intensität auf. Eine entspricht der *Si-O-Si*-Streckschwingung zwischen  $1120\text{ cm}^{-1}$  und  $1010\text{ cm}^{-1}$  und die andere einer



mittleren Absorptionsbande, die für *Si-C*-Streckschwingungen bei  $800\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch ist und die Siloxanbildung belegen. Ferner können mittlere Absorptionsbanden den symmetrischen und asymmetrischen *C-H*-Schwingungen zwischen  $2980\text{ cm}^{-1}$  bis  $2815\text{ cm}^{-1}$ , *C-H*-Deformationsschwingungen zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $1370\text{ cm}^{-1}$  und  $\text{CH}_2$ -Schaukelschwingungen zwischen  $760\text{ cm}^{-1}$  und  $670\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Die Aminofunktion wird im APTES-Spektrum durch eine mittelbreite Absorptionsbande mit symmetrischen *N-H*-Streckschwingungen  $\approx 3200\text{ cm}^{-1}$ , einer mittlere Absorptionsbande der  $\text{NH}_2$  Scherenschwingung um  $1568\text{ cm}^{-1}$  bestätigt. Des Weiteren liegt eine  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ -Drehschwingung bei  $1301\text{ cm}^{-1}$  und  $1270\text{ cm}^{-1}$ , eine  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ -Wippschwingung bei  $859\text{ cm}^{-1}$  und eine starke und verbreite Absorptionsbande der *N-H*-Biegemodi außerhalb der Ebene vor, durch mehrere Bänder zwischen  $810\text{ cm}^{-1}$  und  $730\text{ cm}^{-1}$ . Die Epoxidfunktion aus dem GPTMS-Spektrum wird durch eine schwache Bande der asymmetrischen mittleren Bande der Epoxid- $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingung bei  $1479\text{ cm}^{-1}$ , einer mittleren Bande der Epoxid-*C-H*-Deformationsschwingung bei  $1414\text{ cm}^{-1}$ , aber auch durch die mittlere Bande der Epoxid-*C-O*-Streckschwingung um  $1254\text{ cm}^{-1}$ , sowie durch zwei mittlere Banden der asymmetrischen und symmetrischen Ringschwingungen bei  $909\text{ cm}^{-1}$  und  $851\text{ cm}^{-1}$  identifiziert. Die perfluorierte Seitenkette besitzt mehrere starke Signale zwischen  $1250\text{ cm}^{-1}$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$ , die den *C-F*-Deformations- und Streckschwingungen zugeordnet werden können. Darüber hinaus kann der breite Bereich zwischen  $950\text{ cm}^{-1}$  bis  $500\text{ cm}^{-1}$  den symmetrischen und asymmetrischen *C-F*-Schwingungen, *C-F*-Scheren- und Pendelschwingungen sowie der *Si-C*-Streckschwingung zugeordnet werden. Die mittleren Absorptionsbanden bei  $2767\text{ cm}^{-1}$  und  $2661\text{ cm}^{-1}$  werden höchstwahrscheinlich durch verbleibende Phosphorsäurereste verursacht, die bei der Sol-Gel-Reaktion als Katalysator verwendet wird. Infolgedessen liegt ein Teil der alkalischen  $\text{NH}_2$ -Gruppen protoniert vor. Somit stellt die mittlere Absorptionsbande bei  $2585\text{ cm}^{-1}$  eine Obertonschwingung des  $\text{NH}_4^+$ -Kations dar, während die Bande bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  eine asymmetrische Deformationsschwingung des  $\text{NH}_3^+$ -Kations ist. Da es im Allgemeinen schwierig ist, das gesamte Wasser zu entfernen, wird an dieser Stelle betont, dass verbleibendes Wasser in festen Proben oft falsche Absorptionsbanden im Bereich von

etwa  $1\,650\text{ cm}^{-1}$  erzeugen und es leicht zu Fehlinterpretationen führen kann. In diesem Fall ist es wahrscheinlicher, dass - obwohl die Siloxanproben sorgfältig mit DI-Wasser gewaschen und getrocknet sind - die stöchiometrische Menge an Phosphorsäure und das Wasser aus den hydrophilen APS- und GPS-Proben verblieben ist.

Neben dieser Differenzierung der charakteristischen Signale deutet die breite Absorptionsbande zwischen  $3\,480\text{ cm}^{-1}$  bis  $3\,250\text{ cm}^{-1}$  auf das Vorhandensein von weiteren *OH*-Gruppen hin. Die mittlere Absorptionsbande im Bereich zwischen  $955\text{ cm}^{-1}$  bis  $855\text{ cm}^{-1}$  wird der *O-H*-Streckschwingung des Silanols zugeordnet, die ein Hinweis darauf ist, dass die Kondensationsreaktion zu den Siloxanen nicht vollständig abgeschlossen ist. Die symmetrischen *Si-O-C*-Schwingungen der Ethoxy- und Methoxygruppen mittlere Absorptionsbanden im Bereich von etwa  $1\,190\text{ cm}^{-1}$  und  $960\text{ cm}^{-1}$  weisen darauf hin, dass die Hydrolysereaktion vom Silan zum Silanol nicht vollständig abgeschlossen ist. Diese Signale sind im APS-Spektrum besonders stark, hingegen im GPS-Spektrum nur schwach ausgeprägt. Dies liegt an der Tatsache, dass die Bildungskinetik des Methoxysilans zum Silanol reaktiver ist als die des Ethoxysilans. Die Reaktivität des Silans zur Bildung des Silanols für die Kondensationsreaktion ist entscheidend und für die Homogenität und Qualität der abgeschiedenen Dünnschichten verantwortlich. Insbesondere für die Kondensationsreaktion hat die Wirkung von Wasser und/oder von Aktivierung durch Säuren oder Basen (Protonen und Anionen) einen erheblichen Einfluss auf die Bildungskinetik der Siloxanschicht. Dies bedeutet, dass unterschiedliche Reaktivitäten der Silane zur Bildung des Silanols zu unterschiedlichen Beschichtungsqualitäten führen können [91][92].



**Abbildung 4-4:** (a) FTIR-ERA-Spektrum des APS-beschichteten Siliziumwafers (links), FTIR-ATR-Spektrum der APS-Partikel (mitte) und FTIR-ATR-Spektrum des APTES (rechts); (b) FTIR-ERA-Spektrum des GPS-beschichteten Siliziumwafers (links), FTIR-ATR-Spektrum der GPS-Partikel (mitte) und FTIR-ATR-Spektrum des GPTMS (rechts); (c) FTIR-ERA-Spektrum des FOS-beschichteten Siliziumwafers (links), FTIR-ATR-Spektrum der FOS-Partikel (mitte) und FTIR-ATR-Spektrum des FOTCS (rechts).

### 4.3.1 Bewertung der FTIR-ERAS und FTIR-ATR Silan/Siloxan Charakterisierung

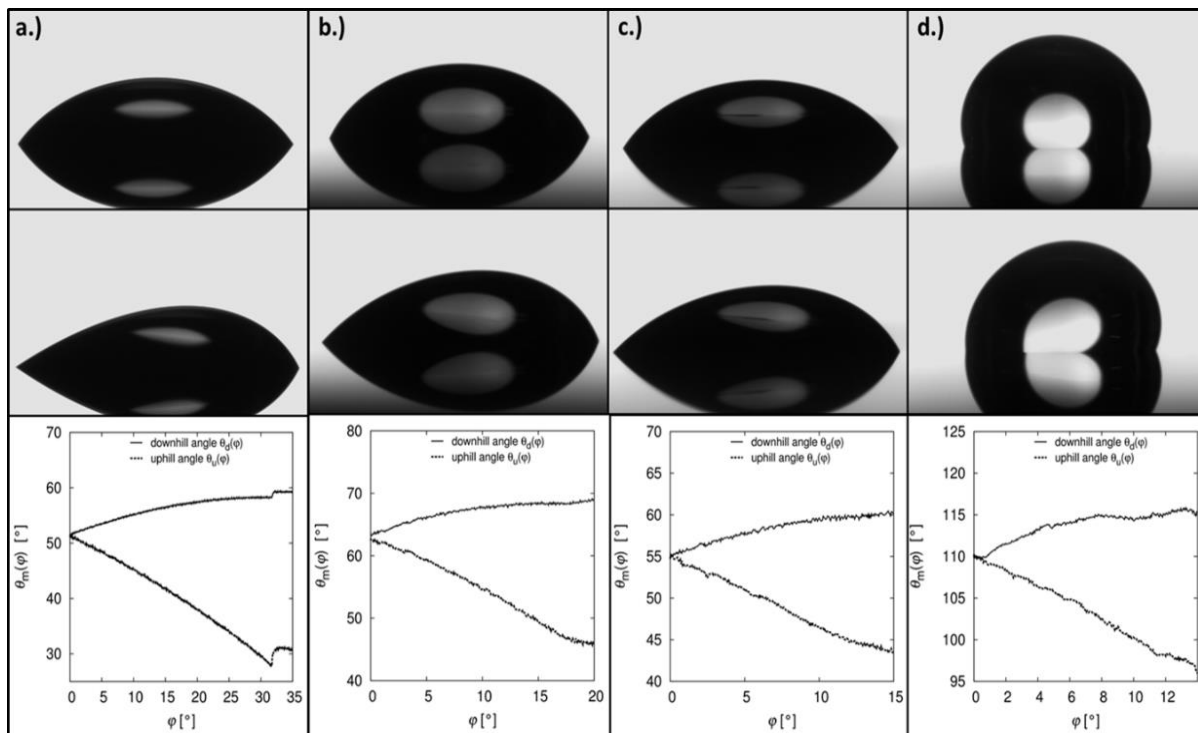
Die FTIR-ERA-Spektren, Abbildung 4-4, der Siloxan Dünnschichten APS, GPS und FOS zeigen starke Absorptionsbanden im Bereich zwischen  $1\,120\text{ cm}^{-1}$  und  $1\,010\text{ cm}^{-1}$ , die der *Si-O-Si*-Streckschwingungen zugeordnet werden. Weitere Banden finden sich im Bereich zwischen  $2\,980\text{ cm}^{-1}$  und  $2\,815\text{ cm}^{-1}$ , die den symmetrischen und asymmetrischen *CH*-Schwingungen zugeordnet werden können. Wenn nun die ERA-Spektren mit den ATR-Spektren hinsichtlich der relativen Intensitäten der Vibrationsmoden und Peak Positionen verglichen werden, dann sind deutliche Unterschiede zwischen den isotropen ATR-Spektren und den anisotropen ERA-Spektren erkennbar. In beiden Spektren werden die symmetrischen *C-F*-Streckschwingungen bei  $1\,250\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Während diese Adsorptionsbande im FOTCS-Spektrum eine starke Intensität aufweist, erscheint sie im ERA-Spektrum nur als schwache Bande. Das starke Band der *C-F*-Deformationsschwingung bei  $800\text{ cm}^{-1}$  ist im ERA-Spektrum nicht identifizierbar. Außerdem nehmen die Intensitäten der symmetrischen und asymmetrischen *CH<sub>2</sub>*-Schwingungen zwischen  $2\,980\text{ cm}^{-1}$  und  $2\,815\text{ cm}^{-1}$  gegenüber den Intensitäten der *C-F*-Schwingungen deutlich zu und eine neue, starke Bande erscheint bei  $640\text{ cm}^{-1}$ , die im Bereich für *CH<sub>2</sub>* einer Schaukel- und Scherschwingung entspricht. Die breite mittlere Bande zwischen  $3\,700\text{ cm}^{-1}$  und  $3\,200\text{ cm}^{-1}$  zeigt die Anwesenheit von *OH*-Gruppen an, die höchstwahrscheinlich durch das an der Oberfläche verbliebene adsorbierte Wasser aus der Kondensationsreaktion und die Anwesenheit von Silanolgruppen verursacht wird und eine mittlere Bande der *Si-O-H*-Streckschwingung bei  $955\text{ cm}^{-1}$  ausbildet. Eine ähnliche Situation kann hinsichtlich der ERA-Spektren von APS und GPS beobachtet werden. In beiden Spektren ist eine breite Bande im Bereich zwischen  $780\text{ cm}^{-1}$  und  $550\text{ cm}^{-1}$  vorhanden, in der die *CH<sub>2</sub>*-Schaukel- und Skelettschwingungen verstärkt auftreten. Darüber hinaus nimmt der Bereich zwischen  $1\,500\text{ cm}^{-1}$  und  $1\,250\text{ cm}^{-1}$  an Intensität zu, in dem *CH<sub>2</sub>*-Deformationsvibrationen vorliegen. Die Epoxyfunktion im GPS-Spektrum kann nicht identifiziert werden. Stattdessen deutet eine breite mittlere Bande zwischen  $4\,000\text{ cm}^{-1}$  und  $3\,000\text{ cm}^{-1}$  auf die Bildung einer primären und sekundären Alkoholfunktion hin, die vermutlich durch die Hydrolyse der Epoxygruppe verursacht wird. Die Intensitäten der Vibrationsbanden für die primäre

Aminogruppe im APS-FTIR-ERA-Spektrum sind signifikant schwächer als in den FTIR-ATR-Spektren. Außerdem können mehrere Banden identifiziert werden, die einer C-H-Deformation, -Wippschwingung und -Drehschwingungen der Ethoxygruppe entsprechen [91][92].

Dies belegt, dass im Fall der APS-Schicht die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion zu dem Siloxan aufgrund der geringeren Reaktivität der Ethoxygruppe im Vergleich zu der Methoxy- und Chloridgruppe zur Bildung der aktiven Spezies nicht vollständig abgeschlossen ist. Um diese Unterschiede der relativen Intensitäten zwischen den ERA- und ATR-Spektren zu erklären, müssen die Orientierungen der funktionellen Gruppen der Siloxanschichten relativ zur Oberfläche berücksichtigt werden. Wie in Abbildung 4-3 schematisch dargestellt, wird die Absorption der Vibrationsmoden nahe der Oberfläche stark verstärkt, wenn die Siloxanschichten über die Sauerstoffgruppen an der Oberfläche adsorbiert werden und die Seitenketten senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind. In diesem Fall verringern sich die Intensitäten der Schwingungsmoden entfernt von den Oberflächen. Dies erklärt auch, warum die Epoxyfunktion im ERA-Spektrum nicht nachgewiesen werden kann [91][92][111]. Die CH-Schwingung des Epoxidringes bei  $3055\text{ cm}^{-1}$  und die symmetrischen und asymmetrischen Ringschwingungen zwischen  $910\text{ cm}^{-1}$  und  $850\text{ cm}^{-1}$  haben in den ATR-Spektren nur eine schwache bis mittlere Intensität, was bedeutet, dass auch die Intensität im ERA-Spektrum zu klein ist, um erkannt zu werden. Trotz dieser geringen Unterschiede führt das vorgestellte Aufdampfverfahren in allen Fällen zur Bildung einer dünnen Siloxanschicht auf der Oberfläche, aber die Qualität/Homogenität hängt stark von der Reaktivität bezüglich der Hydrolysereaktion zur Bildung des Silanols für die folgende Kondensationsreaktion ab. Es ist zu beachten, dass in Abwesenheit der Cu-Schicht die Kondensation durch die  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si-OH}$ -Oberflächen mit hoher Wahrscheinlichkeit zu deutlich höheren Kondensationsgraden führt.

#### 4.4 „Dynamische“ Kontaktwinkelmessungen der Siloxane auf Waferoberflächen

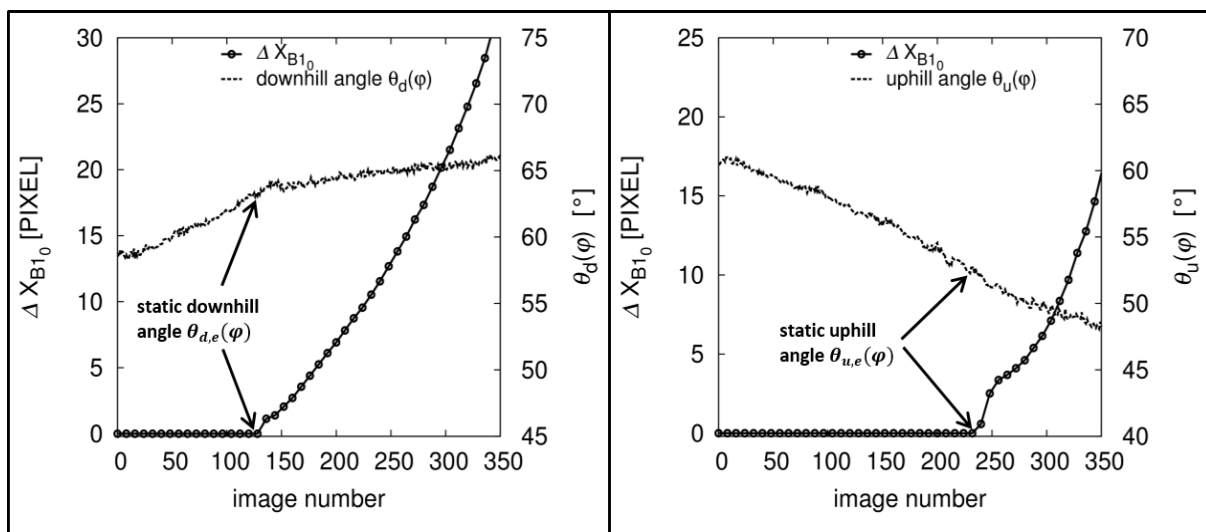
Verschiedene Aufnahmen zeigen das dynamischen Kontaktwinkelverhalten von Flüssigkeitstropfen (*engl.*: Sessile Drop), die auf den mit APS, GPS und FOS beschichteten Siliziumwafern abgelegt sind, sowohl in der horizontalen Ausgangsposition als auch bei dem jeweiligen Neigungswinkel  $\varphi$ , Abbildung 4-5. Neben den beschichteten Siliziumwafern bilden ein unbeschichteter, aktivierter und ein unbeschichteter, oxidiertes Siliziumwafer die jeweiligen Referenzwerte, Tabelle 4-2. Die dynamischen Kontaktwinkeleigenschaften in Abhängigkeit der Neigungswinkel ergeben einen Kontaktwinkelbereich des APS-beschichteten Siliziumwafer von  $45^\circ$  bis  $69^\circ$ . Für die GPS-beschichteten Siliziumwafer liegen diese zwischen  $44^\circ$  bis  $59^\circ$  und für FOS-beschichteten Siliziumwafer zwischen  $95^\circ$  bis  $115^\circ$ . Die resultierenden Kontaktwinkel beweisen die jeweilige Bildung von dünnen hydrophilen bzw. hydrophoben Siloxanbeschichtungen. Wie in Abbildung 4-5 b-c dargestellt, zeigen alle untersuchten beschichteten Si-Oberflächen nur eine schwache Fixierung der Tripellinienbewegung, mit kleinen Änderungen des Neigungswinkels (inclination)  $\varphi$ , des Abwärtswinkels (downhill)  $\theta_d(\varphi)$  sowie des Steigungswinkels (uphill)  $\theta_u(\varphi)$  im Vergleich zu den unbeschichteten und oxidierten Siliziumwafer, Abbildung 4-5 a). Die stärkere Abnahme des Steigungswinkels  $\theta_u(\varphi)$  im Vergleich zum Anstieg des Gefälles ist ein bekannter Aspekt bei Neigungsplattenexperimenten und wird durch die gegenseitige Abhängigkeit der Bergaufbewegung (uphill motion) von der Bergabbewegung (downhill motion) verursacht [134]. Das Pinning (*engl.*: feststecken) der Tripellinie während der Benetzungsexperimente ist hauptsächlich auf Oberflächenrauigkeiten oder auf chemische Heterogenität zurückzuführen. Wie in Tabelle 4-5 dargestellt, liegen die Rauigkeiten aller untersuchten Oberflächen im Bereich zwischen 0,1 nm und 0,5 nm, so dass die Auswirkungen der Oberflächenrauheit auf das Kontaktwinkelverhalten hier nahezu vernachlässigbar sind.



**Abbildung 4-5:** Sessile Drop Kontur auf a.) einem unbeschichteten und oxidierten Siliziumwafer mit einem Neigungswinkel von  $\varphi = 0^\circ$  (oben),  $\varphi = 35^\circ$  (mitte) und der Kontaktwinkelmessung (unten). b.) einem APS beschichtetem Siliziumwafer mit einem Neigungswinkel von  $\varphi = 0^\circ$  (oben),  $\varphi = 20^\circ$  (mitte) und der resultierenden Kontaktwinkelmessung (unten), c.) GPS beschichteter Siliziumwafer mit einem Neigungswinkel von  $\varphi = 0^\circ$  (oben),  $\varphi = 15^\circ$  (mitte) und einer Kontaktwinkelmessung (unten). d.) FOS beschichteter Siliziumwafer mit einem Neigungswinkel von  $\varphi = 0^\circ$  (oben),  $\varphi = 14^\circ$  (mitte) und der Kontaktwinkelmessung (unten).

Eine Möglichkeit der quantitativen Charakterisierung von Pinning-Effekten auf einer Oberfläche ist die Bestimmung der Kontaktwinkelhysterese CAH (*engl.*: contact angle hysteresis CAH) durch  $\Delta\theta = \theta_{d,e} - \theta_{r,e} \geq 0$ . Die CAH wird aus der Differenz der Kontaktwinkel durch statisches Vorrücken/Bergab (static advancing/downhill) der neu benetzten Oberfläche und des statischen Zurückweichens/Bergauf (static receding/uphill) der zuvor benetzten Oberfläche gebildet [140][141][142][143]. Die wichtigsten Einflussfaktoren zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit sind die Art und Weise, wie das System vorbereitet wird und wie die Kontaktwinkel experimentell vermessen werden in Bezug auf die Tropfengröße, konstante Temperatur, gesättigte Dampfathmosphäre der Testflüssigkeit etc. In dieser Dissertation werden die statischen Vorwärts- und Rückwärtswinkel als statischer Bergab (*static downhill*)  $\theta_{d,e}$  und statischer Bergaufwinkel (*static uphill*)  $\theta_{u,e}$  zur Unterscheidung der Benetzungsexperimente auf horizontalen Oberflächen und zur Berechnung der CAH verwendet. Beide Winkel werden unter Verwendung des HPDSA-Ansatzes

identifiziert, indem der Kontaktwinkel unmittelbar vor dem ersten Bewegten der Kontaktlinie zu einer zuvor nicht benetzten Oberfläche (static downhill angle) genommen wird, die sich in den zuvor benetzten Bereich (static uphill) zurückzieht. Diese Definitionen sind für Neigungsplattenexperimente sinnvoll, da diese Winkel unabhängig von der Tropfenbewegung während des Abtropfens des Tropfens sind. Der Hauptvorteil des HPDSA-Verfahrens besteht darin, dass durch die Übertragung der Tropfenform in  $\mu\text{m}$ -Koordinaten die Grenzpunkte  $X_{B10}$  der Tropfenform (Tripelpunkte) mit hoher Ortsauflösung berechnet werden können. Daher können diese Punkte verwendet werden, um die Änderung der Grenzpunkte  $\Delta X_{B10}$  zu schätzen, um die static downhill angle  $\theta_{d,e}(\varphi)$  und static uphill angle  $\theta_{u,e}(\varphi)$  in Abhängigkeit von der Neigungsrate oder Bildzahl aus einer großen Menge an Kontaktwinkeldaten in einer kontrollierbaren und reproduzierbaren Weise zu identifizieren. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4-6 graphisch dargestellt und in Tabelle 4-2 zusammengefasst.



**Abbildung 4-6:** Beispiel für die Bestimmung des statischen Gefälles  $\theta_{d,e}(\varphi)$  (links) und des statischen Anstiegs  $\theta_{u,e}(\varphi)$  Winkels (rechts) in Abhängigkeit von der Verschiebung der Tripelpunkte  $\Delta X_{B10}$  mit der hochpräzisen Tropfenformanalyse.



**Tabelle 4-2:** Ergebnisse für die Bestimmung der static downhill angle  $\theta_{d,e}(\varphi)$  und static uphill angle  $\theta_{u,e}(\varphi)$  auf den unbeschichteten und beschichteten Siliziumwafer.

Siloxan	$\theta_{d,e}(\varphi)$ [°]	$\varphi_d$ [°]	$\theta_{u,e}(\varphi)$ [°]	$\varphi_u$ [°]	$\Delta\theta_d$ [°]
Unbeschichtet , aktiviert	12.1 ± 2.0	8.3 ± 3.0	5.4 ± 0.7	3.1 ± 1.2	6.6 ± 1.3
Unbeschichtet , oxidiert	53.5 ± 1.0	6.2 ± 1.2	29.6 ± 3.9	29.6 ± 5.3	23.9 ± 4.5
APS	64.7 ± 0.8	6.2 ± 1.3	47.3 ± 1.8	15.6 ± 2.0	17.4 ± 2.2
GPS	55.7 ± 1.2	2.1 ± 1.2	46.9 ± 1.4	9.1 ± 1.2	8.8 ± 1.6
FOS	109.8 ± 3.0	4.4 ± 0.5	99.4 ± 3.5	8.0 ± 1.8	10.4 ± 1.4

#### 4.4.1 Bewertung der Kontaktwinkelmessungen

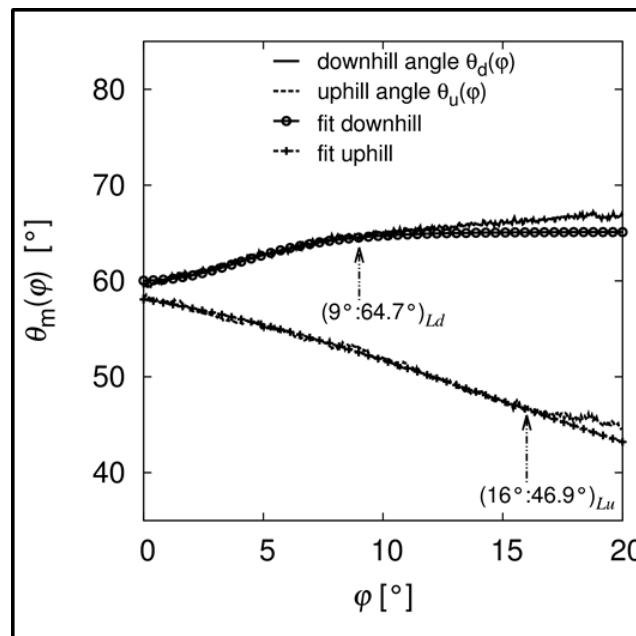
Der unbeschichtete und oxidierte Siliziumwafer zeigt eine Kontaktwinkelhysterese  $\Delta\theta$  von 23,9° (Tabelle III). Auf den beschichteten Probenoberflächen besitzt die Siloxanschicht von APS die größte CAH mit  $\Delta\theta = 17,4^\circ$ , hingegen beträgt diese für GPS  $\Delta\theta = 8,8^\circ$  und für FOS  $\Delta\theta = 10,5^\circ$ . Diese Ergebnisse untermauern die Erkenntnisse aus FTIR-Experimenten, in denen sich zeigt, dass eine signifikante Menge an nicht-hydrolysiertem und kondensiertem APTES nach der Dampfabscheidung noch auf der Oberfläche vorhanden ist, die in GPTMS und FOCTS nicht identifiziert werden können. Dies führt bei der dünnen APS-Schicht zu einer heterogenen Oberflächenschicht mit mehr Oberflächendefekten im Verhältnis zu den dünnen GPS- und FOS-Schichten. Daher ist das Pinning der Dreifachlinie aufgrund lokaler Oberflächenheterogenitäten signifikant größer. Diese Ergebnisse unterstreichen die Wichtigkeit der Reaktivität des verwendeten Silans zur Bildung des Silanols für den abschließenden Kondensationsschritt auf der Festkörperoberfläche während der Dampfabscheidung und zeigen das Potential der Strategie dieser Kontaktwinkelanalyse.

#### 4.4.2 Gesamtkurvenform der Kontaktwinkeldaten: Gompertz'sche Analysen

Die Gesamtkurvenformanalyse durch Gompertz'sches Fitting besteht hauptsächlich in der Anpassung einer modifizierten Gompertz'schen Funktion (Gl.17) an den Verlauf der Kontaktwinkel  $\theta_{d,u}(\varphi)$  relativ zum Neigungswinkel  $\varphi_{d,u}$  für jede Messposition mit 10 definierten und identischen Messpositionen für jede Probenoberfläche:

$$f(\varphi) = \theta_s + A \times \exp\left(-\exp\left(-k(\varphi - \varphi_{shift})\right)\right) \quad (17).$$

Die allgemeine Kurvenformanalyse durch eine Gompertzian-Anpassung ist eine Möglichkeit, das dynamische Benetzungsverhalten einer Fest-Flüssig-Kombination zu charakterisieren. Die Feststellung der dynamischen Benetzungseigenschaften von Flüssigkeiten geben Aufschluss über die nanoskaligen Siloxanschichten und der Oberflächengüte. Ein Beispiel für die Anpassung der Kontaktwinkeldaten an den Neigungswinkel durch eine modifizierte Gompertz'sche Funktion ist in Abbildung 4-7 dargestellt [144][145][146]. Alle Anpassungsparameter für jede untersuchte Oberfläche sind in den ergänzenden Materialien der Publikation zusammengefasst (<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.langmuir.8b01044>).



**Abbildung 4-7:** Beispiel für die Anpassung einer modifizierten Gompertz'schen Funktion an den Verlauf der Kontaktwinkel zum Neigungswinkel für eine Kontaktwinkelmessung am APS-beschichteten Siliziumwafer. Die Grenzen des Anpassbereichs auf der downhill side  $L_d$  und auf der uphill side  $L_u$  sind mit Pfeilen markiert.

Die Grenzen des Anpassbereichs für die downhill side (engl.: Bergabseite)  $L_d$  und für die uphill side (engl.: Bergaufseite)  $L_u$  werden manuell an dem Punkt definiert, an dem

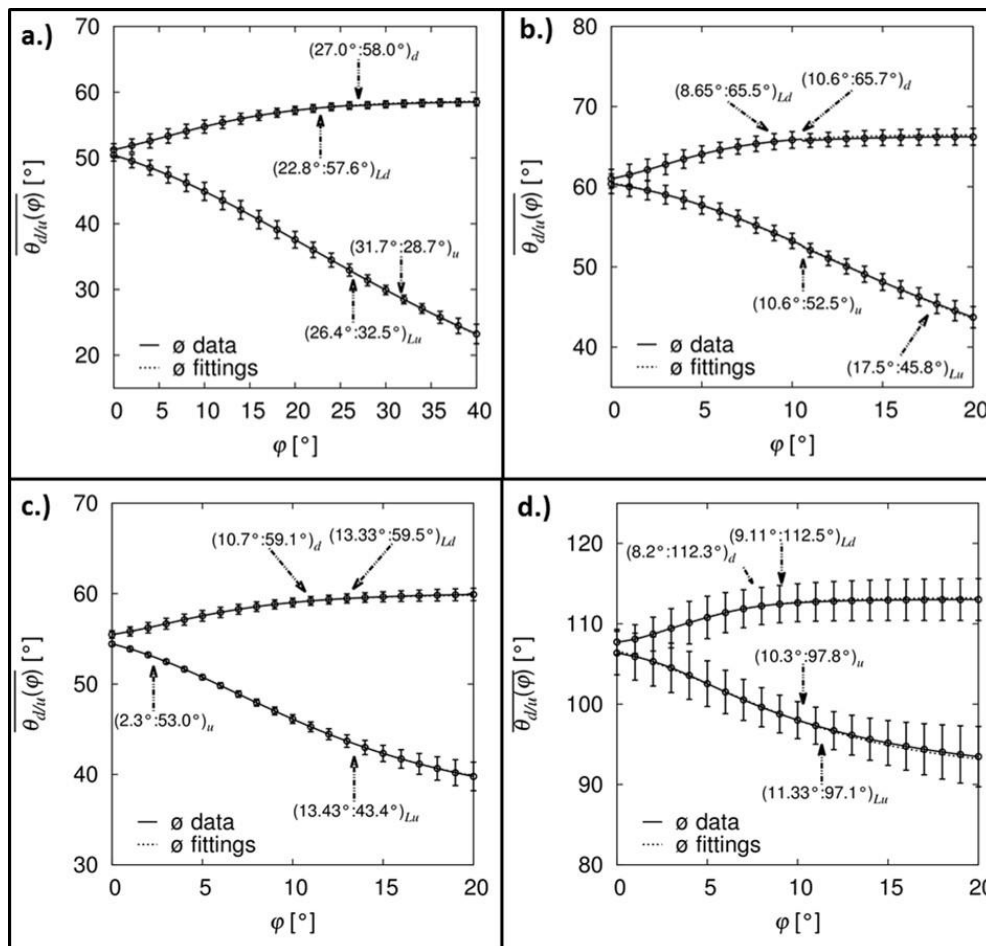
eine Fallbewegung von dem statischen (non-moving/slow-moving – engl.: nicht bewegend/langsam bewegend) zu dem dynamischen Bereich (high velocity; engl.: hohe Geschwindigkeit) beobachtet wird. Der Verlauf der Gompertz'schen Funktion veranschaulicht einen idealisierten Verlauf der Kontaktwinkel relativ zum Neigungswinkel ohne ein Pinning der Tripellinie.

**Tabelle 4-3:** Zusammenfassung der gemittelten Daten aus der Gompertz'schen Anpassung für die mit APS, GPS und FOS beschichteten Siliziumwafer.

<b>Siloxan</b>	$\theta_{shift}$ [°]	$A$ [°]	$k$ [° <sup>-1</sup> ]	$\varphi_{shift}$ [°]	$f(0^\circ) = \theta_{d_i}^{50}$ [°]	$\varphi_{Ld}$ [°]	$f_{Ld}(\varphi_{Ld}) = \theta_{Ld}^{50}(\varphi_{Ld})$ [°]
<b>SiO<sub>2</sub>-Si</b>	49.87	8.93	0.113	5.51	51.2	22.80	57.6
<b>APS</b>	60.44	6.05	0.304	2.81	61.0	8.65	65.5
<b>GPS</b>	54.82	5.09	0.238	3.04	55.5	13.33	59.5
<b>FOS</b>	107.41	5.81	0.343	3.18	107.7	9.11	112.5
	$\theta_{shift}$ [°]	$A$ [°]	$k$ [° <sup>-1</sup> ]	$\varphi_{shift}$ [°]	$f(0^\circ) = \theta_{u_i}^{50}$ [°]	$\varphi_{Lu}$ [°]	$f_{Lu}(\varphi_{Lu}) = \theta_{Lu}^{50}(\varphi_{Lu})$ [°]
<b>SiO<sub>2</sub>-Si</b>	54.87	49.63	0.042	21.82	50.5	26.40	32.7
<b>APS</b>	61.66	-29.2	0.095	12.23	60.5	17.50	45.8
<b>GPS</b>	55.93	19.18	0.134	-7.01	54.4	13.43	43.4
<b>FOS</b>	108.13	16.48	0.159	-5.47	106.6	11.33	97.1

Dies bedeutet, dass selbst kleinste Abweichungen durch Subtrahieren der Fit-Funktion von dem gemessenen Verlauf der Kontaktwinkel identifiziert werden können. Darüber hinaus ist diese Analysestrategie in der Lage, eine große Anzahl von Kontaktwinkeldaten (zwischen 3 000 bis 16 000 Bildern/Kontaktwinkeln pro Messung/Oberfläche) mit nur vier Anpassungsparametern zu beschreiben. Daher wird eine durchschnittliche Gompertz-Funktion berechnet, indem die Fit-Funktionen für jede Messposition gemittelt wird. Diese Vorgehensweise führt zu mittleren Steilheiten und Standardabweichungen, die zur Identifizierung von Kontaktwinkeln mit kleinsten Standardabweichungen  $\theta_d$ ,  $\theta_u$ , Tabelle 4-3, verwendet werden können. Die mittlere Gompertz'sche Funktion beschreibt das durchschnittliche dynamische Benetzungsverhalten von 0,05 mL Tröpfchen der Testflüssigkeit der unbeschichteten und oxidierten Siliziumwafer sowie der mit APS, GPS und FOS beschichteten

Siliziumwafer. Interessant sind die Anpassungsparameter  $A$ , welche die Amplitude der Kontaktwinkel, ergo die Differenz zwischen dem kleinsten und größten Kontaktwinkel darstellt und  $k$ , die Steigung der Datenpunkte der gemittelten Gompertz'schen Funktionen. Diese Parameter können verwendet werden, um das Pinning der Tröpfchen auf der Oberfläche während der dynamischen Benetzungsexperimente zu charakterisieren. Zum Beispiel führt starkes Pinning der Dreiphasenkontaktlinie zu großen  $A$ - und kleinen  $k$ -Werten, wohingegen schwaches Pinning zu kleinen  $A$ - und großen  $k$ -Werten führt. Die Durchschnittsdaten der Gompertzian-Fittings für die mit APS, GPS und FOS beschichteten Siliziumwafer sind in Abbildung 4-8 dargestellt.



**Abbildung 4-8:** Gompertz'sche Analyse an einem a.) Unbeschichteten und oxidierten Siliziumwafer b.) APS-beschichteten Siliziumwafer c.) GPS-beschichteten Siliziumwafer und d.) FOS-beschichteten Siliziumwafer. Die Grenzen des Anpassbereichs für die downhill side  $\varphi_{Ld}$  und die uphill side  $\varphi_{Lu}$  sowie die Kontaktwinkel mit den niedrigsten Standardabweichungen  $\theta_{d,u}$  sind mit Pfeilen markiert.

Durch Verwendung von Gompertz'schen Funktionen sind physikalisch sinnvolle Werte nur innerhalb des Anpassbereichs ( $0 \leq \varphi_{d,u} \leq \varphi_{Ld,Lu}$ ) erreichbar, da eine Gompertz'sche Funktion bei minus unendlich beginnt. Im Idealfall (ideale feste

Oberfläche, atomar flach, starr, chemisch homogen) ist zu erwarten, dass alle Gompertz'schen Funktionen für jede Messposition einen gemeinsamem charakteristischem Kontaktwinkel/Neigungs-Paar  $\theta_d/\varphi_d$ , bzw.  $\theta_u/\varphi_u$  haben, die den Schnittpunkt aller Gompertz'schen Funktionen für jede Messposition auf der Probenoberfläche bilden. Aufgrund lokaler Inhomogenitäten bezüglich der Rauigkeit oder chemischer Eigenschaften ergeben Messungen an realen Festkörpern immer eine Abweichung vom idealisierten Kontaktwinkelverhalten. Daher bietet die Gompertzian-Analyse die Möglichkeit, Kontaktwinkel- und Neigungswinkelbereiche mit niedrigsten Standardabweichungen identifizieren zu können. Diese Werte charakterisieren das gesamte dynamische Benetzungsverhalten einer Probenoberfläche in sinnvoller Weise und sind repräsentativ für die Benetzungssituation auf der Oberfläche, die zu allen dargestellten Ergebnissen geführt haben, Tabelle 4-4.

**Tabelle 4-4:** Übersicht über die Ergebnisse der Gesamtkurvenformanalyse nach Gompertz'scher Anpassung zur Bestimmung der Kontaktwinkel  $\theta_{d,u}$  mit geringster Standardabweichung auf einem unbeschichteten und oxidierten Siliziumwafer sowie auf einem APS-, GPS- und FOS-beschichteten Siliziumwafer.

Siloxan	$\theta_d \pm \sigma_d$ [°]	$\varphi_d$ [°]	$\theta_{Ld} \pm \sigma_{Ld}$ [°]	$\varphi_{Ld}$ [°]	$f\theta_u \pm \sigma_u$ [°]	$\varphi_u$ [°]	$\theta_{Lu} \pm \sigma_u$ [°]	$\varphi_{Lu}$ [°]
SiO <sub>2</sub> -Si	58.0 ± 0.5	27.0	57.6 ± 0.6	22.8	28.7 ± 0.6	31.8	32.6 ± 0.9	26,4
APS	65.7 ± 0.8	10.6	65.6 ± 1.0	8.7	52.5 ± 0.9	10.6	45.8 ± 1.2	17.5
GPS	58.9 ± 0.6	10.7	59.2 ± 0.6	12.7	53.1 ± 0.3	2.3	43.6 ± 0.7	13.2
FOS	112.3 ± 2.3	8.2	112.5 ± 2.3	9.1	97.6 ± 2.3	10.3	97.1 ± 2.3	11.3

Die Kontaktwinkel mit der geringsten Standardabweichung  $\theta_{d,u}$  liegen, mit Ausnahme des unbeschichteten und oxidierten Siliziumwafers und dem downhill angle für den APS-beschichteten Siliziumwafer, innerhalb des Anpassbereichs und können daher als "real" bezeichnet werden. Der downhill angle für APS liegt jenseits des Anpassbereichs und wird deshalb "imaginär" bezeichnet. In diesem Fall ist es

physikalisch sinnvoller, die Winkel an der Grenze des Anpassungsbereichs abzubilden. Das sind auch die letzten Kontaktwinkel, die weniger von der Bewegungsdynamik des Tropfens beeinflusst werden, die in der Regel zu größeren Standardabweichungen führen.

#### 4.5 Topographische AFM Charakterisierung der Siloxanschichten

Mit AFM wird die Rauheit als mittlere arithmetischen Rauheit  $R_a$  und die quadratische mittlere Rauheit  $R_q$  der fünf SiO<sub>2</sub>-Si-Wafer mit thermischem Oxid und die neun Wafer mit den Siloxanschichten APS, GPS und FOS evaluiert. Die vollständige Auswertung von  $R_a$  und  $R_q$  ist in der Supporting Information des Langmuir-Journals nachzulesen unter: [DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01044.Tab. S1-19; Abb.S1-27]. Alle Oberflächen sind statistisch für jeden entsprechenden Beschichtungsschritt mit drei verschiedenen Scangrößen von 10×10 μm<sup>2</sup>, 3×3 μm<sup>2</sup> and 1×1 μm<sup>2</sup> ausgewertet und sind in Tabelle 4-5 angegeben [130]. Neben den diskutierten Parametern für die Kondensationsreaktion des isotropen Bulksiloxan über FTIR-ATR und der anisotropen Siloxanschicht der FTIR-ERAs auf den festen Oberflächen ist ein weiterer Einflussfaktor die Oberflächenrauheit, die jede Dünnschichtbildung stark beeinflusst.

Die Tabelle 4-5 zeigt den Durchschnittswert der SiO<sub>2</sub>-Si-Wafer für  $R_q$  im Bereich von 0,100 nm bis 0,143 nm und von  $R_a$  im Bereich von 0,081 nm bis 0,116 nm, welche der Rauheit von unbeschichteten Siliziumwafern entspricht. Der Mittelwert  $R_q$  für APS liegt im Bereich von 0,142 nm bis 0,168 nm und der Wert  $R_a$  im Bereich von 0,114-0,134 nm. Im Vergleich dazu liegt der  $R_q$  für die GPS-Beschichtung zwischen 0,130-0,151 nm und der  $R_a$  zwischen 0,104 nm-0,151 nm. FOS zeigt die erwarteten niedrigsten  $R_q$  - und  $R_a$  -Werte mit  $R_q$  von 0,111 nm bis 0,116 nm und  $R_a$  von 0,088 nm bis 0,092 nm. In allen Fällen haben sich homogene Dünnschichten ohne Agglomerate oder Keimbildung gebildet. Die AFM-Scans zeigen, dass die Bildung der APS-Schicht aufgrund des geringeren Reaktionspotentials der Abgangsgruppe, das auch die Geschwindigkeit des Schichtwachstums beeinflusst, durch Rauheit nicht beeinflusst wird. Die im APS verbleibenden Silanolgruppen als nicht nachweisbare Spurenelemente via AFM können die Oberflächenrauheit erhöht haben. Ein ähnliches Rauheitsphänomen zeigt die GPS-Schicht. Das höhere Reaktivitätspotential der Methoxygruppe im Vergleich zur Ethoxygruppe führt in beiden Fällen zu

Rauheitswerten über dem  $R_a$ - und  $R_q$ -Wert des Ausgangswerte der  $\text{SiO}_2$ -Si-Wafer. Es scheint, dass FOS ein effizienteres molekulares Schichtnetzwerk bildet, das mit der Elektronegativität der terminalen Fluorgruppe und dem höheren Austrittspotential des Chloridions zusammenhängt und eine glatte Schichtbildung auf dem  $\text{SiO}_2$ -Si-Wafer ermöglicht. Insgesamt bildeten jedoch alle drei Siloxanbeschichtungen homogene und geschlossene Dünnschichten über alle 4" -Wafer. Die Rauheitswerte  $R_a$  und  $R_q$  der Siloxan-APS-, -GPS- und -FOS-Schichten liegen nahezu in der Größenordnung Ausgangsrauheit der  $\text{SiO}_2$ -Si-Wafer.

**Tabelle 4-5:** Übersicht der statistischen Rauheiten  $R_q$  and  $R_a$  der Oberflächen der unbeschichteten  $\text{SiO}_2$ -Si-Wafer  $\text{SiO}_2$ -Si mit APS, GPS und FOS.

Scan-Bereich	SiO <sub>2</sub>	APS	GPS	FOS
	$R_q // R_a$ [nm]	$R_q // R_a$ [nm]	$R_q // R_a$ [nm]	$R_q // R_a$ [nm]
10x10 $\mu\text{m}$	0.101 ± 0.04	0.142 ± 0.03	0.13 ± 0.03	0.111 ± 0.02
	0.081 ± 0.03	0.114 ± 0.02	0.104 ± 0.02	0.088 ± 0.01
3x3 $\mu\text{m}$	0.120 ± 0.04	0.154 ± 0.03	0.147 ± 0.03	0.119 ± 0.02
	0.0951 ± 0.02	0.123 ± 0.03	0.117 ± 0.02	0.095 ± 0.03
1x1 $\mu\text{m}$	0.143 ± 0.04	0.168 ± 0.03	0.151 ± 0.03	0.116 ± 0.02
	0.116 ± 0.03	0.134 ± 0.02	0.123 ± 0.02	0.092 ± 0.01

## 4.6 Ellipsometrische Schichtdickenbestimmung der Siloxane

Zur genauen Erfassung der Dicke der SiO<sub>2</sub>-Si-Wafer und der Siloxanbeschichtungen müssen der Brechungsindex  $n$ , der Extinktionskoeffizient  $k$  und die resultierenden Schichtdicken modelliert werden [136]. Das thermische Oxid der Wafer bildet die Ausgangsdicke, modelliert zu einem dreischichtigen System *Silizium - Siliziumdioxid - Luft*. Die zu bestimmenden Siloxandicken und die Werte der gemessenen SiO<sub>2</sub>-Dicke werden in einen vierschichtigen Modellstapel aus *Silizium - Siliziumdioxid - Siloxan - Luft* erweitert. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit, wird jeder Messpunkt durch eine Mehrwinkelmessung (50°, 60°, 70°) an der gleichen Position auf dem Wafer unter Verwendung einer Schattenmaske erfasst. Zur Bewertung der Schichtdicke des jeweiligen Dünnsfilms werden die Brechungsindizes  $n_j$  und die Absorptionsindizes  $k_j$  jeder Schicht identifiziert und in die Cauchy-Dispersionsbeziehung integriert. Zur Approximierung der unbekanntenen molekularen Schichtdicke werden die Höhenwerten der drei Siloxansysteme unter der Annahme einer Monoschichtbildung berechnet. Die hypothetischen Bindungslängen werden unter der Annahme der Tetraederbildung des sp<sup>3</sup>-hybridisierten Siliziumatoms, der vollständig gestreckten Kohlenstoffkette mit sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen und den funktionellen Endgruppen  $R-NH_2$ ,  $R-O-R$  und  $R-F$  berechnet. Die theoretische Dicke einer gestreckten Kette beträgt ~ 0,946 nm für APS, ~ 1,249 nm für GPS und ~ 1,518 nm für FOS.

Durch Anpassen des optischen Schichtstapelmodells an die experimentellen Daten ( $\Psi$ - und  $\Delta$ -Spektren) werden der Real- und Imaginärteil der komplexen Brechungsindizes  $n_j + ik_j$  berechnet. Die Schichtdicke und die Brechungsindizes  $n_j + ik_j$  für die Siloxanschichten APS, GPS und FOS werden experimentell erfasst, Tabelle 4-6. Die ermittelte Schichtdicke der Siloxanbeschichtung beträgt 1.03 nm ± 0.92 für APS, 2.42 nm ± 1.28 für GPS und 2.81 nm ± 1.02 (FOS), was auf die Bildung sehr dünner Siloxanschichten hinweist. Wie in Tabelle 4-6 dargestellt, ist die Standardabweichung mit einem Bereich von ± 0,5 bis ± 0,8 relativ groß.



**Tabelle 4-6:** Vergleich der theoretisch berechneten und der experimentellen Siloxandickenschicht bei 50°, 60° und 70° auf dem entsprechenden SiO<sub>2</sub>-Si-Wafer Untergrund. Die optischen Konstanten für Siloxan werden bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$  erfasst.

Schicht $d_{\text{layer}}$	Dicke Theoretisch [nm]	Dicke Experimentell [nm]	$n_{633}$	$k_{633}$
SiO <sub>2</sub>	140	141.26 ± 1.09	0.111 ± 0.02	0
APS	0.964	1.03 ± 0.92	0.088 ± 0.01	0.0001
SiO <sub>2</sub>	142	144,45 ± 1,4	0.119 ± 0.02	0
GPS	1.294	2.42 ± 1.28	0.095 ± 0.03	0.0005
SiO <sub>2</sub>	141	139,41 ± 0,96	0.116 ± 0.02	0
FOS	1.518	2.81 ± 1.02	0.092 ± 0.01	0.0025

Dazu muss berücksichtigt werden, dass die Bestimmung der Schichtdicke sehr dünner Siloxanfilme auf Siliziumoxidoberflächen eine Herausforderung darstellt. Erstens kann das Silanisierungsverfahren selbst zu einer Variation der Siliziumoxiddicke führen. Zweitens hängt das  $\Delta$ -Spektrum eng mit der optischen Schichtdicke der Grenzfläche zusammen. Das heißt, wenn die Dicke der Siloxanschicht nicht gleichmäßig ist, führt dies zu einer nicht parallelen und weniger geordneten Grenzfläche. Daher muss der reflektierte Lichtstrahl in mehrere Abschnitte unterteilt betrachtet werden, wobei jeder Strahlabschnitt zu einer unterschiedlichen Filmdicke führt. Diese Ungleichmäßigkeiten der Filmdicke können durch Orientierungseffekte der organischen Seitenketten relativ zur Oberfläche, verbleibendes adsorbiertes Wasser, Verunreinigungen oder nicht vollständig kondensierte Siloxanbereiche verursacht werden. In Abschnitt 4.3 zeigt die chemische Analyse der Beschichtungen mittels FTIR-ERAS, dass das vorgestellte Aufdampfverfahren in allen Fällen zur Bildung einer Siloxanschicht auf der Oberfläche führt. Die Qualität oder Homogenität allerdings hängt von der Reaktivität hinsichtlich der Hydrolyse ab, deren Reaktion zur Bildung des Silanols die abschließende Kondensationsreaktion beeinflusst.

#### 4.7 Bewertung Gasphasensilanisierung zur Siloxanbildung

Die Anwendung von glatten und ultradünnen APS-Siloxanbeschichtungen ist für die folgenden Prozessentwicklung zur Herstellung von homogenen auf GO basierten Transducerschichten von fundamentaler Wichtigkeit. Als Modellsysteme und zur

Überprüfung der Beschichtungsqualität wurden *3-Aminopropyltriethoxysilan* (APTES), *Glycidoxypropyltrimethoxysilan* (GPTMS) und *1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorsilan* (FOTCS) gewählt, deren physikalischen und chemischen Oberflächeneigenschaften der Siloxanbeschichtungen untersucht werden. Neben der Rasterkraftmikroskopie liefert die spektroskopische Ellipsometrie (SPE) detaillierte Informationen über die Schichtdicke im molekularen Maßstab, so dass auf einmal alle verwendbaren  $n$ - und  $k$ -Werte für alle Siloxane extrahiert werden konnten. Um die chemische Reaktion zwischen den Siliziumoberflächen mit den drei Siloxantypen nachzuweisen, waren die verschiedenen FTIR-Techniken als Kontrollinstrument sehr hilfreich, um genaue Daten dieser Gasphasenreaktionen zu erhalten. Die Absicht, den Reaktionszustand der Festphasensynthese zu verstehen, mit dem Ziel, den Silanisierungsprozess auf ein kontrollierbares und zuverlässiges Niveau zu trimmen, mit dem eine Rotationsbeschichtung von Graphenoxid auf eine vollständig geschlossene Oberfläche ermöglicht wird, ist etabliert. Beachtenswert ist auch, dass die Aufdampftechnik in allen Fällen zu flachen und ultradünnen Siloxanschichten auf Siliziumwafern im Nanometerbereich führt, die dem Monolagenbereich zugeordnet werden können. Die Qualität der Beschichtung hängt stark von der Vorbehandlung der Oberfläche und der Reaktivität des Silans zur Bildung des Silanols für die Kondensationsreaktion ab. Die Qualität/Homogenität der Beschichtung spielt neben der Oberflächenrauigkeit eine entscheidende Rolle. Beide Faktoren beeinflussen das Benetzungsverhalten der Oberfläche. Diese Güte der Siloxane konnte mit den statischen und dynamischen Benetzungseigenschaften der hochpräzisen Tropfenformanalyse (HPDSA) tiefgreifend erfasst werden. Aufgrund der Übertragung der experimentellen Tropfenform  $\mu\text{m}$ -Koordinaten kann die Änderung der Grenzpunkte  $\Delta X_{B10}$  bestimmt werden, um static downhill angle und uphill angle zu identifizieren, um damit die Kontaktwinkelhysterese mit hoher lokaler Auflösung auf kontrollierbare und reproduzierbare Weise zu berechnen. Dabei wird gezeigt, dass gemäß den FTIR-Analysen die Beschichtung mit APS zu einer heterogeneren Oberflächenschicht mit mehr Oberflächendefekten im Vergleich zu den GPS- und FOS-Schichten führt, was zu einer stärkeren Pinning der Tripellinie und einer größeren Kontaktwinkelhysterese führt. Die Ergebnisse zeigen durchgehend, dass eine ultradünne und chemisch dichte

Siloxanbeschichtung mit unterschiedlicher chemischer Funktionalisierung leicht durch die vorgestellte Prozesskette erreicht werden kann. Damit kann in dem folgenden Kapitel die Beschichtung von GO-Dünnschichten mit dem Ziel der späteren Mikrostrukturierung zur Bildung von GO-Transducer eingeleitet werden.

## 5 Herstellung, Sensordesign und Strukturierung von GO-Dünnschichten auf Siliziumwafer

Im ersten Teil dieses Kapitels bildet die Herstellung von homogenen, geschlossenen GO-Dünnschichten - wünschenswert sind „Monolagen“ - auf siloxanmodifizierten 4"-Siliziumwaferoberflächen das erste Ziel. Für die Rotationsbeschichtungen der Si-Wafer sind ausschließlich die Graphenoxid-Dispersionen (LTED-GO), die mittels der LTED-Methode hergestellt wurden, Kapitel 3, geeignet [147]. Wie beschrieben weisen diese einen geringen Grad an Verunreinigungen und eine verringerte Defektdichte auf. Die Oberflächenmodifikation und vertiefte Charakterisierung der Siloxane in Kapitel 4 hatten zum Ziel, die Kondensation von 3-Mono-Aminopropylsiloxan (APS) auf Si-Wafer zu verstehen und zu kontrollieren, damit eine stabile Kopplung an der Grenzfläche zwischen dem GO-LTED und dem APS überhaupt eine geschlossene GO-Schicht großflächig auf der Oberfläche realisieren lässt [148]. Basierend auf diesen Forschungsergebnissen wird in diesem Kapitel ein Mehrschichtsystem Si/SiO<sub>2</sub>/APS/GO experimentell entwickelt. Die entstandenen Oberflächen werden topographisch mit dem Rasterkraftmikroskop (*engl.*: Atomic Force Microscopy, AFM) und mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) abgebildet. Das Schichtdickenwachstum durch einfach und mehrfach aufgetragene GO-Dispersion wird mit der spektroskopischen Ellipsometrie (SE) erfasst [149].

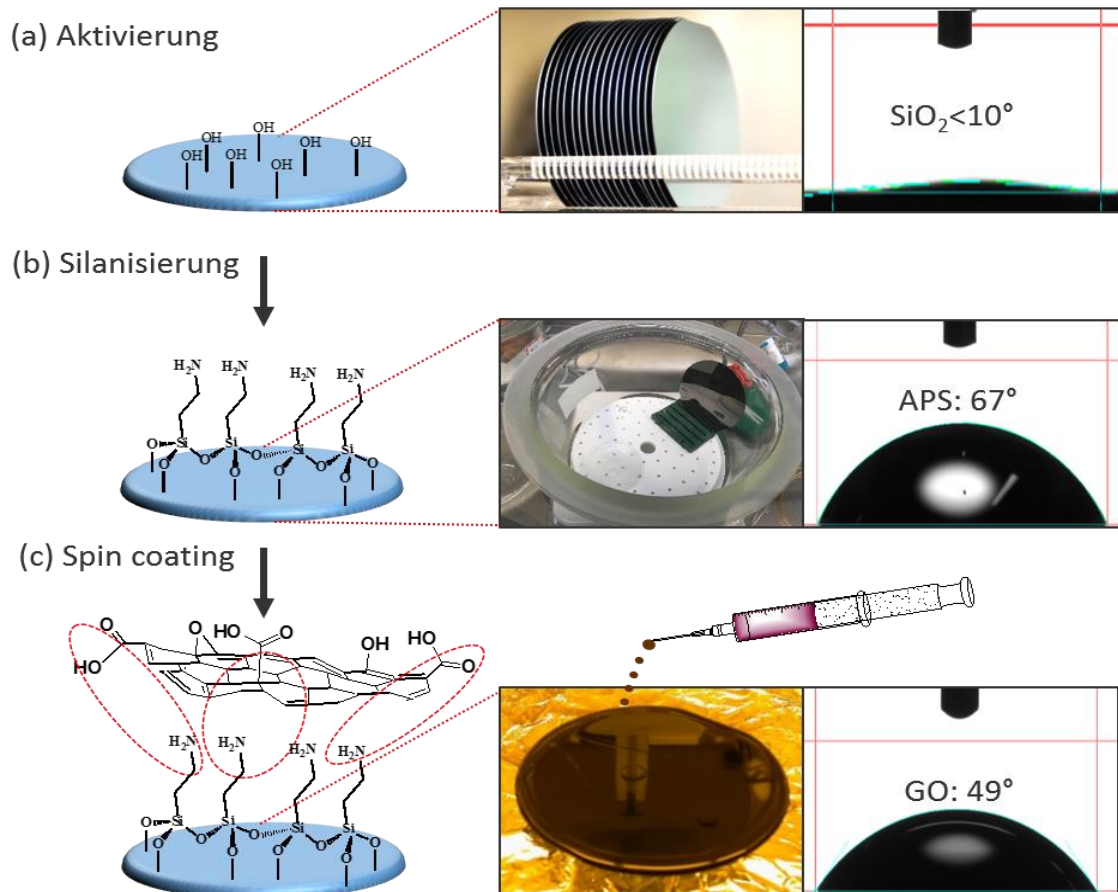
Im weiteren Kapitel 5.2 steht die Mikrostrukturierung der GO-Schichten zur Transducerherstellung im Mittelpunkt, so dass metallische Interdigitalelektroden (IDE) und Van-der-Pauw-Strukturen erhalten werden. Die Prozessentwicklung dieser Sensorsysteme ist elementar, um leistungsfähige und ionensensitive Feldeffekttransistoren (ISFET) zu entwickeln, die als Biosensoren eingesetzt werden können. So wird das hier entwickelte Beschichtungsverfahren von Graphenoxid auf seine potenzielle Strukturierbarkeit und Integration mit Techniken der Oberflächenmikromechanik mit dem Trockenätzverfahren (*engl.*: reactive ion etching, RIE) diskutiert. Neben der Bestimmung der Schichtdicke mit dem Ellipsometer wird die GO-Schichthomogenität mit dem AFM und dem REM bestimmt. Im Rahmen dieser Dissertation ist auch ein Transfer des Beschichtungsverfahrens auf flexible Substrate, transparentes Neopulium und Polyimid-6, gelungen. Die Ergebnisse sind

2018 im Journal *Flexible Electronics* mit dem Titel: *Wafer-scale fabrication of microelectrode arrays on optically transparent polymer foils for the integration of flexible nanoscale devices* veröffentlicht worden (DOI:10.1088/2058-8585/aae3b6/ impact factor 3,082). Aufgrund des Umfangs werden diese Fertigungsverfahren nicht näher diskutiert, sondern nur Grundlagen der hier entwickelten Prozessschritte betrachtet.

## 5.1 Beschichtung mit Graphenoxid (LTED-Methode)

### 5.1.1 Spin-coating von LTED-GO auf Siliziumwafer

Die Ausgangsmaterialien für die Rotationsbeschichtung sind 4"-Siliziumsubstrate mit 140 nm dicken Trockenoxid. Nach der Aktivierung, Abbildung 5-1 a), werden diese in der Gasphase mit (3-Aminopropyl)-triethoxysilan (APTES), wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, modifiziert [148].

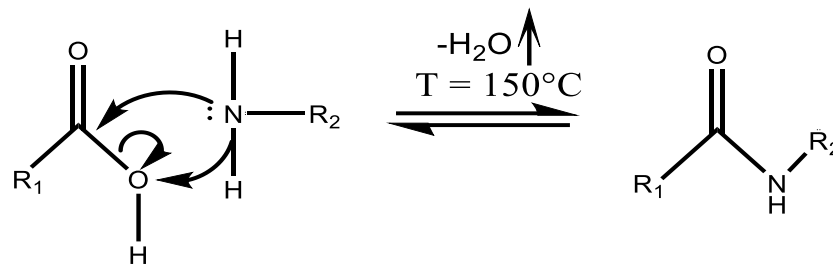


**Abbildung 5-1:** Prozessabfolge zur Rotationsbeschichtung mit GO und statische Kontaktwinkelmessung als Prozesskontrolle zur Waferbeschichtung mit GO. (a) Oberflächenaktivierung mit  $\text{O}_2$ -Plasma erzeugt eine hohe Hydrophilie des Si-Substrates mit einer Spreizung des Sessil-Drop Kontaktwinkels  $<10^\circ$ . (b) Gasphasensilanisierung mit 3-(Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) des aktivierten Siliziumwafer im Exsikkator. Der Kontaktwinkel für APS liegt bei  $67^\circ$ . (c) Die LTED-GO-Dispersion wird auf die APS-modifizierten Si-Wafer pipettiert und abgeschleudert und ein Kontaktwinkel  $49^\circ$  erfasst.

Der mit mono-Aminopropylsiloxan (APS) modifizierte Wafer erhält ein zusätzliches

Grafting bei 90 °C für 1 min zur vollständigen Kondensation zwischen der anorganischen Seite der APS-Moleküle und den OH-Gruppen auf der Si-Oberfläche. Auf den APS modifizierten Wafer werden 6 mL der GO-Dispersion ( $pH = 2,1$ ) aus dem LTED-Verfahren, Kapitel 3.1.2, bis zur vollständigen Bedeckung der Waferoberfläche, Abbildung 5-1 c), pipettiert [150][151]. Ferner wird der Wafer auf der Halterung des Spincoaters (Chuck) direkt auf eine Endgeschwindigkeit von 3.500 rpm ohne Rampe beschleunigt. Die Illustration (*Abbildung III (c)*) verdeutlicht die potentielle Bindung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen funktionellen Carbonsäuregruppen  $R_1-COOH$  ( $R_1 = nGO$ ) und den Aminogruppen  $R_2-NH_2$  ( $R_2 = C_3H_6SiO_{3/2}$ ) der Siloxane. Nach der Rotationsbeschichtung wird der Wafer bei 150 °C ausgeheizt, um die vollständige Kondensation zur Ausbildung der Amidbindung auf der gesamten Waferoberfläche zu gewährleisten, Abbildung 5.1. Alle Verfahrensschritte und die Änderungen der energetischen Oberflächenzustände werden durch den statischen Kontaktwinkel zur Einschätzung der Beschichtungsqualität aufgezeichnet, Abbildung 5-1 (*rechte Abbildungen*).

Die Anordnung der funktionellen Gruppen der einzelnen GO-Basisebenen und der GO-Randzonen der GO-Schichten entspricht einer zufälligen Verteilung/Anordnung innerhalb der einzelnen Schichtstapel. An der Grenzschicht zwischen APS und GO bilden sich zwischen den Aminogruppen des APS und den Carbonsäuregruppen ( $R-COOH$ ) von Graphenoxid unter Kondensation Amidbindungen aus, Abbildung 5-2, die zu einer geschlossenen Schichtbildung auf der Waferoberfläche führen. Dieser Prozess wird durch den Entzug von Wasser aus dem Gleichgewicht durch das Ausheizen favorisiert [4][25][33][78]. Dieser Reaktionsmechanismus findet auf der gesamten 4"-Siliziumoberfläche statt, wodurch alle GO-Monolagen und GO-Flocken zu einem geschlossenen Dünnsfilm reagieren, der die Grundlage zur Bildung von GO-basierten Transducer ist. Es ist anzunehmen, dass neben Amidbindungen zwischen den Basisebenen der GO-Stapeln und der APS-Schicht auch eine Vielzahl schwacher nicht-kovalenter Van-der-Waals Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken wirksam sind, die die Stabilität der Transducer unterstützen.

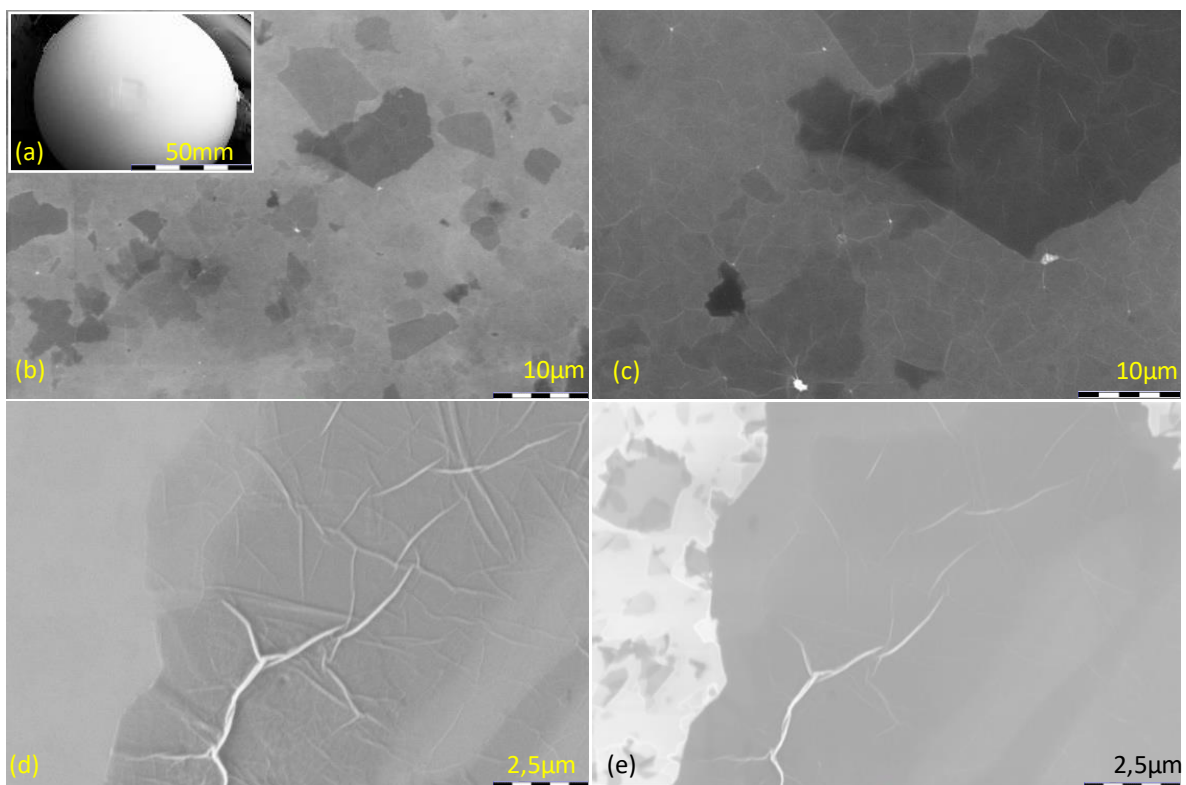


**Abbildung 5-2:** Reaktion des Carbonsäurederivates mit dem auf der Oberfläche des Wafers angebunden primären Amin unter Dehydratisierung. Der pH von etwa 2,1 reduziert die Nukleophilie des Amins jedoch wirkt sie katalytisch auf die Abspaltung des Wassers durch die mögliche Wechselwirkungen mit der -OH und der C=O-Bindung. Das Heizen des Wafers auf der Hotplate bei 150 °C verschiebt das Gleichgewicht durch den Entzug von Wasser vollständig zur Amidbindungen zwischen dem LTED-GO und dem APS.

### 5.1.2 REM GO-Dünnschichtanalyse

Die Dicken der GO-Schichten innerhalb des Dünnschichtfilms auf Si-SiO<sub>2</sub>-Wafer werden durch die hochauflösende Tiefenschärfe mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) kontrastiert, mit deren Auflösung Einblicke in die Morphologie der GO-Dünnschicht ermöglicht werden. Die Rasterelektronenmikroskop (REM)-Abbildungen der Proben wurde auf einem Supra40-Mikroskop (ZEISS AG, Deutschland) im Niederspannungsmodus bei 5 kV und 10 mm Arbeitsabstand unter Verwendung einer Apertur von 20 mm Durchmesser durchgeführt [79]. Bilder mit hoher Vergrößerung wurden bei 4,45 kV aufgenommen (Vergrößerung in Bezug auf den Bildschirm der Geräteausgabe 2700). Die Pixelauflösung betrug 66,2 nm. Alle Bilder wurden mit einem SE-Detektor vom Typ Everhard Thornley (Detektion auf Sekundärelektronen) aufgenommen, um die topografischen Merkmale auf den Probenoberflächen durch Kanteneffekt und Schattenbildung aufzudecken. Die Ergebnisse zeigen ein flächig kondensiertes GO auf den Si-SiO<sub>2</sub>-Substraten, Abbildung 5-3. Die zu untersuchenden Probenbereiche der Wafer verdeutlichen im Materialkontrast, Abbildung 5-3 a), dass hellere und dunklere Zonen der einzelnen GO-Schichten in dem Dünnschichtfilm existieren. Die helleren Bereiche des GO-Films sind jene Areale, die bei einer Beschleunigungsspannung im elektrischen Feld von 3 kV nur schwach kontrastierbar sind. Die Primärelektronen schießen durch die dünnsten GO-Schichten hindurch und werden dort nur geringfügig abgelenkt und abgebremst. Dadurch gelangen kaum Rückstreuerelektronen zum Detektor. Dieser Effekt ist auf die geringe Schichtdicke zurückzuführen, die auf Monolagen-GO schließen lässt. In Referenz ist in den dunkleren Bereichen der Topographiekontrast jedoch erhöht. Diese

erhöhte „Schattierung“ steigt mit höherer Schichtdicke an. So ist deutlich zu erkennen, dass dickere GO-Schichten in die Gesamtschichtfilm eingelagert sind. Hier werden mehr Elektronen verstärkt gebrochen und abgelenkt und zu dem Detektor zurückgestreut. Es ist eine Stapelung der Schichten bei der Herstellung anzunehmen. Wahrscheinlicher aus Sicht des Autors ist aber, dass die unterschiedliche dunklere Kontrastierung aus ungleich exfoliierten GO-Flocken resultiert, deren graduelle „Dunkelstufen“ auf die ungleiche Anzahl an Stapelfolgen hindeutet. Je dunkler der Materialkontrast, desto mehr Schichtstapel sind in der GO-Flocke vorhanden, die sich in der Verteilung auf der Oberfläche deutlich widerspiegelt. Das Hervorheben in helle und dunkle Zonen belegt, dass die Grundkonsistenz des Dünnsfilms tatsächlich aus Monolagen bestehen, wie es die TEM-Analysen in Kapitel 3.2.2, Abbildung 3-6, bereits belegt haben.



**Abbildung 5-3:** (a) Kondensiertes GO auf einem 4"-Wafer. In (b) & (c) zeigt der stufenförmige Kontrastübergang der verschiedenen GO-Schichten unterschiedlicher Stapeldicke. Die transparenten Zonen sind Monolagenübergänge des Grundfilms mit geringer Rückstreuung der Primärelektronen. Darin eingelassene dickere GO-Flocken erzeugen höhere Rückstreuungen und verstärken den Materialkontrast. Bildgebung (d) zeigt eine GO-Flocke mit lateraler Ausdehnung vom mehreren Mikrometern. Der Übergang der Grenzbereichs in die diffuse hellere Zone ist nicht weiter differenzierbar (Primärstrahlung: 2kV) und wird in (e) durch Modulation der Kontrastgebung Primärstrahlung: 5kV aufgelöst. Die hellen Zonen sind Monolagenregionen des Grundfilm in die dickere GO-Schichten eingebettet sind.

Der Flächenscan veranschaulicht die Zusammensetzung des Grundfilms und deren



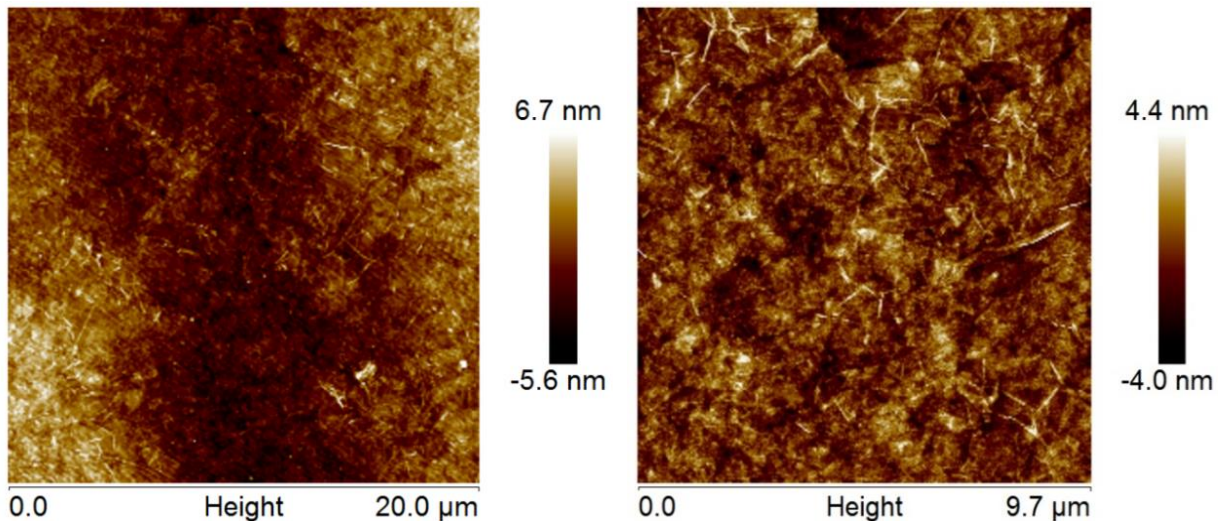
Randbereiche aller benachbarter GO-Flocken, die als potentielle Korngrenzen betrachtet werden müssen. Ein Verständnis der Korngrenzenbildung wäre mit ausschließlich aus Monolagen gebildetem Dünnsfilm ideal gewesen, aber dies war methodisch mit der vorhandenen Ausstattung nicht möglich gewesen.

### 5.1.3 AFM GO-Schichtanalyse

Die Untersuchungen der Oberflächentopografie mit der Rasterkraftmikroskop (AFM), Abbildung 5-4, Tabelle 5-1, untermauern die Ergebnisse der REM-Analysen. Die Filmbildung der Graphenoxide haben zu einer geschlossene Schichtbildung geführt. In beiden Verfahren hat sich gezeigt, dass die APS-modifizierte *Si-SiO<sub>2</sub>*-Oberfläche mit dem GO eine sehr dichte Strukturbildung eingegangen ist. Die Homogenität wird allerdings durch unterschiedlich dicke GO-Flocken beeinträchtigt. Dies führt zu einer Erhöhung der Rauigkeiten  $R_a$  und  $R_q$ , Tabelle 5-1, im Vergleich den *Si-SiO<sub>2</sub>*- und APS-Schichten. Damit ist festzuhalten, dass die GO-Flocken mit lateralen Ausbreitungen von GO über mehrere  $\mu\text{m}$  alle über einen Grundfilm aus GO-Monolagen verbunden sind. Die ermittelten topographischen Höhenunterschiede von wenigen Nanometern allerdings bestätigen die Existenz von eingebetteten GO-Mehrfachlagen und potenziellen Korngrenzen in diesen Strukturdimensionen. Die Gefahr der Rissbildung durch thermische Belastung und Einschränkung der elektrischen Leitfähigkeit muss gesondert untersucht werden.

**Tabelle 5-1:**  $R_a$  und  $R_q$  der Flächenscans von *Si-SiO<sub>2</sub>*-, APS- und kondensierten LTED-GO mit der deutlichen höheren Rauigkeit aufgrund der Schichtinhomogenitäten der eingebetteten Flocken in den GO-Schichtfilm.

Scan-Bereich	<i>Si-SiO<sub>2</sub></i> $R_a$ [nm]	<i>Si-SiO<sub>2</sub></i> $R_q$ [nm]	APS $R_a$ [nm]	APS $R_q$ [nm]	LTED-GO $R_q$ [nm]
30x30 $\mu\text{m}$	$0,38 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,06$	$0,26 \pm 0,06$	$2,05 \pm 0,85$
20x20 $\mu\text{m}$	$0,44 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,08$	$2,12 \pm 0,51$
10x10 $\mu\text{m}$	$0,49 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,08$	$2,195 \pm 0,65$



**Abbildung 5-4:** Oberflächentopographie der LTED-GO abgeschieden auf 4"-Si-SiO<sub>2</sub>-Substrat. Die Messung zeigt die Verfilmung der unterschiedlichen GO-Flockenarten an, die zu einem dichten Dünnsfilm kondensiert sind.

#### 5.1.4 Spektroskopische Ellipsometrie der GO-Schichtdicke

Die kontaktfreie Bestimmung der Dicke einer Schicht durch die spektroskopische Ellipsometrie (SE) [131][132] dient der Erfassung von einfach und vierfach aufgespinten GO-Schichtdicken. Analog zu den Methoden zur Untersuchung der Siloxandicke aus Kapitel 4.6 wird auch hier jede einzelne Messposition durch die Mehrwinkelmessung bei 50°, 60° und 70° der Wafer und deren Ausgangsdicke mit einer Schattenmaske an neun fixierten Punkten erfasst und im Cauchy-Modell (Gleichung (19) und (20)) ausgewertet. Die schrittweise Ermittlung jedes einzelnen Schichtsystems (a) *Silizium-Siliziumdioxid-Air* und (b) *Silizium-Siliziumdioxid-APS-Air* des Substratuntergrundes ist Voraussetzung, um die Dicke von Graphenoxid durch einfache und vierfache Beschichtung zu bestimmen. Jede Polarisationsänderung beim Auftreffen der elektromagnetischen Welle  $\lambda = 380 - 820$  nm auf eine Materialschicht ist spezifisch. Das reflektierte Licht ändert sich in Bezug auf das Reflexionsvermögen  $\rho$  von der gemessenen Materialoberfläche. Werden die vorherigen Schichtstapel in Bezug auf ihre Dicke, dem Brechungsindex  $n_i$  und der Absorptionskonstante  $k_i$  durch den jeweiligen Materialuntergrund nicht erfasst, können die Schichten nicht ausreichend differenziert werden. Die Komponenten des einfallenden Lichts, die *s*-Ebene und die *p*-Ebene schwingen parallel und senkrecht um den Einfallswinkel und werden beim Auftreffen auf die Probe materialabhängig reflektiert. Dabei wird die Position der Vektoren durch die Polarisationsänderung immer materialspezifisch

verschoben. Aus der Änderung der Amplitudenpositionen der  $s$ -Ebene und  $p$ -Ebene kann das Reflexionsvermögen aus dem Verhältnis  $R_s$  and  $R_p$  bestimmt werden,

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (18).$$

Die Amplitudenänderungen von  $\tan(\Psi)$  und die durch Reflexion induzierte Phasendifferenz  $\Delta$  bilden das Verhältnis der Amplitude und der Phasendifferenz der Komponenten der  $s$ -Ebene und der  $p$ -Ebene des reflektierten Lichts. Jeder Messpunkt an den Punkten P 1 bis P 9 (Messschablone des Ellipsometers) sind im Analysemodell mit den Schichtabfolgen *Si-SiO<sub>2</sub>-APS-1xGO-Luft* und *Si-SiO<sub>2</sub>-APS-4xGO-Luft* definiert und experimentell erfasst. Sowohl für das einmalige als auch für das viermalige Rotationbeschichten mit der GO-Dispersion werden drei Wafer vermessen, um die statistischen Werte der Dicken von SiO<sub>2</sub>, APS-Schicht und GO-Dünnschicht aussagekräftig zu extrahieren. Zusätzlich können die Brechungsindizes jeder dielektrischen Schicht aus SiO<sub>2</sub>, APS-Schicht und GO-Dünnschicht berechnet werden, indem sie mit den Cauchy-Gleichungen angepasst werden[132][148].

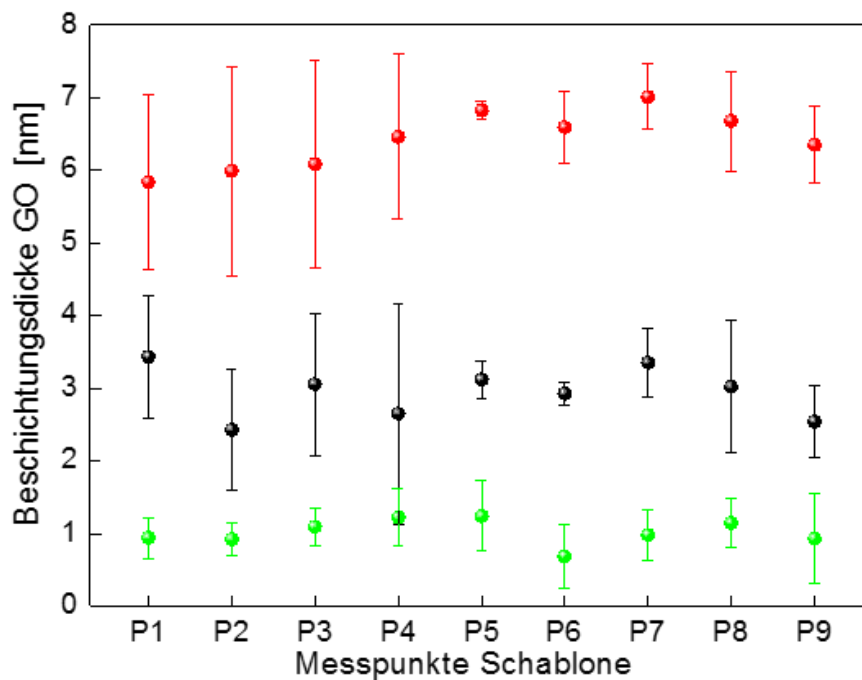
$$n_\lambda = n_0 + 10^2 \frac{n_1}{\lambda^2} + 10^7 \frac{n_2}{\lambda^4} \quad (19),$$

$$k_\lambda = k_0 + 10^2 \frac{k_1}{\lambda^2} + 10^7 \frac{k_2}{\lambda^4} \quad (20).$$

Die APS-Schicht in Abbildung 5-5 liegt im Mittel bei 1 nm ( $\pm 0,7$ ), während der GO-Dünnschicht für eine einmalige Beschichtung bei 2,95 nm ( $\pm 2,1$ ) und bei vierfacher Beschichtung bei 6,43 nm ( $\pm 2,5$ ) betragen. Die Rotationsbeschichtung erlaubt GO in verschiedenen Dicken zu generieren. Die Standardabweichungen der ersten vier Messpunkte in Abbildung 5-55 sind auf eingelagerte GO-Flocken zurückzuführen, die unterschiedlich auf der 4"-Oberflächen verteilt eingelagert sind.

**Tabelle 5-2:** Experimentelle Erfassung der Indizes zur Ermittlung der GO-Schichtdicke für 1x und 4x gespintes GO über die Cauchy-Gleichungen.

Schichtmodell	Cau-c-Si	Cau-SiO <sub>2</sub>	Cau-APS	Cau-GO	Cau- Air
	$n_0(\lambda) // k_0(\lambda)$	$n_0(\lambda) // k_0(\lambda)$	$n_0(\lambda) // k_0(\lambda)$	$n_0(\lambda) // k_0(\lambda)$	$n_0(\lambda) // k_0(\lambda)$
	$n_1(\lambda) // k_1(\lambda)$	$n_1(\lambda) // k_1(\lambda)$	$n_1(\lambda) // k_1(\lambda)$	$n_1(\lambda) // k_1(\lambda)$	$n_1(\lambda) // k_1(\lambda)$
	$n_2(\lambda) // k_2(\lambda)$	$n_2(\lambda) // k_2(\lambda)$	$n_2(\lambda) // k_2(\lambda)$	$n_2(\lambda) // k_2(\lambda)$	$n_2(\lambda) // k_2(\lambda)$
Si-SiO <sub>2</sub> - Air	3,362//0.046	1,452//0			1,0//0
	1,320//30.0	36,0// 0	-----	-----	0//0
	1693//1700	0//0			0//0
Si-SiO <sub>2</sub> -APS - Air	3,362//0.046	1,452//0	1,422//0,0001		1,0//0
	1,320//30,0	36,0//0	0//0	-----	0//0
	1693//1700	0//0			0//0
Si-SiO <sub>2</sub> -APS-GO-Air	3,362//0,046	1,452//0	1,429//0,0002	2,653//0	1,0//0
	1,320//30,0	36,0//0	0//0	0,001//0	0//0
	1693//1700	0//0			0//0



$\frac{1}{n} \sum_i^n n$ Dicke	SiO <sub>2</sub> [nm]	APS [nm]	1 x GO [nm]	4 x GO [nm]
<b>d<sub>layer</sub></b>	142,83 ± 1,17	1,0 ± 0,7	2,95 ± 2,1	6,43 ± 2,5

**Abbildung 5-5:** Graphische Übersicht der Schichtdickencharakterisierung der mit APS (grün) modifizierten Si-SiO<sub>2</sub>-Wafer, von einfach (schwarz) und vierfach (rot) aufgetragenem LTED-GO auf Siliziumwafer.

### **5.1.5 Bewertung der GO-Beschichtung**

Sowohl AFM und REM als auch die optische Ellipsometrie belegen, dass die entstandene GO-Schicht auf 4"-Siliziumwafer dicht gepackt ist und die Grundsicht aus vernetzten/gebundenen GO-Monolagen besteht. Allerdings sind in diesem Film auch GO-Stapel höherer Dicke eingebettet. Diese unterschiedlichen Stapelfolgen resultieren aus nicht vollständig exfolierten Graphit-Flocken, die an den Außenbereichen oxidiert sind und im Inneren noch so viele intakte hexagonale Strukturen besitzen, dass sie nicht weiter exfoliert wurden. Gleichzeitig sind die „dickeren Flocken“ jedoch so klein, dass das erweiterte Verfahren sie nicht abtrennen konnte. Das ursprünglich geplante Ziel, einen Dünnschichtfilm nur aus GO-Monolagen zu fertigen, wurde dem Autor zufolge nur aufgrund methodischer Limitierungen vor Ort nicht erreicht. Technologisch wäre die Dichtezentrifugation zur Gewinnung GO-Monolagen für die Schichtbildung in zukünftigen Arbeiten eine realistische Alternative. Jedoch sind solche Gedanken mit einer Kosten-zu-Nutzen-Abrechnung kritisch zu hinterfragen. Die Arbeiten zur Sensorherstellung und deren Anwendung in biomedizinisch relevanten Versuchen konnten mit dem vorhandenen Material fortgeführt werden. Hierzu musste die Strukturierbarkeit von Graphenoxid für das jeweilige Design getestet und geprüft werden, um im Anschluss das Sensorprinzip mit GO basierendem Transducer zu evaluieren. Es ist allerdings zu erwarten, dass sich die, wenn auch kleinen Inhomogenitäten, in statistischer Erfassung durch die Schichtabweichungen in den elektrischen Messungen niederschlagen werden.

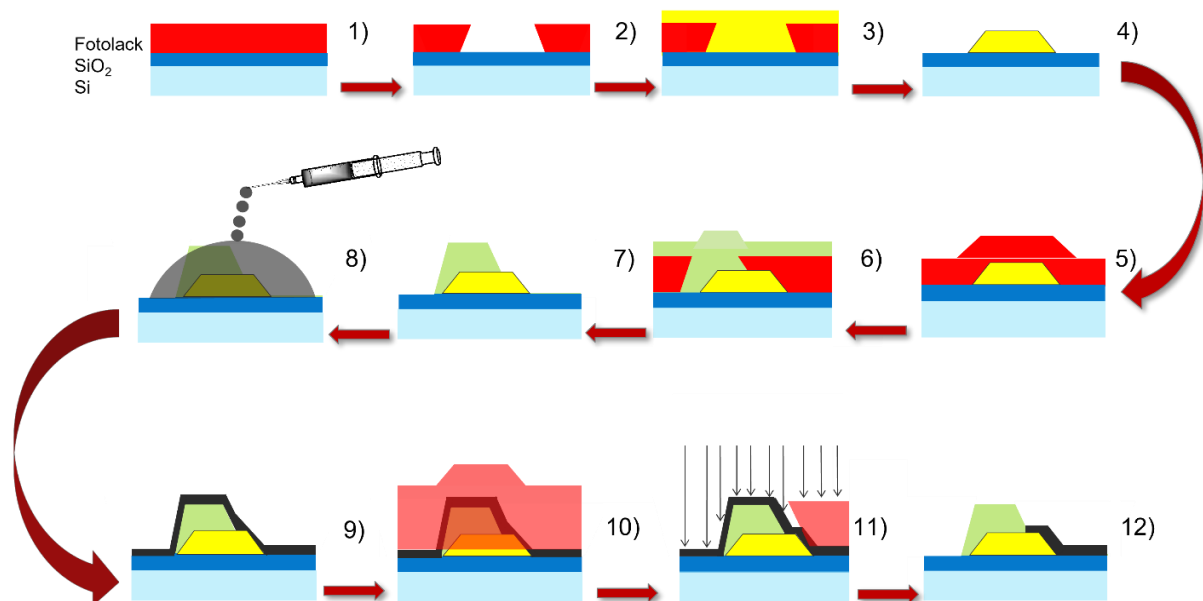
### **5.2 GO-Mikrostrukturierung und Sensordesign**

Die kontrollierte und einstellbare Schichtdicke von Graphenoxid auf Si-Wafer bildet die fundamentale Grundlage, die künftigen Transducer nach weiteren Fertigungsschritten als ionensensitive Feldeffekttransistoren (ISFET), die als Biosensoren Anwendung finden, nutzen zu können. Die im Rahmen der Forschungstätigkeiten entwickelte flächige Strukturierbarkeit und Integration auf das jeweilige Sensordesign fordern eine hohe Robustheit während der Fertigung an den nanoskalierten GO-Dünnschichtfilm. Die vereinfachte Fabrikationsabfolge der GO-ISFETs wird durch das Schönfließschema in Abbildung 5-6 illustriert. Informationen der technisch vollständigen Verfahrensschritte einschließlich Prozessparameter sind dem

Anhang A zu entnehmen. Die hier gewonnenen Ergebnisse sind erfolgreich publiziert, [12] die Schritte der Prozessentwicklung zur Fertigung der Sensorkonzepte und deren Sensordimensionen, insbesondere die Strukturierbarkeit der Transducer im Mikrometerbereich, werden im Folgenden demonstriert.

### 5.2.1 Prozessentwicklung von GO-ISFET auf Waferebene

Die Silizium-Wafer (<100>, 3.000 M $\Omega$ ) werden im Hochoxidationsofen durch Sauerstoffdiffusion mit einer Isolatorstärke (SiO<sub>2</sub>) von 140 nm oxidiert. Diese als Gateoxid bezeichnete Schicht verhindert ein mögliches Abfließen des elektrischen Stromes über einen Metall-Metallkontakt zwischen den Leiterbahnen in das Siliziumsubstrat hinein. In den Lithographieschritten werden die Strukturen im Fotolack (Umkehrlack), welcher auf dem Wafer aufgetragen ist, durch das Nutzen von Fotomasken, Projektionsbelichtung und Entwicklung erzeugt, Abbildung 5-6 Schritt 1) und 2) sowie Abbildung 5-6 Schritt 5) und 6). Zwischen Abbildung 5-6 Schritt 10) 11) und 12) erfolgt zusätzlich eine Ionenstrahlätzung.



**Abbildung 5-6:** Prozessentwicklung der GO-ISFET auf Si-SiO<sub>2</sub>-Wafer (hellblau-blau): 1) Lithographie zur Metallisierung, 2) Belichteter und entwickelter Fotolack (rot) mit Flankenunterschnitt, 3) PVD-Metallisierung Ti/Au (160 nm), 4) Elektrodenübergang nach Lift-Off, 5) Beschichtung/Belackung des metallisierten Wafer, Belichtung und Entwicklung für Borosilikatglas BSK-Passivierung 6) BSK-Glas-Passivierung mittels PVD aufgedampft, 7) BSK Auf Elektrode nach Lift-Off 8) Spin-Coating LTED-GO, 9) Flächige Graphenoxid-Schicht auf der gesamten Oberfläche, 10) Lithographie zur Transducerstrukturierung, 11) RIE µm-Strukturierung von GO, 12) gereinigter Wafer mit GO am IDE-Elektrodenübergang.

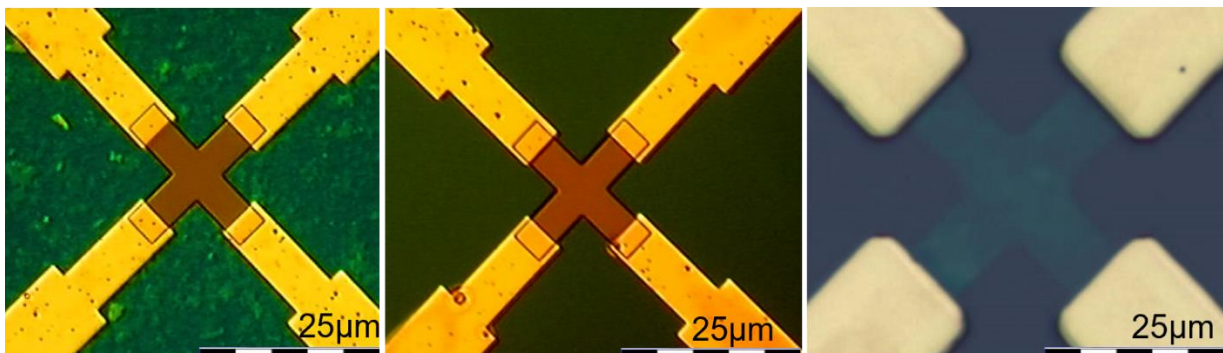
Die weitere Lithographie zur Leiterbahnenherstellung besteht hier aus den Schritten Belackung, Belichtung, Entwicklung, sowie der Prozessschritte Aufdampfen und

Resiststripping. Die hochreinen Metalle Titan und Gold werden mittels der physikalischer Gasphasenabscheidung (*engl.*: Physical-Vapour-Deposition, PVD) flächig bis zu einer Gesamtdicke von 160 nm auf den entwickelten Fotoresist aufgedampft, Abbildung 5-12. Durch einen Lift-off-Prozess (Resiststripping) in Aceton wird die Opferschicht, die Polymerschicht, Abbildung 5-6 5) (rot), gelöst und dadurch die überschüssige Metallisierung abgetrennt. Die Metallschicht in der geöffneten Lackstruktur, z.B. Abbildung 5-6 4) und 8), ist hingegen fest mit dem  $Si-SiO_2$  verbunden. Im analogen Verfahrensablauf wird die Borosilikat (BSK)-Glaspassivierung mittels PVD aufgedampft und durch Lift-off-Verfahren strukturiert, Abbildung 5-6 5) bis 7). Nach allen Lift-off-Schritten, 4), 7) und 12), werden die Wafer in einem von allen organischen Verunreinigungen befreit in einem Caroschen Bad (Peroxomonoschwefelsäure) gereinigt. Die gereinigten Waferoberflächen nach Abbildung 5-6 4) werden im Sauerstoffplasma aktiviert und mit APTES analog zu Kapitel 4.1 siloxanisiert. Die mit APS beschichteten Wafer werden mit der vorbereiteten GO-Dispersion, Kapitel 3.1.2 durch Spincoating/Rotationsbeschichtung aufgeschleudert, Abbildung 5-6 8). Die anschließende Lithographie positioniert Maskierungsstrukturen auf dem GO-Dünnsfilm mit exakter Positionsangabe in Bezug auf die Ausrichtung der folgenden 5"-Quarzglasmasken. Mit diesem Schutzlack wird GO mit Sauerstoff/Argon durch Reaktives Ionenstrahlätzen (*engl.*: Reactive Ion Etching, RIE) mikrostrukturiert. Die Wafer werden danach mit der Wafersäge vereinzelt und die Sensoren auf Printed Circuit Boards (PCB) verklebt. Die Kontaktpads auf den Sensoren werden via Drahtbonden mit den PCB-Pads kontaktiert und mit Polydimethylsiloxan (PDMS) verkapselt.

Diese Prozessfolge ist die Grundlage für die Herstellung der Interdigitalelektroden (IDE), aber auch für die Van-der-Pauw-Sensoren, deren Designregeln im Folgenden abgehandelt werden.

## 5.2.2 Van-der-Pauw Design und Transducerstruktur

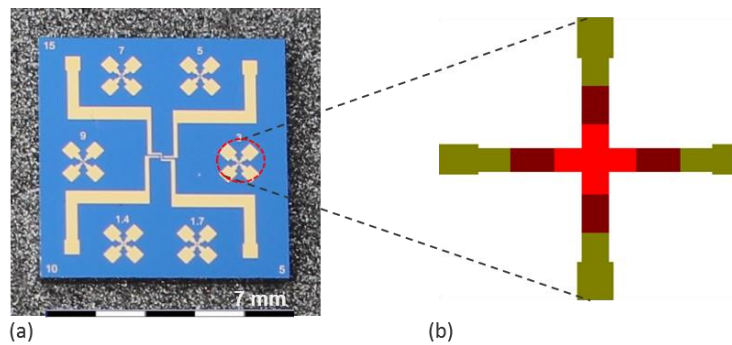
Die Fertigung des Van-der-Pauw-Design [152][153] erfolgt ähnlich zu dem Prozess der ionensensitiver Feldeffekttransistoren, Abbildung 5-6. Zur Messung des Graphenoxid-Schichtwiderstandes nach Van-der-Pauw wurden drei 5" große Lithographiemasken genutzt. Mit der ersten Maske werden die metallischen Ausrichtungsstrukturen auf den Wafer übertragen. Dann erfolgt die Siloxanisierung, Kapitel 4.1, und die Beschichtung mit GO, Kapitel 5.1, des Siliziumsubstrates. Mit der zweiten Maske werden die Metallkontakte auf die 4 nm dicken und mikrostrukturierten GO-Schichten gemäß dem Design aufgebracht. Die dritte Maske dient der Mikrostrukturierung von GO, Abbildung 5-7, bei dem der Schutzlack in die Form des Greek-Cross an dem Elektrodenübergang überführt wird. Durch reaktives Ionenstrahlätzen wird die maskierte Struktur in die erforderliche Geometrie geätzt, d.h. Graphenoxid, das nicht durch den Lack geschützt wird, wird entfernt. Das Maskendesign wurde mit dem Zeichenprogramm Clewin 3.2 angefertigt. Als Teststruktur nach Van-der-Pauw wird die Form des griechischen Kreuzes [154] [155] [156] gewählt.



**Abbildung 5-7:** Integrierungsschritte des LTED-GO in den Van-der-Pauw-Elektrodenübergang. (a) Ausrichtung der Maskierung durch Fotoresist. (b) Mit der RIE-Ätzung wird flächig GO abgetragen unter Erhalt der Fotolackes. (c) Entfernung des Schutzlacks und Freilegung der GO-Struktur.

Die dabei angewendeten Strukturen und deren geometrischen Abmessungen sind in Abbildung 5-8 aufgeführt, die theoretischen Überlegungen werden in Kapitel 7.1 eingehend erläutert.





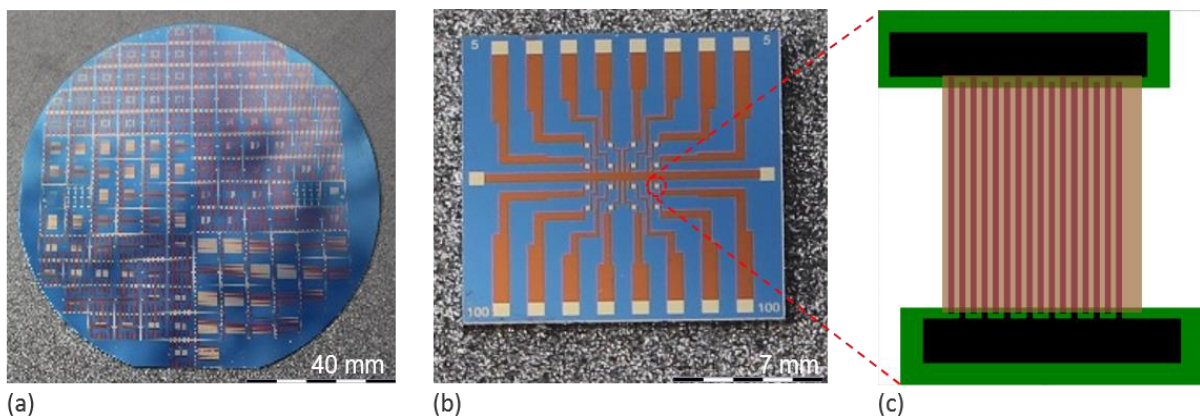
Greek-Cross- Bezeichnung	Breite [µm]	Länge [µm]	a/c
1,4 µm	1,4	5	0,28
1,7 µm	1,7	6	0,28
3 µm	3	10	0,3
5 µm	5	17	0,29
7 µm	7	20	0,35
9 µm	9	25	0,36

**Abbildung 5-8:** Grundkonstruktion des Greek-Cross Design nach Van-der-Pauw. (a) einzelner Chip einer (b) 3 µm großen Transducerstruktur. Grüne Felder entsprechen Metallkontakten und rot dem mikrostrukturierten GO-Transducer unterhalb der Metallkontakte. Die Tabelle umfasst alle vorhandenen Parameter der Van-der-Pauw-Geometrien. Die Dimensionen geben die Kontaktabstände an. Die Abmessungen der reinen Metallgeometrien bilden zusammen das Flächenverhältnis a/c.

### 5.2.3 IDE/ISFET-Design und Transducerstruktur

Die Interdigitalelektroden (IDE) [157][158][159] wurden ausgehend von einer 16-IDE-Konfiguration (16 Finger), Abbildung 5-9, in einem größeren Maßstab und veränderten Design hergestellt. Die Anordnung der GO-ISFET in Abbildung 5-10 zeigt die Verteilung von insgesamt 131 Sensoren mit sechs verschiedenen Designauslegungen für 5“ große Masken, die durch farblich unterteilte Felder gekennzeichnet sind. Bei allen Sensorfeldern handelt es sich um Interdigitalelektroden (IDE), bei denen sich jedes einzelne Designareal in der Anzahl der Fingerelektroden unterscheidet. Konstant ist für jede Drain-Elektrode die Fingerbreite  $b = 5 \mu\text{m}$ , die Fingerlänge  $l = 100 \mu\text{m}$ , deren kumulativer Elektrodenabstand  $a = 5 \mu\text{m}$  beträgt. Das erste Elektrodensystem ist eine 16-IDE-Konfiguration, Abbildung 5-9. Diese besteht aus einem Array mit acht Source- und acht Drain-Kanälen. Die Kanallänge beträgt bei 16 Elektrodenfinger 3 000 µm. Die Grundabmessungen für diese Transducerfläche sind 200 x 200 µm. Der Widerstand und die Kapazität jeder Drain-Elektrode sind so ausgelegt, dass sie für den genauen Vergleich der Messergebnisse zwischen den Kanälen gleich sind. Die Anzahl der Fingerelektroden der weiteren IDE-Design,

ausgehend von 16 Elektroden, werden verdoppelt auf 32-, 64-, 128-, 256- und 512.<sup>3</sup> Die geometrischen Abmessungen sind in Abbildung 5-10 und Tabelle 5-3 zusammengefasst. Jeder ISFET ist mit einer entsprechenden Positionsnummer ausgestattet. Zur Verminderung des Leckstromes ist Passivierung der Leiterbahnen mit Borosilikat mit Überstand an der Leiterbahn von 20  $\mu\text{m}$  gewählt, Abbildung 5-11. An dem Transducer beträgt der Überstand der Passivierung 10  $\mu\text{m}$  und ist ausgelegt bis an die Enden der Fingerelektroden. Der Elektrodenübergang, ergo der reine Sensorbereich, bleibt geöffnet.



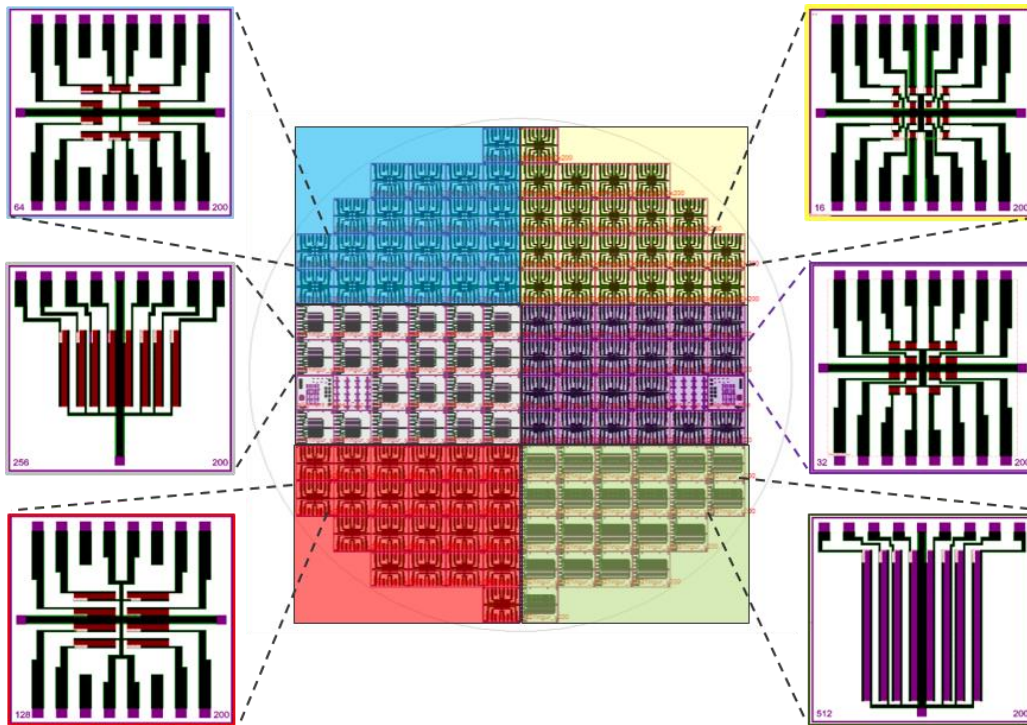
**Abbildung 5-9:** (a) Vollständig prozessierter Siliziumwafer. (b) Vereinzelter GO-ISFET-Chip. (c) Einzelansicht eines 16-Finger-IDE-Überganges = Anzahl der Kämmen (= Finger) der beiden Kämmen 8-8. Schwarzer Balken entsprechenden den Metallkontakten und hellbraun dem mikrostrukturiertem GO-Transducer oberhalb der Goldkontakte. Der grüne Bereich entspricht der BSK-Passivierung, Abbildung 5-11.

Die Fertigung dieser rGO-ISFET-Konfiguration nach dem im Kapitel 5.2.1 beschriebenen Prozess mit Interdigitalstrukturen (IDE) benötigt auf 4"-Si-Wafer vier 5" große Maskensätze.

**Tabelle 5-3:** Grundkonstruktion der IDE/ISFET-Geometrien, mit Verdopplung der Elektrodenanzahl ausgehend von 16 IDE zur Erhöhung des Leitungsquerschnittes.

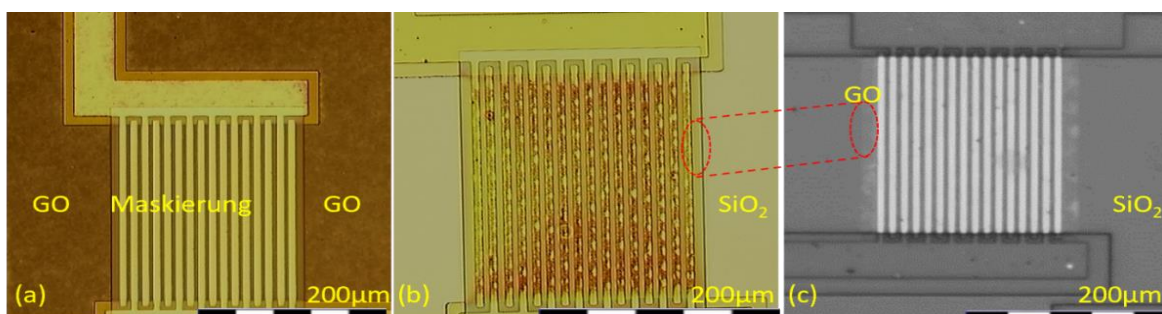
IDE Kammanzahl	Kammbreite [ $\mu\text{m}$ ]	Kanallänge [ $\mu\text{m}$ ]	Transducer- [ $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$ ]
16 (8-8)	155	3.000	200x200
32 (16-16)	315	6.200	200x345
64 (32-32)	635	12.600	200x665
128 (64-64)	1.275	25.400	200x1315
256 (128-128)	2.555	51.000	200x2600
512 (256-256)	5.115	1.022.000	200x5140

<sup>3</sup> Der Leser sei darauf hingewiesen, dass die Sensoren der 512-IDE-Konfiguration zwar gebaut wurden, aber nicht auf den Platinen (PCBs) verkapselt werden konnten, aufgrund ihrer IDE-Größe. Die Sensoren konnten damit nicht hinreichend elektrisch charakterisiert werden und werden über das Design in Kapitel 5.2.3 nicht weiter berücksichtigt.



**Abbildung 5-10:** Aufteilung der IDE-Strukturen auf einer 4''-Siliziumoberfläche. (a) Vollständig prozessierter Siliziumwafer. (b) Insgesamt sechs ISFET-Sensor Konfigurationen mit sukzessiver Verdopplung der „Kammelektroden“ von 16 bis auf 512 IDE.

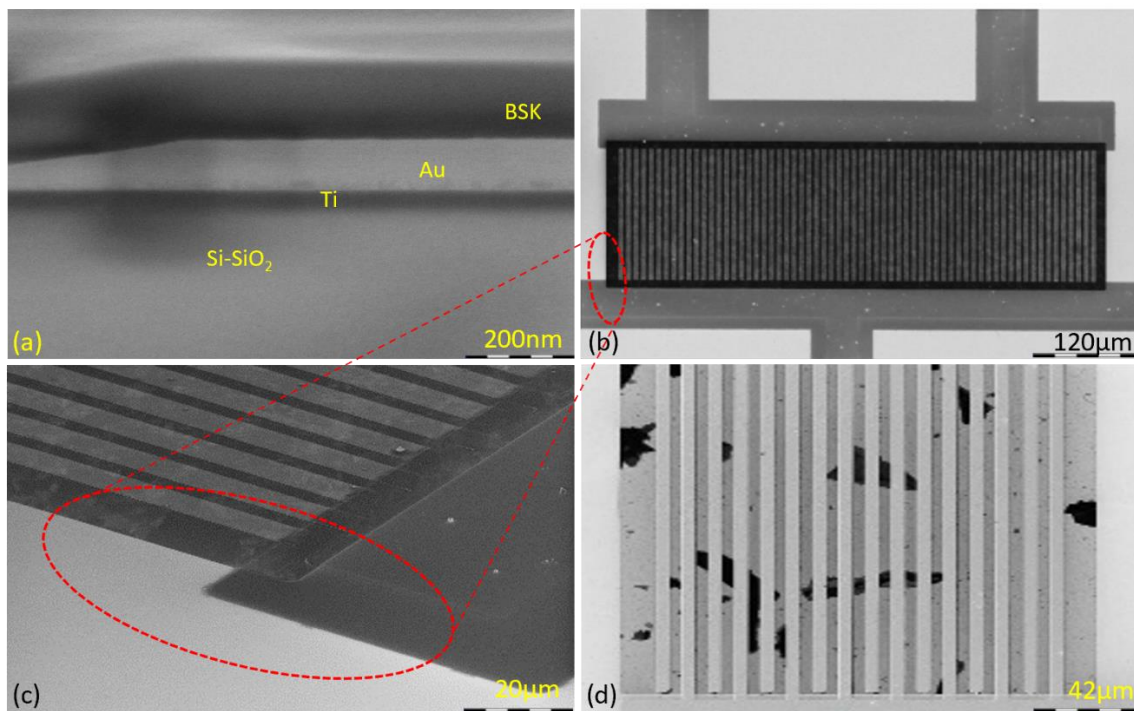
Die erste Maske besitzt Ausrichtungsstrukturen, die auf den blanken Si-SiO<sub>2</sub>-Wafer übertragen werden. Die zweite Maske ist das Metallisierungsdesign der Leiterbahnen mit den IDE-Übergängen. Mit der Passivierungsmaske werden 92 % der Leiterbahnfläche durch eine BSK-Schicht elektrisch isoliert. Mit der vierten Maske wird der GO-Transducer auf den IDE- Elektrodenübergängen durch Fotoresist maskiert und die offenen Bereiche des GO durch das RIE-Verfahren geätzt, Abbildung 5-11.



**Abbildung 5-11:** Optische Prozesskontrolle der Fertigungsschritte des Transducers. a) Mikroskopie eines 16-IDE-ISFET-Überganges mit flächig beschichtetem GO. Alle Elektrodentransitionen sind zur Transducerstrukturierung mit 200 x 200 μm Fotolack maskiert. Der Wafer wird im RIE-Reaktor in O<sub>2</sub>/Ar-Plasma via Sputterätzen strukturiert. (b) Nach dem RIE-Prozess ist GO sowohl von der Leiterbahn und der Siliziumoberfläche entfernt bei Erhalt des Fotolackes. (c) 16-IDE mit strukturiertem GO in der integrierten Funktion als Transducer.

## 5.2.4 REM Analyse der Transducerstruktur

Die Modellierung des Materialkontrastes im REM erlaubt es, die Qualität der geätzten Sensoren bei 1.000-facher und 10.000-facher Vergrößerung am Beispiel einer 64-Kammelektrode optisch mit höherer Tiefenschärfe zu betrachten [79]. Der dunklere Bereich in Abbildung 5-12 neben den Source-Drain-Zugängen zeigt die Überlappung der BSK-Passivierung zur vollständigen Isolation der darunter vergrabenen Leiterbahnen.



**Abbildung 5-12:** Rasterelektronenmikroskopie eines 64-IDE-GO-ISFET. (a) Querschnitt des Sensors zeigt die kompakte Borosilikatglaspassivierung auf der metallischen Leiterbahn (Primärstrahlungsspannung 1,5 kV). (b) Schwarze Kontrastierung hebt die strukturierte LTED-Transducer des 64-IDE hervor, die in den Elektrodenübergang eingebettet ist (Primärstrahlungsspannung 2 kV). (c) Die Vergrößerung zeigt die sauber strukturierte Ätzkante von GO. Im leicht hell und dunkel abgebildeten Materialkontrast ist die Varianz der GO-Schichten erkennbar. (d) Die Modellierung der Rückstreuelektroden hebt die Kontur der GO-Dünnschicht einer 16-IDE stärker hervor und macht die diskutierten eingebetteten GO-Flocken sichtbar (Primärstrahlungsspannung 5 kV).

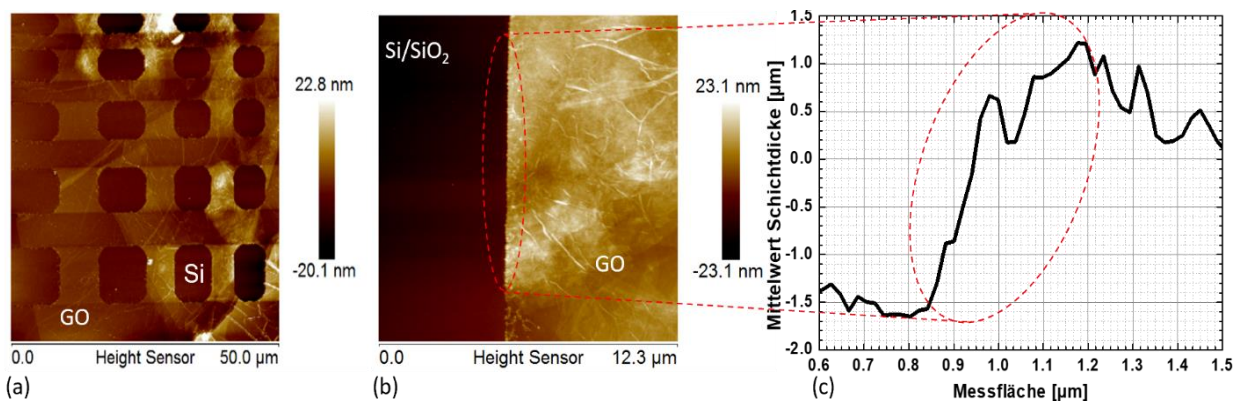
Die Querschnittsdarstellung des ISFET zeigt die amorphe BSK-Glaspassivierung  $d = 300$  nm, die ohne Fehlstellenübertragung auf den Au-Untergrund via PVD aufgedampft ist. Der passivierungsfreie IDE-Source-Drain-Übergang kontrastiert in schwarz mit fein mikrostrukturiertem Transducer, der homogen auf der Sensoroberfläche integriert ist. Durch Variation des Bildkontrastes der Abbildung 5-12 (d) erscheint im transparenten GO-Monolagenregime die bereits diskutierte Einlagerung von GO mit mehreren Stapelfolgen, deren Dicke durch den dunkleren

Kontrast deutlich erkennbar ist. Der integrierte GO-Transducer auf ISFET-Strukturen besteht nicht wie gewünscht ausschließlich aus GO-Monolagen. Diese lokalen Inhomogenitäten werden zu Varianzen in Bezug auf die elektrischen Messungen beitragen. Kritischer ist die Bildung möglicher Korngrenzen zu betrachten, deren Schichtspannung durch thermische Reduktionsstufen nachteilig verstärkt und damit den Pfad des elektrischen Stromfluss durch den Transducer beeinflussen kann.

Die Partikelbildung auf den Au-Leiterbahnen, erkennbar durch weiße Punkte in Abbildung 5-12, ist auf Verunreinigungen durch Kohlenstoffeinschlüsse während des PVD-Prozesses zurückzuführen. Der nicht mehr fokussierbare Elektronenstrahl der PVD-Anlage verbrennt den Rand des Au-Kohlenstoff-Tiegels während der Verdampfung des Goldes.

### 5.2.5 AFM Untersuchung der Transducerstruktur

Die Bestimmung der Rauheit und der Schichtdicke der geätzten GO-Kante kann durch Nutzung eines Rasterkraftmikroskops analysiert werden, Abbildung 5-13. Die Oberfläche der Funktionsschicht GO ist nach dem reaktiven Ionenstrahlätzen vollständig geschlossen. Die Einlagerungen von dickeren GO-Flocken mit variierenden Stapelfolgen in dem GO-Monolagen Grundfilm kann bei allen Anstrengungen nicht verhindert werden. Trotz intensiv ausgeführter Zentrifugationen sind größere GO-Flocken nicht vollständig aus der Dispersion entfernt und müssen als Bestandteil der Ausgangslösung zur Rotationsbeschichtung von GO hingenommen werden. Der nicht einheitliche farbliche Verlauf resultiert aus den unterschiedlichen Höhenstufen durch die unterschiedlichen Flocken.



**Abbildung 5-13:** a) Auflösungsstrukturen via RIE in LTED-GO geätzt. Die dünneren und dickeren abgebildeten Schichtregionen sind gleichmäßig strukturiert. b) Ausschnitt einer Ätzkante des strukturierten GO-Transducer auf Si-Wafer. c) Die Höhe der Schichtdicke kann an den gemessenen Positionen im Mittel auf

*2,8 nm ( $\pm 0,2\text{nm}$ ) bestimmt werden und korreliert mit den gewonnenen Daten aus der spektroskopischen Ellipsometrie, s. Abbildung 5-5.*

### **5.3 Bewertung der GO-Integration auf Wafer Ebene**

Die Prozessentwicklung der Applikation der Graphenoxiddispersionen nach dem LTED-Verfahren zum Erhalt geschlossener Schichten auf APS modifizierten Siliziumwafern wurde erfolgreich umgesetzt. Die Mikrostrukturierung der Kohlenstoffdünnschicht wurde entwickelt und die Integration verschiedener GO-Transducer auf ISFET-Elektrodengeometrien demonstriert. Die Graphenoxid-Schichten können mit dem variierten Lithographieverfahren in gewünschten Strukturen/Designs gefertigt werden. Dies belegt das hohe Potential seiner Integration in unterschiedlichen Prozesslinien über die ISFET-Herstellung hinaus. In Zukunft könnte an diesem neu etablierten Verfahren zur GO-Dünnschichtherstellung der Umstand verbessert werden, dass die GO-Dispersion nicht vollständig aus den gewünschten Monolagen besteht. Eine Nutzung von leistungsfähigeren Zentrifugen könnte unter Berücksichtigung von Kosten- und Nutzen den Anteil an mehrschichtigen „Graphenoxiden“ weiter reduzieren. Die genutzte Zentrifuge mit 11.000 rpm ist nicht ausreichend, um aufgrund der geringen Dichte- und Massenunterschiede Doppel-, Dreifach- bzw. Mehrfachlagen aus der Dispersion abzutrennen. Die Folge ist, dass größere GO-Flocken in den Monolagen Grundfilm eingebettet werden. Diese Tatsache wird auch mit den Daten aus den ellipsometrischen Messungen belegt. Durch die Einlagerung von Flocken mit mehreren Schichten werden Dicken zwischen 1,5 nm und 4 nm gemessen. Die höheren Standardabweichungen der SE-Ergebnisse für die GO-Schichten, Abbildung 5-5, im Vergleich zu beispielsweise den APS-Schichten haben ihre Ursache in diesen leicht unebenen Topographiezuständen, die zu Streuungen an den Kanten innerhalb des Messbereichs führen. Die Messungen der Topografie durch die AFM-Untersuchung und die REM-Analyse untermauern die Hypothese. Die Anzahl der GO-Stapelfolgen selbst sind exakt bestimmbar, dennoch sind diese Flocken vollständig in den Grundfilm eingebunden.

## 6 Thermische Ausheilung der GO-Transducer via Rapid Thermal Annealing

Die direkte Verwendung der in Kapitel 5.2 hergestellten Graphenoxid enthaltenden Mikrochips als elektrisch sensitiven Transducer auf IDE-Strukturen ist aufgrund der hohen Anzahl der  $sp^3$ -hybridisierten Zustände der C-Atome im Dünnschicht nicht möglich [4][25][33][34]. Im Rahmen der durchgeführten Forschungstätigkeiten wurde ein geeignetes thermisches Verfahren der Schichtausheilung entwickelt. Für den Labormaßstab der Graphenoxidreduktion sind eine Vielzahl chemischer, photochemischer und thermischer Methoden publiziert [63][160][161][162][163][164][165][166][167]. Der Schwerpunkt der vorliegenden Zusammenfassung aller Tätigkeiten liegt auf der Prozessierung von Graphenoxiden unter Verwendung anwendungsorientierter, d.h. sicherer, nachhaltiger und „ressourcenschonender“ Methoden. Diese müssen in industrielle Verfahrensschritte integrierbar sein. Dementsprechend wird das automatisierbare Rapid Thermal Processing (*dt.*: schnelle thermische Prozessierung, RTP) als eine für die Ausheilung der Graphenoxidlagen neue thermische Reduktionsmethode angewendet und auf Prozesskompatibilität getestet. Damit kann kontrolliert, innerhalb sehr kurzer Prozesszeiten, die GO-Schicht auf Waferebene in leitfähiges, „partiell“ reduziertes Graphenoxid (rGO) transformiert werden. Diese Reduktionsmethode für die spezielle rGO-Wafer Herstellung ist potentiell kompatibel mit industriellen Prozesslinien, sogar hinsichtlich Batch-Verfahren. Das RTP ist sehr einfach, sicher, kontrollierbar und ökonomisch gestaltbar. Die Versuchsanlage besteht in erster Näherung aus einer evakuierbaren Kammer, die mittels IR-Strahlung aufgeheizt wird, Abbildung 6-1.

Die elektrische Leitfähigkeit von thermisch ausgeheiltem rGO ist über die Schichtfläche betrachtet auf Entfernungen im  $\mu m$ -Bereich begrenzt [5][40][168]. Trotz einer thermischen Reduktion bleibt die erzeugte Dichte an  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen innerhalb der Struktur gering. Eine Rückkehr in einen 2D kristallinen Graphitzustand ist nach der oxidativen Exfolierung unter GO-Bildung, mit den bisher entwickelten und publizierten Methoden nach Auffassung des Autors nicht möglich. Der erste Schritt, die Effizienzsteigerung zu einer schnellen und kontrollierbaren thermischen Ausheilung, führt jedoch zu der Möglichkeit, einen

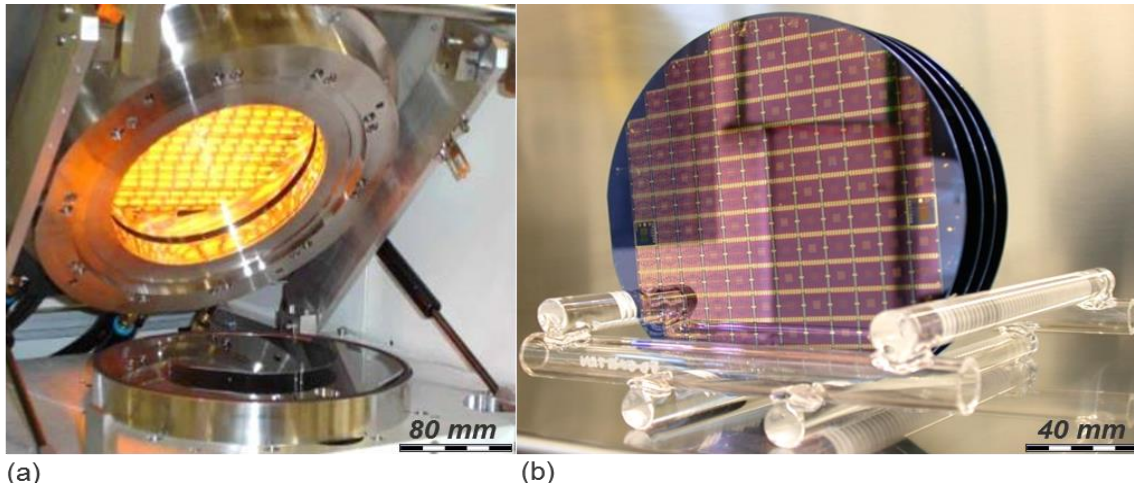
sensitiv arbeitenden Transducer zu fertigen, der für die Anwendung in der Biosensorik potentiell geeignet ist. Aufgrund der Beurteilungen aus Kapitel 5.3 wird versucht, die Inhomogenitäten und die mögliche Fehlstellenbildung innerhalb des Kohlstoffdünnfilms durch GO-Flocken/Stapel näher zu erfassen.

Die Charakterisierung der thermischen Ausheilung erfolgt in Abhängigkeit dieser Temperaturstufen und deren resultierender Änderungen innerhalb des rGO-Dünnfilms. In dieser Experimentalreihe wird die thermische Ausheilung mit dem RTP-Verfahren auf Waferebene ausgeführt und der Einfluss des applizierten thermischen Budgets, das zur Umwandlung von GO in rGO führt, spektroskopisch in Kapitel 6 und elektrisch in Kapitel 7 charakterisiert.

## **6.1 Prozessentwicklung des RTP zur thermischen Ausheilung von GO**

Die Umwandlung der GO-Dünnschicht, die für die strukturierten Strukturen zu elektrisch leitenden Transducer führt, wird mit dem methodisch neu angewendeten RTP-Verfahren getestet. Dazu werden die Prozessparameter ( $t$ ,  $T$ ) derart optimiert, dass ein Maximum der elektronischen Leitfähigkeit (minimaler Widerstand) bei Erhalt der Halbleitereigenschaften (nicht durch Leitung von Gold als Metall) von mikrostrukturiertem rGO erreicht wurde. Die kommerziell aus dem Alltag der Mikrochipherstellung bekannten RTP-Ofen werden für die schnelle thermische Ausheilung von Materialgefügen auf Waferebene bspw. nach Dotierungen, Tempern von Leiterbahnen, Ohm'schen Kontakten, Schottky Kontakten etc. genutzt [169][170][171]. Die für die folgenden Experimente verwendete RTP-Anlage (*Annealsys AS-One, RTP-System, Montpellier-France*) kann Temperaturspitzen von 1.200 °C im Hochvakuum mit kontrollierbaren Temperaturrampen von 20 °C/s erzeugen, Abbildung 6-1. Der PID-Regler (*engl.*: proportional-integral-controller) ist mit dem Thermoelement auf der Waferrückseite über den Suszeptor (Strahlung-zu-Wärme-Umwandlung) in Kontakt und regelt die Temperatur während der Versuche. Die Abkühlung erfolgt durch das „in thermischen Kontakt bringen“ der Probe mit einem kalten Metallkörper (Boden der Reaktionskammer). Dies erlaubt eine hohe Reproduzierbarkeit mit kurzen Prozesszeiten.

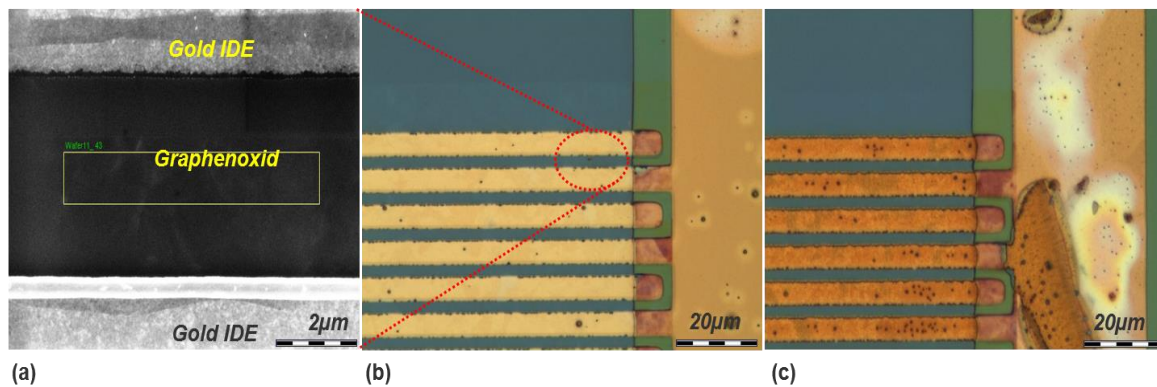




**Abbildung 6-1:** V2A-RTP-Prozesskammer (Annealsys AsOne® RTP-System) mit eingeschalteten IR-Halogenlampen. (a) Das kleine Volumen der Reaktorkammer ermöglicht das schnelle Aufheizen und Abkühlen der Wafer nach Hochtemperaturprozessen. In den Reaktor sind 4"- und 6"-Wafersubstrate positionierbar. (b) Vollständig prozessierte 4" große rGO-Wafer nach Verlassen der RTP-Kammer.

## 6.2 Prozesszeit der thermischen Ausheilung von GO

Es ist anzumerken, dass in den ersten Vorversuchen primär die effektive Reaktionszeit ermittelt wurde. Die Ergebnisse sind hierzu knapp und nur als Exkurs zu diskutieren. Aufgrund der verschiedenen Schmelzpunkte der Ausgangsmaterialien der Sensoren, wie den Goldleiterbahnen mit 230 nm Dicke und dem aufgedampften Borosilikatglas (BSK) als Passivierung mit Dicken von 300 nm, ist mit ansteigender Temperatur die Reaktionszeit beschränkt. Im Rahmen der experimentellen Vorarbeiten wurden Temperaturen von 450 °C, 500 °C, 550 °C und 600 °C mit einer Prozesszeit von 5 s gewählt. Trotz angelegten Vakuums von  $10^{-6}$  Pa, Spülschritten mit Argon und  $N_2$ -Schutzgas bei 450 °C mit 200 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute), zeigt die Prozesszeit von 5 s eine deutliche Abrasion der IDE-Übergänge. Hinzukommend ist die Affinität zwischen Gold und Kohlenstoff kritisch zu bewerten. Diese begünstigt die Diffusion von Au-Atomen in die Kohlenstoffschicht hinein und wandelt das Halbleitermaterial GO in metallischen Kohlenstofffilm um. Innerhalb des IDE-Elektrodenübergangs, Abbildung 6-2, zeigt rGO in der energiedispersiven Röntgenanalyse einen Au-Anteil von 1,4 % bei 10 kV. Bei weiterer Temperaturerhöhung verstärkt sich der Materialabtrag der metallischen IDE-Übergänge. Für alle weiteren Verfahren zur Herstellung von partiell thermisch ausgeheiltem/„reduzierten“ Graphenoxid (rGO) auf Waferebene wird fortan eine Prozesszeit von  $t = 1$  s gesetzt.



**Abbildung 6-2:** (a) REM-Aufnahme (Primärbeschleunigung 10 kV) eines IDE-Elektrodenübergangs nach dem RTP bei 400 °C für 5 s mit einem Anteil an 10 % normierter Massenkonzentration an diffundiertem Au in die GO-Schicht. (b) verdeutlicht nach 5 s bei 400 °C die Abrasion der Au-IDE-Strukturen, die bei (c) mit 650 °C für 5 s noch erheblich verstärkt werden.

### 6.3 Messprinzip: Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, XPS (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy), wird in der Folge zur Charakterisierung der Metaldiffusion und der Reduktion der Graphenoxide, genutzt werden [172][173][174][175]. Daher sei sie an dieser Stelle kurz beschrieben. Zur vertieften Literatur sei auf Lehrbücher verwiesen. Diese Art der Photoelektronenspektroskopie ist ein leistungsfähiges Messverfahren, das zur quantitativen Analyse der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen geeignet ist. Im Hochvakuum dient es im Routinebetrieb (beispielsweise gekoppelt mit REM oder TEM) zur Analyse von chemischen Zusammensetzungen verschiedener Materialien. Das Messprinzip nutzt den von W. Hallwachs entdeckten und A. Einstein erklärten äußeren photoelektrischen Effekt [176]. Die Elektronen der Atome mit ihren elementspezifischen, hybridisierungsabhängigen, definierten Bindungsenergien  $E_B$  werden durch auftreffende Photonen der Energie  $E_{hv}$  ( $E_x$ ) aus Materialien herausgeschlagen,

$$E_{kin} = E_{hv} - E_{bin} - \varphi \quad (21).$$

Die Austrittsarbeit  $\varphi$  ist die Energie, die benötigt wird, um Elektronen aus dem Materialverbund austreten zu lassen. Daher ist das Verfahren nur geeignet für hinreichend dünne Materialien/Oberflächenschichten und im Vakuum. Die „Restenergie“  $E_{kin}$ , die in Form kinetischer Energie (= Bewegungsgeschwindigkeit) der austretenden Elektronen vorliegt, wird detektiert. Je nach Strahlung der Quelle können Elektronen einer Tiefe bis zu 10 nm aus der Materialoberfläche des zu

analysierten Materials erfasst werden.

Im vorliegenden Fall entsprechen die Bindungsenergien der Elektronen den chemischen Bindungsumgebungen innerhalb der Kohlenstoffschicht. Folglich ist es möglich, die Bindungstypen innerhalb derselben Elementgruppe zu differenzieren. Zwar bestehen GO und rGO aus dem gleichen Grundmaterial aber mit fortschreitendem Reduktionsgrad ändert sich die chemische Zusammensetzung von C und O sowie deren Bindungstypen von einfach und Doppelbindungen zwischen C-C und C-O die über die XP-Spektren identifiziert werden können.

#### **6.4 XPS-Analysen zur thermischen Ausheilung der GO-Dünnschicht**

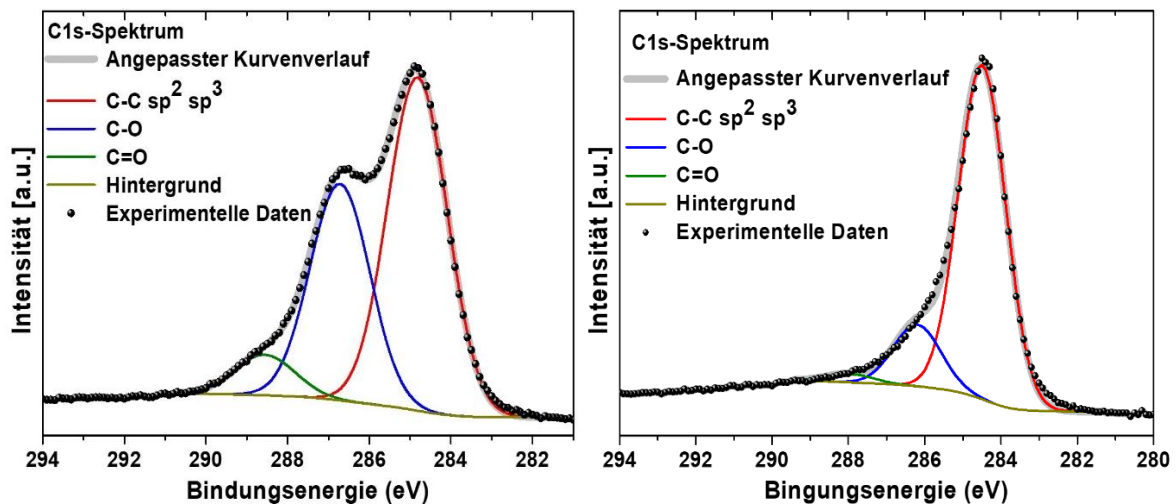
Alle untersuchten GO und rGO-Transducerstrukturen wurden über das spin-coating-Verfahren auf Si-SiO<sub>2</sub>-Waferoberflächen hergestellt. Die Proben sind auf 0,7 x 0,7 mm Chipgrößen vereinzelt. Die durchschnittlichen GO-Schichtdicken variieren zwischen 2-3 nm. Die Si-Atome des Substratuntergrundes sind im XPS nicht sichtbar. Die ersten beide Probensätze bestehen aus GO ohne thermische Ausheilung. Dieser reine Isolatorzustand der Dünnschichten bildet den Referenzwert. Weitere 11 Proben wurden bei 350 °C im Trockenofen im moderaten Vakuum von etwa 1 mbar für 10 h vorbehandelt. Danach werden 10 dieser „vorreduzierten“ Proben einzeln einer zweiten thermischen Behandlung/Reduktionszyklus ausgesetzt, um das RTP-Verfahren auf seine Eignung zu überprüfen. Ausgehend von 350 °C wird in 25 °C Schritten je eine Probe thermisch behandelt und das Reduktionsverhalten mittels XPS erfasst. Aufgrund der beschriebenen thermischen „Instabilität“ der feinen Goldstrukturen und der Glasverkapselung der Leiterbahnen sind Analysen grundsätzlich nur bis zu einer Höchsttemperatur von 600 °C durchgeführt worden, Abbildung 6-4. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)-Experimente wurden mit einem ESCA Lab MK II durch einen Vakuumgenerator unter Verwendung einer nicht monochromatisierten Röntgenquelle (Al-K $\alpha$ ,  $\eta\omega = 1486,6$  eV) durchgeführt. Die C-1s-Spektren wurden bei normaler Emission bei einer Durchgangsenergie von 10 eV aufgenommen <sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup> Die Messungen wurden von Herrn PD Dr. rer. nat. habil. Frank Schmitt am Lehrstuhl für Experimentalphysik an der Universität des Saarlandes durchgeführt.

#### 6.4.1 Bewertung der XPS-Analyse der GO und RTP von rGO-Dünnschichten

Das XP-Spektrum in Abbildung 6-3 zeigt den reinen Isolatorzustand des GO-Dünnschicht, d.h. GO vor der thermischen RTP-Reduktion. Die Veränderung der Bindungsanteile, wie sie in Abbildung 6-4 gezeigt sind, repräsentieren eine GO-Dünnschicht nach thermischer Behandlung bei 550 °C RTP. Die experimentell bestimmte Zählrate (Intensität) wird dabei gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Im Ausgangszustand Graphenoxid liegen die Bindungsenergien der C-C-Einfachbindungen bei 284,8 eV, der C-O-Einfachbindungen bei 286,7 eV und die der C=O-Doppelbindungen bei 288,6 eV. In dem thermisch nicht ausgeheiltem Kohlestofffilm beträgt die chemische Zusammensetzung der C-C-Bindungen 56,5 %, die C-O-Einfachbindungen 36,7 % und C=O-Doppelbindungen 6,8 %, die fortan als Referenzwerte zu betrachten sind. Die fortschreitenden Änderungen der molekularen Zusammensetzung in Abhängigkeit aller Reduktionsschritte der XP-Spektren sind zur Übersicht in Abbildung 6-4 zusammengefasst. Als direkter Vergleich der maximal messbaren Umformung der Bindungsverhältnisse wird das XP-Spektrum bei 550 °C für 1 s des RTP-Verfahrens gegenüber der des nicht thermisch ausgeheiltem GO in Abbildung 6-3 gezeigt. Die Verschiebungen der Bindungsenergien zeigen die Änderung der chemischen Bindungen um 0,3 eV vom Referenzwert auf 284,8 eV. Dies entspricht einem Anstieg der C-C-Bindungszustände in der Kohlenstoffschicht um insgesamt 26,1 %. Die Zunahme zeigt die Umwandlung der Isolatorschicht in eine elektrisch leitfähigen rGO-Transducer. Die Sauerstoff-Kohlenstoffverbindungen nehmen in ihrem Anteil ab. Für die C-O-Einfachbindungen hat eine Verschiebung von 0,5 eV auf 286,2 eV und eine Abnahme der relativen Intensität um 21,4 % stattgefunden. Für die C=O-Doppelbindungen reduziert sich der Anteil um 4,7 % auf 2,1 % und eine Verschiebung von 0,6 eV auf 288 eV wird erfasst.

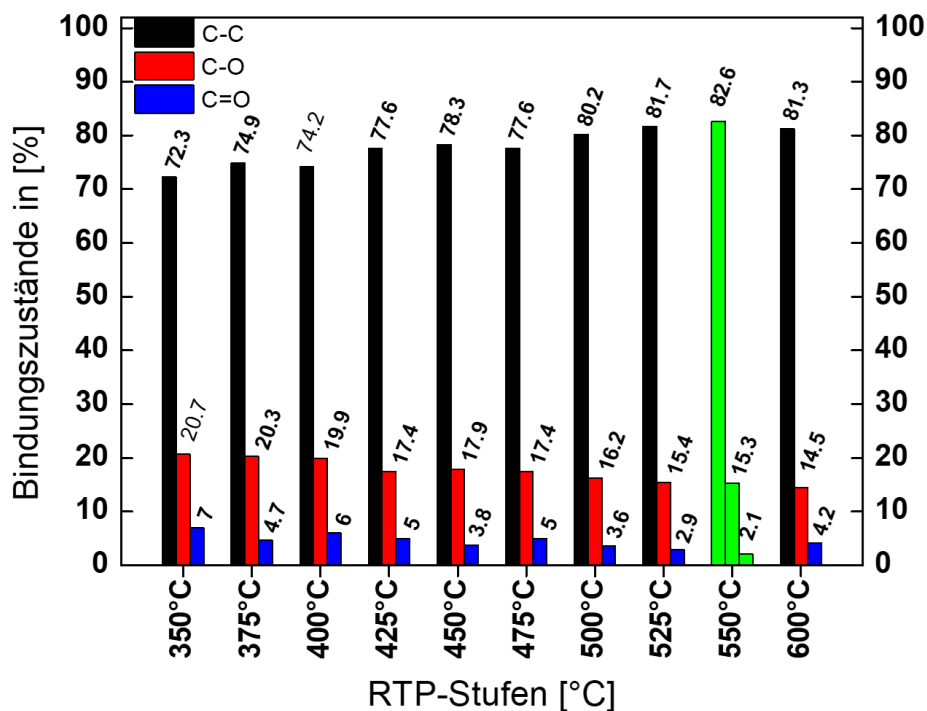


**Abbildung 6-3:** Vergleichende XP-Spektren von (a) thermisch nicht ausgeheiltem GO und (b) bei 550 °C thermisch ausgeheiltem rGO. In Bezug auf das GO hat sich der Anteil in rGO an C-O-Bindungen von 37,0 % auf 14,8 % und für die C=O-Bindungen von 8,8 % auf 4,2 % vermindert. So hat sich der Anteil der C-C-Bindungen an dem C 1 s Signal um 24,8 % auf 81,3 % erhöht.

Die Änderung der Intensitätsverhältnisse der Bindungen, welche den C-C-, C-O- und C=O-Gruppenzugeordnet sind im Histogramm, Abbildung 6-4 aufgezeigt. Die deutliche Zunahme der C-C-Bindungen, d. h. die thermische Ausheilung des Graphenoxides ist von 350 °C bis 550 °C deutlich erkennbar. Ab 600 °C zeigt sich eine Abnahme der C-C-Bindungsanteile vom erreichten Höchstwert bei 550 °C von 82,6 % um 1,3 %. Die Zunahme an C-C-Bindungen wird entsprechend durch die proportionale Abnahme der C-O- und C=O-Bindungsanteile bestätigt. Die relative Verringerung der Anteile der Gruppen mit Sauerstoff, d.h. der oxidierten Kohlenstoffe, verringert sich um einen Faktor von fast drei. Anteilig konnte eine höhere Reduktion der einfach-gebundenen Sauerstoffspezies beobachtet werden. Nicht nur ist die Bindungsbildungsenthalpie für C-O-Bindungen mit 358 kJ/mol im Vergleich zu C=O-Bindungen  $\Delta H = 745$  kJ/mol. weniger stabil, auch wird die Reduktion der „Carbonyle“ über die Zwischenstufe der „Alkohole“ erfolgen müssen. Die Beobachtung der stärkeren Abnahme der C-O-Bande, d.h. des Anteils der „vorstellbaren“ Nebenreaktion/Verlust von C=O als Kohlenmonoxid, lässt sich als gering einstufen. Aufgrund des energetischen Unterschiedes werden pro thermische Reduktionsstufe vorrangig die Einfachbindungen reduziert, die eine höhere Absenkung der Anteile an Einfachbindungen im amorphen Kohlenstoffgitter verursachen. Die Messgenauigkeit liegt bei 0,5 % und ist möglicherweise auf Agglomerationseffekte aus dem Spin-coating zurückzuführen, bei dem sich

unterschiedliche Einfach- und Mehrschichten von GO im Schichtfilm zusammengeformt haben. Infolge dieser topographischen Effekte variiert die chemische Zusammensetzung während der XPS-Analyse leicht.

Zusammenfassend zeigen die XP-Spektren klar, dass sich mit sukzessiver Erhöhung der Temperatur des genutzten RTP eine Zunahme an C-C-Bindungen und damit eine Ausheilung der Graphenoxide belegen lässt. Bei 550 °C kann für diese Messreihe ein mögliches Temperaturoptimum der RTP-Methode angenommen werden.



**Abbildung 6-4:** XPS-Übersicht der Zusammensetzung der Proben in Abhängigkeit der überprüften Temperaturen mittels RTP. Das GO der Messreihe ist thermisch nicht behandelt und zeigt den Isolatorzustand nach dem Spin-Coating und bildet den Referenzwert aller folgenden RTP-Stufen. Das Experiment mit 550 °C „Ausheilungstemperatur“ wurde als Optimum angenommen, da es den höchsten Anteil an C-C-Bindungen erreichen kann.

## 6.5 Raman-Analysen zur thermischen Ausheilung der GO-Dünnschichten

Alle untersuchten GO- und rGO-Dünnschichten wurden über das Spin-Coating-Verfahren auf *Si-SiO<sub>2</sub>*-Waferoberflächen hergestellt. Die Proben sind auf 0,7 x 0,7 mm Chipgrößen vereinzelt. Aufgrund der Ergebnisse aus den vorangestellten Kapiteln und um bei niedrigeren Prozesstemperaturen starten zu können, wurde auf die „Vorbehandlung“ im Vakuumofen verzichtet. Die mikrostrukturierten Proben wurden mit dem RTP in 50 °C Abständen von 200 °C bis 850 °C hergestellt. Das Raman-Mikroskop LabRAM HR Evo-Nano von HORIBA Jobin Yvon GmbH mit 630 nm LASER, 0,3 mW und einem 100x Objektiv bei 30 s Messzeit wurde genutzt. Zur Erklärung des Messverfahrens und zur Veranschaulichung der Ergebnisse werden Ramanspektren von Graphenoxid und thermisch behandelten Proben, d.h. rGO-Proben bei 550 °C, 600 °C und 850 °C diskutiert [92]. Neben den ausgewählten Spektren sind alle Intensitäten der G-, D-, 2D<sub>1</sub>- und 2D<sub>2</sub>-Banden der Messreihen in einem Histogramm, Abbildung 6-7 und Abbildung 6-8, vergleichend zusammengefasst. Alle Spektren sind basislinienkorrigiert und normiert, Abbildung 6-5.

Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass auch für Raman wie bei vielen Techniken breite Signale auf geringere Ordnung, d.h. hier Kristallinität hindeuten. Das übergeordnete Ziel sind graphenartigere Strukturen hinreichender elektrischer Eigenschaften. Für die Analyse dieser Art von Kohlenstoffstrukturen werden die „fünf“ spezifischen Banden herangezogen, die im ersten Abschnitt anhand von Messungen gezeigt wurden und in der Folge für alle Temperaturen genutzt wurden. Aufgrund apparativer Parameter, wie Wellenlänge der Anregung und insbesondere Quantenausbeute des genutzten Detektors, sind die gezeigten Messungen alle geräteabhängig, so dass ein direkter Vergleich mit der Literatur nur vergleichend möglich ist [102][105] [106][177][178][179][180].

Für Graphenoxid liegt das Maximum der G-Bande (Graphit) bei 1.604 cm<sup>-1</sup>. Die G-Bande gibt Aufschluss über die inneren Schichtzustände der Graphit-Stapel im GO-Schichtfilmverbund. Die Intensität und Halbwertsbreite (*engl.*: Full Width at Half Maximum, FWHM) der E<sub>2g</sub>-Bande erster Ordnung wird mittels der Faltung der Gauß-Lorentz-Kurve als G-Fit-Funktion mittels der Herstellersoftware erfasst. Die

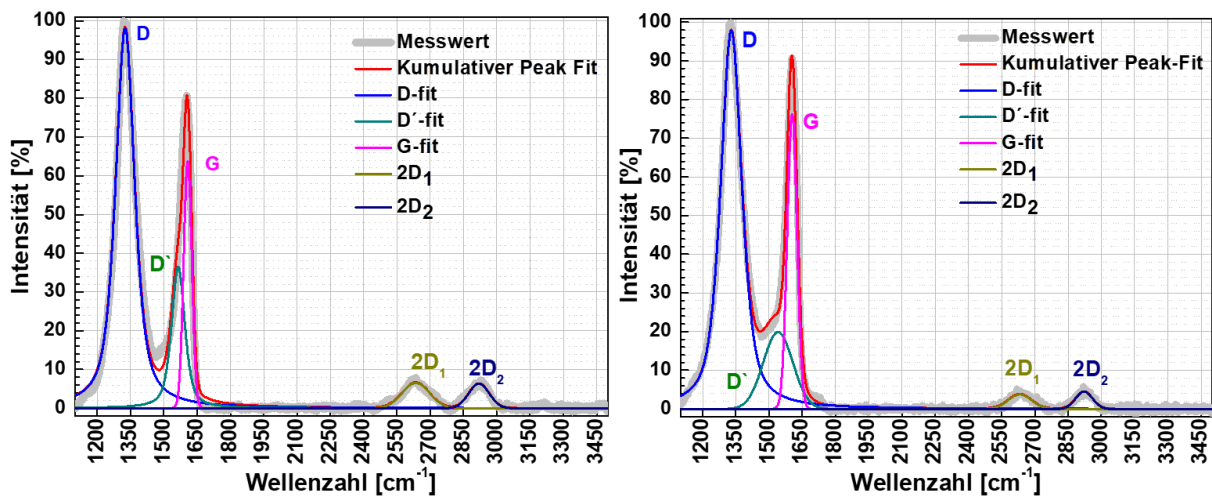
Berechnung bewertet den Kristallisationszustand der Referenzprobe mit 63,7 %. Die Halbwertsbreite beträgt  $43 \text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität der *D*-Bande (Defekt) um  $1.320 \text{ cm}^{-1}$  mit  $A_{1g}$ -Symmetrie repräsentiert die Defektdichte des amorphen GO-Dünnsfilm. Der Defektanteil beträgt 98 % und die FWHM =  $102,5 \text{ cm}^{-1}$ . Das Verhältnis der *D*- und *G*-Bandintensitäten  $I_D/I_G = 1,54$  ist das Ausgangsverhältnis, gegen das alle folgenden Proben bei den verschiedenen Temperaturschritten verglichen werden. Ein Absinken des  $I_D/I_G$ -Verhältnisses, d.h. ein Ansteigen des *G* Bandes und ein Verschwinden des *D*-Bandes, bedeutet Zunahme des Anteils des geordneten zweidimensionalen Kristalls. Der genutzte *D'*-Pseudo-Voigt-Fit beschreibt den ungeordneten induzierten Phononmode bei  $1.565 \text{ cm}^{-1}$ , mit einer Intensität von 35,5 % und einer FWHM von  $71,0 \text{ cm}^{-1}$ . Die Ergebnisse erlaubten Rückschlüsse in Bezug auf Änderung der Defekte bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen zu ziehen. Des Weiteren kann der Defektzustand im Kohlenstoffdünnsfilm über die Banden zweiter Ordnung  $E_{2g}$ -Mode durch die lokalisierte Position der  $2D_1$  bei  $2.635 \text{ cm}^{-1}$  und  $2D_2$  bei  $2.920 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert werden. Hier wird für das thermisch nicht behandelte GO die Ausgangsintensität für  $2D_1$  mit 6,6 % und für  $2D_2$  mit 6,4 % bei FWHMs von  $144,5 \text{ cm}^{-1}$  und  $108,5 \text{ cm}^{-1}$  erfasst. Bei Graphen überwiegt wiederum die Bande mit höherer Wellenzahl  $2D_2$ . Mit Peaks 2ter Ordnung lassen sich die Zustände von einer höheren Ordnung zu einer niedrigen oder entgegengesetzten charakterisieren und werden in nachfolgenden Auswertungen neben den Intensitäten der Fit-Funktionen von *G* und *D* mit den thermisch ausgeheilten Proben verglichen [92].

### 6.5.1 Raman-Charakterisierung von GO- und rGO-Dünnsfilmen

Bei der Prozesstemperatur des RTP von  $550^\circ\text{C}$ , Abbildung 6-5 rechts, liegt das Maximum der *D*-Bande um  $1.330 \text{ cm}^{-1}$ . Die *D*-Fit-Funktion ergibt einen Defektanteil von 97,9 %. Im Vergleich zum Ausgangszustand ist der Defektzustand um 0,4 % erniedrigt. Für die *G*-Bande mit einem Peakmaximum um  $1.605 \text{ cm}^{-1}$  weist der *G*-Fit eine Erhöhung der Kristallinität um 12,5 % zum Referenzwert auf. Das Ergebnis korreliert mit den XPS-Messungen, welche bei dieser Temperatur ( $550^\circ\text{C}$ ) den größten Anteil von C-C-Einfachbindungen nachweisen. Das Raman-Intensitätsverhältnis  $I_D/I_G$  liegt bei 1,28 bei dem rGO und damit um 0,28 unter dem GO-Referenzwert und belegt eine leichte Abnahme der oxidierten Anteile im rGO-Dünnsfilm. Das Absinken der



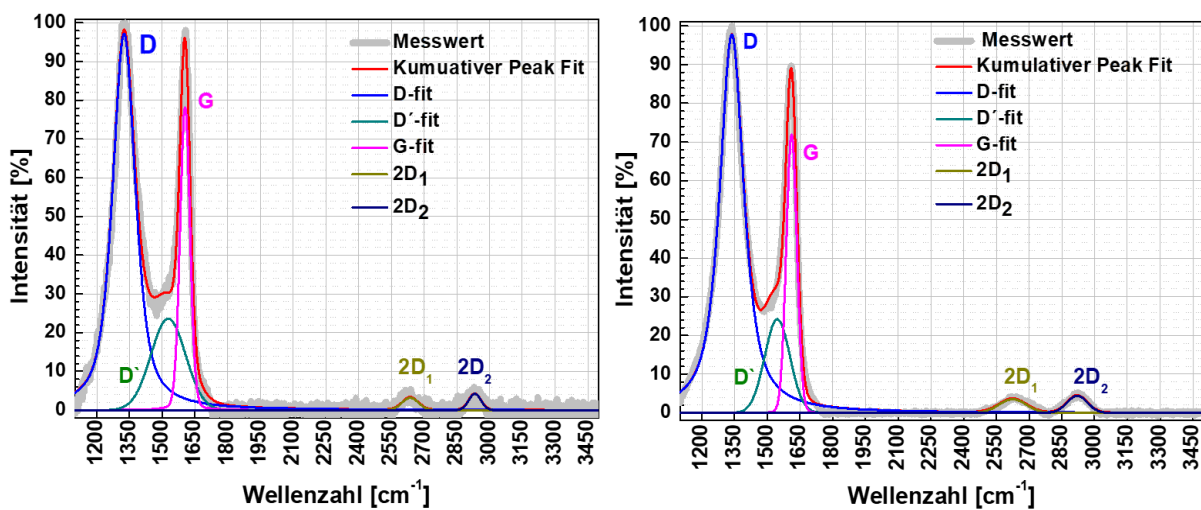
Intensitäten vom Ausgangswert der  $2D_1$ - und  $2D_2$ -Fit-Funktion um 2,8 % und 1,9 %, sowie die Verschmälerungen der  $FWHM$  auf  $124,2\text{ cm}^{-1}$  und  $90,2\text{ cm}^{-1}$ , sind weitere Anhaltspunkte für die Zunahme der Kristallinität innerhalb des LTED-Dünnsfilms.



**Abbildung 6-5:** Ramanmikroskopie der  $\sim 2\text{ nm}$  dicken GO-Dünnschichten auf Siliziumoberflächen. (a) Das thermisch nicht behandelte GO wird als Referenzspektrum für die Analyse aller reduzierten Proben herangezogen. (b) Die RTP-Prozesstemperatur von  $550\text{ }^\circ\text{C}$  resultiert in Proben, die durch die deutliche Zunahme der Intensität der G-Bande auf die Abnahme der oxidierten Zustände hinweisen.

Für  $600\text{ }^\circ\text{C}$  Prozesstemperatur, Abbildung 6-6, liegt die Intensität der D-Fit-Funktion bei  $1.325\text{ cm}^{-1}$  mit 0,7 % leicht unter dem Wert der  $550\text{ }^\circ\text{C}$  Probe und zeigt weiterhin das Überwiegen der amorphen/oxidierten Zustände der GO-Dünnschichten. Ein Anstieg der G-Bande bei  $1.605\text{ cm}^{-1}$  um 1,9 % auf 78,1 % belegt eine erkennbare Reduktion. Das Intensitätsverhältnis  $I_D/I_G$  zwischen der bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  und der bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  behandelten strukturierten Oberflächen sinkt folglich um den Faktor 0,4 auf 1,24. Diese leichte Zunahme der kristallartigen Strukturen wird auch durch die Änderung für  $2D_1$  von 3,8 % auf 3,2 % sowie für  $2D_2$  von 4,5 % auf 4,2 % belegt. Anteilig steigt  $2D_2$  relativ zu  $2D_1$ . Ebenso sinkt die Halbwertsbreite der Peaks 2ter Ordnung der  $2D_1$ -Funktion weiter von  $124,2\text{ cm}^{-1}$  auf  $88,4\text{ cm}^{-1}$  und für  $2D_2$ -Funktion von  $90,2\text{ cm}^{-1}$  auf  $66,0\text{ cm}^{-1}$  ab. Beide Fälle zeigen eine Abnahme der Unordnung im amorphen Gefüge. Bei der höchsten geprüften Temperatur von  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , Abbildung 6-6, ist unabhängig von der zu vermeidenden thermischen Belastung des Mikrochips auch ein leichter, erkennbarer Rückgang der Ordnungszustände im Materialgefüge festzustellen. Die D'-Fit-Kurve um  $1.338\text{ cm}^{-1}$  dokumentiert eine Zunahme der Defektzustände um 0,7 % im Vergleich zur  $600\text{ }^\circ\text{C}$  Probe und nähert sich bis auf 0,2 % dem Referenzwert an. Für die G'-Fit-Funktion mit einem Maximum bei  $1.611\text{ cm}^{-1}$  sinkt zwangsläufig die

Intensität des Kristallisationsgrades um 6,1 % ab. Der Anstieg der Intensitäten  $I_D/I_G$  um 0.12 belegt die Zunahme der Defektdichte. Auch die Charakterisierung der  $E_{2G}$ -Mode durch  $2D_1$  und  $2D_2$  zeigen eine Zunahme um 0,3 % und 0,2 %, sowie die Verbreiterung der Halbwertebreiten um  $58,9 \text{ cm}^{-1}$  auf  $147,3 \text{ cm}^{-1}$  und von  $40,7 \text{ cm}^{-1}$  auf  $106,7 \text{ cm}^{-1}$ . Dies zeigt den Symmetrieverlust durch die Zunahme der Unordnung der Gefügestände im amorphen rGO. Für die Abnahme der Kristallinität kommen thermische Zersetzungen/Oxidationsreaktionen in Betracht. Die hohen Temperaturen führen möglicherweise zusätzlich zu Spannungen, die zu Rissbildungen führen können [42][53][106][181].

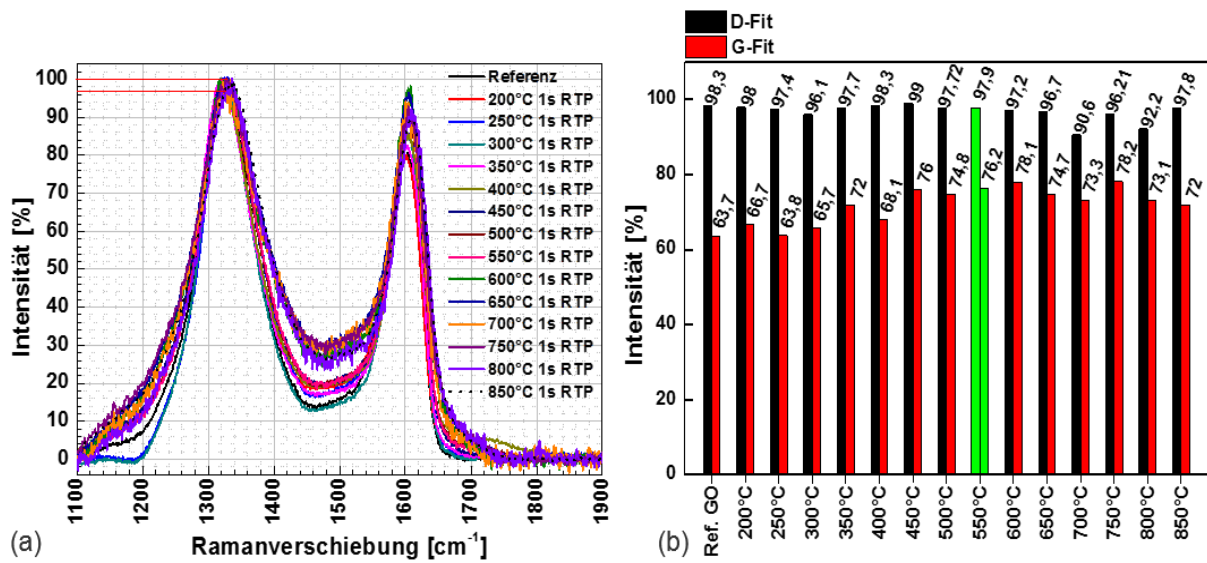


**Abbildung 6-6:** (a) Ramanmikroskopie der partiell thermisch ausgeheilten Proben rGO bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  via RTP. (b) Dünnschichtzusammensetzung nach der RTP-Stufe bei  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , bei der bereits wieder eine Zunahme der Amorphizität festzustellen ist, da beispielsweise die Intensität der G-Bande deutlich abgenommen hat.

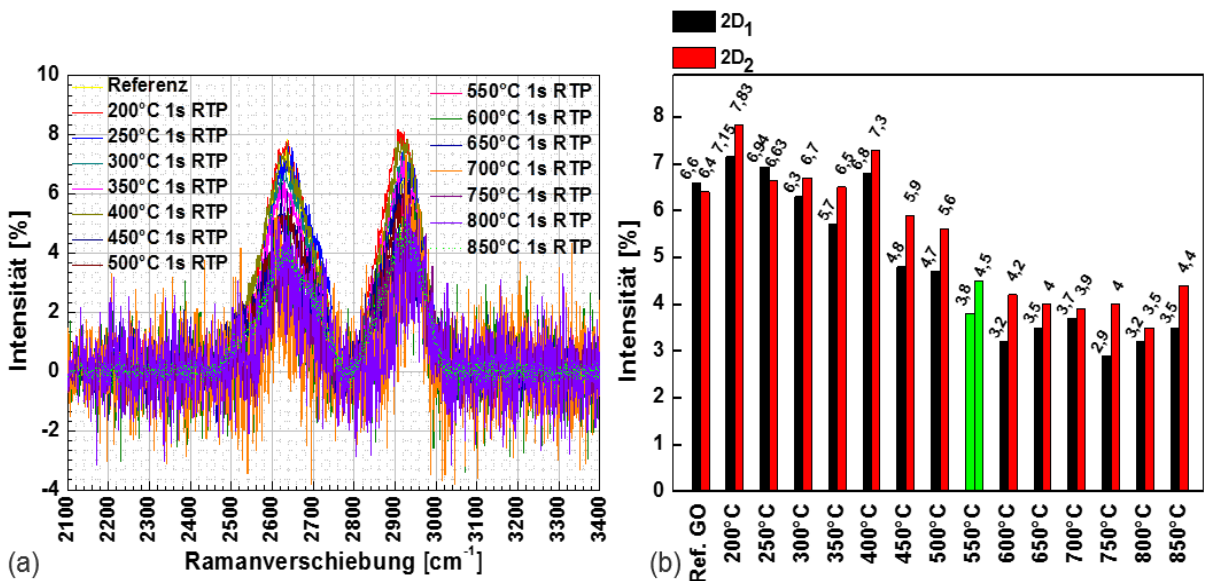
Die Ergebnisse der Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit aller Temperaturstufen sind in den Histogrammen für die G- und D-Banden in Tabelle in Abbildung 6-7 und für die  $2D_1$ - und  $2D_2$ -Banden in Tabelle in Abbildung 6-8 präsentiert [92]. Die Siliziumsubstrate verursachen keinerlei Verschiebung in  $\text{cm}^{-1}$ , weder für die G- und D-, noch für die  $2D_1$  und  $2D_2$ -Banden, wie aus der graphischen Übersicht der Abbildung 6-7 und Abbildung 6-8 hervorgeht. Die Veränderung durch die Prozesstemperaturen ist nur über die Intensitäten und Halbwertsbreiten festzustellen, was für ein reproduzierbares Beschichtungsverfahren der Dünnschicht spricht. Die D-Banden (angestrebt ist ein Minimum) der inelastischen Streuung um  $1.325 \text{ cm}^{-1}$  variieren zwischen  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  um maximal 2,2 % relativ zum GO-Referenzwert. Die Reduktion von GO durch den RTP-Prozess bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigt mit einer 7,7 % Intensitätsabnahme relativ zum Ausgangszustand das intensivste Minimum. Ab

750 °C steigt diese Intensität um 5,6 % wieder an und bei 800 °C sinkt diese wieder um 4,0 % ab. Bei 850 °C nähert sich die Intensität der *D*-Ramanbande bis auf 0,5 % wieder dem Referenzzustand an. Über das gesamte Temperaturspektrum zur thermischen Ausheilung (Histogramm III) repräsentiert die *D*-Bande eine fast unveränderliche Intensität, was bedeutet, dass der Anteil der Defektzustände der mehrheitlichen  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffzustände weiterhin dominiert. Die Änderung der Symmetriezustände und deren Zunahme oder Abnahme in Abhängigkeit der Temperaturstufen können mit den Raman-aktiven  $E_{2G}$ -Moden durch die *G*-Banden diskutiert werden. Ausgehend vom Referenzwert, Abbildung 6-7, der Intensität der *G*-Bande mit 63,7 % steigt der Kristallisationsanteil von 200 °C bis zu ersten Temperaturoptimum bei 550 °C stetig bis auf 76,2 % an. Ab 600 °C steigt die Intensität der *G*-Bande um weitere 1,9 %, die ab 700 °C um 4,9 % auf 73,3 % absinkt. Ein weiteres approximiertes Temperaturoptimum scheint bei 750 °C vorzuliegen, bei dem die höchste Symmetriezunahme innerhalb der gesamten Messreihe mit 78,2 % vorliegt. Ab 850 °C zeigt der *D*-Fit wieder eine Absenkung um insgesamt 6,2 %. Durchgängig zeigen die Intensitäten der *G*-Banden einen stetigen Anstieg der Symmetrieverhältnisse durch hexagonale Strukturanteile bis zu einer Temperatur von 550 °C, die ebenfalls als ein Temperaturoptimum angesehen werden kann. Ab 650 °C schwankt die Zustandsdichte zwischen Zunahme und Abnahme des Kristallisationszustandes. Die leichte Zunahme der kristallinen Anteile / Lagen bzw. die Abnahme der amorphen Zustände im amorphen rGO wird durch die  $2D_1$ - und  $2D_2$ -Fit-Kurven bestätigt. Der Referenzwert für  $2D_1$  und  $2D_2$  mit 6,6 % und 6,4 % Intensität steigt bei der RTP-Reduktion von 200 °C zuerst auf 7,2 % und 7,9 % an. Bis zu einer Temperatur von 350 °C nimmt die Unordnung im Kohlenstofffilm bis auf 5,7 % für die  $2D_1$ -Bande und auf 6,5 % für die  $2D_2$ -Bande ab. Analog zur Auswertung der *D*-Fit-Funktion korreliert das Ergebnis mit der Untersuchung der  $E_{2G}$ -Moden 2ter Ordnung und belegt die leichte Symmetriezunahme. Bei 400 °C nimmt die Unordnung allerdings wieder mit 6,8 % für  $2D_1$  zu auf 7,3 % für  $2D_2$ . Ab 450 °C zeigt sich eine kontinuierliche Zunahme innerhalb der Schichtanordnung für rGO. Die deutlichste Änderung vom Referenzwert liegt bei 550 °C und 600 °C. Hier fällt die  $2D_1$ -Bande für 500 °C auf 3,8 % und der  $2D_2$ -Bande auf 4,5 % ab. Zwischen 700 °C bis 800 °C erreicht

der Kristallisationsgrad auf ein Plateau um 3,5%-4,2 % ein. Ab 850 °C steigt der Grad der Unordnung für 2D<sub>1</sub>-Bande auf 3,5 % und für 2D<sub>2</sub>-Bande auf 4,4 %.



**Abbildung 6-7:** (links) Die Raman D- und G-Banden zeigt die Änderung der Intensitätsverhältnisse durch die Temperaturbehandlung. Keine Verschiebung der Banden ist erkennbar, was für eine sehr reproduzierbare Schichtabscheidung der LTED-GO auf die Waferoberflächen spricht. (rechts) Histogramm der relativen Intensitäten der D- und G-Banden zur Änderung der Schichteigenschaften von rGO mit einem Temperaturoptimum bei 550 °C.



**Abbildung 6-8:** (links) Die Raman 2D<sub>1</sub>- und 2D<sub>2</sub>-Banden zeigen von 200 °C bis 850 °C den Trendverlauf der Abnahme der amorphen Zustände. (rechts) Die 2D<sub>1</sub>- und 2D<sub>2</sub>-Banden nehmen im Vergleich zum Referenzwert bis 550 °C ab und danach erfahren sie einen stagnationsartigen Verlauf.

## 6.6 Bewertung der Ramananalyse von RTP ausgeheilten GO-Dünnschichten

Die Ramananalyse belegt, dass eine großflächige Befreiung der Kohlstoffschichten von Defekten ohne weitere bei gegebenen Bedingungen nicht einsetzbaren Reaktivgase nicht möglich ist. Die Defektdichte, repräsentiert durch die Intensität der *D*-Bande im rGO-Film, kann nicht vernachlässigt werden. Der Anteil an kristallinen Zuständen, welcher verfolgbar über die *G*-Bande ist, zeigt bei einer Temperatur von 550 °C (RTP) einen messbaren Reduktionseffekt. In höheren Temperaturbereichen zeichnet sich ein Verlust der „Kristallinität“ ab, durch beispielsweise thermische Zersetzungen und nicht kontrollierbare Oxidationsreaktionen.

Über den gesamten Temperaturbereich durch die RT-Prozesse von 200 °C und 850 °C lassen sich durch die Intensitäten der  $2D_1$ - und  $2D_2$ -Ramanbanden zwei annähernd plateauartige Verläufe identifizieren, Abbildung 6-7 und Abbildung 6-8. Dies führt zu der Erkenntnis, dass es innerhalb der Temperaturregime 200 °C bis 450 °C und 650 °C bis 850 °C zu Reaktionen zwischen den benachbarten GO-Grenzschichten kommt. Konkret zwischen den einzelnen GO-Monolagen untereinander, aber auch zwischen GO-Monolagen und den GO-Mehrstapelsystemen, die im GO-Monolagenfilm eingebettet sind. Aufgrund des nahezu konstanten Verlaufs der *D*-Banden deuten die Schwankungen der *G*-Bande eher auf Korngrenzenbildung innerhalb des Schichtverbunds hin. Dies lässt sich teilweise durch die Daten der XPS-Auswertungen stützen. Zwar zeigen die XP-Spektren eine stetige Abnahme der Sauerstoffanteile und die Zunahme neu gebildeter C-C-Einfachbindungen durch die sukzessive Erhöhung der Reduktionstemperaturen, was bei singulärer Betrachtung ein linearen Reduktionsverlauf evident erscheinen lässt, wenn nur die Änderung der chemischen Zusammensetzung betrachtet wird. Der Anstieg der chemischen Zusammensetzung der C-O-Bindungsanteile bei 600 °C führt bei der XPS-Analyse zu dem Verdacht, dass sich die Oberflächensammensetzung geändert hat. Die Raman-Analyse hingegen deckt die unregelmäßigen Gefügeänderungen innerhalb der steigenden Temperaturen auf und differenziert deutlich zwischen defektstärkeren und defektärmeren Zuständen des rGO-Dünnschichtfilms. Die Kausalität des Problems dieser Materialien ist komplex und zeigt aufgrund der unregelmäßigen und methodisch schwer zu erfassenden Einzelschichten der Schichtstapel im GO/rGO, dass jenes

Material noch nicht genügend optimiert ist. Allerdings kann die Problematik der Unregelmäßigkeiten zur Bildung einer funktionellen Transducerschicht eingegrenzt werden. Die nicht herstellbare GO-Dispersion aus ausschließlich Monolagen stellt eine Matrix mit Schichtvariablen dar, die zu den starken Schwankungen in der Schichttopographie geführt haben, Kapitel 5.3. Die Zunahme der Amorphizität bei einer RTP-Temperatur von 200 °C und auch bei 850 °C deuten stark auf Oxidationseffekte hin, die während des Prozesses ausgelöst werden können. In beiden Fällen hat die Zuführung des thermischen Budgets hier wahrscheinlich zur Bildung von  $CO_2$  (g) und  $CO$  (g) im Kohlenstoffverbund geführt mit Rissbildungen als Folge. Bei 200 °C mit einer Reaktionszeit von 1 s werden ausschließlich Oxidationsreaktionen durch die auf dem GO-Film adsorbierenden sauerstoffhaltigen Moleküle ausgelöst. Der kurze Energiepuls mit der RT-Prozessierung von 200 °C initiiert Oxidationsreaktionen nur an der GO-Oberfläche, die Bindungsspaltungen von C-O-Bindungen auslösen und dadurch  $CO$  (g) und  $CO_2$  (g) austreiben. Die Temperatur, die direkt mit der Beweglichkeit der Moleküle korreliert ist, ist zu gering, so dass an den Austrittstellen keine neue C-C-Bindungen ausgebildet werden können. Dadurch kommt es in den Randbereichen der GO-Schichten verstärkt zu Rissbildungen a) durch Gasbildung und b) durch verbliebene Schichtspannungen, die durch die Trocknung während der Rotationsbeschichtung gebildet und durch thermischen Einfluss gelöst wurden. Die Matrix aus GO-Monolagen und GO-Mehrfachschichten kondensieren dabei unkontrolliert zu einem Festkörper und sind untereinander im Schichtverbund auf unterschiedlichste Art zueinander ausgerichtet.

Die Prozesszeit von 1 s ist folglich zu kurz und eine thermische Energie von 200 °C zu niedrig, um die Fehlstellenbildungen in der GO-Schicht zu kompensieren. Mit steigenden Temperaturstufen durch das RTP-Verfahren zeigt sich anhand der  $G$ -,  $2D_1$ - und  $2D_2$ -Ramanbanden, dass sich trotz kurzer thermischer Bearbeitung, 1 s, GO-Schichten sukzessive ausheilen können. Bei 550 °C wurde das deutlichste Temperaturoptimum zum Referenzwert identifiziert. Weitere Erhöhung der Prozesstemperatur führt zu keiner erkennbaren Verbesserung der thermischen Ausheilung und Erhöhung der Kristallinität der Kohlenstoffschicht. Die überraschende Abnahme des Kristallisationsgrades bei 850 °C resultiert offensichtlich

aus weiteren Oxidationsreaktionen, die nicht wie bei 200 °C auf die GO-Oberfläche beschränkt sind, sondern durch das hohe thermische Budget bis in die tiefer liegenden Schichtregionen vordringen. Neben Schichtspannungen durch die Agglomeration werden erneut Zerfallsreaktionen funktioneller Kohlenstoff-Sauerstoffgruppen initiiert [11][182][183]. Demzufolge werden Dissoziationsreaktionen auf der Basisebene oder auf den Randbereichen von GO-Flocken innerhalb dieser tieferliegenden Schichtbereiche ausgelöst, die bei niedrigen Temperaturen nicht beobachtet wurden. Die Raman-Analysen belegen diese Fluktuationen der Amorphizität bei verschiedenen Temperaturstufen, die auf die Bildung von Korngrenzen hindeuten. Es ist festzuhalten, dass die thermische Ausheilung von LTED-GO mittels des RTP-Verfahrens zu keinem durchgehenden linearen Zusammenhang der Schichteigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur geführt hat. Die nachteilige Rissbildung könnte nur durch eine Ausheilung der Korngrenzen durch längeres Tempern kompensiert werden. Es hat sich bereits gezeigt, dass die Bauteilkonfiguration der rGO-ISFETs nicht diesen Temperaturspitzen länger als  $t = 1$  s ausgesetzt werden kann, Abbildung 6-2.

## **7 Elektrische Charakterisierungen der mikrostrukturierten rGO-Sensoren**

### **7.1 Untersuchung der rGO-Flächenwiderstände nach der Van-der-Pauw-Methode**

In diesem Abschnitt werden die thermischen Einflüsse der RTP-Stufen nur auf die dadurch bedingte Änderung des Flächenwiderstandes der rGO-Dünnschicht elektrisch charakterisiert. Als Messmethode dient die Vierpunktmessung nach Van-der-Pauw. Im Speziellen wird hierfür der rGO-Transducer in die Form des Greek-Cross (*dt.:* Griechisches Kreuz) mikrostrukturiert [152][154]. Die geometrischen Dimensionen sowie die Fertigungsfolge dieser Sensoren sind in Kapitel 5.2 in Unterkapitel 5.2.2 einzusehen.

Die Schwierigkeit zur Bestimmung des Flächenwiderstandes von Graphenoxiden ist, dass diese Dünnschichten intrinsisch hohe Widerstandswerte besitzen. Zur Erfassung von hohen Flächenwiderständen bieten die Messmethoden nach Van-der-Pauw eine Auswahl an empirisch entwickelten Test Element Geometrien (*TEG*) [153][184].

Hierzu wird das Greek-Cross, Abbildung 7-1, als Analysestruktur verwendet, in die der rGO-Transducer überführt wird. Der Vorteil solcher Sensorgeometrien liegt in der guten Erfassung der Schichtparameter und Kontaktwiderstände. Die Realisierung solcher Sensoren zur Erfassung von Flächenwiderständen mit Schichtstärken im Nanometermaßstab führt aber auch zu systematischen Fertigungsungenauigkeiten der Messtruktur. Die Fehlergröße hängt dabei von der Ausrichtungsungenauigkeit zwischen der metallischen Kontaktfläche und den Kontaktstellen der GO-Greek-Cross ab, Abbildung 5-7, aber auch von der Qualität des Lift-Offs oder von Unterätzungen an den Randbereichen der GO-Transducer. Das Greek-Cross besitzt gleichlange Schenkel, an dessen Enden sich das metallische Kontaktpad befindet. Der Vorteil dieser Abmaße ist, dass der Messfehler durch die Kontaktierung verkleinert werden kann und durch die Probengeometrie aus dem Verhältnis  $a/c < 1,02$  der Messfehler sich unter 1 % kompensieren lässt. Die Geometrieparameter  $a/c$  für alle hier verwendeten Designs liegen zwischen 0,28 bis 0,36, s. Abbildung 5-8.

Das Ziel dieses Abschnittes ist die Herstellung eines Zusammenhanges zur Änderung des Flächenwiderstandes des amorphen GO-Dünnschicht durch die bereits diskutierten unterschiedlichen thermischen RTP-Stufen bei einem gewählten Elektrodenabstand zwischen 1,3  $\mu\text{m}$  bis 9  $\mu\text{m}$ . Aus diesen Erkenntnissen soll abschließend die Wahl des Elektrodenabstandes der rGO-ISFET festgelegt werden.

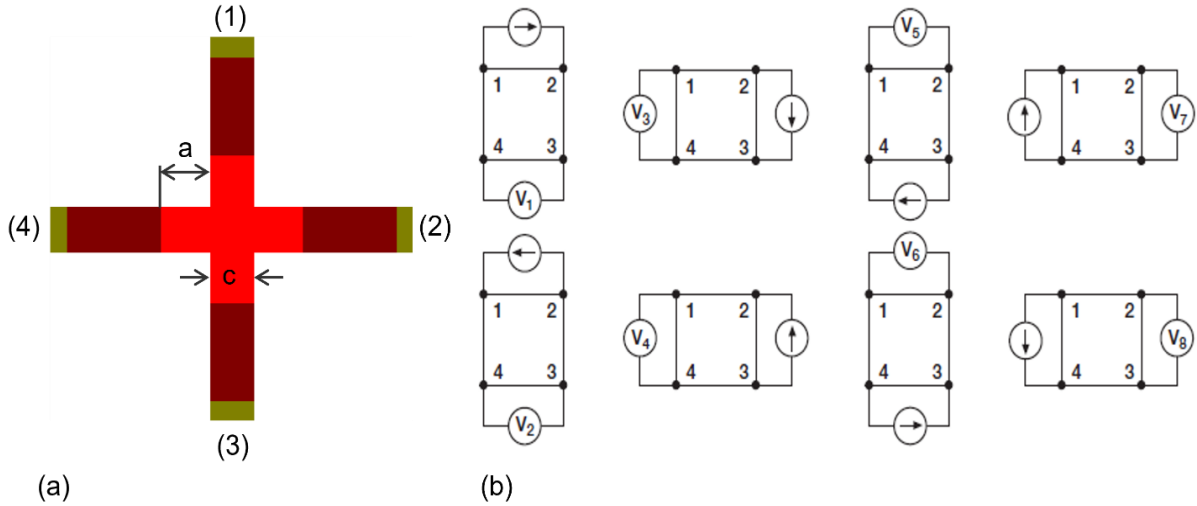
Mit dieser Überleitung in das nächste Unterkapitel werden die fünf Versionen der Interdigitalelektroden (IDE)-Strukturen, s. Unterkapitel 5.2.2, ebenfalls elektrisch charakterisiert und die Ergebnisse diskutiert. Abschließend wird entschieden, welche dieser fünf Sensorkonzeptionen als elektrischer Biosensor zur Bestimmung von unterschiedlichen Peptidkonzentrationen des Hormons NT-proBNP (*engl.*: Brain natriuretic Peptide) getestet werden sollen.

### **7.1.1 Messgrundlage zur Erfassung des Flächenwiderstandes der rGO-Greek-Cross**

Bei der praktischen Durchführung der Messung des Flächenwiderstandes von GO/rGO wird an zwei benachbarten hergestellten Kontaktpads ein konstanter Strom generiert und an den gegenüberliegenden Kontaktstellen die Spannungsdifferenz abgegriffen, Abbildung 7-1, Abbildung 7-2. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit wird



die Positionsausrichtung des Stromflusses als auch die angelegte Potentialdifferenz mehrfach im Uhrzeigersing gewechselt. Die vier Kontaktpunkte werden zyklisch um die Positionen (1) Masse, (2) Haltespannung (Bias), (3) Voltmeter und (4) Einstellparameter rotiert analog zu Kontakt (3).



**Abbildung 7-1:** (a) Greek-Cross-Design mit idealer Überlappung der Metallkontakte (grün) und der GO-Dünnschicht (hellrot) und der freien Messfläche (rot) sowie der Definition der Geometrieparameter  $a/c$ . (b) Darstellung der symmetrischen Messrichtungen zur Bestimmung des Schichtwiderstandes [155][156].

Für die Berechnung des spezifischen Widerstandes  $\rho$  nach Van-der-Pauw [155] ergibt sich für die Geometrie mit mehr als einer Symmetrieachse

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln(2)} \cdot R \quad (22).$$

mit  $R$  = elektrischer Widerstand und  $d$  = Durchmesser. Zur symmetrischen Messrichtung werden auf jeder Kontaktstelle (1-4) der rGO-Greek-Cross-Kontakte insgesamt acht Spannungen von  $V_1$  bis  $V_8$  aufgenommen. Der Flächenwiderstand  $\rho$  wird dabei erweitert zu

$$\rho = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad (23),$$

mit

$$\rho_A = \frac{\pi d}{\ln(2)} f_A t_s \frac{V_1 - V_2 + V_3 - V_4}{4I} \quad (24),$$

$$\rho_b = \frac{\pi d}{\ln(2)} f_B t_s \frac{V_5 - V_6 + V_7 - V_8}{4I} \quad (25),$$

wobei  $t_s$  der AFM bestimmten GO-Dünnschichtdicke von 2 nm entspricht,  $V_1 - V_8$  den Messspannungen des Voltmeters und  $I$  die eingespeiste Stromstärke  $I$ . Die

geometrischen Korrekturfaktoren  $f_A$  und  $f_B$  sind auf die Widerstandsverhältnisse  $Q_A$  und  $Q_B$  bezogen,

$$Q_A = \frac{V_1 - V_2}{V_3 - V_4} \quad (26),$$

$$Q_B = \frac{V_5 - V_6}{V_7 - V_8} \quad (27).$$

Aus den Messwerten für  $Q_A$  und  $Q_B$  kann der Korrekturfaktor  $f$  der Widerstandsverhältnisse mit dem folgenden Lösungsansatz verfolgt werden,

$$\frac{Q_{A \ o.B} - 1}{Q_{A \ o.B} + 1} = \frac{f}{\ln(2)} \operatorname{arccosh} \left( \frac{e^{\frac{\ln(2)}{f}}}{2} \right) \quad (28),$$

$$\frac{Q_{A \ o.B} - 1}{Q_{A \ o.B} + 1} = \frac{f}{\ln(2)} \operatorname{arccosh} \left( \frac{e^{\frac{\ln(2)}{f}}}{2} \right) \quad \Bigg| \quad \frac{\ln(2)}{f} \quad (29),$$

$$\frac{\ln(2)}{f} \frac{Q_{A \ o.B} - 1}{Q_{A \ o.B} + 1} = \operatorname{arccosh} \left( \frac{e^{\frac{\ln(2)}{f}}}{2} \right) \quad \Bigg| \quad \text{Anwendung von cosh} \quad (30),$$

$$\cosh \left( \frac{\ln(2)}{f} \cdot \frac{Q_{A \ o.B} - 1}{Q_{A \ o.B} + 1} \right) = \frac{1}{2} e^{\frac{\ln(2)}{f}} \quad \Bigg| \quad \cosh(x) = \frac{1}{2} (e^x + e^{-x}) \quad (31),$$

$$\frac{1}{2} \left( e^{\frac{\ln(2)}{f} \cdot \frac{Q_{A \ o.B} - 1}{Q_{A \ o.B} + 1}} + e^{-\frac{\ln(2)}{f} \cdot \frac{Q_{A \ o.B} - 1}{Q_{A \ o.B} + 1}} \right) = \frac{1}{2} e^{\frac{\ln(2)}{f}} \quad (32),$$

$$e^{\frac{\ln(2)}{f} \cdot \frac{Q_{A \ o.B} - 1}{Q_{A \ o.B} + 1}} + e^{-\frac{\ln(2)}{f} \cdot \frac{Q_{A \ o.B} - 1}{Q_{A \ o.B} + 1}} = e^{\frac{\ln(2)}{f}} \quad (32),$$

Mit  $p = e^{\frac{\ln(2)}{f}}$ ,  $q = \frac{Q_{A \ o.B} - 1}{Q_{A \ o.B} + 1}$  ergibt sich

$$p^{+q} + p^{-q} = p \quad (33),$$

Die Berechnung der Nullstellen erfolgt durch:

$$p^{+q} + p^{-q} - p = 0 \quad (34).$$

Das Gleichungssystem ist mathematisch nicht lösbar, es sei denn es gilt  $0 < q < 1$ . Mittels der App geogebra.org konnte die Nullstelle  $p_0$  der Gleichung 36 graphisch abgelesen werden. Mit:

$$p_0 = e^{\frac{\ln(2)}{f}} \quad | \quad \ln \quad (35),$$

ergibt sich für den Korrekturfaktor  $f$ :

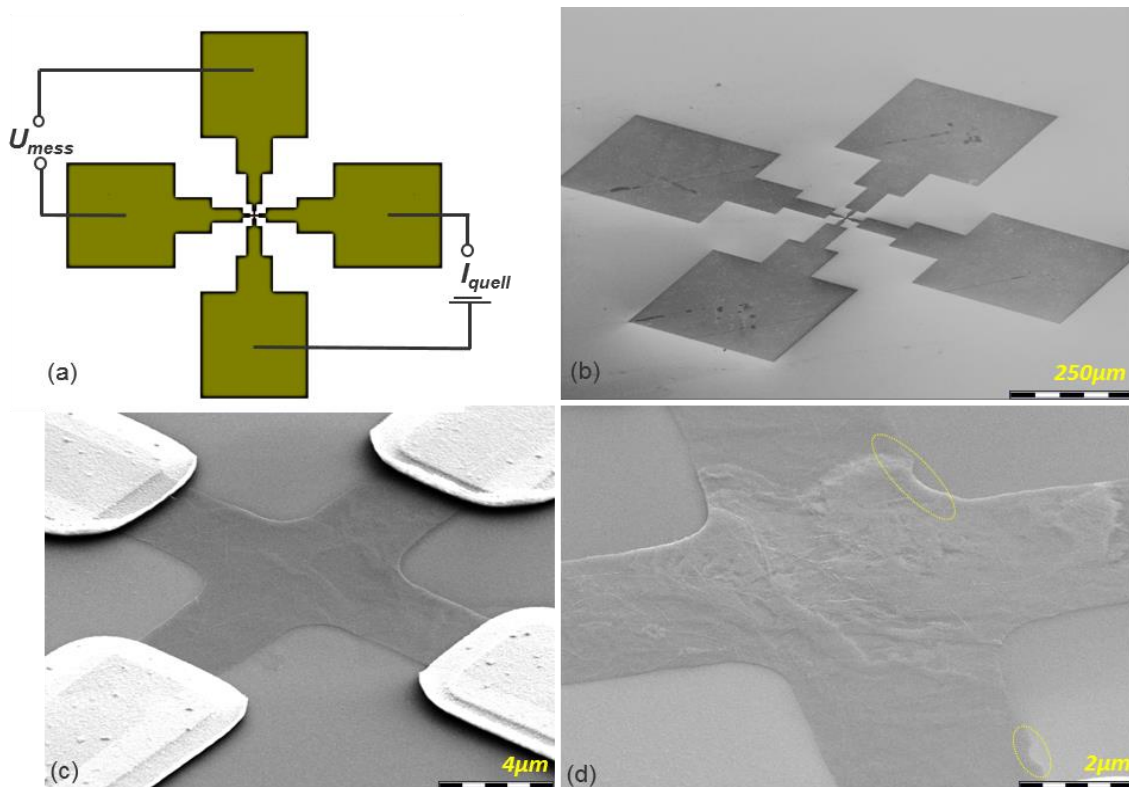
$$f = \frac{\ln(2)}{\ln(p_0)} \quad (36),$$

Für die Mittelwertbildung von  $\rho_A$  &  $\rho_B$  (24, 25) ergibt sich daraus die notwendige korrigierte Form des spezifischen Widerstandes. Die Berechnung für den Flächenwiderstand erfolgt analog und bildet die Grundlage für die folgenden Auswertungen.

### 7.1.2 Messverlauf der Vierpunktmessung des rGO-Greek-Cross-Transducer

Alle Flächenwiderstände der Proben werden mit dem Parameteranalyser (*Keithley 4200 SCS - Deutschland*) vermessen und die Kontaktflächen der Sensoren mit Wolframnadeln kontaktiert, Abbildung 7-2. Der Messaufbau wird jeweils an den vier Messkontakten auf dem Mikrochip verbunden. An zwei Kontaktstellen wird dabei ein konstanter Strom  $I_{quell}$  eingespeist und bei den gegenüberliegenden Kontakten  $U_{mess}$  die abfallende Spannung erfasst. Zur Korrektur der prozessabhängigen Symmetrieverluste werden die Positionen der Messkontakte von  $I_{quell}$  und  $I_{mess}$  25-mal pro Messzyklus um das Probenzentrum der rGO-Greek-Cross-Struktur im Uhrzeigersinn rotiert. Die notwendigen Gleichungen zur Ermittlung der einzelnen Flächenwiderstände wurden für die Auswertung in der Messsoftware Scilab 5.5.2 (open source) einprogrammiert. Auf der Grundlage des Korrekturfaktors wird der Mittelwert und deren Standardabweichung berechnet [185]. Die zur Berechnung des Flächenwiderstandes notwendige Schichtdicke ist auf 2 nm (AFM-Untersuchung) gemittelt. Die Strukturtreue der GO-Greek-Cross-Transducer ist durch Prozessgrenzen der vorhandenen Anlagentechnik leicht beeinträchtigt. Mit den manuell steuerbaren Spindelantrieben in  $x$ - $y$ -Richtung des Maskaligner liegt die größtmögliche Ausrichtungsgenauigkeit der 5"-Quarz-Maske auf 4"-Si-Wafer bei 200 nm, s. Abbildung 7-2 (c). Die Auflösungsgrenze der Belichtungseinheit des Maskaligner beträgt 3  $\mu$ m. Dies führt zu einem qualitativen Verlust des Unterschnittes im Fotolack für Strukturgrößen unterhalb dieser Auflösungsgrenze. Nach dem Aufdampfen der Metallkontakte führt diese Verrundung des Polymerlacks zu einer

etwas stärker geschlossenen Metallfilmbildung über die Resistflanke. Der Lift-Off muss mit Ultraschall unterstützt werden, was zu einem Abriss und Bildung von abstehenden Graten an den Kontaktflanken führt, s. Abbildung 7-12 (c) und (d). Zusätzlich werden die rGO-Greek-Cross-Strukturen mit Stegbreiten zwischen  $1,4\ \mu\text{m}$  bis  $1,7\ \mu\text{m}$  durch diese Beeinträchtigungen am Schutzlack während des RIE-Prozesses im Plasma leicht unterätzt, s. Abbildung 7-12 (d).



**Abbildung 7-2:** Messkontakte der Vierpunktmessung. (a) Illustration zeigt wie  $I_{\text{quell}}$  und  $U_{\text{mess}}$  zyklisch um die Kontaktpositionen rotiert werden können zur Kompensation der Symmetrieverluste. (b) REM: Primärstrahlung mit 5 kV zeigt eine  $3\ \mu\text{m}$  große Greek-Cross-Teststruktur. (c) Vergrößerung der Sensorfläche hebt den Ausrichtungsfehler von  $\sim 200\ \text{nm}$  zwischen den Au-Kontakten und GO, sowie die Gratbildung nach Lift-Off hervor. (d) Durch Beugungseffekte hervorgerufene Verrundungen ermöglichen keinen gleichschenkligen GO-Greek-Cross-Übergang. Das Sputterätzen mit  $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Plasma führt zum Materialabtrag an den Randbereichen der GO-Transducer.

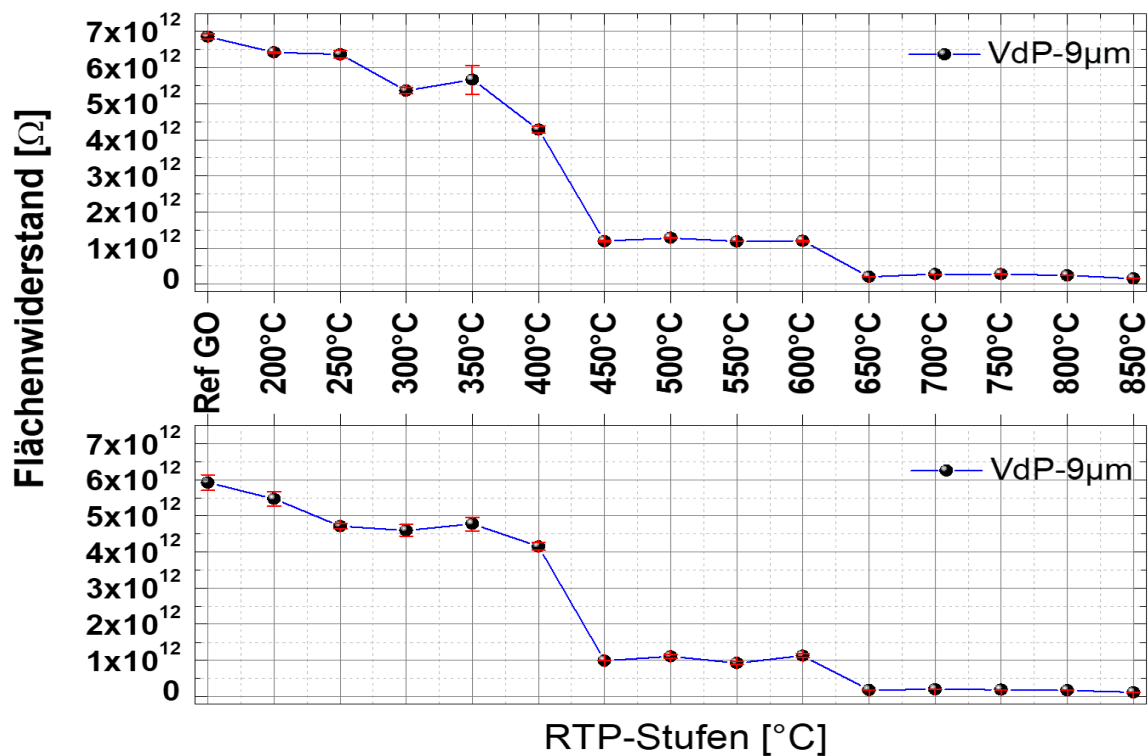
### 7.1.3 RTP-Präparation der rGO-Greek-Cross Strukturen

Analog zu den RTP-Stufen aus Kapitel 6.1. werden die Sensoren von  $200\ ^\circ\text{C}$  in  $50\ ^\circ\text{C}$ -Schritten bis auf  $850\ ^\circ\text{C}$  im RTP innerhalb  $t = 1\ \text{s}$  thermisch ausgeheilt. Für die folgenden Messungen werden die Proben wie folgt eingeteilt. Ein erster Messsatz wurde in einem Vakuumofen thermisch vorbehandelt ( $T = 350\ ^\circ\text{C}$ ,  $t = 10\ \text{h}$ ). Dieser wurde danach den beschriebenen RTP-Stufen unterzogen. Ein zweiter Messsatz wurde ohne thermische Vorbehandlung direkt dem RTP-Verfahren ausgesetzt. Die

Änderung der Flächenwiderstände wird in der Analyse in Abhängigkeit der Reduktionstemperaturen mit Greek-Cross-Stegbreiten von 1,4  $\mu\text{m}$ , 1,7  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 7  $\mu\text{m}$  und 9  $\mu\text{m}$ , Design-Abbildung 5-8, untersucht.

#### **7.1.4 Charakterisierung der rGO-Greek-Cross-Flächenwiderstände mit thermischer Vorbehandlung und RTP**

Die Flächenwiderstände aller Messproben nach der thermischen Vorbehandlung im Vakuumofen ( $T = 350\text{ °C}$ ,  $t = 10\text{ h}$ ) bilden die Referenzwerte. Nach dieser thermischen Vorbehandlung wird jeder Messsatz pro Design nur einer RTP-Stufe ausgesetzt und die Änderung der Flächenwiderstände in Abhängigkeit der RTP-Stufen graphisch aufgetragen. Die Ergebnisse aller Flächenwiderstände einer 9  $\mu\text{m}$  großen rGO-Greek-Cross-Struktur pro Temperaturstufe werden in Abbildung 7-3 diskutiert. Die Übersicht aller Geometrien dieser Messreihe erfolgt im Histogramm, Abbildung 7-4. Die rGO-Greek-Cross-Schichten besitzen durch die thermische Vorbehandlung einen Ausgangswiderstand zwischen 6 T $\Omega$  und 8 T $\Omega$ , Abbildung 7-3. Die hohen Schwankungen dieser Ausgangswerte zu Beginn der Messungen schränken im Folgenden eine genauere statistische Auswertung ein. Bei der sukzessiven Erhöhung der RTP-Stufen ab 200  $^{\circ}\text{C}$  in 50  $^{\circ}\text{C}$ -Schritten sinken die Verläufe der Flächenwiderstände zwischen 200  $^{\circ}\text{C}$  bis 400  $^{\circ}\text{C}$  um 25 % und 38 % zum Referenzwert. Ab einer RTP-Temperatur von 450  $^{\circ}\text{C}$  bildet sich ein Plateau der Flächenwiderstände aus, das bis zu einer Temperatur von 600  $^{\circ}\text{C}$  konstant verläuft mit einer durchschnittlichen Änderung von 84 % zum Ausgangszustand. Ab 650  $^{\circ}\text{C}$  bis zum Erreichen einer Endtemperatur von 850  $^{\circ}\text{C}$  überführt die thermische Ausheilung die Schichtwiderstände in ein zweites Plateau. Der durchschnittliche Flächenwiderstand der Messproben sinkt auf  $\sim 120\text{ G}\Omega$  ( $\pm 30\text{ G}\Omega$ ) und damit um weitere 14-16 %, bezogen auf das erste Temperaturplateau zwischen 450  $^{\circ}\text{C}$  und 600  $^{\circ}\text{C}$ . Die prozentuale Gesamtänderung des Schichtwiderstandes beträgt 96 % bis 98 % zum Referenzwert.

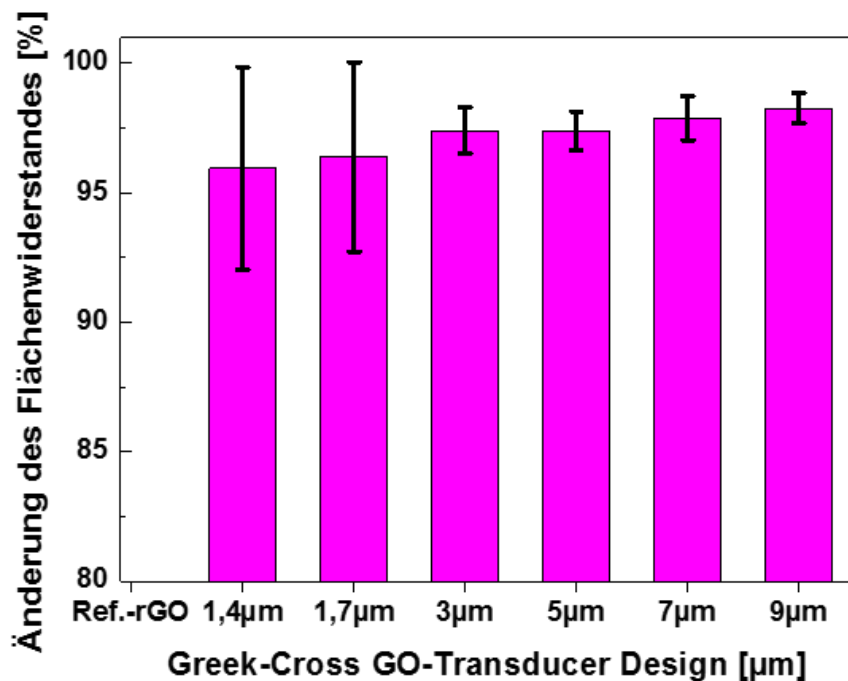


**Abbildung 7-3:** Darstellung der Flächenwiderstände von zwei Chargen mit 9 µm großen Greek-Cross-Strukturen. Die thermische Ausheilung der RTP-Stufen erfolgt von 200 °C bis 850 °C gestuft in 50 °C-Schritten.

Neben den Flächenwiderständen jener 9 µm Greek-Cross-Struktur bilden sich ähnliche Plateaus aus bei Stegbreiten mit 3 µm, 5 µm und 7 µm. Diese sind deutlicher ausgeprägt als bei den schmaleren 1,4 µm und 1,7 µm rGO-Greek-Cross-Strukturen, die aufgrund der Unterätzung des Fotolackes und der Lift-Off-Fehlstellen beeinträchtigt sind. Das Histogramm in Abbildung 7-4 fasst alle thermisch vorbehandelten und RTP reduzierten Mikrochips mit der maximalen Änderung ihrer Flächenwiderstände um mindestens 90 % vom Ausgangswert zusammen. In der Tabelle 7-1 werden die Schichtwiderstände in die Widerstände pro Fläche für die ausgewählten RTP-Parameter (200 °C, 550 °C, 850 °C und Referenzwert) angegeben [155][156][185].

**Tabelle 7-1:** Die metrische Einheit der spezifischen Widerstände in  $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$  verdeutlicht den Einfluss der thermischen Vorbehandlung sowie die unteren und oberen RTP-Stufen von 200 °C, 550 °C und 850 °C.

Greek-Cross-Design	1,4 $\mu\text{m}$ [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]	1,7 $\mu\text{m}$ [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]	3 $\mu\text{m}$ [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]	5 $\mu\text{m}$ [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]	7 $\mu\text{m}$ [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]	9 $\mu\text{m}$ [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]
VB 350 °C	$2,28 \times 10^9$	$1,53 \times 10^{10}$	$2,59 \times 10^9$	$2,17 \times 10^9$	$4,4 \times 10^9$	$3,87 \times 10^9$
RTP 200 °C	$4,37 \times 10^9$	$1,148 \times 10^{11}$	$4,4 \times 10^9$	$3,25 \times 10^9$	$1,87 \times 10^{10}$	$22,34 \times 10^{10}$
RTP 550 °C	$4,28 \times 10^9$	$1,526 \times 10^{10}$	$2,47 \times 10^9$	$5,26 \times 10^8$	$2,33 \times 10^9$	$8,41 \times 10^9$
RTP 850 °C	$2,28 \times 10^9$	$9,83 \times 10^8$	$4,63 \times 10^9$	$2,27 \times 10^8$	$3,7 \times 10^9$	$4,35 \times 10^9$

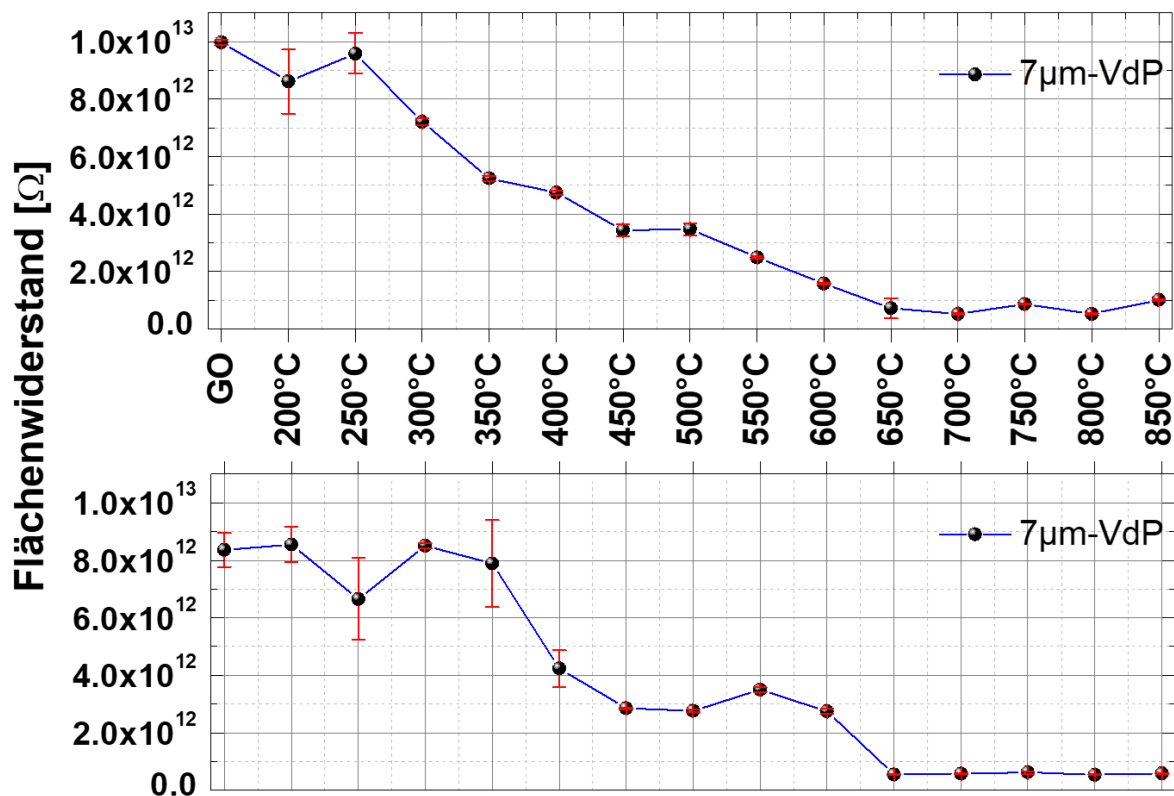


**Abbildung 7-4:** Die Änderung der Flächenwiderstände in Abhängigkeit des Referenzwertes rGO in [%] liegt durchgehend bei über 90 %. Die normierte Varianz in Bezug auf den Anfangswiderstand liegt unter 10 %. Die Fertigung der 1,4  $\mu\text{m}$  und 1,7  $\mu\text{m}$  großen Sensorstrukturen ist aufgrund der lithographischen Auflösungsgrenze qualitativ eingeschränkt.

### 7.1.5 Charakterisierung der rGO-Greek-Cross-Flächenwiderstände nach direktem RTP

Die Charakterisierung der Flächenwiderstände ohne thermische Vorbehandlung, erfolgt graphisch am Beispiel der 7  $\mu\text{m}$ -VdP-Strukturen pro RTP-Stufe. Die Flächenwiderstände des Isolatorzustandes schwanken zwischen 8 T $\Omega$  und 10 T $\Omega$  und erlauben keine tiefere statistische Erfassung. Zwischen 200 °C und 300 °C ist eine unstetige Abnahme der Flächenwiderstände festzustellen. Im Bereich zwischen 350 °C und 600 °C sinkt der Flächenwiderstand fast linear ab. Von 650 °C bis 850 °C bildet sich ein temperaturabhängiges Plateau mit einem durchschnittlichen

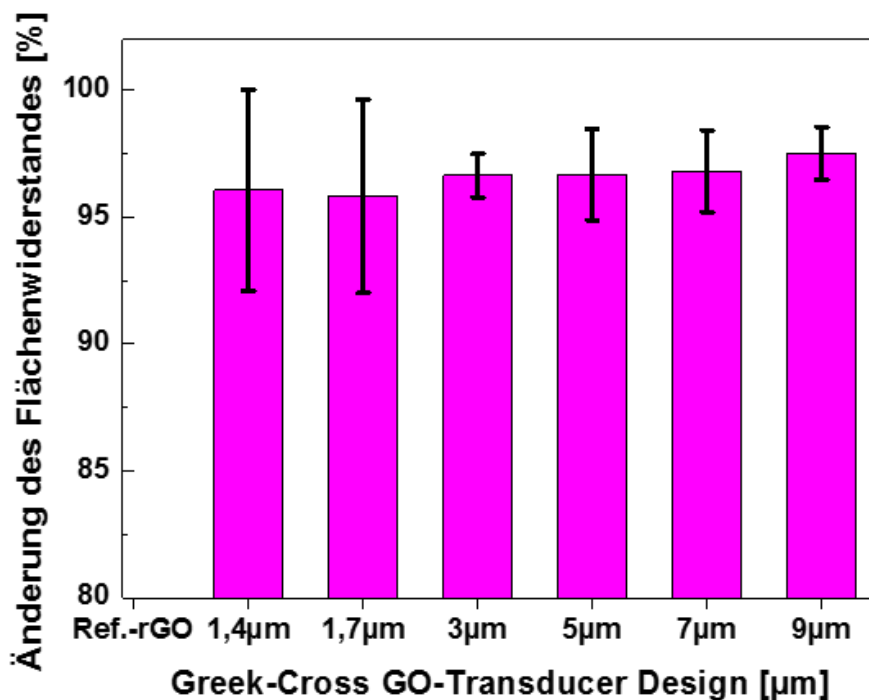
Flächenwiderstand von  $\sim 150 \text{ T}\Omega$ . Die Maximaländerung der Flächenwiderstände mit Greek-Cross-Strukturen der Dimensionen  $3 \mu\text{m}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ,  $7 \mu\text{m}$ ,  $1,4 \mu\text{m}$  und  $1,7 \mu\text{m}$  sind prozentual im *Histogramm III*, Abbildung 7-6, wiedergegeben. Die kleinste und größte Gesamtänderung zum Referenzwiderstand mit  $T_{max} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt zwischen  $90,37 \%$  und  $99,58 \%$ . Insgesamt ist festzuhalten, dass die Flächenwiderstände der  $1,4 \mu\text{m}$  und  $1,7 \mu\text{m}$  großen Greek-Cross eine höhere Varianz aufgrund der unterätzten GO-Kanten aufweisen, die den Leitungspfad verengen, Abbildung 7-2, und nicht über die Fläche kompensiert werden können. Im Vergleich zu den thermisch vorbehandelten Messätzen zeigt sich für  $1,4 \mu\text{m}$  und  $1,7 \mu\text{m}$  eine leicht erhöhte Varianz der Flächenwiderstände um durchschnittlich  $11 \%$  pro Reduktionsstufe.



**Abbildung 7-5:** Änderung der Flächenwiderstände von zwei Chargen mit der  $7 \mu\text{m}$  Greek-Cross von  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  in  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten. Die thermische Ausheilung bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  RTP bildet hier den Referenzwert.

Die Umrechnungen des Flächenwiderstände, Tabelle 7-2, in die metrische Einheit  $[\Omega\text{mm}^2/\text{m}]$  der RTP-Stufen  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  verdeutlicht die Änderung des Schichtgefüges in Abhängigkeit von der Transducerflächen [155][156][185].





**Abbildung 7-6:** Die Änderung des Flächenwiderstandes ist in Abhängigkeit des Referenzwertes rGO in [%] und der jeweiligen Sensorgeometrie dargestellt. Für rGO-Greek-Cross-Strukturen ist eine starke Änderung der Widerstandswerte mit über 90 % gezeigt. Die normierte Varianz der Widerstandsänderung liegt unter 11 %.

**Tabelle 7-2:** Vergleichende Übersicht umgerechneter Flächenwiderstände in die spezifischen Widerstände [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ] für die RTP-Stufen von 200 °C, 550 °C und 850 °C.

Greek-Cross Design	1,4 µm [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]	1,7 µm [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]	3 µm [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]	5 µm [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]	7 µm [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]	9 µm [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ]
RTP 200 °C	$7,1 \times 10^8$	$1,66 \times 10^{10}$	$2,19 \times 10^9$	$1,64 \times 10^9$	$1,53 \times 10^9$	$3,55 \times 10^9$
RTP 550 °C	$1,15 \times 10^8$	$2,45 \times 10^9$	$4,34 \times 10^8$	$2,64 \times 10^8$	$4,12 \times 10^8$	$5,44 \times 10^8$
RTP 850 °C	$1,45 \times 10^7$	$6,23 \times 10^7$	$6,5 \times 10^7$	$4,6 \times 10^7$	$5,18 \times 10^8$	$6,89 \times 10^7$

### 7.1.6 Bewertung der Flächenwiderstände der rGO Greek-Cross

Die Änderungen der Flächenwiderstände der rGO-Schichten korrelieren mit den diskutierten Ergebnissen aus der XPS-Analyse in Bezug auf die vorhandene Aufspaltung von C-O-Einfachbindungen und C=O-Doppelbindungen. Die thermische Ausheilung führt im Dünnsfilm zur partiellen Bildung von C-C-Bindungen, wie durch die Abnahme der elektrischen messbaren Flächenwiderstände deutlich wird. Die Raman-Analysen hingegen haben Unregelmäßigkeiten in Bezug auf das Schichtverhalten in Abhängigkeit der RTP-Stufen gezeigt, die auf mögliche Oberflächenreaktionen während der thermischen Ausheilung zurückzuführen sind.

Der schwankende Verlauf des Schichtwiderstandes der thermisch vorbehandelten Sensoren bis zu 350 °C untermauert ein solches Reaktionsverhalten der vorangegangenen Erkenntnisse. Innerhalb dieser niedrigen Temperaturstufen werden auf dem vorbehandelten Dünnschicht Oxidationsreaktionen an der GO-Oberfläche durch Adsorbate initiiert, die den Flächenwiderstand durch Defektbildung wieder erhöhen. Aber auch die Umwandlung der verschiedenen Abgangsgruppen an den Randbereichen der Schichtgrenzen führten zu einer Gasbildung von CO und CO<sub>2</sub>, welche zur Rissbildung beitragen. Zwischen 450 °C und 600 °C sowie 650 °C und 850 °C bilden sich jeweils zwei Zustandsebenen aus, die auf die Übergangsbildung von Schottky durch Diffusion zu Ohm'schen Kontakten resultieren. Zwischen 650 °C und 850 °C bildet sich zu den thermisch vorbehandelten Proben ein gleichartiges Plateau aus. Der Gesamtverlauf der Flächenwiderstände der rGO-Dünnschichten ohne thermische Vorbehandlung hingegen zeigt stetige, aber nicht linear verlaufende Änderungen der Flächenwiderstände bis 500 °C. Das Verhalten des abnehmenden, aber schwankenden Flächenwiderstandes der thermisch nicht vorbehandelten Proben von 200 °C bis 500 °C deckt sich mit den Intensitätsverhalten der G-, 2D<sub>1</sub>- und 2D<sub>2</sub>-Ramanbanden, die zeigten, dass die Defektanzahl in der Dünnschicht abnimmt. Es verdichtet sich die Vermutung, dass im unteren Temperaturbereich die nicht systematische Zu- und Abnahme der Flächenwiderstände auf mögliche Rissbildungen durch Oxidationsreaktionen auf die rGO-Oberfläche zurückzuführen sind [53].

Die Bildung der zweifachen Plateaus der thermisch vorbehandelten Proben ist vermutlich auf die bereits initiierten Diffusionsprozesse zwischen dem rGO und der Ti/Au-Metallkontakte zurückzuführen. Bei der thermischen Vorbehandlung formieren sich zwischen dem rGO-Dünnschicht und der GO-Kontaktschicht/Gold homogen und anteilig diffundiert Schottky-Übergänge, die ab 600 °C vollständig in einen Ohm'schen-Kontakt übergehen und den Sprung in das zweite Plateau erklären [186][187]. Bei nicht thermisch vorbehandelten Proben setzt die Bildung des Ohm'schen Kontaktes erst ab 650 °C vollständig ein.

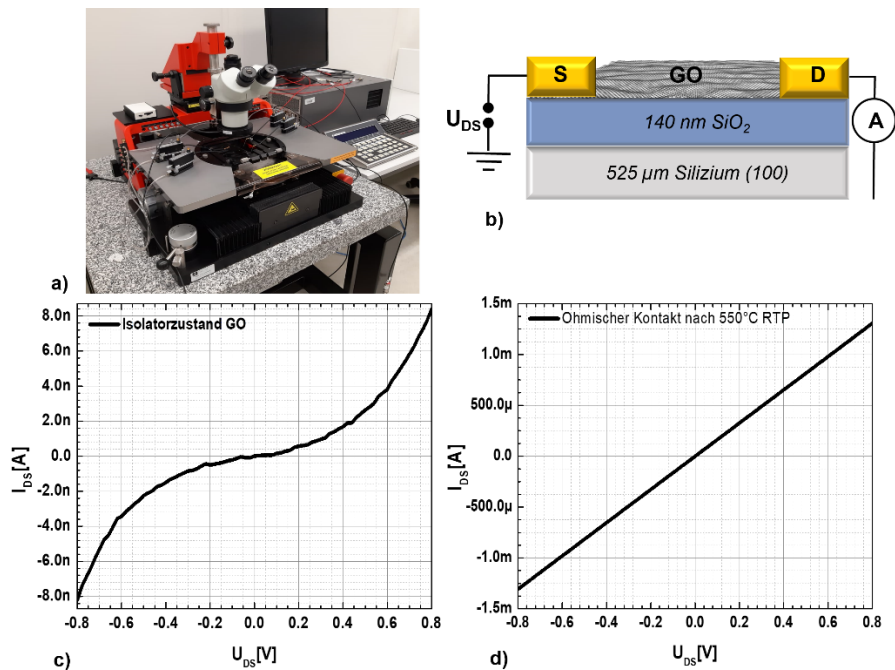
Die Messungen zeigen durchgehend den Einfluss der sukzessiv steigenden RTP-Stufen und der sich daraus bildenden Leitfähigkeitszunahme. Die insgesamt hohen Flächenwiderstände für alle Proben sind auf die großen Abstände zwischen den

Metallkontakten auf den nur partiell thermisch ausgeheilten rGO-Dünnsfilm zurückzuführen. Im Vergleich zu epitaktischem Graphen zeigt sich die Einschränkung von Graphenoxid in Bezug auf elektrische Leitfähigkeit über größere Flächenbereiche, wie in Kapitel 7.1 deutlich wurde. Die Anteile an  $sp^3$ -hybridisierten Zuständen bleiben trotz thermischer Ausheilung und partiellen  $sp^2$ -hybridisierten Zuständen die dominierende Eigenschaft der Dünnsfilme und erlauben dem elektrischen Strom nur über kurze Distanzen ausreichend stark fließen zu können [9][45][168]. Für Schichtwiderstände in der Größenordnung weniger  $k\Omega$  müssten die Abstände der Metallkontakte der Greek-Cross-Strukturen im Nanometer-Bereich gewählt werden, um die Messfläche zu verkleinern. Aufgrund der begrenzten technologischen infrastrukturellen Mittel ist dieser Ansatz nicht realisierbar gewesen. Eine Anpassung der Längenparameter an die Greek-Cross Dimensionen in den Nanometerbereich wäre mit einer Elektronenstrahlolithographie durchaus möglich gewesen. Aufgrund dieser Erkenntnis wird für alle IDE basierten ISFET-Geometrien die Längenabmessungen auf  $5\ \mu\text{m}$  konstant gesetzt und in den folgenden Kapiteln untersucht. Für alle Messungen hat sich bei  $550\ \text{°C}$  ein RTP-Optimum abgebildet, das auch im weiteren Verlauf weiter zu verifizieren versucht wird.

## 7.2 Messprinzip der $U$ - $I$ -Widerstandsmessungen der rGO-ISFET

Um die GO-Transducer für spätere biologische Analysen verwenden zu können, müssen zuerst die Widerstände und deren Änderungen durch die bereits diskutierten RTP-Stufen zur thermischen Ausheilung ausreichend charakterisiert werden. Für die Widerstandsmessungen werden die konzipierten ISFET-Sensoren mit der Konfiguration von 16-, 32-, 64-, 128-, 256-IDE-Strukturen verwendet. Die Metalllänge aller IDE beträgt  $100\ \mu\text{m}$  und der Elektrodenabstand  $5\ \mu\text{m}$ . Die Details zum Design und die Fertigungsfolgen aller ISFET sind im Kapitel 5.2.3 zusammengefasst.

Methodisch wird pro Kanal durch Drahtbonden die Source- und Drainseite der Messkanäle, Abbildung 7-7 (b) kontaktiert und ein Strom  $I_D$  gemessen bei einer angelegten Spannung  $U_{DS}$ . Aus der Messung des zweipoligen Strukturaufbaus werden die Strom-Spannungs-Kennlinien  $I_D U_{DS}$ , Abbildung 7-7 (c) und (d), aufgenommen und nach dem Ohm'schen Gesetz  $R = \frac{U_{DS}}{I_{DS}}$  ausgewertet [9][187][188].



**Abbildung 7-7:** (a) Keithley 4200 SCS Parameteranalyser und Waferprober. (b) Illustration der Source-Drain-Kontaktierung der GO-ISFET. (c) Die  $I_D U_D$ -Kennlinie des thermisch unbehandelten GO-ISFET einer 16er-IDE bildet eine punktsymmetrische Diodenkennlinie mit einem Isolatorwiderstand  $R_{max} = 10 \text{ M}\Omega$  bei  $U_{DS} = +0,8 \text{ V}$ . (d) Das RTP bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  und die einsetzende Diffusion zwischen der Ti-Au-Metallisierung und rGO führt bei  $U_{DS} = +0,8 \text{ V}$  zu einem linearen Ohm'schen Kontakt mit  $R_{max} = 0,61 \text{ k}\Omega$ .

Die Parameter des Messverlaufes sind in Tabelle 7-3 zusammengefasst. Alle rGO-Widerstände der RTP-Stufen werden ausschließlich aus den Maximalwerten der linearen  $I_D U_D$ -Kennlinien bei  $+0,8 \text{ V}$  nach dem Ohm'schen Gesetz berechnet.

**Tabelle 7-3:** Messparameter zur Erfassung der  $I_D U_D$ -Kennlinien.

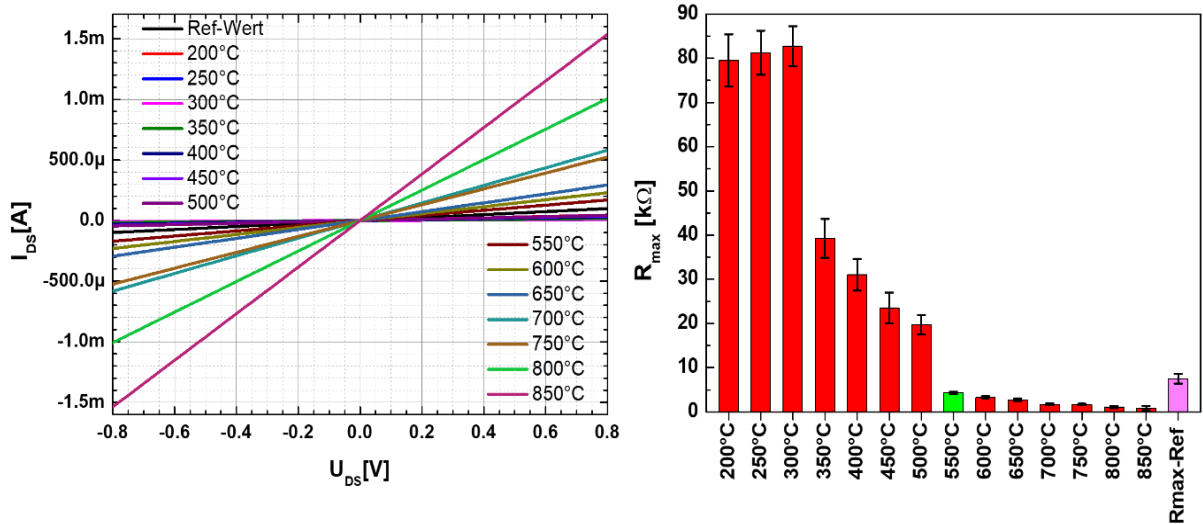
Messparameter	Dual-Sweep
Start-Punkt der $U_{DS}$	-0,8 V
Stop-Punkt $U_{DS}$	+0,8 V
Schrittweite	0,02 V
Messpunkte	81
Strombegrenzung für $I_{DS}$	0,1 A

## 7.2.1 Charakterisierung der rGO-ISFET-Widerstandsänderungen nach der thermischen Ausheilung

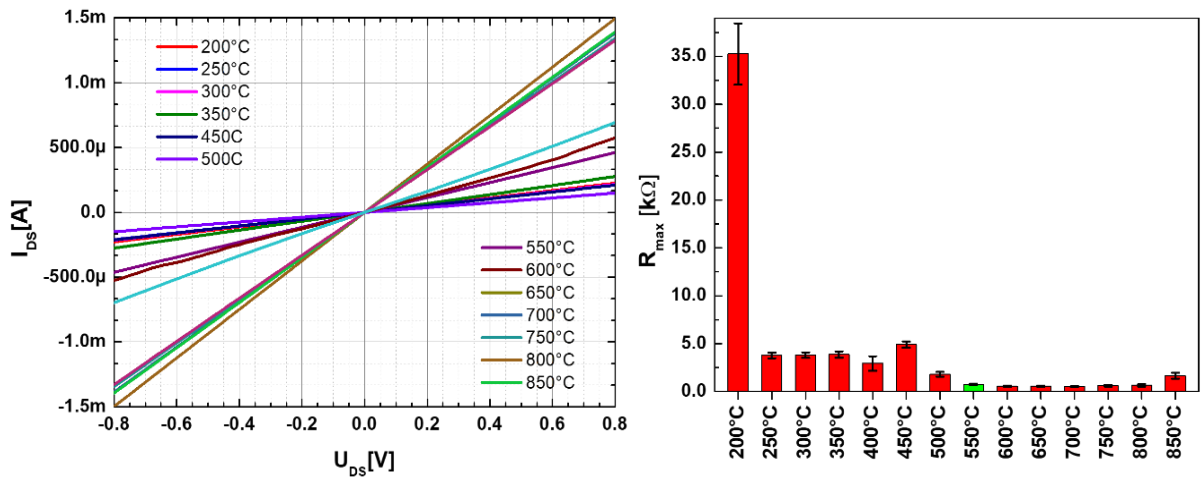
Mit Ausnahme der Messsätze der 16er-IDE wurden für diesen Versuchsteil die Wafer zuerst thermisch bei  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuumofen ( $t = 10 \text{ h}$ ) vorbehandelt. Danach wurden die Wafer dem RT-Prozess unterzogen und von  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  in  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -Schritten bis auf die Endtemperatur von  $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $t = 1 \text{ s}$ ) thermisch ausgeheilt. Die folgende graphische Diskussion erfolgt am Beispiel der rGO-ISFET, Abbildung 7-8, mit 64-Finger-IDE-

Konfigurationen und der rGO-ISFET, Abbildung 7-9, in der 16-Finger-IDE-Konfiguration. Die weiteren Ergebnisse der 32-, 128- und 256-rGO-ISFET sind für die äquivalenten thermischen Ausheilungsschritte in Tabelle 7-4 zusammengefasst. Die thermische Vorbehandlung der rGO-Transducer bilden die Referenzwiderstände mit der Bezeichnung  $R_{max-Ref}$  bei  $U_{DS} = +0,8$  V. Die  $R_{max-Ref}$  werden gegen die  $R_{max}$ -Werte bei  $U_{GS} = +0,8$  V aller nachfolgenden RT-Prozesse verglichen und charakterisiert.

Die Widerstände  $R_{max-Ref}$ , Abbildung 7-9, der thermisch vorbehandelten 64-IDE der rGO-ISFET liegen bei 8,8 k $\Omega$ . Die folgenden RTP-Stufen zwischen 200 °C und 500 °C führen zu einem Anstieg von  $R_{max}$  durch unerwünschte Oberflächenoxidationen auf dem Dünnsfilm. Die  $R_{max}$ -Werte der rGO-ISFETs bei 200 °C, 250 °C und 300 °C RTP schwingen sich mit 83 k $\Omega$  auf ein Plateau ein, s. Histogramm in Abbildung 7-8. Die RTP-Stufen von 350 °C, 400 °C, 450 °C und 500 °C führen zum Absinken der Widerstände zwischen 42 k $\Omega$  und 19 k $\Omega$ . Festzuhalten ist ab 550 °C der Abfall von  $R_{max}$  auf 4,4 k $\Omega$ , der damit um 55 % unter  $R_{max-Ref}$  liegt. Bei Temperaturen zwischen 600 °C und 850 °C sinken die Widerstände stetig von 3,6 k $\Omega$  bis auf 0,5 k $\Omega$  ab. Bei den Messungen der RTP-Versuchsreihe mit thermisch nicht vorbehandelten 16-IDE-rGO-ISFET, Abbildung 7-9, zeigen die  $R_{max}$ -Werte einen starken Einfluss durch Reduktionseffekte auf die rGO-Transducer zwischen 200 °C und 500 °C. Das eingebrachte thermische Budget von 200 °C überführt den GO-Isolatorzustand mit  $R = 5$  M $\Omega$  zu einem  $R_{max}$  mit 35 k $\Omega$  und qualifiziert sich für diese Sensortypen als die ungeeignetste RTP-Stufe. Zwischen 250 °C und 350 °C sinkt der Widerstand auf 3,75 k $\Omega$ , 3,8 k $\Omega$  und 3,88 k $\Omega$ . Zwischen 400 °C und 450 °C schwankt der Widerstand in Abhängigkeit zur Temperaturstufe zwischen 2,92 k $\Omega$  und 4,9 k $\Omega$ . Referenziert auf den Anfangswiderstand führt die Temperaturstufe von 500 °C zu einer deutlichen Widerstandsänderung auf 1,6 k $\Omega$ , die bei 550 °C um weitere 0,5 k $\Omega$  auf 0,9 k $\Omega$  sinkt. Bis zu 700 °C bildet sich ein Plateau mit durchschnittlichen Widerständen um die 0,5 k $\Omega$ . Ab 850 °C steigt der Widerstand wieder um 1,5 k $\Omega$  an.



**Abbildung 7-8:** Vergleichende Auswertung der thermisch vorbehandelten Messsätze der 64-IDE-rGO-ISFET Konfiguration. (a) Verlauf der  $I_D U_D$ -Kennlinien der Drain-Source-Ströme über die Drain-Source-Spannungen in Abhängigkeit der RTP-Stufen von 200 °C bis 850 °C. (b) Das Histogramm aller Widerstandswerte ( $R_{max-Ref}$  und  $R_{max}$ ) zeigt bei der RTP-Stufe von 550 °C (grün) die effektivste Widerstandsänderung des GO-Transducer.



**Abbildung 7-9:** Vergleichende Auswertung der nicht thermisch vorbehandelten Messsätze der 16-IDE-rGO-ISFET-Konfiguration. (a)  $U$ - $I$ -Kennlinien-Übersicht der vollständigen Messverläufe der RTP-Stufen von 200 °C bis 850 °C. (b) Das Histogramm fasst die Widerstandsänderungen zusammen und belegt, dass die wirksamste Reduktionsstufe bei 550 °C (grün) erreicht ist, trotz einer kurzen Prozesszeit von  $t = 1$  s.

Die Mittelwerte und Standardabweichungen aller Widerstände aller fünf Sensorkonzeptionen sind von 200 °C bis 850 °C in Tabelle 7-4 zusammengestellt. Die Datenlage zeigt insgesamt ein Absenken der Widerstände mit steigender Temperatur durch das RTP-Verfahren.

**Tabelle 7-4:** Vergleichende Gesamtübersicht der Mittelwerte und Standardabweichung für  $R_{max}$  bei +0,8V der IDE-Konzeptionen 16, 32, 64, 128 und 256 mit thermischem RTP.

RTP	IDE 16 [k $\Omega$ ]	IDE 32 [k $\Omega$ ]	IDE 64 [k $\Omega$ ]	IDE 128 [k $\Omega$ ]	IDE 256 [k $\Omega$ ]
<b>VB 350 °C</b>	-----	7,8 ±0,4	7,5 ±1,1	1,4 ±0,1	1,2 ±0,2
<b>200 °C</b>	35,3 ±3,2	10,2 ±0,6	79,5 ±5,9	1,62 ±0,13	1,3 ±0,1
<b>250 °C</b>	3,77 ±0,3	8,5 ±0,8	81 ±4,9	2,1 ±0,1	1,5 ±0,2
<b>300 °C</b>	3,8 ±0,3	6,8 ±0,6	82,7 ±4,5	2,3 ±0,15	1 ±0,2
<b>350 °C</b>	3,87 ± 0,3	4,4 ±0,6	39,25 ±4,4	1,9 ±0,1	0,14 ±0,06
<b>400 °C</b>	2,9 ±0,7	3,1 ±0,3	31 ±3,5	1,4 ±0,1	0,13 ±0,04
<b>450 °C</b>	4,9 ±0,3	2,1 ±0,2	23,5 ±3,5	1,5 ±0,1	0,12 ±0,01
<b>500 °C</b>	1,8 ±0,2	1,5 ±0,13	19,7 ±2,2	1,2 ±0,1	0,12 ±0,03
<b>550 °C</b>	0,73 ±0,1	0,8 ±0,01	4,3 ±0,23	0,71 ± 0,1	0,34 ±0,03
<b>600 °C</b>	0,5 ±0,06	0,74 ±0,01	3,3 ± 0,23	0,61 ±0,1	0,4 ±0,03
<b>650 °C</b>	0,5 ±0,05	0,7 ±0,01	2,75 ±0,3	0,51 ±0,1	0,42 ±0,32
<b>700 °C</b>	0,53 ±0,05	0,6 ±0,01	1,7 ±0,18	0,45 ±0,2	0,43 ±0,03
<b>750 °C</b>	0,6 ±0,1	0,6 ±0,04	1,7 ±0,12	0,45 ±0,3	0,42 ±0,04
<b>800 °C</b>	0,65 ±0,1	0,5 ±0,04	1,1 ±0,2	0,34 ±0,3	0,39 ±0,03
<b>850 °C</b>	1,65 ±0,3	0,9 ±0,06	0,86 ±0,46	0,31 ±0,3	0,37 ±0,06

## 7.2.2 Bewertung der $I_D U_D$ -Kennlinien der rGO-ISFET

In Bezug auf die Übersicht der Ergebnisse zur Charakterisierung der Widerstände ist festzuhalten, dass die Varianz der  $I_D U_D$ -Kennlinien zwischen 200 °C – 450 °C auf die diskutierten Effekte aus Kapitel 6.4.1 zurückzuführen ist. Ferner reicht in allen Fällen der energetische Eintrag der RTP-Stufen unterhalb von 550 °C nicht aus, das Schichtengefüge mit einer deutlichen thermischen Ausheilung in den partiellen Halbleiterzustand zu überführen. Trotz der Prozesszeit von 1 s ist der energetische Schwellwert von 550 °C ausreichend, so dass die oxidierten Oberflächenzustände nicht mehr nachteilig dominieren. Die Intensität der IR-Lampen des RTP-Ofens und die begrenzte thermische Kapazität der rGO-FETs führen zur Materialermüdung durch Aufrauen der IDE-Fingerelektroden. Bei allen Sensorkonzeptionen ab RTP-Stufen von 600 °C setzen Aberrationen der IDE-Metallkontakte ein. Trotz der Glasübergangstemperatur  $T_G$  für Borosilikatglas mit 525 °C wird interessanterweise die hermetische Passivierung bis 850 °C eher verbessert. Die BSK-Glasschicht formt sich immer dichter um die Leiterbahn und zeigt, dass dieses verwendete Dielektrikum als äußerst stabile Passivierungsschicht für die ISFET noch ein viel höheres Potential aufweist, vgl. Abbildung 5-12. Die vertiefte Prozessentwicklung und Untersuchung der BSK-Passivierung konnten in dieser Arbeit nicht weiterverfolgt werden. Für zukünftige Anwendungen, insbesondere für die Fertigung elektronischer Systeme auf flexiblen Substraten wie Polyimid, Neopulium o.ä., kann diese Art der hermetischen

Passivierung von hoher Bedeutung sein.

Insgesamt ist keine durchgehend lineare Widerstandssenkung erkennbar gewesen, wie sie erwartet wurde. Dabei ist aber auffällig, dass neben den spektroskopischen Voranalysen sich auch hier für alle fünf Sensortypen abgezeichnet hat, dass bei 550 °C RTP die größte Änderung der  $R_{max}$ -Werte vorliegen. Damit verdichtet sich das Konzept der Findung eines prozesstauglichen Parameters bei der RTP-Stufe von 550 °C mit einem kurzen Energiepuls von  $t = 1$  s, der in der weiteren Untersuchung verfolgt werden kann. Der Messaufbau in den folgenden Kapiteln für die fünf rGO-ISFET-Konzeptionen unterscheidet sich unter der Hinzunahme einer Referenzelektrode in wässrigen Medien. Hierzu werden zuerst im folgenden Kapitel einige Grundlagen erläutert.



## 8 Thermisch ausgeheilte Graphenoxid-basierte ISFETs

### 8.1 Grundlegendes zum ISFET und zu der Konzeption mit rGO-Transducer

Der Hauptgrund der Kombination von Interdigitalelektroden (IDE) mit rGO basierten Transducern liegt in dem konzeptionellen Ansatz zur Bildung von ionensensitiven Feldeffekttransistoren (ISFETs) als alternative Biosensorplattform. Dieser einfach gehaltene Elektrodenaufbau kann mit vielseitiger Eignung für unterschiedliche Applikationen im Bereich der biomedizinischen Messtechnik verwendet werden. Diese ISFETs eignen sich zum Nachweis sehr geringer Analyt-Konzentrationen in unterschiedlichen gepufferten wässrigen Medien. Diese Art von Ionenselektiven Elektroden sind klassifizierbar in ChemFETs (chemisch sensitive Feldeffekttransistoren) bzw. ISFETs (ionensensitive Feldeffekttransistoren) und in kapazitive EISFETs-(Elektrolyt-Isolator-Silizium Feldeffekttransistoren) [39][189][190]. ISFETs und EISFETs basieren auf dem Funktionsprinzip, welches in der Elektroniktechnik zur Kanalsteuerung von elektrischen Strömen zwischen Source und Drain weitläufig mit p/n-dotierten Silizium-Feldeffekttransistoren eingesetzt wird. Die metallische Gate-Elektrode, die bei MOSFETs (Metall-Oxid-Silizium-Feldeffekttransistor) auf einem Dielektrikum isolierend zum Halbleiter als Frontgate verbaut ist, wird durch eine ionenselektive Referenzelektrode (ISE) ersetzt, das zur Bauform dieser ISFET führt [191][192]. Die Begründer dieser konzeptionellen Bauformen sind in Mohamed M. Atalla (1959) und Piet Bergveld (1970) zu finden. Die konzeptionelle Weiterentwicklung der letzten Jahre basiert auf mit Graphen oder Graphenoxid beschichteten ISFETs und in gleicher Weise auf dotierten Siliziumsubstraten aber auch mit Verbindungshalbleiter der Gruppe III-V-Nitride (AlGaN-GaN-Heteroübergänge)[193][194][195]. Sie alle bilden in der biomedizinischen Forschung und Entwicklung mögliche und zu testende Plattformen dieser Art von Sensorkonzeption. Diese Konfiguration von ISFETs mit ISE als Frontgate-Kontakt sind äußerst vielversprechend und kostengünstig produzierbar [196][197][198]. Eines der größten Probleme in der allgemeinen Anwendung von elektrisch arbeitenden Biosensoren liegt in der Selektivität komplexer Messmedien, die bis heute nur durch aufwendige Oberflächenmodifikation gelingt. Bei ISFETs

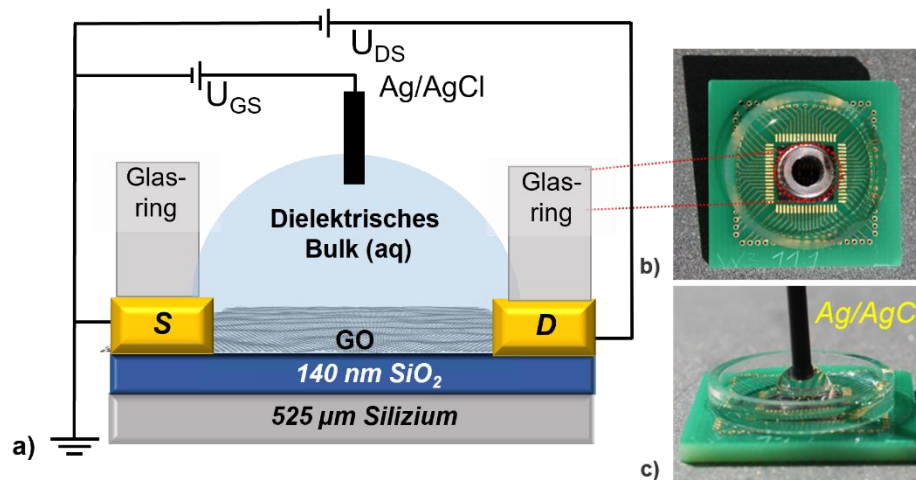
kommt die Stabilität der Transducer bei Langzeitmessungen mit Analyten in gepufferten Medien hinzu, da diese häufig je nach Material durch elektrische Ströme oder angelegte Spannungen Degradationseffekte erfahren können. Je nach Materialwahl kommen Haftungsprobleme der Sensorschicht auf der Halbleiteroberflächen hinzu. Diese Faktoren stehen dem Konzept der ISFETs zur kommerziellen Einsetzbarkeit von ISFETs noch im Wege und haben trotz aller Prognosen das Forschungsstadium noch nicht verlassen.

Das Ziel der folgenden Entwicklungsarbeit wird sein, die Stabilität der ISFET-Konfiguration unter der Verdopplung der IDE und den Einfluss des neu angewendete RTP zur thermischen Ausheilung der rGO/GO-Transducer auf ihre Funktionalität hin zu charakterisieren.

### **8.1.1 Messprinzip der rGO-ISFETs**

Der Aufbau der rGO-ISFETs als potentiometrischer Biosensor besteht aus Drain- und Source-Seite und einer Referenzelektrode als Gate-Zugang [39][198], wie in Abbildung 8-1 dargestellt. Der mikrostrukturierte GO/rGO-Transducer, s. Kapitel 5, befindet sich auf dem Elektrodenareal zwischen dem Drain- und dem Source-Übergang. Die externe Ag/AgCl-Referenzelektrode wird als Frontgate über der Transducer-Schicht positioniert [199]. Im ersten Versuchsteil, s. Kapitel 8.2, wird die Referenzelektrode in DI-Wasser und im zweiten Versuchsteil, s. Kapitel 8.3, in PBS-Pufferlösung eingetaucht, vgl. Tabelle 8-3. Die Hauptfunktion der Frontgate-Elektrode (Ag/AgCl-Referenzelektrode) ist die Steuerung der Spannung über das Gatedielektrikum (DI-Wasser oder PBS-Pufferlösung). Über dieses Dielektrikum wird die Raumladungszone bzw. der Feldeffekt ausgebildet und ein Kontakt zwischen der Frontgate-Elektrode zu dem Transducer aufgebaut. Mit der Referenzelektrode kann über die Raumladungszone das Spannungspotential verändert oder konstant gehalten werden. Die Verlaufsform der Messungen jener  $I_D U_G$ -Kennlinien werden durch die kapazitiven Zustände der Transducer-Oberfläche durch wässrige Medien, Analyten etc. beeinflusst. Die einstellbare Gate-Spannung  $U_{GS}$  kann die Fermi-Energie im rGO-Transducer über das elektrische Feld modulieren und damit die Größe der Ladungsträgerkonzentration innerhalb der rGO-Schicht in Abhängigkeit der Kanalöffnung steuern, was zu einer Stromänderung  $I_{DS}$  zwischen dem Drain-Source-

Kontakt führt [200].



**Abbildung 8-1:** (a) Illustration des ISFET-Schaltbildes mit der in DI-Wasser eingetauchten Ag/AgCl Frontgate-Elektrode. (b) Draufsicht auf die Leiterplatte mit einem verkapselten 128-die-rGO-ISFET. (c) Seitenansicht einer mit über DI-Wasser verbundenen Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Für die Messungen werden die  $I_D U_G$ -Kennlinien aufgenommen. Diese Kennlinien ergeben sich aus dem Verlauf des elektrischen Stromes  $I_D$  des Messkanals, der im Verhältnis zur Gate-Spannung  $U_G$  steht. Anhand der  $I_D U_G$ -Kennlinien können die elektrischen Änderungen des rGO-Halbleiters erfasst werden. Bei der experimentellen Charakterisierung der rGO-Transducer hängt der sich bildende Kanal-Typ davon ab, ob die Gate-Spannung positiv oder negativ gesteuert ist [188][201]. Wird beim einem Scan  $U_G = -0,8$  V angelegt, bildet sich jeweils ein leitender  $p$ -Kanal, bei  $U_G = +0,8$  V ein  $n$ -Kanal. Die Kombination beider  $U_G$  führen zu einer ambipolaren  $I_D U_G$ -Kennlinie, wie im Experiment in Abbildung 8-2 veranschaulicht wird.

### 8.1.2 Experimentelle Darstellung der $I_D U_G$ -Kennlinien

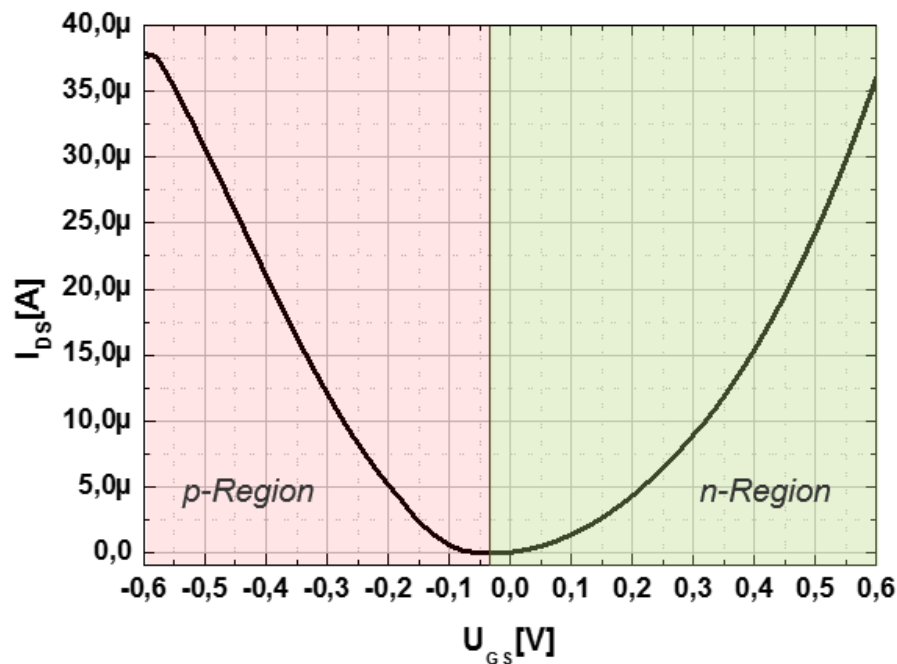
Die  $I_D U_G$ -Kennlinien der Feldeffektmessungen werden durch die Ag/AgCl-Referenzelektrode zwischen Gate und Source im Bereich von  $-0,6$  V bis  $+0,6$  V im Dual-Sweep (*dt.*: Vorwärts- und Rückwärtsscan) erfasst, s. Abbildung 8-2. Die Messeinstellung ist in Tabelle 8-1 zusammengetragen. Die Gesamtdarstellung der ambipolaren  $I_D U_G$ -Kennlinien beinhaltet die Erfassung der  $p$ -Kanal-Seite und der  $n$ -Kanal-Seite. Die Schrittweite beträgt  $0,02$  V, die Strombegrenzung liegt bei  $0,1$  A mit  $61$  Messpunkten. Zwischen der Source- und der Drain-Seite wird  $U_{DS}$  mit  $+0,1$  V konstant gehalten.

**Tabelle 8-1:** Messparameter zur Erfassung der  $I_D U_G$ -Kennlinien.

Messparameter	Dual-Sweep
Start-Punkt der $U_{GS}$	-0,6 V
Stop-Punkt $U_{GS}$	+0,6 V
Spannung $U_{DS}$	+0,1 V
Schrittweite	0,02 V
Messpunkte	61
Strombegrenzung für $I_{DS}$	0,1 A

In Analogie zu Graphen approximiert die lineare Wellengleichung der Dispersionsrelation den Zustand der Elektronen an den Berührungszonen des hexagonalen Gitters, den  $K$ -Punkten. Diese  $K$ -Punkte werden als Dirac-Punkte bezeichnet und sind über  $E = \hbar k v_F$  (mit:  $v_F \approx c/300$ ) darstellbar, s. Kapitel 2.1 [47][202]. An diesen Dirac-Punkten des Halbleiters können sich  $K$  und  $K'$ -Punkte der Valenz- und Leitungsbandes infinitesimal annähern. In dieser Zone verhalten sich die Elektronen ähnlich wie ein zweidimensionales Elektronengas relativistischer Dirac-Teilchen, die sehr stark auf kleinste externe Ladungseinflüsse durch Analyten reagieren können. Im Transfer zu thermisch ausgeheiltem Graphenoxid ist es hier möglich, mit diesen rGO-ISFET jene quantenmechanischen Zustände in einem einfachen experimentellen Versuchsaufbau sichtbar zu machen [18][46][89]. Die Stärke der Leitfähigkeit innerhalb der rGO-Transducer bzw. die Modulation der Ladungsträger wird durch Anlegen einer Gate-Spannung  $U_{GS}$  kontrolliert [199]. Durch die Steuerspannung  $U_{DS}$  können die energetischen Positionen der Dirac-Punkte in der Brillouin-Zone relativ zur Fermi-Energie verschoben werden [FM]. Exemplarisch ist in Abbildung 8-2 der Verlauf einer ambipolaren  $I_D U_G$ -Kennlinie einer 64-IDE-rGO-ISFET dargestellt. Die Dirac-Punkte sind definiert durch das lokale Minimum der ambipolaren  $I_D U_G$ -Kennlinie. Nach einer RTP-Stufe von 750 °C liegt der korrespondierende Ladungsneutralitätspunkt, der Dirac-Punkt, bei -0,035 V. Am lokalen Minimum orientiert, entspricht der Verlauf links von dem Dirac-Punkt der Elektronenlochleitung ( $p$ -Typ) und rechts der Elektronenleitung ( $n$ -Typ) [203]. Im Gegensatz zu kristallinem Graphen, das nicht thermisch ausgeheilt werden muss, zeigen die rGO-ISFETs, dass die Dirac-Positionen immer abhängig von der

Temperaturstufe des thermischen Budgets sind.



**Abbildung 8-2:** Experimentelle Einzelkanalmessung und deren ambipolarer  $I_D U_G$ -Kennlinienverlauf eines thermisch bei  $750^\circ\text{C}$  RTP ausgeheilten 64-IDE-rGO-ISFET. Der Dirac-Punkt bei  $-0,035\text{ V}$  teilt den Kennlinienverlauf in zwei Regionen auf. Links vom Ladungsneutralitätspunkt befindet sich die Lochleitung ( $p$ -Typ) und rechts die Elektronenleitung ( $n$ -Typ). Die Stromstärke  $I_{\max}$  der  $p$ -Typ-Region am Punkt  $-0,6\text{ V}$  beträgt  $37,5\ \mu\text{A}$ . Der  $I_{\max}$  für  $n$ -Typ-Region am Punkt  $+0,6\text{ V}$  liegt bei  $36\ \mu\text{A}$ .

Durch die Einstellung von  $U_{GS}$  kann die Fermi-Energie des rGO-Transducer entweder in Richtung des Leitungsbandes oder des Valenzbandes an- oder abgesenkt werden [188]. Ähnlich zum Funktionsprinzip der Metall-Gate-Kontakte bei MOSFETs wird bei rGO-ISFETs durch das angelegte Potential das Frontgate und damit die Art der Ladungsträger auf der Elektronen- bzw. Lochleitungsseite beeinflusst. Dabei steigt die Konzentration der Ladungsträger, wenn die Differenz zwischen dem Dirac-Punkt in Abhängigkeit von  $U_{GS}$  zunimmt. In genäherter Analogie zu  $p$ - oder  $n$ -dotierten siliziumbasierten MOSFETs zeigt sich, dass durch die Drift-Geschwindigkeit  $\mu$  die Ladungsträgermobilität auf der Seite der Elektronenleitung schneller ansteigt als in der Lochleitungsregion, wie ersichtlich in Abbildung 8-2. In den  $I_D U_G$ -Kennlinien hängen die Konzentrationen der Ladungsträger stark von der angelegten Drain-Source-Spannung ab. Dabei kann jede Funktionsseite, der  $p$ - und  $n$ -Typregion zum Verständnis an die lineare Grundgleichung für MOSFETs, nur am Punkt der maximalen Stromstärke der nicht linearen  $I_D U_G$ -Kennlinien mit  $U_{GS} = \pm 0,6\text{ V}$  genähert werden, um die Ladungsträgermobilität innerhalb des rGO-Schichtfilms nur an diesem Punkt abzuschätzen [188][192],

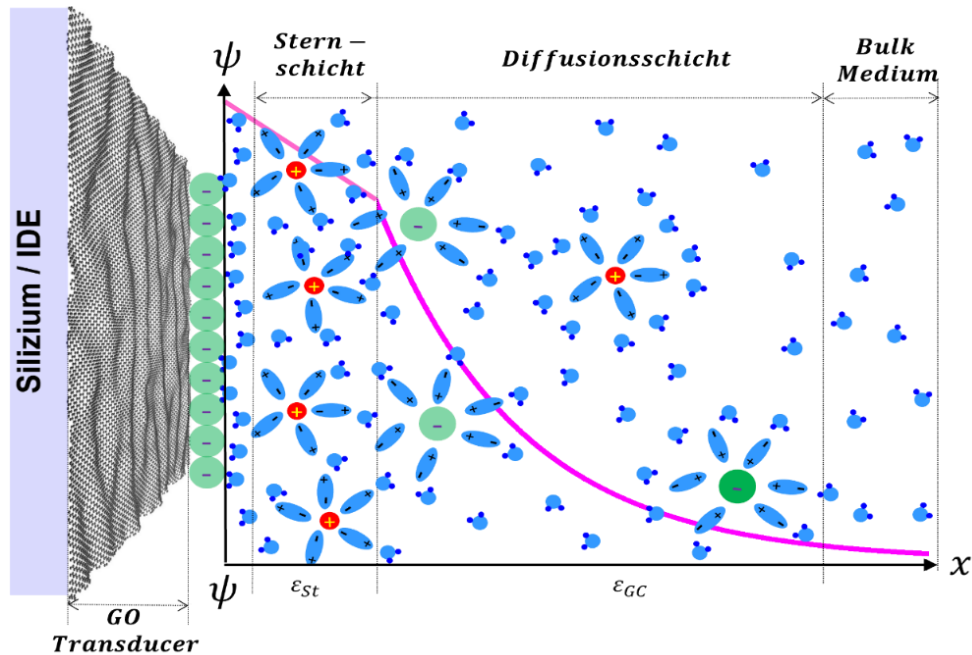
$$I_{DS} = C_G \mu \frac{W}{L} \left[ (U_{GS} - U_T) U_{DS} - \frac{1}{2} U_{DS}^2 \right] \quad (37).$$

$C_G$  = Gate-Kapazität pro Flächeneinheit,  $\mu$  = Feldeffektmobilität innerhalb der effektiven Kanallänge,  $L$  = effektive Kanallänge,  $W$  = effektive Kanalbreite,  $U_T$  = Schwellwertspannung im Sättigungsverlauf.

### 8.1.3 Ladungsträgermobilität und elektrostatische Doppelschicht (EDS) auf rGO-Transducer-Oberflächen

Die Berechnung der Ladungsträgermobilität setzt voraus, dass die Mechanismen an der Grenzfläche zwischen dem rGO-Transducer (Festkörper) und dem Elektrolyten approximiert werden können. Dadurch kann der Zusammenhang zwischen dem  $I_{DS}$  und der  $U_{GS}$  Verlauf der Feldeffektmessungen angenähert werden. Im Experiment zur Sensorcharakterisierung wird auf einen rGO-ISFET 50  $\mu$ l einer 10 mM PBS (*engl.*: Phosphate Buffered Saline) Pufferlösung mit  $pH = 7,4$  auf den verkapselten Fluidik-Tank über dem Sensorarray pipettiert. In wässrigen Lösungen ist die rGO-Oberfläche negativ geladen, da die funktionellen Sauerstoffgruppen durch Wassermoleküle hydrolysiert werden. Die Grenzflächenzustände können mit dem Stern-Modell betrachtet werden, das eine Erweiterung aus dem Helmholtz-Modell und dem Gouy-Chapmann-Modell darstellt [204]. Die solvatisierten Kationen des Elektrolyten treten in elektrostatische Wechselwirkungen mit der rGO-Grenzfläche [205][206]. An der Phasengrenzschicht zwischen rGO (s) und dem PBS-Bulkmedium bildet sich die elektrochemische Doppelschicht (EDS), Abbildung 8-3 aus. Dieser diffuse Doppelschichtbereich kann wie in der Debye-Hückel-Theorie als Ionenwolke angesehen werden. Die solvatisierten anionischen Ionenkonzentrationen werden von der EDS abgestoßen. Mit zunehmendem Abstand vom rGO-Transducer über die diffuse Schicht in den Bulkelektrolyt hinein, nähern sich die abgestoßenen Ionen wieder der Ausgangskonzentration des Elektrolyten an. In dem Grenzbereich der EDS weicht die Ladungsverteilung der Ionenkonzentrationen im Vergleich zum Bulkmedium ab, die eine exakte thermodynamische Beschreibung der Grenzflächenzustände einschränkt [204]. Die negativ geladene Transducer-Oberfläche und die fixierten solvatisierten Gegenionen bilden die EDS, die über eine endliche Fläche ihr Potential ausbildet, das sich ab einer Schichtdicke von 100 pm nur noch langsam verändern kann. Das Coulomb-Potential verhält sich umgekehrt proportional

zum Abstand der Grenzschicht. Je größer die Entfernung zur EDS wird, desto mehr verliert die Grenzfläche die Fähigkeit weitere Ionen anzuziehen, die dann in der diffusen Zone des Bulkelektrolyten verteilt bleiben [207][208].



**Abbildung 8-3:** Schematische Darstellung der Elektrolytischen Doppelschicht (EDS) an der Phasengrenze zwischen dem rGO-Transducer des ISFET und der Elektrolytlösung.

Damit beschränkt sich die weitere Beobachtung auf das elektrische Potential der rGO-Oberfläche in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels. Die Dicke der EDS ist auch als Debye-Länge bekannt,

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_s k_B T}{\sum_i n_{i,\infty} Z_i^2 e^2}} \quad (38),$$

mit:  $k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ,  $N_A = 6,02214086 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

, die von der Permittivität des Lösungsmittels  $\epsilon_l = \epsilon_0 \epsilon_r$ , der Konzentration der gelösten Ionen  $n_{i,\infty} \text{ (m}^{-3}\text{)}$  sowie der Wertigkeit der ionischen Lösung  $Z_i$  abhängt.

Die Ionenstärke

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \frac{n_{i,\infty}}{N_A} Z_i^2 \quad (39)$$

ist ein Maß zur Bestimmung der Ionenkonzentration in der Pufferlösung. Die Ionenstärke oder Debye-Länge wird verwendet, um die gebildete Gate-Kapazität  $C_G$  der EDL an der Grenzfläche des rGO-Dünnsfilms zu beschreiben. Mit der Gate-Kapazität

$$C_G = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}, \quad (40)$$

wobei  $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$  die elektrische Feldkonstante,  $\epsilon_r = 78$  die dielektrische Konstante des Mediums,  $A$  die Transducer-Fläche und  $d = 2 \text{ nm}$  die Dicke der ESD sind, kann die Debye-Länge berechnet werden [207]. Damit wird für alle Betrachtungen der rGO-ISFETs versucht, die Änderung der Gate-Kapazität über den Einfluss der Raumladungszone in Abhängigkeit vom Design und der angewandten RTP-Stufe zu beschreiben. Insbesondere die Änderung der Materialzustände durch die unterschiedlichen thermischen RTP-Stufen auf den rGO-Transducer erzeugen eine Änderung des Oberflächenpotentials  $\Psi$ . Bei einem wässrigen Medium stellt sich der Dirac-Punkt in einen konstanten Zustand in Abhängigkeit des Oberflächenpotentials ein. Bei kleinsten Änderungen durch Zugabe von Analyten ändert sich das  $C_g$  der ESD und verändert den Abstand der Dirac-Punkte. In Analogie zu Biomarkern der Experimente in Kapitel 9.3 ist zu beachten, dass erst der Messverlauf durch das Bulk-Medium vollständig identifiziert werden muss. Erst dann sind niedrige Konzentration der Analyten, auf die das Oberflächenpotential äußerst sensitiv reagiert, als Messsignal differenzierbar. Dieses Konzept bildet die Grundlage zur Identifizierung von Analyten in klinisch relevanten Bereichen unter der Verwendung von rGO-ISFETs.

## 8.2 rGO-ISFET-Stabilitätsuntersuchung durch $I_D U_G$ -Kennlinien in DI-Wasser

Neben der Untersuchung der designabhängigen Stromstärke  $I$  spielt die Stabilität der rGO-Transducer eine zentrale Rolle und wird in den folgenden Versuchsreihen experimentell getestet.

In dieser ersten Versuchsreihe werden die rGO-ISFETs ausschließlich in DI-Wasser vermessen. Die Design-Konzepte, s. Kapitel 5.2.3, der fünf gefertigten rGO-ISFET mit unterschiedlicher Verstärkung des Messtromes durch den vergrößerten Leitungsquerschnitt, werden in Abhängigkeit der thermischen Ausheilung mit dem RTP-Ofen auf Funktionalität und Stabilität geprüft. Des Weiteren muss bei den umfangreichen Messungen eine optimale RTP-Stufe für eine konstante Prozessführung gefunden werden. Als Beurteilungsgrundlage dient die Betrachtung



der  $I_D U_G$ -Kennlinien und die maximale Stromstärke  $I_{max}$  der  $p$ -Typ-Region sowie die Position des Dirac-Punktes. An dem Punkt  $I_{max}$  wird die Transkonduktanz  $g_{m-max} = \partial I_{DS} / \partial V_G$  bei konstanten  $U_{DS}$  berechnet. Unter Verwendung der direkten Transkonduktanzmethode (DTM) [209] kann die Feldeffekt-Ladungsträgermobilität  $\mu_{DTM}$  von rGO bei unterschiedlichen thermischen Ausheilungsstufen mit der Gleichung zumindest angenähert werden:

$$\mu_{DTM} = G_{m-max} \frac{L}{W C_G U_{DS}} \quad (41)$$

### 8.2.1 Präparation der rGO-ISFET in DI-Wasser

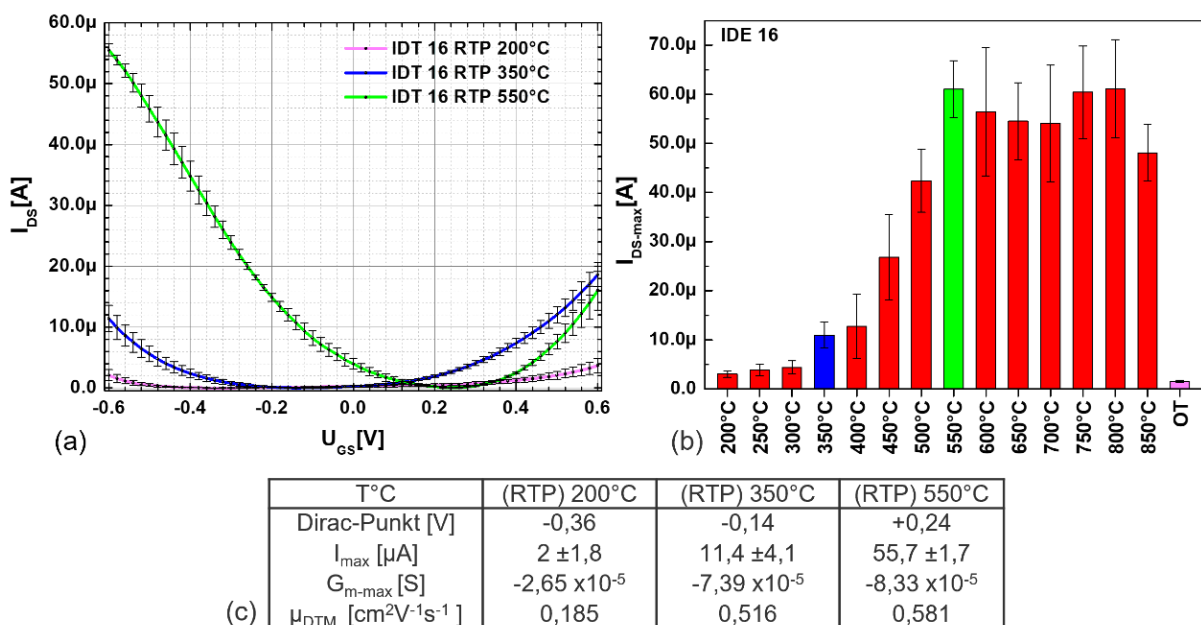
Alle Proben der rGO-ISFET-Konfiguration werden pro RTP-Stufe wie bereits beschrieben, s. Kapitel 6, auf Waferenebene von 200 °C in 50 °C Schritten bis auf 850 °C thermisch ausgeheilt. Für diese Testreihe werden alle rGO-ISFETs für 2 h zur Stabilisierung in DI-Wasser inkubiert und erst danach vermessen. Zur Abschätzung der Stabilität wurden stündlich die Messzyklen sämtlicher Sensoren über drei Tage wiederholt und die Funktionskurven statistisch betrachtet. Die ambipolaren  $I_D U_D$ -Kennlinien der rGO-ISFETs mit 16- und 32-IDE-Fingerelektroden werden zur graphischen Übersicht nur mit den RTP-Stufen von 200 °C, 350 °C und 550 °C diskutiert. Die rGO-ISFET-Konfiguration mit 64-, 128- und 256-IDE-Kammelektroden werden für 10 h bei 350 °C im Vakuumofen thermisch vorbehandelt und nur die  $I_D U_G$ -Kennlinien der weiteren RTP-Stufen von 350 °C und 550 °C in Referenz zur thermischen Vorbehandlung (VB) bei 350 °C untersucht. Die resultierenden Maximalströme  $I_{max}$  aller RTP-Stufen bei  $U_{GS} = +0,6$  V jeder Sensorkonfiguration werden in den entsprechenden Histogrammen abschließend beurteilt. Die Messparameter sind in der Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 8-2:** Messparameter zur Erfassung der  $I_D U_G$ -Kennlinien.

Messparameter	Dual-Sweep
Start-Punkt der $U_{GS}$	-0,6 V
Stop-Punkt $U_{GS}$	+0,6 V
Spannung $U_{DS}$	+0,1 V
Schrittweite	0,02 V
Messpunkte	61
Strombegrenzung für $I_{DS}$	0,1 A

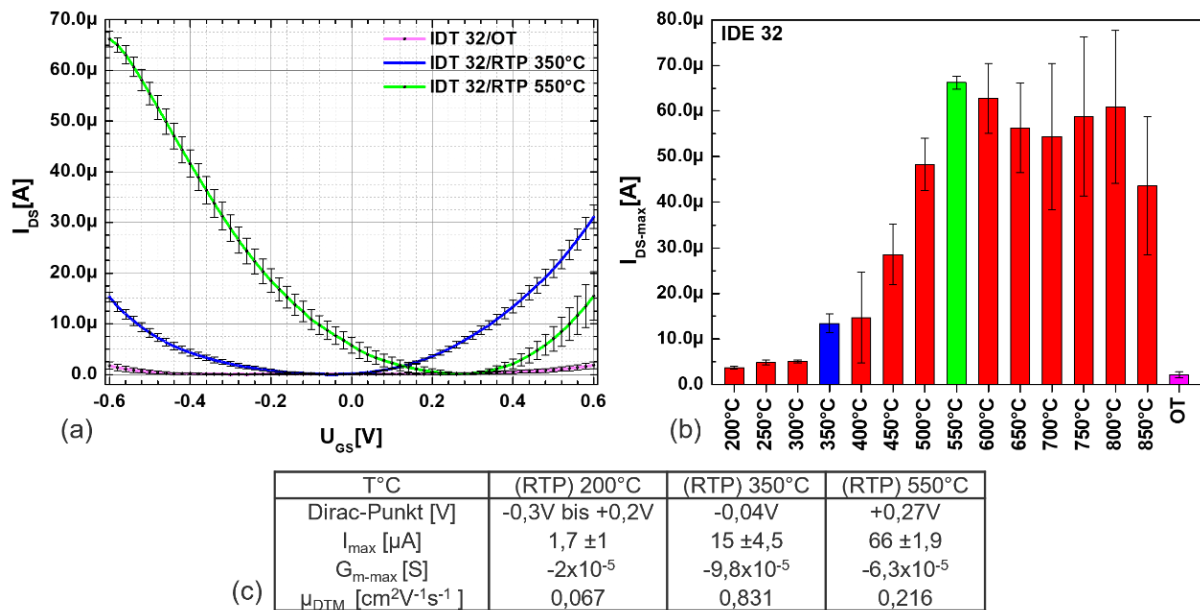
## 8.2.2 Experimentelle Untersuchung der $I_D U_G$ -Kennlinien der rGO-ISFET in DI-Wasser

Für alle drei graphisch ausgewerteten Temperaturstufen, Abbildung 8-4 a, der 16er-IDE-rGO-ISFETs zeigen die Proben ohne thermische Vorbehandlung den erwartbaren Verlauf der  $I_D U_G$ -Kennlinien in Abhängigkeit der sukzessiven RTP-Stufen. Mit steigender thermischer Ausheilung wachsen die Mesströme  $I_{max}$  jener ambipolaren Funktionsäste. Die  $p$ -Typ-Charakteristik der Transducer ist stärker ausgeprägt und die RTP-Stufen korrelieren erwartbar mit einer entsprechenden Verschiebung der Dirac-Punkte, s. Abbildung 8-4 (c).



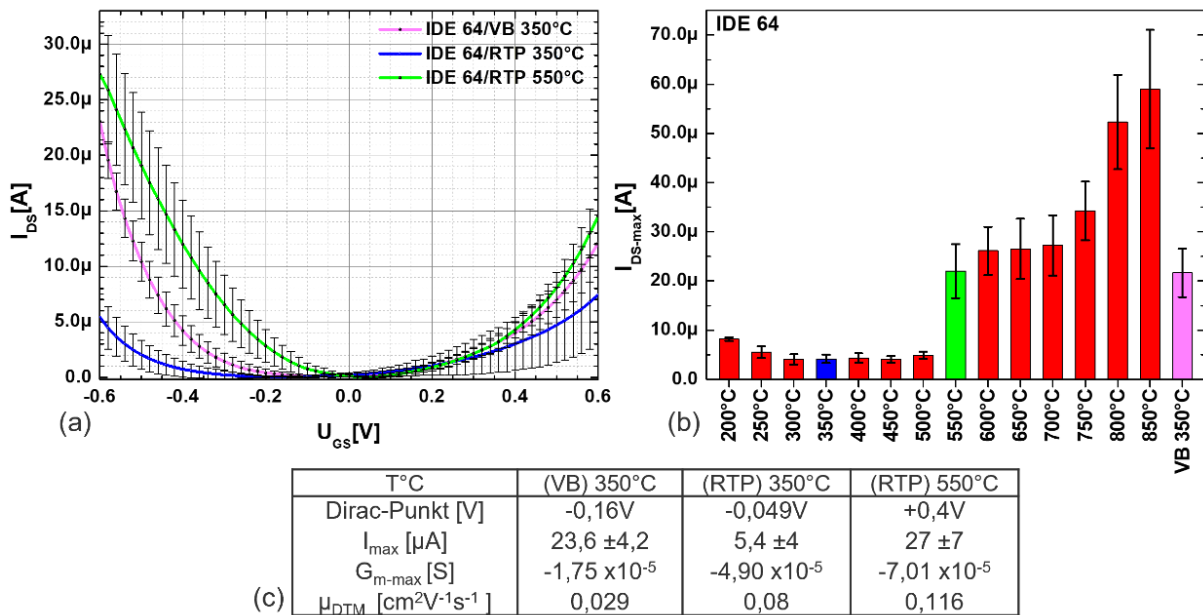
**Abbildung 8-4:**  $I_D U_G$ -Kennlinien nach RTP der 16-er-rGO-ISFET Konzeption. (a) Bei -0,6 V nach 200 °C ist  $I_{max} = 2 \mu\text{A}$ . Für 350 °C beträgt  $I_{max} = 11,4 \mu\text{A}$  und bei 550 °C steigt  $I_{max}$  auf 55,7  $\mu\text{A}$ . (b) Histogramm aller  $I_D U_G$ -Funktionsverläufe in Abhängigkeit der RTP-Stufen. Der Sprung von  $I_{max}$  bei  $T = 550$  °C (grün) deutet auf die effizienteste thermische Ausheilung des GO-Transducers. Ab 600 °C setzen Oxidationseffekte ein. Der Ausgangszustand ohne thermische (OT) Vorbehandlung besitzt ein  $I_{max}$  von 2,5  $\mu\text{A}$ . (c) Tabellarische Übersicht von  $I_{max}$  und dem korrelierenden  $G_{m-max}$ ,  $\mu_{DTM}$ , sowie dem Dirac-Punkt jeder RTP-Stufe.

Die Standardabweichungen pro Reduktionsstufe verdeutlichen für alle Messungen die Stärke der Sensorvarianzen. Der Vergleich aller untersuchten RTP-Temperaturstufen für 16-Fingerelektroden zeigt für 550 °C bei 1 s eine effiziente thermische Ausheilung zum Ausgangszustand [162]. Der Verlauf der  $I_D U_G$ -Kennlinien der rGO-ISFETs mit 32-Fingerelektroden ist vergleichbar zur Messreihe der 16-IDE-FETs, s. Abbildung 8-5. Die rGO-Transducer bei RTP von 350 °C bilden primär  $n$ -Typ-, bei 550 °C  $p$ -Typ-Charakter aus. Das Anwachsen von  $I_{max}$  der ambipolaren Kennlinie bis 500-550 °C ist stetig.



**Abbildung 8-5:** rGO-ISFET- $I_D U_G$ -Kennlinien der RTP-Stufen der 32-IDE-Konzeption: (a) Nach dem RTP von 200 °C ist bei -0,6 V  $I_{max} = 3,7 \mu A$ . Bei 350 °C beträgt  $I_{max} = 15 \mu A$  und für 550 °C ist  $I_{max} = 66 \mu A$ . (b) Das vergleichende Histogramm der RTP-Stufen zeigt einen stetigen Anstieg von  $I_{max}$  bis 550 °C, dem energetischen Optimum (grün). Ab 600 °C setzen Oxidationseffekte ein, die zur Materialermüdung führen. (c) Tabellarische Übersicht von  $I_{max}$  und dem korrespondieren  $G_{m-max}$ ,  $\mu_{DTM}$ , sowie dem Dirac-Punkt jeder RTP-Stufe.

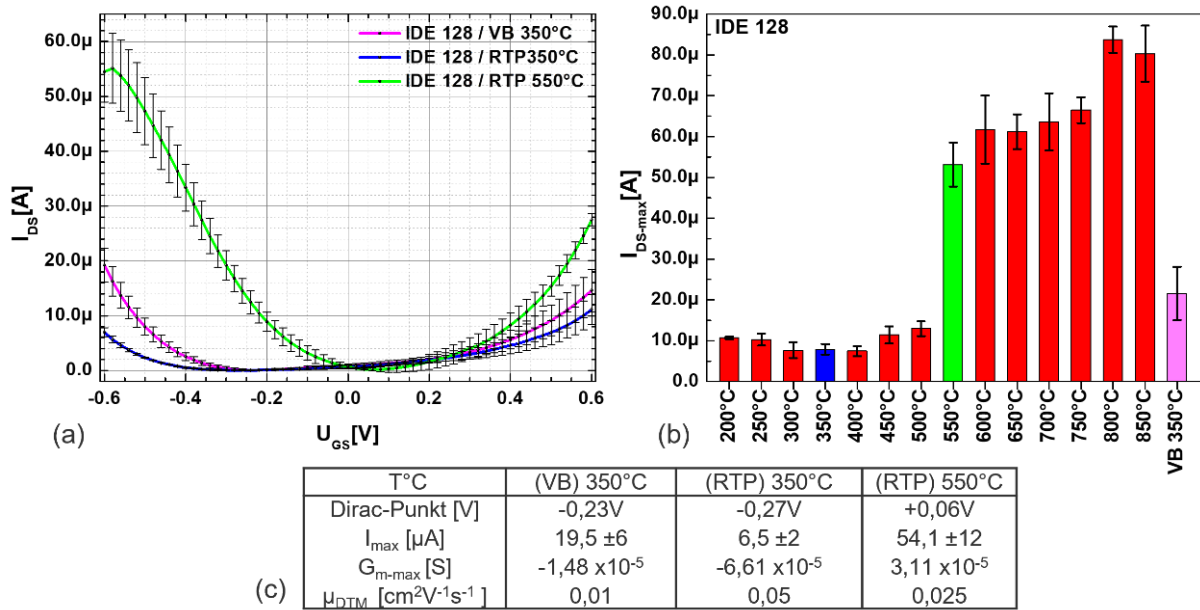
Der Dirac-Punkt verschiebt sich mit steigender Temperatur in den positiven Spannungsbereich, s. Abbildung 8-6 (c). Der Vergleich aller RTP-Stufen im Histogramm der Abbildung 8-5 für die 32-IDE-Sensortypen zeigt, dass bei 550 °C der energetische Schwellwert am effizientesten überschritten wird. Die thermische Vorbehandlung jeder Design-Konzeption mit 350 °C bildet im Folgenden den Vergleichswert gegen die RTP-Stufe von 350 °C und 550 °C, s. Abbildung 8-6 (b). Die durch thermische Vorbehandlung ausgeheilte rGO-Schicht zeigt für alle 64er-rGO-ISFETs  $p$ -Typ-Charakteristik, s. Abbildung 8-7 (a). Die zusätzlichen RTP-Stufen bei 350 °C führen allerdings zum Absinken der  $I_D U_G$ -Kennlinie. Der Grund des Absinkens von  $I_{max}$  ist auf Oxidationseffekte zurückzuführen mit gleichzeitiger Umwandlung in einen leicht stärker ausgeprägten  $n$ -Typ-Charakter. Analog verschiebt sich der Dirac-Punkt in den negativen Spannungsbereich zurück, Abbildung 8-7 (c). Erst bei höheren RTP-Stufen wird der Ladungsneutralitätspunkt in den positiven Bereich verschoben.



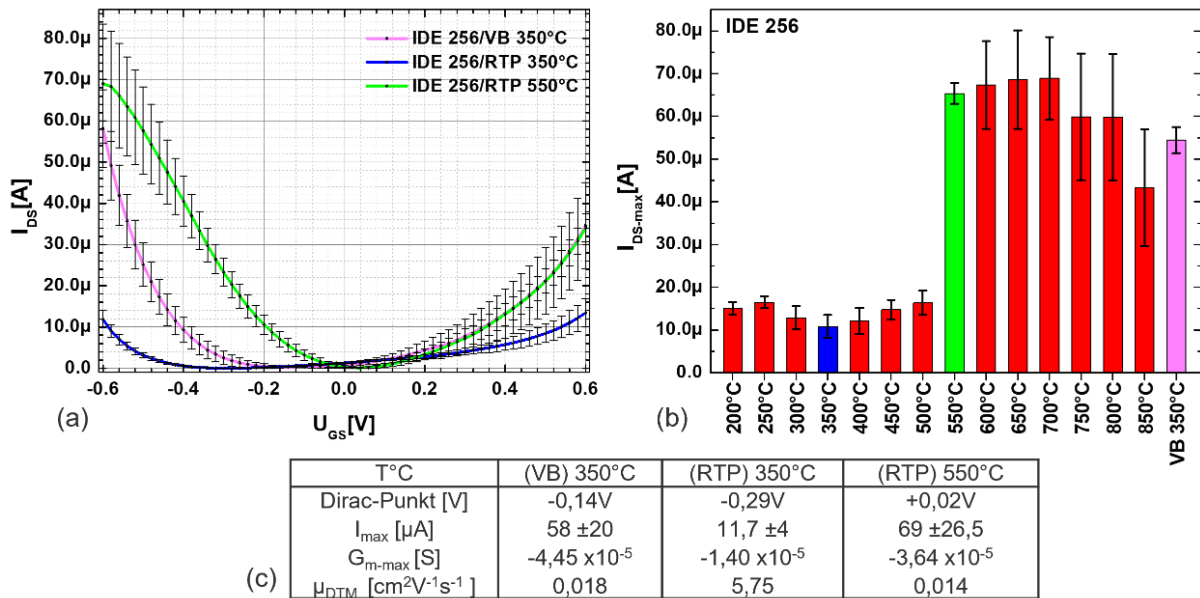
**Abbildung 8-6:**  $I_D U_G$ -Kennlinien der 64-IDE-rGO-ISFET Konzeption mit thermischer Vorbehandlung (VB) und RTP: (a) Der  $I_{max}$  der vorbehandelten rGO-ISFETs bei  $-0,6$  V beträgt  $23,6 \mu A$ . Die RTP-Stufe bei  $350^\circ C$  erzeugt ein  $I_{max}$  von  $5,4 \mu A$  mit einer Abnahme um 77 % des Referenzwertes durch Oxidationseffekte (Kapitel III.4). Bei  $550^\circ C$  steigt  $I_{max}$  auf  $27 \mu A$ . (b) Histogramm der RTP-Stufe von  $550^\circ C$  (grün) und  $350^\circ C$  VB (blau) deuten den Schwellwert einer optimalen Temperaturstufe an. Ab  $550^\circ C$  ist eine stetige Zunahme der Stromstärke  $I_{max}$  durch verminderte Oxidationsreaktion durch thermische Vorbehandlung (VB) und Schichtstabilität in den tiefen liegenden Regionen. Die Aberration der Elektroden wird durch die Standardabweichungen deutlich. (c) Tabellarische Übersicht von  $I_{max}$  und dem korrelierenden  $G_{m-max}$ ,  $\mu_{DTM}$ , sowie dem Dirac-Punkt jeder RTP-Stufe.

Gleichartig verhält sich die rGO-ISFET-Konfiguration mit 128er-IDE-Elektroden. Die  $I_D U_G$ -Kennlinien zeigen in Abhängigkeit des thermischen Budgets einen Anstieg von  $I_{max}$  durch den sinkenden rGO-Widerstand, s. Abbildung 8-8 (a). Mit steigender Temperaturstufe bildet sich verstärkt der  $p$ -Typ-Charakter als Ladungsträger im rGO-Transducer aus. Die RTP-Stufen verdeutlichen den Trend eines Temperaturoptimums bei  $550^\circ C$ . Oberhalb von  $550^\circ C$ , s. Abbildung 8-7 (c) steigt,  $I_{max}$  zwar weiter an. Aber die Sensorvarianz erhöht sich in Abhängigkeit des vergrößerten Leitungsquerschnittes/Transducer-Fläche, wodurch die Oxidationseffekte und die Materialaberration verstärkt werden. Die Konfiguration der 256er-IDE-Fingerelektroden, Abbildung 8-8 (a), setzen den Trend im Funktionsverhalten der  $I_D U_G$ -Kennlinien fort. Das via LTED-Methode hergestellte rGO besitzt ausgeprägte  $p$ -Typ-Eigenschaften. Neben den eintretenden Oxidationsreaktionen wird mit dem RT-Prozess von  $550^\circ C$  die Effektivität der thermischen Ausheilung bestätigt, s. Abbildung 8-8 (b). Neben den Oxidationsreaktionen im niedrigen Temperaturbereich verstärken sich diese über  $550^\circ C$  ähnlich zum Design mit 128er-IDE. Es ist denkbar, dass

aufgrund der vergrößerten Sensoroberfläche die Oxidationsreaktionen durch die vermehrten Schichtinhomogenitäten verstärkt werden.



**Abbildung 8-7:** rGO-ISFET  $I_D U_G$ -Kennlinien nach sukzessiv angelegten RTP-Stufen der 128-IDE-Konzeption. (a)  $I_{max}$  der thermischen VB liegt bei 19,2  $\mu$ A. Die RTP-Stufe von 350  $^{\circ}$ C oxidiert die vorreduzierte Probe und  $I_{max}$  sinkt um 64 % auf 6,8  $\mu$ A ab. RTP ab 550  $^{\circ}$ C ist  $I_{max} = 54 \mu$ A (b) Histogramm mit unstetigem Verlauf der Reduktionstufen bis 500  $^{\circ}$ C werden von Oxidationsreaktionen verursacht. Die RT-Prozessierung von 550  $^{\circ}$ C (grün) bestätigt den vorhandenen thermischen Schwellwert der um 58 % über dem Referenzwert der thermischen Vorbehandlung von 350  $^{\circ}$ C (blau) liegt. (c) Tabellarische Übersicht von  $I_{max}$  und dem korrelierenden  $G_{m-max}$ ,  $\mu_{DTM}$ , sowie dem Dirac-Punkt jeder RTP-Stufe.



**Abbildung 8-8:** rGO-ISFET  $I_D U_G$ -Kennlinien der 256er-IDE-Konzeption. (a) Die thermische Vorbehandlung der Proben mit  $I_{max} = 57 \mu$ A zeigen einen um 80,5% höheren Stromfluss als die zusätzliche RTP-Prozessierung bei 350  $^{\circ}$ C mit  $I_{max} = 11,7 \mu$ A. Bei 550  $^{\circ}$ C steigt  $I_{max}$  auf 69  $\mu$ A. (b) Unterhalb von 500  $^{\circ}$ C resultieren die Schwankungen aus Oxidationsreaktionen. Das  $I_{max}$  mit 70  $\mu$ A der RTP-Stufe bei 550  $^{\circ}$ C (grün) hebt den Schwellwert dieses thermischen Budgets hervor. Ab 600  $^{\circ}$ C erhöht sich  $I_{max}$  leicht weiter, aber ab 750  $^{\circ}$ C setzen Materialermüdung und erneute Oxidationsreaktionen ein. (c) Tabellarische Übersicht von  $I_{max}$  und dem korrelierenden  $G_{m-max}$ ,  $\mu_{DTM}$ , sowie dem Dirac-Punkt jeder RTP-Stufe.

### 8.2.3 Bewertung der rGO-ISFET in DI-Wasser

In Bezug auf die reine Funktion ohne Erfüllung der Stabilitätskriterien weisen insgesamt alle 210 getesteten Sensoren aller rGO-ISFET-Konfigurationen einen Ausschuss von unter 5 % auf und belegen die hohe Reproduktion der Dünnschichten auf Waferenebene mit dem etablierten Fertigungsverfahren. Innerhalb des RTP-Intervalls von 200 °C bis 850 °C ist durchgängig für alle Sensoren die Bildung einer dominierenden Elektronenlochleitung (*p*-Typ) von LTED-rGO zu beobachten.

Die Sensoren der 16er-IDE- und 32er-IDE-Konfiguration ohne thermische Vorbehandlung zeigen via RTP zwischen 200 °C und 400 °C eine schwach ausgeprägte ambipolare Halbleitercharakteristik. Erst ab einer RTP-Stufe von 450 °C führt das thermische Budget zu einer stärkeren Umwandlung des Isolatormaterials in leitfähiges GO mit sich deutlich ausbildenden  $I_D U_G$ -Kennlinien und einem größeren Anstieg für  $I_{max}$ . Mit dem RTP bei 550 °C erreichen die 16er-IDE bei  $U_{GS} = -0,6$  V eine Stromstärke von 55,7  $\mu$ A mit einer Standardabweichung von 3,01 % und die 32-IDE ein  $I_{max} = 66$   $\mu$ A mit einer Varianz von 2,87 %. Mit der Temperaturstufe von 550 °C wird der höchste Stromfluss innerhalb der Messreihe erreicht.

Die Funktionsverläufe und die resultierenden elektrischen Ströme bei RTP-Stufen von 600 °C bis 850 °C führen neben der Aberration hier zu unkontrollierbaren Oxidationsreaktionen auf dem Transducer. Dies führt zur Abnahme der Source-Drain-Ströme durch Rissbildungen. Die  $I_{max}$ -Werte liegen zwischen 22 % und 35 % unterhalb der Werte mit dem Temperaturoptimum von 550 °C. Für die thermisch vorbehandelten Proben bei 350 °C für 10 h im Vakuumofen bestätigt sich der bereits beobachtete Einfluss des zusätzlichen RTP-Eintrages unterhalb von 500 °C. Die  $I_{max}$ -Werte sinken dabei um bis zu 50 % unter den ursprünglichen Ausgangsstrom der ausgeheilten Transducer ab. Die RTP-Zeit von 1 s initiiert bereits messbare Oberflächenreaktionen auf dem rGO-Transducer. Mit einer RTP-Stufe von 550 °C wird für alle Sensorkonfigurationen allerdings ein thermischer Schwellwert erreicht, der das GO-Materialgefüge in ausreichende Leitfähigkeit überführt. Um  $U_{GS} = -0,6$  V liegt für die 64-IDE eine Stromstärke von 27  $\mu$ A mit einer Stabilitätsvarianz von 26 % vor. Für die 128er-IDE beträgt  $I_{max}$  54,1  $\mu$ A und deren Varianz 20,3 % und für die 256-IDE mit 69  $\mu$ A beträgt die Varianz 38 %. In allen Fällen belegen die

Standardabweichungen, dass über die zunehmende Transducer-Fläche die Korngrenzenbildung begünstigt wird und sich damit die Sensorvarianz erhöht. Neben der vermuteten Gasbildung von  $CO$  (g) und  $CO_2$  (g) trägt offensichtlich auch die Spannungsrelaxation zwischen den agglomerierten Schichten zur Rissbildungen bei. Die Erhöhung des Leiterquerschnittes verstärkt zwar die Bildung der ambipolaren Funktionsäste, aber die hohen Standardabweichungen stehen im direkten Zusammenhang mit der Verdopplung der Kammelektroden und der resultierenden Rissbildung an den Schichtgrenzen der einzelnen GO-Lagen [42][53][106][181]. Durch die Erhöhung der Leitungsquerschnitte von 16-IDE bis auf 256-IDE der ISFET potenziert sich der Einfluss der Schichtinhomogenitäten und damit die Sensorvarianzen deutlich.

Die methodische Erhöhung der Temperatur veranschaulicht für alle Messungen auch eine Verlagerung des Ladungsneutralitätspunktes. Für alle Sensoren ist die Verschiebung der Dirac-Punkte von  $U_{GS}$  von  $U_{GS} = -0,4$  V bis auf  $U_{GS} = +0,3$  V eindeutig temperaturabhängig. Die Verschiebungen der Dirac-Punkte resultieren zum einen aus der Schichtheilung der Dünnschicht. Aber auch die zunehmende Diffusion von Goldatomen in die GO-Schicht beeinflusst die Lage des Dirac-Punktes. Trotz der zeitlich kurzen RTP-Stufen begünstigt die Zunahme des Energieimpuls mit steigender RTP-Stufe die Stärke der Diffusion von Gold in den GO-Transducer. Je höher die thermische Energie ansteigt mit  $t = 1$  s, desto stärker ist die Diffusion der Au-Atome in den Dünnschicht. Dies führt dann zu einer Veränderung der Valenz- und Leitungsbandzustände innerhalb der Brillouin-Zone, die eine Verlagerung der Dirac-Punkte in z-Richtung verursachen kann [162]. Längere RTP-Zeiten  $> 1$  s haben gezeigt, dass es zu einer verstärkten Kontaktdiffusion der Au-Atome mit den rGO-Schichten kommt. Bei vollständiger Diffusion von Au in den Kohlenstofffilm sinkt die Fermi-Energie durch die Annäherung der  $K$ - und  $K'$ -Punkte der Brillouin-Zone bis diese zusammenfallen, s. Kapitel 6.2. Die Halbleitereigenschaften gehen zugunsten eines metallischen Kontaktes verloren. Die hier experimentell erhobenen Ergebnisse zur Verschiebung der Dirac-Punkte des rGO-LTED-Dünnschicht weichen vom Idealzustand von Graphen am Nullpunkt der Achsenübergänge ab. Neben der Kontaktdiffusion [187] beeinflusst offensichtlich auch die angewendete Methode zur Herstellung von

Graphen bzw. Graphenoxid die Position des Ladungsneutralitätspunktes. In der Literatur liegt der Dirac-Punkt für CVD-Graphen bspw. bei  $U_{GS} = -0.3$  V. Bei einer Exfolierung von Graphit via Scotch-Tape liegt dieser bei  $U_{GS} = 0,6$  V und bei der IHM-Synthese kann bei  $U_{GS} = -0,6$  V bestimmt werden. Insgesamt zeigt dies deutlich, dass die Materialeigenschaften von Graphen und Graphenoxiden von der Herstellung bis zur Anwendung noch nicht vollständig erfasst und verstanden sind und ein reproduzierbares Verfahren in skalierbarem Maßstab noch entwickelt werden muss, bis diese Varianzen vollständig kontrolliert werden und diese 2D-Materialien ihr volles Potential entfalten können.

Zusammenfassend hat sich mit diesem Charakterisierungsansatz sehr deutlich ein Temperaturoptimum von  $550$  °C hervorgehoben, das in direktem Zusammenhang mit den Ergebnissen der  $I_D U_D$ -Charakteristik, der XPS und der Ramananalyse zur Änderung des Kristallisationsgrades durch die  $G$ -,  $2D_1$ - und  $2D_2$ -Banden steht. Alle weiteren experimentellen Arbeiten im Puffermedium erfolgen nun ausschließlich mit einer RTP-Stufe von  $550$  °C für  $1$  s.

### **8.3 Zielsetzung und Präparation der rGO-ISFET in 10 mM PBS**

In dieser zweiten Versuchsreihe werden die rGO-ISFET nur mit der optimalen RTP-Stufe bei  $550$  °C ausgeheilt und die Messungen in  $10$  mM PBS-Puffer ausgeführt. Der Schwerpunkt liegt in der Findung mindestens eines Sensor-Modells mit der kleinstmöglichen Sensorvarianz und der höchstmöglichen Stabilität der rGO-Transducer. Erst nach abschließender Prüfung dieser Messreihen in PBS kann ein ISFET-Design gewählt werden, mit dem die Anwendung in einem biodiagnostischen Assay erfolgt. In der biologischen Untersuchung von unterschiedlichen Konzentrationen eines Biomoleküls binden die Analyten dabei auf dem rGO-Transducer und modellieren konzentrationsabhängig die Kapazität  $C_g$  an der EDS. Dieser Effekt zeigt sich in der Änderung der maximalen Stromstärke der  $I_D U_G$ -Kennlinien und wird die Grundlage für spätere Auswertung bilden. Um durch Sensorvarianzen verursachte Messfehler und Fehlinterpretationen in späteren Verwendungen zu vermeiden, muss als Stabilitätskriterium gelten, dass die Dirac-Punkte konstant sind, ergo ohne Verschiebung während der gesamten Messzeit und die  $I_D U_G$ -Kennlinien tolerierbare Standardabweichungen in  $10$  mM PBS aufweisen.



Die Messungen in 10 mM PBS werden mit allen rGO-ISFETs für 24 h mehrfach wiederholt und statistisch aufgearbeitet. Die hier genutzten Wafer werden nicht mehr thermisch vorbehandelt, sondern ausschließlich bei 550 °C für 1 s im RTP-Ofen ausgeheilt.

Die Debye-Länge der EDS, die an der Grenzfläche zwischen dem rGO-Dünnsfilm und der 10 mM PBS-Pufferlösung, s. Tabelle 8-3, gebildet wird, ergibt über Gleichung (38) und Gleichung (39) eine Länge 0,76 nm mit einer Ionenstärke von 162 mM. Für eine stabile Ausbildung der EDS und zur Driftkompensation wurden alle rGO-ISFET für 2 h bei Raumtemperatur in 10 mM PBS inkubiert. Die Ag/AgCl-Frontgate-Elektrode wird in 10 mM PBS-Pufferlösung eingetaucht, die Steuerspannungen von  $U_{GS} = -0,6$  V bis  $+0,6$  V mit einer Schrittweite von 0,05 V und einer konstanten Potentialdifferenz zwischen Source und Drain von  $+0,1$  V eingestellt. Die Basislinienkorrektur der  $I_D U_G$ -Kennlinien erfolgt zur  $x$ -Achse.

**Tabelle 8-3:** Zusammensetzung der 10 mM PBS Lösung (engl.: Phosphate Buffered Saline).

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ [M]	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ [M]	KCl [M]	NaCl [M]	PBS-Konzentration [mM]	Debye-Länge [nm]	pH
0,0075	0,0025	0,0027	0,137	10	0,76	7,4

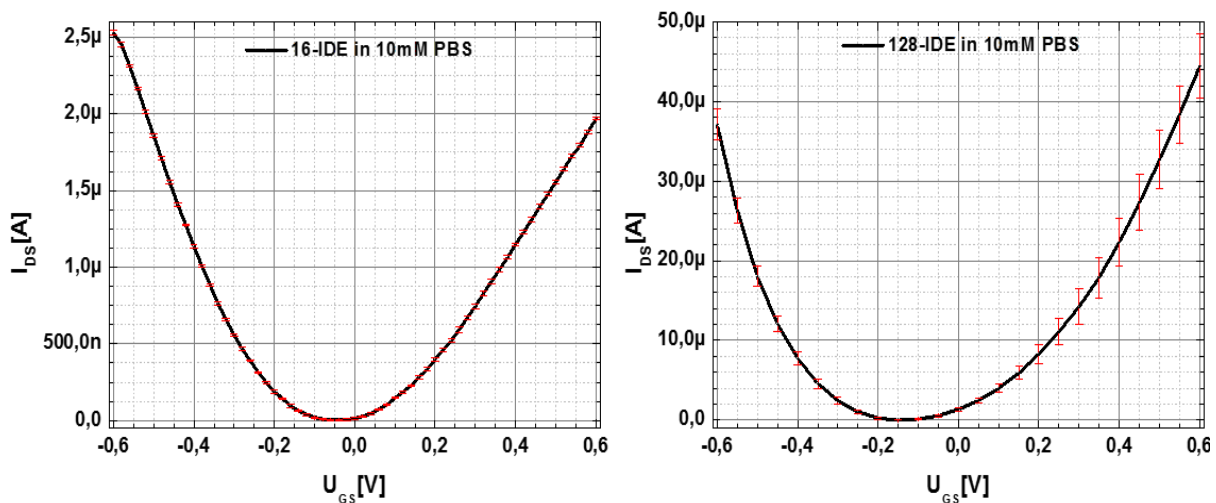
### 8.3.1 $I_D U_G$ -Charakterisierung der rGO-ISFET in 10mM Puffer Lösung

Die Veränderung aller  $I_D U_G$ -Kennlinien sowie der  $I_{max}$ -Werte der rGO-ISFETs in der Phosphat-gepufferten Salzlösung (0,01 M Phosphatpuffer, 0,0027 M Kaliumchlorid und 0,137 M Natriumchlorid, pH-Wert 7,4) im Vergleich zum Gate-Isolator DI-Wasser ist deutlich. Die durch die solvatisierten Gegenionen ausgebildete ESD ändert sich das Oberflächenpotenzial  $\psi$  aufgrund der veränderten Gesamtladung. Die elektrischen Eigenschaften der  $I_D U_G$ -Ströme zeigen den Einfluss der Ionenstärke, die zu einer Ladungsträgerverarmung im Transducer und damit zu einer Änderung der Gate-Kapazität  $C_g$  führen.

Für die 16-Kanal-IDE-Konfiguration, s. Abbildung 8-9 (a), liegt der Messstrom der  $I_D U_G$ -Kennlinien in 10 mM PBS insgesamt um 95,5 % unter dem Wert im Vergleich mit dem Gate-Isolator DI-Wasser, Abbildung 8-5. Ein Grund für die starke Absenkung der Stromstärke ist die Abschirmung der Ladung der Gate-Elektrode durch die Ionen in der Flüssigkeit. Die in DI-Wasser dominante  $p$ -Kanal-Charakteristik verliert sich im

10 mM PBS für alle ISFETs. Der ambipolare Ast der  $n$ -Typ-Region der 16-IDE nähert sich bis auf  $0,5 \mu\text{A}$  dem  $p$ -Typ-Verlauf an. Die  $I_D U_G$ -Standardabweichungen der Langzeitmessung über den gesamten Kennlinienverlauf von  $U_{GS} = -0,6 \text{ V}$  bis  $U_{GS} = +0,6 \text{ V}$  liegen konstant bei  $3,8 \%$  und zeigen ein stabiles Sensorverhalten.

Im Gegensatz dazu haben die 128-IDE-rGO-ISFET in der 10 mM PBS-Lösung die Dominanz des  $p$ -Kanals zugunsten des  $n$ -Kanals verloren. Neben dem vergrößerten Leitungsquerschnitt erhöht sich der Leckstromanteil durch die Ionenleitfähigkeit des PBS zu einem stärker ausgeprägten  $n$ -Typ-Charakter.



**Abbildung 8-9:** Statistische Betrachtung der  $I_D U_G$ -Kennlinien in 10 mM PBS. (a) 16er-IDE-ISFET bei  $-0,6 \text{ V}$  der  $p$ -Typ-Seite besitzt ein  $I_{max}$  von  $2,5 \mu\text{A}$  und auf der  $n$ -Kanal-Seite  $2 \mu\text{A}$ . Der Dirac-Punkt über der gesamten 72-stündigen Messzeit liegt konstant bei  $-0,039 \text{ V}$ . (b)  $p$ -Typ-region des 128er-IDE bei  $-0,6 \text{ V}$  besitzt ein  $I_{max} = 37 \mu\text{A}$  und bei  $+0,6 \text{ V}$  beträgt  $I_{max} = 44 \mu\text{A}$ . Die Standardabweichungen verdeutlichen starke Abweichungen über den gesamten Messbereich hinweg. Der Dirac-Punkt bei  $-0,15 \text{ V}$  ist dennoch konstant.

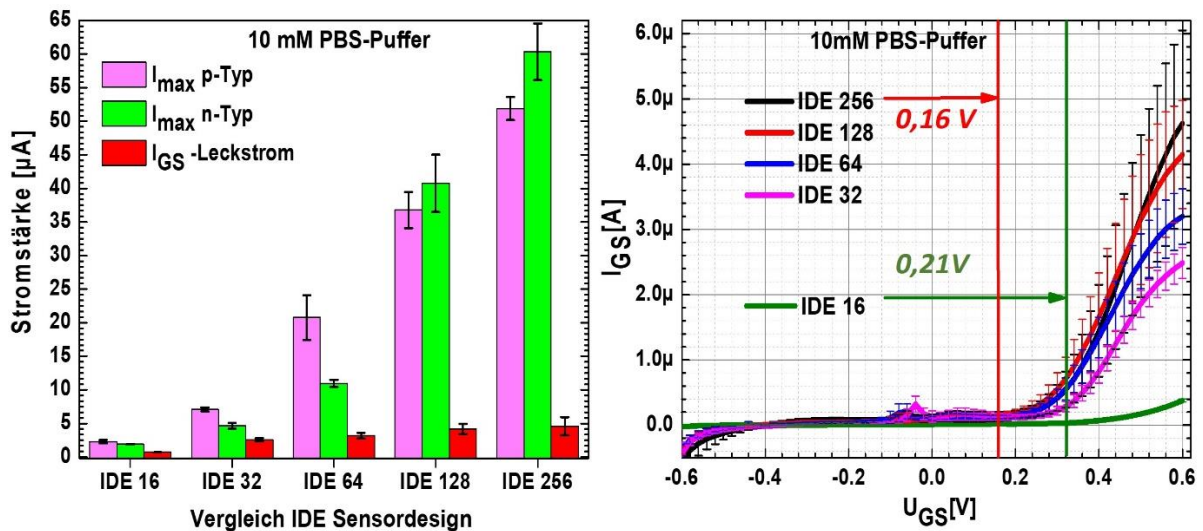
In der Übersicht Tabelle 8-4 sind aus den  $I_D U_G$ -Kennlinien für alle rGO-ISFETs die relevanten Kennwerte für  $I_{max}$  bei  $U_{GS} = -0,6 \text{ V}$  zusammengestellt. Auffällig innerhalb dieser Messreihe ist der sich verstärkende Leckstrom  $I_{GS}$  in der  $n$ -Typ-Region in Abhängigkeit der Elektrodenanzahl [210]. Der  $I_{GS}$  bildet hier designabhängig zwei Schwellwertregionen. In Abbildung 8-10 (b) ist bei  $0,15 \text{ V}$  dies für die ISFETs mit 32-, 64-, 128-, und 256-IDE-Design-Konzeption zu erkennen. Die 16er-IDE erfährt erst einen Anstieg des  $I_{GS}$  bei  $0,32 \text{ V}$ . Der Leckstrompfad verläuft über den Drain-Source-Kontakt des Transducers über den Elektrolyten zur Gate-Elektrode. Mit zunehmendem Leitungsquerschnitt werden kritische Redoxreaktionen zwischen dem Elektrolyten und dem rGO-Transducer verstärkt, die in direkten Zusammenhang mit Degradationseffekten stehen, die aus den steigenden Standardabweichungen während der Langzeitmessungen deutlich werden[211].

**Tabelle 8-4:** Zusammenfassende Kennwerte der *p*-Typ und *n*-Typ-Kanalseite bei  $U_{GS} \pm 0,6$  V in 10 mM PBS Lösung.

Kennwerte	$I_{DVG}$ <i>p</i> -Typ [ $\mu$ A]	$g_{m(max)}$ <i>p</i> -Typ [S]	$I_{DVG}$ <i>n</i> -Typ [ $\mu$ A]	$g_{m(max)}$ <i>n</i> -Typ [S]	$I_{GS}$ Leckstrom [ $\mu$ A]	Dirac- Punkt [V]
<b>IDE 16</b>	2,51 $\pm 0,1$	$-3,75 \times 10^{-6}$	2,0 $\pm 0,1$	$4,3 \times 10^{-6}$	0,39 $\pm 0,05$	-0,039
<b>IDE 32</b>	7,19 $\pm 0,5$	$-5,7 \times 10^{-5}$	4,8 $\pm 0,5$	$2,2 \times 10^{-5}$	2,5 $\pm 0,4$	-0,1
<b>IDE 64</b>	19,7 $\pm 14$	$-1,4 \times 10^{-4}$	12 $\pm 4,2$	$4,6 \times 10^{-5}$	3,1 $\pm 0,8$	-0,1
<b>IDE 128</b>	37 $\pm 2$	$-2,1 \times 10^{-4}$	44,2 $\pm 8,4$	$1,2 \times 10^{-4}$	4,1 $\pm 1,6$	-0,15
<b>IDE 256</b>	53,1 $\pm 1,8$	$-2,91 \times 10^{-4}$	60,2 $\pm 11,1$	$1,4 \times 10^{-4}$	4,8 $\pm 2,8$	-0,15

Auf der *p*-Typ-Region zwischen  $U_{GS} = -0,6$  V und 0 V in Abbildung 8-10 b) ist die Stärke des Leckstromes  $I_{GS}$  für alle rGO-ISFETs mit  $< 100$  nA vernachlässigbar. Über  $U_{GS} = 0$  V bis auf  $U_{GS} = +0,20$  V der *n*-Typ gesteuerten Seite liegt der Leckstrom für alle rGO-ISFET-Konfigurationen zwischen 10 bis 60 nA. Allerdings wird ein kritischer Schwellwert für die Sensortypen mit 32-, 64-, 128- und 256-IDE bei  $U_{GS} = +0,15$  V erreicht. Hier steigt  $I_{GS}$  sprunghaft an und verhält sich proportional zum korrelierenden Leitungsquerschnitt der unterschiedlichen Sensortypen. Für die 256-IDE-Konfiguration erreicht der exponentielle Anstieg bei  $U_{GS} = +0,6$  V mit  $I_{max} = 4,8$   $\mu$ A den höchsten Wert.

Auffällig ist, dass für die 16-IDE-rGO-ISFETs erst ein kritischer Schwellwert  $U_{GS} = +0,21$  V erreicht wird, dessen  $I_{GS}$  bei  $U_{GS} = +0,6$  V lediglich ein Maximum von 390 nA erfährt. Für die Sensoren der 16-IDE, 32-IDE und 64-IDE-ISFET-Konfigurationen Abbildung 8-10 a) bleibt die Lochleitung der vorherrschende Ladungsträgertyp. Die Standardabweichungen der ambipolaren  $I_D U_G$ -Verläufe der *p*-Typ- und *n*-Typ-Seite nehmen ab den 32er-IDE über den 64er-IDE stetig zu. Die Standardabweichungen ab den 128-IDE betragen 11,8 % in der *p*-Typ-Region. Auffällig ab der 128-IDE Klasse ist, dass hier der *n*-Typ-Charakter dieser Sensoren dominiert. Mit 41  $\mu$ A liegt  $I_{max}$  um 79 % im Vergleich über der Stromstärke der *n*-Typ-Region der 64-IDE. Das Verhalten hat sich auch für die Sensoren der 256-IDE fortgesetzt. Die Verdopplungen der IDE-Array haben zu auffälligen Sensorvarianzen geführt, s. Tabelle 8-4, die als kritisch zu bewerten und als Hauptursache für die einsetzenden Degradationeffekte der rGO-Transducer zu betrachten sind.



**Abbildung 8-10:** (a) In Abhängigkeit der IDE-Anzahl designabhängiger linearer Anstieg von  $I_{\text{max}}$  für die p- und die n-Typ-Region in 10 mM PBS. Die Dominanz der p-Typ-Charakteristik geht mit den Sensoren der 128-IDE Klasse zugunsten der n-Typ-Eigenschaften verloren. (b) Sprunghafter Anstieg der Leckströme  $I_{\text{GS}}$  ab Schwellwertspannungen von 0,16 V für die Sensorkonfigurationen mit 32-, 64-, 128- und 256-IDE. Für die 16-IDE wird der Schwellwert bei 0,21 V überschritten.

### 8.3.2 Bewertung der rGO-ISFET in Pufferlösungen

Die Nutzbarmachung der rGO-ISFETs als Biosensor beruht auf den modellierbaren Änderungen der ambipolaren  $I_D U_G$ -Kennlinien, die aus der gebildeten Gate-Kapazität  $C_g$  des Oberflächenpotentials auf dem rGO-Transducer entstehen. In der Pufferlösung bildet die Oberfläche des ISFET durch sauerstoffreiche Gruppen der rGO-Transducer mit den solvatisierten Gegenionen die EDS, s. Abbildung 8-3 aus. Die Abmessung der EDS bzw. die Debye-Länge (Gl. 40) ist abhängig von der Permittivität des Lösungsmittels, der Konzentration der Ionen und der Wertigkeit der gelösten Ionen. Für die ISFETs bildet sich  $C_g$  in Abhängigkeit der solvatisierten Gegenionen der 10 mM PBS-Pufferlösung aus. In diesem Bereich erfolgt auch die Anlagerung von Analyten (Biomoleküle etc.). Innerhalb der Debye-Länge werden durch die Bindung des Analyten auf der Transducer-Oberfläche Änderungen des Oberflächenpotentials  $\psi$  hervorgerufen, die eine messbare Veränderung der  $I_D U_G$ -Kennlinie des ISFET zur Folge hat. Jenseits der Debye-Länge reagiert die Sensoroberfläche nicht empfindlich auf die geladenen Biomoleküle, sondern nur bei direkter Kopplung der Analyten an der Transducer-Oberfläche und dessen beeinflussbares Oberflächenpotential. Die Ladungen der Biomoleküle außerhalb der Debye-Länge haben keinen Einfluss auf die Gate-Kapazität, was zu keiner messbaren Änderung der  $I_{\text{DS}}$  führt. Dieser Effekt wird als Debye-Screening-Effekt bezeichnet.

Die Begrenzung der Leitfähigkeit von Graphenoxid bis auf wenige Mikrometer innerhalb des Transducer definiert das Hauptziel dieser Designexperimente dahingehend, den  $I_D U_G$ -Funktionsast über den Leitungsquerschnitt zu verstärken, um indirekt den sensitiven Messbereich als Funktionsverlauf potenziell zu vergrößern. Die statistische Versuchsplanung unter Pufferbedingungen hat deutliche Probleme aufgedeckt. Die Sensoren mit erhöhtem Leitungsquerschnitt zeigen zwar alle das erwartbare höhere Strompotential in den  $I_D U_G$ -Kennlinien und die erhoffte Signalverstärkung der Funktionsäste auch im 10 mM PBS. Allerdings führt die Vergrößerung des Elektrodenüberganges und der Transducer-Flächen dazu, dass die Inhomogenitäten der rGO-Schichten sowie die Korngrenzbildung sich im Messsignal potenzieren und zu Sensorvarianzen führen, s. Tabelle 8-4 und Abbildung 8-10, die eine differenzierte Anwendung von biologischen Analyten in verschiedene Konzentrationen unbrauchbar machen.

Neben der Verdopplung der Leitungsquerschnitte wird zwar ein höherer Stromfluss für  $I_{max}$  erreicht, s. Abbildung 8-2, aber dabei steigt auch der Leckstrom  $I_{GS}$ , s. Abbildung 8-10. Das Zusammenspiel zwischen den elektrischen Spannungen und den elektrischen Stromstärken führt innerhalb der Elektrolytkonzentration zu Reaktionen an der Grenzfläche, die Degradationseffekte auf dem rGO-Transducer hervorrufen und die Stabilität der Dünnschichten erheblich beeinträchtigen. Der Source-Gate-Strom  $I_{GS}$  fließt dabei an der Grenzfläche zwischen rGO über das PBS Medium zur Gate-Elektrode ab. Dieses unkontrollierbare Zusammenspiel von  $I_{DS}$  und  $I_{GS}$  initiieren im wässrigen Medium wahrscheinlich Zersetzungsreaktionen der Wassermoleküle. Es kommt zur Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff, die an der Phasengrenze den rGO-Transducer nach und nach zerstören. Durch die sukzessive Degradation der Topographie der Dünnschicht pro Messzyklus wird der  $I_{DS}$  ständig gezwungen, seinen Strompfad durch die Halbleiterschicht zu ändern. Je höher der Strom  $I_{DS}$  und der Anstieg von  $I_{GS}$  werden, desto stärker verläuft die Reaktion am rGO-Transducer und folglich der Abbau der Kohlenstoffoberflächen. Der Grad dieser Zustandsänderung von thermisch ausgeheiltem Graphenoxid lässt sich aus der Höhe der Standardabweichungen einschätzen, s. Abbildung 8-10. Die Größe dieser elektrochemischen Effekte ist, wie sich gezeigt hat, abhängig vom Design und

beeinflusst die Materialgüte und Dünnschichtstabilität signifikant. Es ist festzuhalten, dass je größer die Anzahl der IDE ist, desto weniger eindeutig kann die Änderung der  $I_D U_G$ -Funktionsäste zugeordnet werden.

Weitere Faktoren, die eine designabhängige Degradation der Transducer feststellen lassen, sind die einsetzenden Schwellwertspannungen der Leckstromverläufe  $I_{GS}$ , die nur auf der  $n$ -Kanalseite lokalisierbar sind. Bei  $U_{GS} = +0,18$  V kommt es zu einem sprunghaftigen Anstieg des  $I_{GS}$  für die ISFET-Konfigurationen mit 32-, 64-, 128- und 256-IDE, s. Abbildung 8-10 und Tabelle 8-4. Es zeigt sich auch hier, dass designabhängig der Leckstrom und damit die Standardabweichungen dieser Sensorgruppen verstärkt wird und weitere Verwendungen als Biosensor als unbrauchbar einzustufen sind. Für das Designkonzept mit 16-Interdigitalelektroden liegt der Schwellwert bei  $U_{GS} = +0,26$  V. Aufgrund der niedrigeren Ausgangsstromstärke liegt der gesamte Leckstrom im Nanoamperebereich und erreicht einen Höchstwert von 390 nA bei  $U_{GS} = +0,6$  V. Die konstanten Standardabweichungen von unter 2 % über den gesamten Messbereich und nicht zu beobachtenden Degradationseffekte lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Redoxreaktionen mit diesem Sensorkonzept auf dem rGO-Transducer als vernachlässigbar einzustufen sind. Die Langzeitmessungen der 16er-IDE zeigen konstante  $I_D U_G$ -Kennlinienverläufe und erfüllen für die Konzeptprüfung die notwendigen Stabilitätskriterien.

Die Dirac-Punkte aller gemessenen Sensorgeometrien bleiben während der Langzeitmessungen konstant und sind damit reproduzierbar. Für die 16er-IDE-Konfiguration liegt dieser mit  $-0,039$  V dem Idealzustand von Graphen am nächsten. Aufgrund dieser abschließenden Beurteilungen fällt die Entscheidung auf die rGO-ISFET-Sensorvariante mit 16-IDE, die alle Anforderungen erfüllen, um in einem Bioassay auf eine konzentrationsabhängige Sensitivität eines Analyten getestet werden zu können.

## 9 rGO-basierte ISFETs zur Detektion von NT-proBNP-Biomarkern innerhalb des klinisch relevanten Bereiches

Die Prozessentwicklung von rGO-Dünnschichten, deren Verarbeitung in Transducergeometrien, kombiniert mit interdigitalen Mikroelektrodensystemen auf Waferoberfläche, und deren umfangreiche Stabilitätstests wurden in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich und erfolgreich demonstriert. Mit dem letzten Kapitel erfolgt die Konzeptprüfung der Sensorsysteme mit einer biologischen Untersuchung (Bioassay). Das definierte Ziel ist dabei die entwickelten rGO-basierten ISFETs auf ihre mögliche erreichbare Sensitivität dahingehend zu testen, den Herzinsuffizienzmarker NT-proBNP (engl.: N-terminal pro-B-type natriuretic peptide) innerhalb des klinisch relevanten Konzentrationsbereiches zu bestimmen.

Das NT-proBNP, welches einen für die rGO-ISFET-Plattform detektierbaren Biomarker darstellt, kann als Anhaltspunkt für ein potentielles Herzinfarktisiko verwendet werden. Für die folgenden Messungen wurde dieses Peptidhormon dabei in eine 150 mM Lösung menschlichen Blutserums überführt. Dieses hochionische Medium, in Kombination mit elektrischen Spannungen und Strömen, stellt für den rGO-Transducer eine starke Materialbelastung dar, die in notwendigen Stabilitätstests vorab getestet wurde, s. Kapitel 8.2.2. Das NT-proBNP ist ein  $\sim 3,4$  kDa schweres Hormon, das aus 32 Aminosäuren besteht und eine räumliche Ausdehnung über mehrere Nanometer besitzt. Damit die durch Anbinden des NT-proBNP auf dem rGO-Transducer auftretenden elektrostatischen Wechselwirkungen messbar sind, kann für die Konzeptstudie nur ein IDE-ISFET-Konzept gewählt werden, welches die Stabilitätskriterien erfüllt, s. Kapitel 8.3.1. Die vielversprechenden Ansätze zur Verdopplung des Leitungsquerschnittes von 32-IDE bis 256-IDE haben Leckströme und Degradationen verursacht, die das Messsignal der NT-ProBNP-Konzentration zu stark beeinträchtigen würden. Mit der 16-IDE-ISFET-Konzeption konnte ein stabiles Sensorverhalten während der gesamten Testphase erreicht werden, so dass für die abschließende biologische Untersuchung nur diese Sensorsysteme verwendet werden. Es ist davon auszugehen, dass die minimalen Änderungen des Oberflächenpotentials durch die Anwesenheit des Analyten NT-ProBNP im physiologischen Puffer gemessen werden können und nicht durch Instabilitäten beeinträchtigt werden. Die

folgenden Ergebnisse des durchgeführten Bioassay sind am 01.02.2019 mit dem Titel „Reduced graphene oxide biosensor platform for the detection of NT-proBNP biomarker in its clinical range“ im Journal Biosensor and Bioelectronics (DOI: [10.1016/j.bios.2018.09.102](https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.09.102)/ impact factor: 10,257) veröffentlicht worden, an die sich die Abhandlung in diesem Kapitel orientiert. Die in dieser Arbeit verwendeten Bilder sind mit Genehmigung der Zeitschrift teilweise aus diesem Artikel wiedergegeben.

## 9.1 Konzepte zur Frühdiagnostik

Die Entwicklung und Verbesserungen von bestehenden Messsystemen mit der Fähigkeit, Antigene in niedrigen Konzentrationsbereichen elektronisch nachzuweisen, sind sowohl für klinische Konzepte der Frühdiagnostik als auch für Wissenschaftler auf dem Gebiet der Biosensorik eine fortwährende Herausforderung, welche mit großem Interesse und immer neuen Anforderungen stetig weiterentwickelt werden [212]. Schon in den 1960er Jahren wurden biochemisch basierte Methoden entwickelt und immer weiter verfeinert, um spezifische Antigene für die medizinische Anwendung in relevanten Konzentrationsbereichen nachzuweisen [213][214]. Ein klinisch relevanter Bereich ist stark von der Art des Analyten und dessen Wechselwirkung in biologischen Systemen („menschlicher Körper“) abhängig. Die bis heute zuverlässigsten Analysetechniken mit hoher Reproduzierbarkeit basieren auf den Testverfahren mit ELISA (*englisch*: Enzyme-linked Immunosorbent Assay). Die ELISA-Methode ist ein konventionell etabliertes, reproduzierbares und sehr gut verstandenes, auf Antikörper basierendes Testsystem, das zum Nachweis von Proteinen, Viren, Hormonen oder Toxinen dient [214][212][215]. Weltweit wird das ELISA-Verfahren in Krankenhäusern, in biomedizinischen Analytiklaboren und in Testzentren eingesetzt. Dieses optische Messverfahren beruht auf einer geschickten Auswahl an anwendungsspezifischen Fluoreszenzmarkern, die ausgefeilte Reaktionsmechanismen erfordern, um den Analyten in Lösung zu identifizieren [215]. Der Nachteil dieser visuellen optischen Analyse ist, dass je niedriger die Analytkonzentrationen sind, die Bestimmung an Antigen-Biomarkern ab einer gewissen Nachweisgrenze eingeschränkt und nicht mehr nachweisbar sind, d.h. dass z.B. das menschliche Auge oder erweiterte Messapparaturen ab einer bestimmten



Empfindlichkeitsstufe ein positives Signal nicht mehr auflösen oder nicht eindeutig erfassen können [215][216][217][218]. Eine Möglichkeit, diese niedrigen Konzentrationsbereiche noch zu erfassen, ist das Ansetzen eines höheren Analysevolumens und einer höheren Konzentration der Fluoreszenzmarker. So kann die Probemenge vermehrt, die limitierte optische Auflösungsgrenze umgangen und wieder ein eindeutiges Ergebnis erzielt werden. Dadurch werden aber insgesamt die Messzeiten und folglich auch die Kosten erhöht. Von größerer Bedeutung für den Patienten ist aber die längere Messzeit, da in bestimmten Fällen eine schnelle medizinische Diagnose von Krankheitsbildern im Frühstadium innerhalb weniger Minuten oder Stunden lebenswichtig sein kann. Im Falle einer eintretenden Herzinsuffizienz geht eine Ausschüttung des kardialen Markers NT-proBNP im Blut voraus bevor der Herzinfarkt eintritt [219][220]. Mit einem Schnelltest könnte dieser Zustand frühzeitig erkannt werden. Aber nicht nur aufgrund dieses Applikationsbeispiels besteht dringender Bedarf an Technologiealternativen, wie neuartigen Biosensorkonzepten. Der Wunsch nach einer zuverlässigen medizinischen Diagnostikplattform wird immer von gesellschaftlichem Interesse sein, so dass Forscher und Wissenschaftler immer angetrieben sein werden, bestehende Testsysteme zu verbessern oder unkonventionelle innovative Testsysteme zu entwickeln. Das synthetisch hergestellte Graphenoxid (GO) ist im technologischen und im betriebswirtschaftlichen Sinne ein solch effektives und kostengünstiges Transducer-Material [10], dessen hohes Potential noch nicht abschließend erfasst wurde, obwohl es, wie Graphen, in der Forschung und Entwicklung innerhalb des vergangenen Jahrzehnts viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat [2][10][12][45]. Mit der abschließenden Messreihe im Labormaßstab zur schnellen Detektion der klinisch relevanten Konzentrationen von NT-ProBNP im menschlichen Blutserum mit einem rGO-basierten ISFET soll ein solch innovatives Konzept vorgestellt werden. Die erfolgreiche Entwicklung dieses Sensorkonzeptes basiert auf dem Pflichtenheft eines Forschungsprojektes, das durch die Firma *Euroimmun AG* innerhalb einer 2½-jährigen Projektlaufzeit finanziert wurde. Weitere vertiefende Studien zur Selektivität bis hin zu einem serienreifen Prototyp stehen aus.

## 9.2 Erweiterte Stabilitätsuntersuchungen der rGO-ISFET

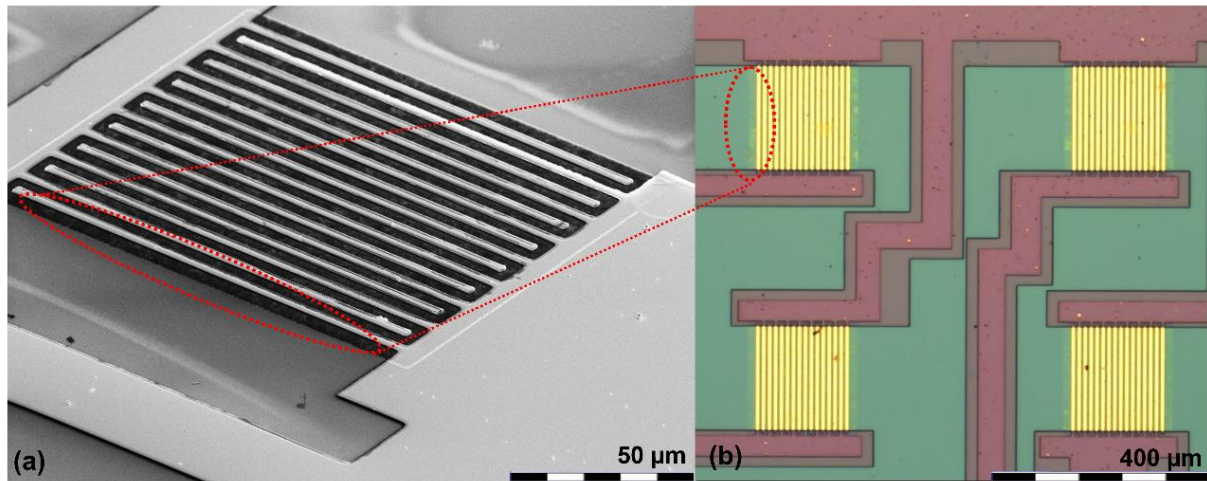
In diesem abschließenden Teil der Dissertation wird es das Ziel sein, den elektrischen Nachweis des Biomarkers NT-proBNP im menschlichen Blutserum innerhalb des klinischen Konzentrationsbereiches, definiert nach der *New York Heart Association (NYHA)*, von 100 pg/mL zu zeigen. Diese Konzeptstudie dokumentiert die Sensitivität von thermisch ausgeheiltem LTED-rGO mit Sensoren der 16-IDE-ISFET-Konfiguration. Das Peptid NT-proBNP, das bei übermäßiger Belastung von den Herzmuskelzellen ausgeschieden wird, kann als Biomarker für eine Herzinsuffizienz verwendet werden. Ein direkter und unmittelbarer Nachweis von NT-proBNP ist mit bestehenden kommerziellen Methoden bisher nur bedingt möglich [16][221][215].

Entscheidend für die stabile und reproduzierbare elektronische Erfassung ( $I_D U_G$ -Kennlinien) der verschiedenen Konzentrationen (unter- und oberhalb des klinischen Bereiches) des Biomarkers ist die Sensorstabilität. Nach der Festlegung zur ausschließlichen Verwendung der 16-IDE-ISFET-Konfiguration für den Bioassay muss das Anforderungsprofil des Sensorsystems aufgrund der anstehenden Experimente in hohen ionischen Konzentrationen im Blutserum und damit das Stabilitätskriterium in diesem Kapitel erweitert und getestet werden [219][222][223]. Die elektrischen Messungen erfolgen in DI-Wasser, verschiedenen  $pH$ -Werten und in phosphatgepufferter Salzlösung (*engl.*: Phosphate-buffered saline, PBS, P4417-50TAB, Sigma-Aldrich, Deutschland) bis zu einer physiologischen Pufferkonzentration von 150 mM. Bei der Erfüllung der Stabilitätskriterien müssen für den abschließenden Bioassay die rGO-ISFET biochemisch mit Antikörpern immobilisiert werden. Erst danach kann das Antigen NT-proBNP an den Antikörper auf dem rGO-ISFET in der Konzentrationsreihe gebunden werden, so dass die Ergebnisse der Dosis-Wirkungskurve (*engl.*: dose-response-curve) mit Nachweisgrenze (*engl.*: limit of detection, LOD) selektiv ausgewertet werden können. Diese Ergebnisse werden nach der Definition der *New York Heart Association* zur Klassifizierung von Herzinsuffizienz abschließend verglichen.

### **9.2.1 Prozesskontrolle der rGO-ISFET-Biosensorfertigung**

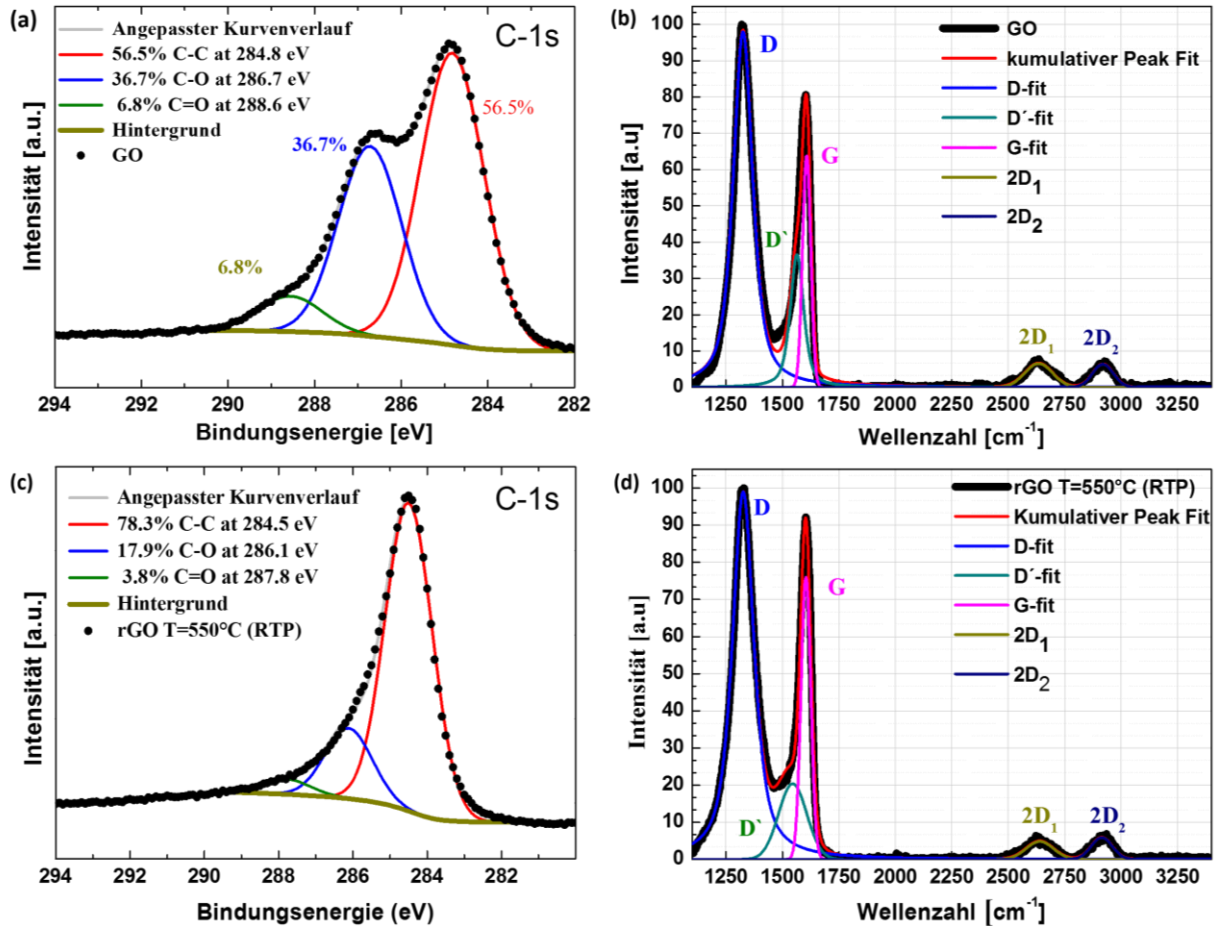
Die folgende Abhandlung bezieht sich auf die Darstellung der etablierten Messmethoden dieser Dissertation, die als Kontrollparameter zur Fertigung des Biosensors in den vorherigen Kapiteln entwickelt wurden. Die detaillierte vollständige

Materialsynthese für LTED-GO, Kapitel 3, die Sensorfertigung, Kapitel 5, sowie Einzelheiten zum Design der 16-IDE-rGO-ISFET-Elektrode, Kapitel 5.2.1, können bei Bedarf nachgelesen werden. Die methodischen Grundsätze und eine Vielzahl von Analysen mittels XPS und Raman sind unter anderem in Kapitel 6.4 und 6.5 zu finden.



**Abbildung 9-1:** (a) Rasterelektronenmikroskopie (Primärbeschleunigung 5 kV) des strukturierten rGO auf der 16-IDE-Konfiguration. (b) Mikroskopie von vier Elektrodenübergängen der 16-IDE-Kanal-Chiparray. Die Leiterbahnen sind mit einer Borsilikatglaspasivierung hermetisch versiegelt.

Die Waferkontrolle der 16-IDE-ISFET und die Mikrostrukturierung von GO kann bereits mit dem Mikroskop, aber auch mit dem REM erfasst werden, Abbildung 9-1. Die verwendeten Wafer werden bei dem ermittelten Temperaturoptimum (RTP,  $T = 550\text{ °C}$ ,  $t = 1\text{ s}$ ) aus Kapitel 6 thermisch ausgeheilt und mit der Raman-Spektroskopie und XPS erneut charakterisiert, Abbildung 9-2 (a)-(d). Für rGO im Vergleich zu GO sind die Verschiebungen der Peakpositionen, die Änderungen in den FWHM sowie in den Intensitäten der Signale, als Referenz ausreichend. Die XP-Spektren zeigen die Änderungen des Kohlenstoffgehaltes der Dünnschicht sowie die verbliebene Menge an Sauerstoff, welcher nach der thermischen Ausheilung am Kohlenstoff gebunden bleibt. Die Abschätzung des Sauerstoffgruppengehaltes ist essentiell, da Sauerstoff enthaltende Gruppen, wie Alkoholfunktionalitäten, Bindungsanker sind, an die Antikörper während der Immobilisierung binden müssen.



**Abbildung 9-2:** XPS nach der Hintergrundkorrektur der Photoemission, um (a) das GO vor und (c) nach der thermischen Behandlung für 1 s beim Temperaturoptimum von 550 °C mittels RTP zu vergleichen. Die Raman-Spektroskopie zeigt den molekularen Schwingungsmodus des (b) nicht Isolator GO-Dünnsfilms und (d) nach der schnellen thermischen Ausheilung.

Die Raman-Spektren in Abbildung 9-2 (b) und (d) haben D-Peak-Position für GO bei 1.326 cm<sup>-1</sup> und für rGO bei 1.319 cm<sup>-1</sup>. Der entscheidendere G-Peak liegt für GO bei 1.601 cm<sup>-1</sup> und für rGO bei 1.608 cm<sup>-1</sup>. Die normalisierte Intensität von 81 % für GO steigt nach der Reduktion bei 550 °C auf 92 % an und die FWHM von GO mit 54 cm<sup>-1</sup> sinkt für rGO auf 48 cm<sup>-1</sup> und belegt die Abnahme der Amorphizität. Eine genauere Betrachtung der D'-Bande zeigt, dass für GO bei 1.603 cm<sup>-1</sup> und rGO bei 1.596 cm<sup>-1</sup> ebenfalls eine messbare Abnahme der FWHM von 207 cm<sup>-1</sup> auf 76 cm<sup>-1</sup> und eine Intensitätszunahme von 18,1 % bis 28,4 % erfolgt. Darüber hinaus kann eine ähnliche Situation in Bezug auf die 2D-Bande zweiter Ordnung beobachtet werden, die für GO bei 2.630 cm<sup>-1</sup> und für rGO bei 2.604 cm<sup>-1</sup> messbar ist. Die FWHM nimmt von 136 cm<sup>-1</sup> auf 133 cm<sup>-1</sup> ab und die normalisierte Intensität von 2,4 % auf 2,6 % zu. Die Raman-Analyse dient als leicht zu etablierende Kontrollmaßnahme, welche bei der Waferprozessierung die Abnahme der Amorphizität schnell einschätzen kann

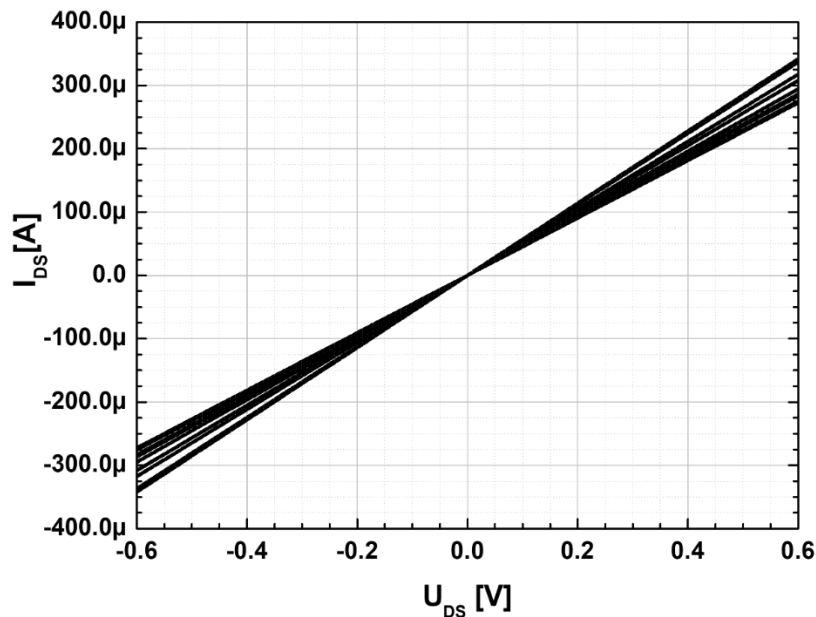
[219][179].

Die thermische Ausheilung der Graphenoxide variiert die Menge an verschiedenen funktionellen  $sp^3$ -hybridisierten Gruppen (C-O- oder C=O-Bindungen) und  $sp^2$ -hybridisierten Zuständen (C-C-Bindungen). Diese werden bei der lokal aufgelösten, energiedispersiven Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, englisch: X-ray photoelectron spectroscopy) detektiert. Die GO-Proben zeigen, Abbildung 9-2(a) und (c), die XPS-Daten-Signale von C-, O- und dem Si-Substrat im Verhältnis zu C : O : Si = 21,0 at-%: 50,8 at-%: 28,2 at-%. Im Vergleich dazu ändert sich die Elementzusammensetzung für rGO zu C: O: Si = 17,0 at-%: 52,9 at-%: 30,1 at-%, wobei die relative Abnahme von C auch aus der Eliminierung zusätzlicher C-verwandter Adsorbate resultieren kann.

Der Vergleich zwischen GO und rGO belegt die Umwandlung der amorphen Schicht durch thermische Einwirkung und kann hier als Qualitätsmerkmal aus der Prozessentwicklung zur Prozessüberwachung herangezogen werden. Das Wissen um den Zustand der funktionellen Gruppen ist fundamental, um die notwendige Anzahl von funktionellen Gruppen abzuschätzen, die als potenzielle Bindungsstellen dienen. In der abschließenden Versuchsreihe für den Bioassay, s. Kapitel 9.2.3, müssen die rGO-Transducer mit monoklonalen Antikörpern 4NT1-11D1 modifiziert werden, welche als Bindungsstellen für die spätere Verbindung mit dem Antigen NT-proBNP dienen.

### **9.2.2 Vorcharakterisierung der rGO-ISFET zur Verwendung im Bioassay**

Zur Einschätzung der Sensorstabilität unter physiologischen Pufferbedingungen, die später während des Bioassays herrschen, müssen die rGO-basierten 16-IDE-ISFETs (thermische Ausheilung bei RTP-Optimum = 550 °C,  $t = 1$  s) in DI-Wasser, bei verschiedenen  $pH$ -Werten und bei einer Pufferkonzentration von 10 mM bis 150 mM charakterisiert werden.



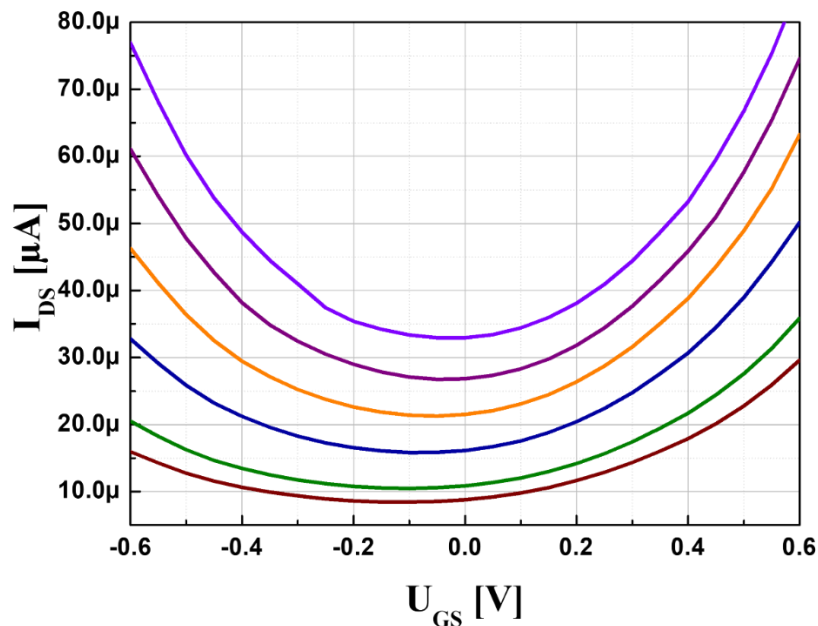
**Abbildung 9-3:** Die  $U$ - $I$ -Kennlinien im Dual-Sweep zeigen den linearen Verlauf von 16 Kanälen von 20 vermessenen ISFETs ohne Hinweise auf eine Hysterese.

Die erste elektrische Vorcharakterisierung dient der Erfassung aller Widerstände der rGO-ISFETs. Dazu werden für alle Kanäle die  $I_D U_G$ -Kennlinien, s. Abbildung 9-3 vermessen, um die Kanalfunktion, die Variation der Kanäle und die RTP-Stufe bei 550 °C zu erfassen. Die rGO-ISFET-Chips zeigen ein Widerstandsverhalten von etwa 2,25 k $\Omega$  ( $\pm$  0,4 k $\Omega$ ). Die  $I_D U_G$ -Kennlinien in Abbildung 9-4 werden mit Drain-Source-Spannungen ( $U_{DS}$ ) gegen die Source-Elektrode vermessen. Es ist anzumerken, dass für den späteren Bioassay die  $n$ -Kanal Seite für die Auswertung nicht relevant ist, so dass dort  $U_{DS}$  von -0,6 V auf 0 V beschränkt wurde. Um den Einfluss der Änderung des  $U_{GS}$  auf  $I_{DS}$  sowie die Verschiebung und die Fixierbarkeit des Dirac-Punktes zu untersuchen, wurden mit  $U_{DS}$ -Spannungen in 0,5 V-Schritten von 0,3 V, bis auf 0,05 V die ambipolaren  $I_D U_G$ -Kennlinien experimentell in DI-Wasser vermessen.

Das Ziel ist es, die Stabilität der Dirac-Punkt-Position einzuschätzen. Jede Messung bei einer  $U_{DS}$ -Spannung wurde insgesamt 5-fach wiederholt, um mögliche Drift-Effekte auszuschließen.

Insgesamt zeigen alle  $I_D U_G$ -Kennlinien der 16-IDE-rGO-ISFET, dass die Dirac-Punkte in Abhängigkeit von  $U_{DS}$  eingestellt werden können, s. Abbildung 9-4. Jede der sechs angelegten  $U_{DS}$  beeinflusst die Beweglichkeit der Ladungsträger im rGO-Dünnsfilm, die charakteristische Zustände des  $I_{DS}$ -Maxima und der Dirac-Punkte ausbilden. Mit diesem einfachen Laboraufbau wird die Änderung des Fermi-Niveaus durch die

experimentell bestimmten Dirac-Punkte sichtbar gemacht, s. Tabelle 9-1. Die infinitesimale Änderung der konischen Bandstrukturen moduliert  $U_{DS}$ -abhängig den Abstand der Valenz- und Leitungsbänder [41][179].



**Abbildung 9-4:** Die Variation von  $U_{DS}$ -Spannungen von +0,05 V bis +0,3 V, s. Tabelle 9.1, verdeutlicht die  $U_{DS}$ -abhängige Verschiebung des Dirac-Punktes der ambipolaren  $I_D U_G$ -Kennlinien der rGO-ISFETs.

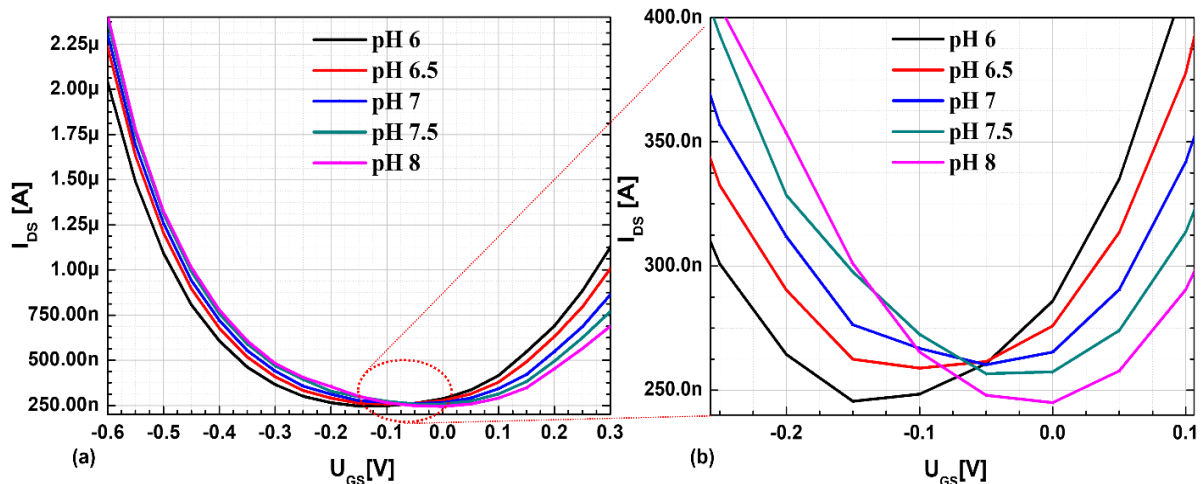
Bei  $U_{DS} = +0,3$  V befindet sich der Dirac-Punkt auf der  $x$ -Achse bei -0,024 V mit einer Verschiebung des Dirac-Punktes auf -0,13 V mit  $U_{DS} = +0,05$  V, s. Tabelle 9-1. Alle Verschiebungen der Mehrfachmessungen bei einer konstanten  $U_{DS}$  wären Hinweise auf einen vorhandenen Leckstrom, der die Verwendung des Sensors aufgrund von einsetzenden Degradationseffekten, die sich als Messfehler im späteren Messsignal nicht differenzieren lassen, unbrauchbar machen würde. Dieses Verhalten wurde nicht beobachtet, die Dirac-Punkte können bei jeder  $U_{DS}$  als konstant betrachtet werden.

**Tabelle 9-1:** Übersicht der Dirac-Punkt-Verschiebung bei  $U_{DS}$  in 0,5 V-Schritten von +0,3 V bis zu +0,05 V.

$U_{DS}$	0,3 V	0,25 V	0,2 V	0,15 V	0,1 V	0,05 V
<b>Dirac- Punkt</b>	-0,24 V	-0,03 V	-0,063 V	-0,087 V	-0,11 V	-0,13 V

Des Weiteren ist festzuhalten, dass die Position des Dirac-Punktes durch unterschiedliche  $pH$ -Werte beeinflusst wird, s. Abbildung 9-5. Die Sensorantwort für verschiedene  $pH$ -Lösungen ist in Tabelle 5 bei  $U_{DS} = +0,1$  V graphisch wiedergegeben. Der Dirac-Punkt verschiebt sich reversibel durch die Änderung der elektrostatischen

Doppelschichtkapazität, wenn  $pH$ -Lösungen von  $pH$  6 auf 6,5, 7, 7,5 und 8 und umgekehrt eingesetzt werden. Für den sauren  $pH$  6 verschiebt sich der Dirac-Punkt von  $-0,15$  V zu  $0$  V bei  $pH$  8. Insgesamt liegen die messbaren Änderungen zwischen den einzelnen  $pH$ -Stufen bei  $40$  mV/ $pH$  und damit unter einer idealen Steilheit von  $59$  mV/ $pH$  nach Gesetzmäßigkeiten der Nernst-Gleichung. Dies lässt sich durch Aufladungseffekte von Kapazitäten aufgrund der festgestellten Inhomogenitäten und Korngrenzen der Dünnschicht, beispielsweise in Kapitel 5.1.2, erklären.



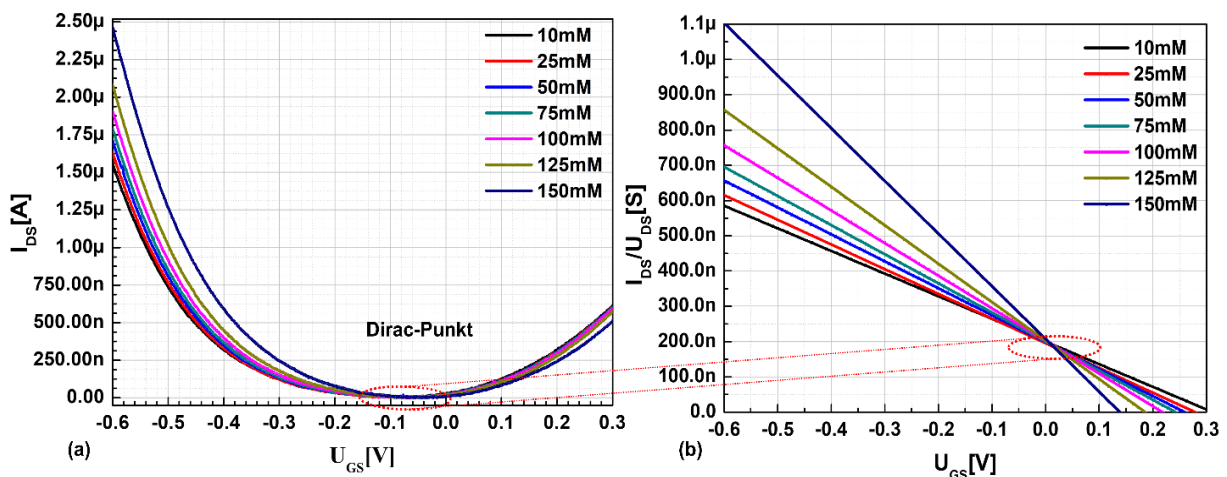
**Abbildung 9-5:** (a) Lokalisierung der erwartbaren Dirac-Punkt-Verschiebungen durch verschiedene  $pH$ -Wert-Einflüsse. (b) Vergrößerte Darstellung der Dirac-Punkt-Verschiebung von  $-0,15$  V ( $pH$  6) und  $0$  V ( $pH$  8).

Die Langzeitstabilität der rGO-Sensoren in verschiedenen Pufferkonzentrationen soll prüfen, ob der Dirac-Punkt sich über den Gradienten während des gesamten Messverlaufes konstant verhält. Um dies im Detail einzuschätzen, werden die rGO-ISFETs in Lösungen von 10 mM, 25 mM, 50 mM, 75 mM, 100 mM, 125 mM bis zu einer äquivalenten Konzentration des physiologischen Puffers mit 150 mM PBS getestet, s. Abbildung 9-6. Der Einfluss der unterschiedlichen Elektrolytlösungen auf das Oberflächenpotential muss für alle Messungen zeigen, dass sich ausschließlich die Funktionsform der  $I_D U_G$ -Kennlinien erkennbar verändert, während alle Dirac-Punkte konstant sind.

Mit zunehmender Elektrolytkonzentration steigt  $I_{max}$  konzentrationsabhängig an und damit ändert sich der Verlauf der  $I_D U_G$ -Kennlinien in Abhängigkeit der PBS-Konzentration, s. Abbildung 9-6 (a). Die resultierenden Änderungen von  $I_{max}$  aus den ambipolaren  $I_D U_G$ -Kennlinien werden durch die Ionenstärken der verschiedenen Pufferkonzentrationen verursacht. Die Verschiebungen der Dirac-Punkte bei



$U_{DS} = +0,1 \text{ V}$  mit unterschiedlichen Ionenstärken sind dabei infinitesimal und damit vernachlässigbar. Zur Verdeutlichung der Konsistenz der Dirac-Punkte wird die Sekantensteigung der ambipolaren Bereiche berechnet, s. Abbildung 9-6 (b), die graphisch den Anstieg der Steigung  $I_{DS}/U_{GS}$  mit zunehmender Ionenstärke veranschaulicht. Die Varianz der Schnittpunkt aller Dirac-Punkte zeigen über den gesamten Messbereich maximale Verschiebungen im Bereich von  $-0,008 \text{ V}$  bis  $-0,011 \text{ V}$ . Ein für die rGO-Transducer degeneratives Leckstromverhalten kann ausgeschlossen werden, so dass die Dirac-Punkt-Position für diese Sensortypen als konstant betrachtet werden kann.



**Abbildung 9-6:** (a) Der Einfluss der PBS-Lösungen von 10 mM bis 150 mM verdeutlicht, dass sich nur  $I_{DS}$  sensitiv in Abhängigkeit der Ionenstärke verhält. Der Dirac-Punkt ist nahezu über den gesamten Konzentrationsbereich konstant. (b) Die Sekantensteigung ( $m$ ) mit  $m = \frac{f(x_0+h)-f(x_0)}{h}$ , (mit  $x_0$  beim Punkt  $0,3 \text{ V}$  und  $x_0 + h$  beim Punkt  $-0,6 \text{ V}$ ) veranschaulicht, dass die Dirac-Punkte über den Konzentrationsgradienten der PBS am Schnittpunkt lediglich um  $3 \times 10^{-3} \text{ V}$  verschoben sind und damit als konstant betrachtet werden können. Nur  $I_{DS}$  ändert sich konzentrationsabhängig und legt das theoretische Messprinzip mit den experimentellen Daten dar.

Dieses charakteristische Ergebnis ist vergleichbar mit Studien, die mit epitaktischem Graphen durchgeführt wurden und die Sensorstabilität der hier entwickelten rGO-basierten 16-IDE-ISFET-Konzeption bestätigen. Die unterschiedlichen Ionenladungen der Bulklösungen haben keinen störenden Einfluss auf die Dirac-Punkt-Position von rGO, aber die konzentrationsabhängige Sensitivität der ambipolaren Kurvenfunktion von  $I_{max}$  als Detektionssignal sind gegeben. Die Funktionsseite des  $p$ -Typ-Kanal ist als Messbereich ausreichend stabil und kann als Antwortbereich für das Messverfahren in der folgenden biologischen Untersuchung definiert werden. Im abschließenden Kapitel 9.3 werden die Änderungen der Funktionskurven von  $I_{max}$  als Messsignal

verwendet, um die unterschiedlichen Biomarker-Konzentration differenziert zu analysieren. Hierzu müssen die unmodifizierten rGO-Transducer-Oberflächen der 16-IDE-ISFET jetzt mit Antikörpern modifiziert werden, dessen Präparation im Folgenden beschrieben wird.

### **9.2.3 Präparatives zur Antikörper-Immobilisierung der rGO-ISFET**

Die rGO-Oberfläche wird mit einer organischen Mischung aus 80 mM 1-Ethyl-3-(3-Dimethylaminopropyl)carbodiimid (*E1769, Sigma-Aldrich, Deutschland*) und 20 mM N-Hydroxysuccinimid (*130672-5G, Sigma-Aldrich, Deutschland*) mit einem Volumenverhältnis von 1:1 benetzt. Die rGO-ISFET-Chips müssen mit dieser Lösung 30 min bei Raumtemperatur inkubiert werden. Danach wird die Lösung entfernt und die rGO-Chips dreifach mit 1 mL DI-Wasser und 1 mL phosphatgepufferter Salzlösung (Phosphate-buffered saline, PBS, P4417-50TAB, Sigma-Aldrich, Deutschland) gereinigt. 1 Tablette pro 200 mL gereinigtes Wasser entspricht 0,01 M Phosphatpuffer, 0,0027 M Kaliumchlorid und 0,137 M Natriumchlorid, *pH*-Wert 7,4 bei 25 °C. Auf die gereinigte rGO-ISFET-Fläche werden die Antikörper (10 µg/mL, monoklonaler Antikörper *4NT1-11D1*, menschlicher Antikörper *Mab: 11D1, HyTest Ltd., Finnland*) pipettiert und über Nacht bei 4 °C inkubiert. Im nächsten Schritt werden die Antikörperlösungen entfernt und die Chips erneut dreimal mit 1 mL DI-Wasser und dreimal mit 1 mL phosphatgepufferter Salzlösung gereinigt. Nach der Bindungsbildung zwischen rGO und dem Antikörper werden die noch freien und aktivierten Oberflächengruppen mit Ethanolamin (*ETA*), E9508 (*Sigma-Aldrich, Deutschland*) blockiert. Diese Inkubation wird 30 min in 10 mM ETA bei *pH* ≈ 7,4 durchgeführt. Dann müssen die Chips mit 1 mL DI-Wasser und schließlich 1 mL phosphatgepufferter Salzlösung wieder gereinigt werden.

### **9.3 NT-ProBNP-Detektion mit rGO basierten ISFET - ein konzeptioneller Ansatz**

Das Antigen (NT-ProBNP) wird in eine Humanserumprobenlösung (*Kat. Nr. 8NT2 BNP* und rekombinantes proBNB-Humanplasma, HyTest Ltd., Finnland) gemischt und in den verschiedenen Konzentrationen, wie in Tabelle 9-2 gezeigt, aufgeteilt. Die Konzentrationsreihe von NT-proBNP der Konzentrationen von C1 bis C7 werden dabei auf 16-IDE-rGO-ISFET pipettiert mit  $V = 40 \mu\text{L}$ .

**Tabelle 9-2:** Getestete Konzentrationsreihe für NT-ProBNP auf den rGO-ISFET-Assay zur Detektion des klinisch relevanten Bereiches [218][213].

NT-proBNP	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
	[pg/mL]	[pg/mL]	[pg/mL]	[pg/mL]	[pg/mL]	[pg/mL]	[pg/mL]
Eingabe	0,1	1	10	100	1000	5000	10000

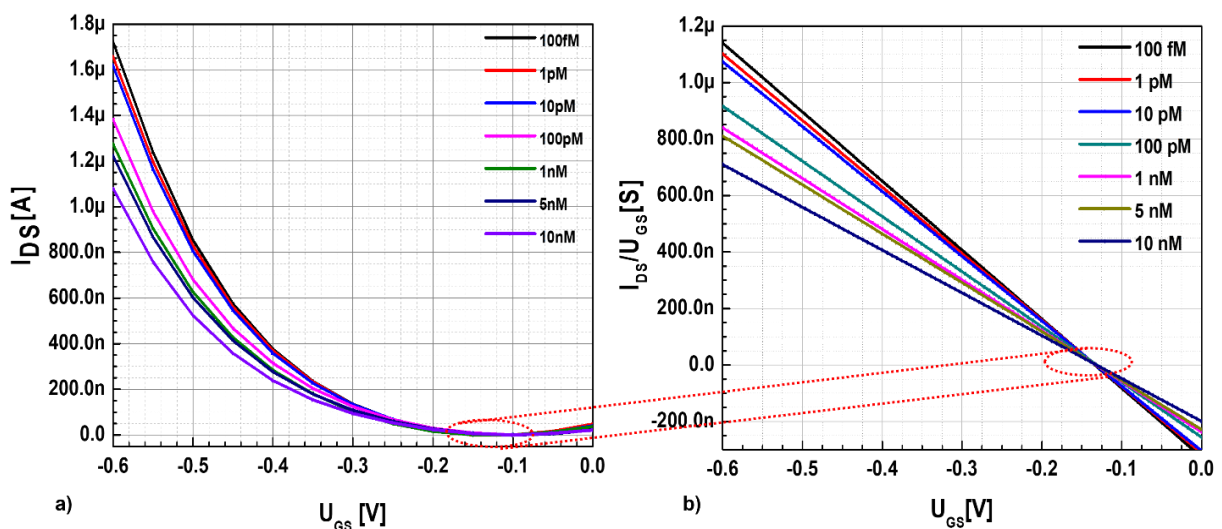
Alle Messungen mit NT-proBNP werden mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (DRIREF-2SH, World Precision Instruments, Deutschland) als Frontgate in Lösung durchgeführt. In Abbildung 9-7 (a)-(b) wird die Messauswertung veranschaulicht. Jedes lokale Minimum der einzelnen  $I_D U_G$ -Kennlinien wurde auf die Basislinie korrigiert. Die resultierenden Maxima der konzentrationsabhängigen  $I_{DS}$ -Änderungen in der  $p$ -Kanalseite der unterschiedlichen NT-proBNP-Konzentrationen auf dem rGO-Transducer bilden die auszuwertende Sensorantwort. Aufgrund der beobachteten Leckströme und der durch Zersetzung des Wassers hervorgerufenen Degradationen, s. Kapitel 8.3.1, wird der  $n$ -Kanalbereich der ambipolaren Messungen aus Gründen der Stabilität  $U_{DS}$  von -0,6 V bis +0 V gegen die Source-Elektrode begrenzt.

**Tabelle 9-3:** Messparameter zur Aufnahme der  $I_D U_G$ -Kennlinien

Messparameter	Dual-Sweep
Start-Punkt $U_{GS}$	-0,6 V
Stop-Punkt $U_{GS}$	0 V
Spannung $U_{DS}$	+0,1 V
Schrittweite	+0,02 V
Messpunkte	81
Strombegrenzung für $I_{DS}$	0,1 A

Zur Erfassung des klinisch relevanten Bereiches für das diagnostizierbare Frühstadium eines sich entwickelnden Herzinfarktes werden alle Änderungen der  $I_D U_G$ -Kennlinien, Abbildung 9-7 (a), in Abhängigkeit der Konzentration der Biomarker durch die erste Ableitung der  $p$ -Kanal-Funktion berechnet, Abbildung 9-1(b). Die Schnittpunkte der Sekantensteigung, der Dirac-Punkte nach Zugabe aller Konzentrationen der NT-proBNP-Biomarker, Tabelle 9-2, weisen eine vernachlässigbare Verschiebung im Bereich zwischen -0,095 V bis -0,087 V auf. Der Vergleich der Signalantworten mit  $I_{max}$  bei  $U_{GS} = 0,6$  V zeigt, dass die  $I_{DS}$ -Leitfähigkeit

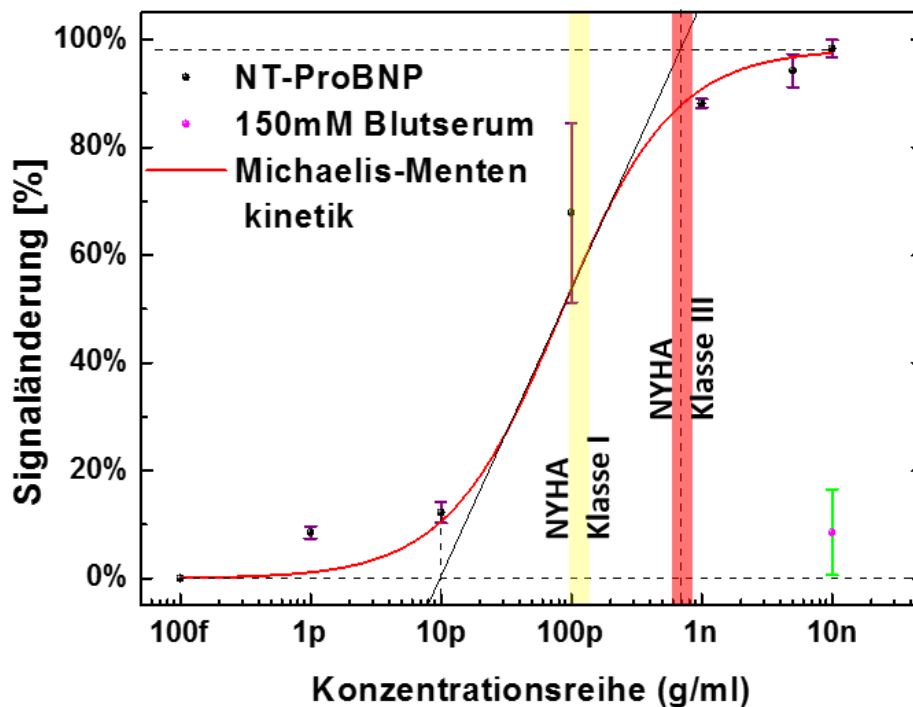
mit zunehmender NT-proBNP-Konzentration der  $p$ -Typ-Kurvenfunktion insgesamt von  $1,16 \mu\text{S}$  auf  $700 \text{ nS}$  sinkt. Die Komplexbildung zwischen den immobilisierten Antikörpern auf dem rGO-Transducer und der ansteigenden Antigenkonzentration führt zur Abnahme der Ladungsträgerkonzentration, die bei der steigenden Peptidkonzentration den Widerstand erhöht. Der Widerstand der rGO-ISFET erhöht sich während dieser Bindungsreaktion mit steigenden Analytkonzentrationen, da freie Ladungsträger durch die Bindungsbildung elektrostatisch aus dem Transducer entzogen werden. Dies belegt die stetige Abnahme der  $I_D U_G$ -Kennlinien während der Erhöhung der NT-ProBNP-Konzentrationen.



**Abbildung 9-7:** (a) Basislinienkorrigierte  $I_D U_G$ -Kennlinien der  $p$ -Typ-Kanalseite unter Zugabe von NT-proBNP.  $I_{max}$  ändert sich konzentrationsabhängig während der Dirac-Punkt konstant ist. (b) Mit der Sekantensteigung  $m = \frac{f(x_0+h)-f(x_0)}{h}$ , (mit  $x_0$  am Punkt  $0 \text{ V}$  und  $x_0 + h$  am Punkt  $-0,6 \text{ V}$ ), zeigen die Dirac-Punkte am Schnittpunkt eine maximale Verschiebung um  $6 \times 10^{-3} \text{ V}$ , die als konstant betrachtet werden kann. Die spezifische Bindung des Biomarkers an den Antikörper erhöht den Widerstand während der Dirac-Punkt für alle Messungen konstant bleibt.

Die  $I_D U_G$ -Kennlinien der verwendeten Sensoren des Bioassays werden in einem Dosis-Wirkungs-Diagramm zusammengefasst und analysiert, Abbildung 9-8. Die Ergebnisse zeigen, dass die niedrigste Konzentration an Antigenen, die nachgewiesen wird, im Bereich von 1 bis  $10 \text{ pg/mL}$  liegt. Oberhalb von  $1000 \text{ pg/mL}$  des Peptidhormons wird der Sättigungspunkt abgebildet. Die verwendete Michaelis-Menten-Funktion approximiert den Nachweisgrenzwert (Limit of Detection, kurz: LoD) mit  $10 \text{ pg/mL}$  NT-proBNP. Der berechnete LoD beträgt  $30 \text{ pg/mL}$  (Berechnung nach DIN 32645). Diese Werte liegen unter dem definierten Schwellenwert der *New York Heart Association*, die für eine Früherkennung für das erste Stadium NT-proBNP-

Konzentrationen von 100 pg/mL für Männer und 125 pg/mL für Frauen angibt. Diese Daten erlauben eine Einschätzung über den Gesundheitszustand der Patienten. Der über den Blindwert ermittelte LoD (1) von 38,69 pg/mL kann als erster Anhaltspunkt verwendet werden, jedoch sollte unter Berücksichtigung des Messprinzips auf eine Annäherung über die Michaelis-Menten Funktion zurückgegriffen werden. So liegt der LoD bei 9,37 pg/mL und die Bestimmungsgrenze mit dem dreifachen des LoD bei 27,93 pg/mL. Dieser Wert liegt unterhalb des Schwellenwertes des NYHA-Stadium 1, Abbildung 9-8, von 100 pg/mL und 125 pg/mL und erlaubt somit eine Aussage über den „Gesundheitszustand“ des Patienten zu treffen [213]. Der obere LoD beträgt 713 pg/mL, was etwas über dem NYHA-Stadium 3 liegt und daher als Wert für akute und schwere Herzinsuffizienz angesehen werden kann [213].



**Abbildung 9-8:** Auftragung der Bindungsisotherme mit verschiedenen Antikörperkonzentrationen von NT-ProBNP (s. Tabelle 9-2) gelöst in 150 mM menschlichem Blutserum. Die 16-IDE-ISFET-Sensoren reagieren im klinisch relevanten Bereich bei 100 pg/mL (gelber Rahmen) und liegen gemäß NYHA-Definition im Klasse-1-Bereich. Der rote Balken zeigt das Klasse-3-Stadium nach NYHA an und würde auf eine Hormonkonzentration hindeuten, dem ein unmittelbarer Herzinfarkt folgt.

Die Messungen zeigen die Änderung von  $I_{max}$  aufgrund der Bindungen von NT-proBNP an seinen spezifischen Antikörpern. Im Vergleich zur experimentellen ambipolaren Funktion ist es offensichtlich, dass die Abnahme der  $I_{DU_G}$ -Kennlinien durch die spezifische Bindung zwischen dem Antikörper und dem Antigen verursacht wird. Die angewendete Messreihe von NT-proBNP zeigt bei der gemessenen

Proteinkonzentration von 100 pg/mL, dass die Sensorantwort im klinisch relevanten Bereich für die Früherkennung dieses Peptids liegt, bei der mit einer sich entwickelnden Herzinsuffizienz zu rechnen ist.

In einem abschließenden Vergleich der Tabelle 9-4 handelt es sich um einen Überblick von vorhandenen wissenschaftlichen Plattformen sowie über kommerzielle ELISA-Kits für den NT-proBNP-Nachweis.

**Tabelle 9-4:** Verschiedene Methoden zur Messung von NT-proBNP. Die NYHA definiert Stadium 1 mit 100 pg/mL für Männer und 125 pg/mL für Frauen

<i>Methoden NT-proBNP Detektion</i>	<i>Nachweisgrenze [pg mL<sup>-1</sup>]</i>	<i>Detektionsbereich [pg mL<sup>-1</sup>]</i>	<i>Referenzen</i>
<i>16-IDE-rGO ISFET<sup>1)</sup></i>	10	28-730	(Munief et al., 2019)
<i>Electrochemisch</i>	6	20-100 000	[215]
<i>Chromatographie</i>	47	200-26 000	[220]
<i>Lumineszenz</i>	17	-----	[218]
<i>Fluorobead markiert</i>	3.7	7-600	[212]
<i>Commercial ELISA</i>	30.9	30-2 500	ABIN4947956
<i>Commercial ELISA</i>	46.88	3 000	ABIN5706197
<i>Commercial ELISA</i>	50	50-1 000	ABIN511239
<i>Commercial ELISA</i>	140	140-100 000	ABIN1979532

<sup>1)</sup> rGO-ISFET-Plattform im Rahmen dieser Dissertation entwickelt

#### 9.4 Bewertung des rGO-ISFET-Konzeptes zur Bestimmung von NT-ProBNP

In dieser vorliegenden Konzeptstudie hat diese alternative rGO-Sensorplattform gezeigt, dass das Peptid NT-proBNP innerhalb einer sehr niedrigen Nachweisgrenze schnell „quasi in vivo“ nachgewiesen werden kann. Die stabile Sensorkonzeption (16-IDE-rGO-ISFET) war unter Laborbedingungen in der Lage im menschlichem Blutserum die klinisch relevanten Konzentrationen, s. Tabelle 9-5, von NT-proBNP zu identifizieren. Damit hat sich gezeigt, dass schnelle und präzise Aussagen über die Akutheit einer Herzinsuffizienz mit diesem Biosensorkonzept tatsächlich getroffen werden können. Die empirischen Rückschlüsse auf den Zustand des Herzens und einer sich abbildenden Herzschwäche ausschließlich über die NT-ProBNP-Konzentration wurde von der NYHA in drei wesentliche Eigenschaften klassifiziert: a) den gesunden Zustand des Herzens in Ruhe, b) den „normalen“ Zustand unter Belastung und c) den Zustand mit manifestierter Überlastung. Mit diesen

Einteilungsmerkmalen der NYHA über die Konzentration zur Hormonausschüttung des Peptids NT-ProBNP orientiert sich auch die Auswertung der  $I_D U_G$ -Kennlinien der rGO-ISFETs. Aus den Messdaten konnte die experimentelle Dose-Response-Kurve, Abbildung 9-8, erstellt werden. Die nach der NYHA definierten Peptidkonzentrationen können graphisch abgelesen werden, um auf einen realen Zustand des Herzens zu schließen.

Bei weiterer intensiver Entwicklungsarbeit kann hieraus eine simple und anwendungsbezogene Klassifizierung ähnlich wie bei einer Ampel mit einem Farbcode entwickelt werden. Die quantitativen Messungen haben gezeigt, s. Abbildung 9-8, dass die erfasste untere Messgrenze des LoD mit 27,93 pg/mL den Herzzustand in einem Ampelcode als einen grünen Bereich angeben könnte. Die obere Messgrenze des LoD mit 713 pg/mL zeigt einen höchstkritischen Zustand des Herzens und müsste rot signalisiert werden. Dazwischen lässt sich der Schwellenwert Klasse 1 (NYHA) mit 100 pg/mL identifizieren, der eine Früherkennung einer sich entwickelnden Herzinsuffizienz tatsächlich möglich macht und gelb gewertet werden müsste. Das Ziel, den klinisch relevanten Messbereich für NT-proBNP nach der Definition der Konzentrationen für anstehende Herzinsuffizienzen von der NYHA im linearen Bereich zu erfassen, konnte mit den rGO-ISFET Sensorsystemen erreicht werden.

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

In der Dissertation wurden Synthese, Oberflächenmodifizierung von Waferoberflächen, Prozessentwicklung, Sensorkonzeption, die systematische Verdopplung des Leitungsquerschnittes der ISFETs und verschiedene Aspekte der neuen Methodik zur thermischen Ausheilung der GO-Dünnschichten mit dem RTP-Ofen charakterisiert, mit Hinblick auf die Entwicklung leistungsstarker funktionaler 2-D GO-Transducer-Flächen als technologische Grundlage zur Etablierung eines neuartigen Biosensorkonzeptes zur spezifischen Detektion des Hormons NT-ProBNP [224][225].

Auf den ersten Blick ist epitaktisches Graphen in Bezug auf die Kristallinität, die elektrische Leitfähigkeit und seiner Ladungsträgerdichte gegenüber amorphem Graphenoxid überlegen. Ausgehend von dieser These haben allerdings die bioanalytischen Messungen zu den Versuchsreihen mit NT-proBNP in dieser Arbeit deutlich belegt, welche Sensitivitäten selbst mit Graphenoxiden erreichbar waren. Die in dieser Dissertation angewendeten Methoden zur Prozessentwicklung und Charakterisierung von reduziertem Graphenoxid basierten Ionensensitiven Feldeffekttransistoren (rGO-ISFET) hatten zum Ziel, ein neuartiges Sensorkonzept zu testen, das markierungsfrei und schnell das Hormon NT-proBNP (*engl.*: N-terminal pro-B-type natriuretic peptide) mit unterschiedlichen Konzentrationsvorgaben innerhalb des klinisch relevanten Bereiches erfassen kann. Ausgehend von diesen erfolgreichen biologischen Untersuchungen hat sich die 16-IDE-rGO-ISFET-Sensorkonzeption mit ihrem sensitiven Erfassungsvermögen für die Untersuchung von menschlichem Blutserum bewährt. Hierzu waren verschiedene und umfangreiche Verfahrensschritte notwendig, die zu unterschiedlichen Feststellungen geführt haben und deren Weiterentwicklungen für zukünftige Arbeiten abschließend zu diskutieren sind.

Für die Nutzbarmachung von Graphenoxiden sind zwei Zielrichtungen entscheidend gewesen, die experimentell bearbeitet werden mussten. Das erste Ziel, war eine mildere chemische Exfolierungsmethode von Graphit zu schaffen, was mit der erweiterten LTED-Methode erreicht wurde. Diese LTED-Synthese hat es erlaubt, die  $sp^3$ -hybridisierten Zustände der oxidierten GO-Monolagen, die als nanoskalierte



Dünnschichten auf Silizium-Wafer kondensierten, mittels thermischer Ausheilung und RTP innerhalb von einer Sekunde in partielle  $sp^2$ -hybridisierte Zustände umzuwandeln. Damit erfuhren die rGO-Transducer eine elektrisch funktionale und sensitive Grundleitfähigkeit mit beachtlicher sensorischer Aktivität. Das zweite Ziel, war eine gleichmäßige Verteilung der funktionellen Gruppen im GO-Dünnschicht zu erzeugen, um eine homogene und robuste Immobilisierung der Antigene auf der rGO-Biosensoren-Transducer-Oberfläche zu ermöglichen.

Diese zwei Ansätze haben dazu geführt, das Syntheseprotokoll für Graphenoxid ausgehend von der Improved Hummers Method durch das LTED-Verfahren systematisch zu erweitern. Die Charakterisierungen haben gezeigt, dass durch die milderen Syntheseparameter ( $T = 20\text{ °C}$ ) die Struktur des Graphits so weit wie möglich erhaltbar ist. Um eine hohe Reinheit der GO-Dünnschichten zu erreichen, waren zusätzliche Aufreinigungsschritte (Entsalzung, Dialyse, Zentrifugation und mehrfache Reinigungsschritte mit DI-Wasser) notwendig, mit Hilfe derer sowohl die Defektdichte als auch die Kontamination im Syntheseprodukt kontrolliert werden konnten. Durch das Spin-Coating konnten mit diesen GO-Dispersionen auf mit 3-Aminopropylsiloxan modifizierten 4"-Wafer geschlossene GO-Dünnschichten von mittleren Schichtstärken zwischen 1,5 bis 2,5 nm reproduzierbar gefertigt werden. Die Dünnschichten auf den Waferoberflächen wurden alle aus den gewünschten GO-Monolagen gebildet. Allerdings haben sich unerwünschte GO-„Flocken“, d.h. nicht vollständig exfoliertes Graphitoxid mit verschiedenen Stapelfolgen, in diesen Monolagen-Dünnschicht eingebettet. Um GO-Dünnschichten aus reinen Monolagen zu erzeugen, wären GO-Dispersionen aus ausschließlich Monolagen notwendig gewesen. Die maximale Drehgeschwindigkeit der Zentrifuge mit 11.000 rpm war nicht ausreichend, die Dispersionen so zu verfeinern, dass ausschließlich reine GO-Monolagenfilme auf dem Wafer gebildet werden konnten.

Hierzu sind insgesamt drei wesentliche Punkte zur Synthese festzuhalten, die das Konzept der Sensorbeschichtung in der Zukunft noch weiter verbessern könnten. Dazu zählt die weitere Verfeinerung der GO-Dispersionen mit ausschließlich GO-Monolagenanteilen. Für die Gewinnung einer reinen Monolagen-Dispersion kann alternativ auch die Verwendung der Dichtegradientenzentrifugation in Betracht

gezogen werden. Im Speziellen könnte der Kondensationsprozess zwischen den amorphen GO-Monolagen und der mit Monolagensiloxan modifizierten Si-Festkörperoberfläche dahingehend verbessert werden, dass sich die Materialübergänge der agglomerierten Monolagen an den Randbereichen besser verdichten bzw. überlappen ließen und die Rissbildungen durch die thermische Ausheilung besser kompensierbar wären. Mit einer reinen GO-Monolagendispersion könnte durch mehrmaliges Spin-Coating auf Si-Wafer versucht werden, die Schichtdicke zu verstärken. Dies würde die Wärmekapazität von GO erhöhen und möglicherweise die Rissbildung während der thermischen Ausheilung durch das RTP weiter unterdrücken. Darüber hinaus sollte auch der Strukturerehalt des Eduktes Graphit während der Synthese dahingehend optimiert werden, dass die Reaktionstemperatur der nasschemischen Exfolierung im wässrigen Medium weiter in die Nähe des Gefrierpunktes versetzt wird. Des Weiteren sollte neben dem hier verwendeten Graphit 325mesh® die Synthese mit unterschiedlichen Edukten, wie bspw. Graphenium-Flocken u.ä., evaluiert, charakterisiert und auf Sensorebene getestet werden. Dies sind Erkenntnisse aus der Dissertation, die als erforderlich angesehen werden, um die hier auf molekularer Ebene aufgetretenen Grenzflächeneffekte, die sowohl spektroskopisch als auch elektrisch beobachtet wurden, in Zukunft technologisch noch besser kontrollieren und vorantreiben zu können. Mit Hinblick auf die Skalierbarkeit von GO auf Waferenebene mit dem Anspruch einer reproduzierbaren Sensorentwicklung im industriellen Maßstab muss sich dieser Herausforderung gestellt werden. Dies beinhaltet unter anderem auch die Beherrschbarkeit der Korngrenzenbildungen durch die Oxidationsreaktionen während der Reduktion im niedrigen Temperaturbereich.

Zur Fertigung der rGO-Transducer auf Waferenebene wurden Methoden der Oberflächenmikromechanik angewendet, um die GO-Schichten mittels top-down-Verfahren auf Interdigitalelektroden (IDE) zu integrieren. Alle IDEs wurden mit Fingerlängen von 100  $\mu\text{m}$  sowie einer Fingerbreite und einem Elektrodenabstand aller benachbarten Elektroden von 5  $\mu\text{m}$  sowie einer Gesamtmalldicke von 10 nm Ti und 200 nm Au konzipiert. Das Sensor-Konzept wurde durch Verdopplung des Leitungsquerschnittes von 16-, 32-, 64-, 128-, bis auf 256-IDE erweitert, mit dem Ziel,

den Messstrom durch die vergrößerte Metallfläche zu erhöhen, um damit den intrinsischen Widerstand des amorphen GO zu verringern. Die „partielle“ thermische Ausheilung aller rGO-ISFETs durch das neuartige Verfahrenskonzept des Rapid Thermal Processings erfolgte im Vakuum ohne Reduktionsmittel durch kurze, aber reproduzierbare thermische Energiepulse mit einer Prozesszeit von  $t = 1$  s. Hierzu wurden Temperaturgradienten in 50 °C-Schritten beginnend mit 200 °C bis auf 850 °C angewendet. Die Änderung der Schichtwiderstände wurde mit den mikrostrukturierten rGO-Greek-Cross-Strukturen nach der Van-der-Pauw-Methode charakterisiert. Die Widerstände wurden durch  $U$ - $I$ -Kennlinien und die Feldeffektmessungen sowie deren temperaturabhängigen Dirac-Punkte über die ambipolaren  $I_D U_G$ -Kennlinien (in DI-Wasser und PBS-Puffer) elektrisch untersucht. Die Zustandsänderungen der rGO-Dünnschichten in Abhängigkeit des thermischen Budgets wurden zusätzlich spektroskopisch durch die Raman-Mikroskopie und die chemische Zusammensetzung durch XPS-Messungen umfassend charakterisiert. Die Ausbeute in Bezug auf die reine elektrische Funktion aller Sensorkonfigurationen lag bei 95 % aller strukturierten rGO-Transducer.

Es ist festzuhalten, dass alle spektroskopischen und elektrischen Charakterisierungsmethoden ergeben haben, dass die „partielle“ thermische Ausheilung der RTP-Stufe von 550 °C das effizienteste thermische Budget gewesen ist. Für die 1,4  $\mu\text{m}$  großen Greek-Cross-Strukturen liegen bei diesem Temperaturoptimum die Flächenwiderstände im Mittel bei  $1,15 \times 10^8 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$  und für die 9  $\mu\text{m}$ -Strukturen  $5,44 \times 10^7 \Omega\text{mm}^2/\text{m}$ . Die Transducer-Widerstände der  $U$ - $I$ -Kennlinien bei 550 °C der 16-IDE der rGO-ISFETs lagen gemittelt bei  $0,73 \pm 0,1 \text{ k}\Omega$  und für die größten Leitungsquerschnitte der 256-IDE-rGO-ISFETs bei  $0,34 \pm 0,03 \text{ k}\Omega$ . Im Rahmen der elektrischen Messungen konnte kein konsistent linearer Zusammenhang der reinen Widerstände und der Schichtwiderstände durch die Verdopplung der Anzahl der IDE sowie über die ansteigenden RTP-Stufen beobachtet werden. Die Ursache für diese Sensorvarianzen ist darauf zurückzuführen, dass die in dem Monolagengrundfilm eingebetteten dickeren GO-Flocken den Strompfad in seiner Gleichmäßigkeit topographisch beeinträchtigt haben. Die kontrastierenden REM-Aufnahmen zeigten, dass GO-Flocken eingebettet in den Elektrodenübergängen das Konzept einer

einheitlichen Monolagenbildung beeinflusst haben. Ein solch nicht vollständig exfoliertes Graphitoxid besitzt in seinem Inneren intakte  $sp^2$ -hybridisierte Graphitschichten, die sich im elektrischen Verhalten zu dem reinen und stärker oxidierten Monolagenfilm unterscheiden. Je mehr GO-Flocken in den Elektrodenübergängen eingelagert waren, umso charakteristischer wurden die Schwankungen im Messstrom. Beeinflusst wurden die Sensorvarianzen auch durch die thermische Ausheilung, welche teilweise zu Rissbildungen zwischen Monolagen und angrenzenden Graphitoxidstapeln geführt haben. Experimentell zeigte sich, dass die thermische Ausheilung der nanometerdicken Dünnschichten in den unteren Temperaturbereichen von unter  $400\text{ °C}$  verstärkt durch Oberflächenreaktionen zu Rissbildungen geführt haben. Das Zusammenspiel dieser beschriebenen Faktoren begünstigt die Entstehung von Korngrenzen, die den elektrischen Leitungspfad beeinträchtigen. Dies erklärt die Varianzen in der rGO-Dünnschicht, welche zu Unregelmäßigkeiten in den Messergebnissen führten. Erst ab Erreichen des thermischen Schwellwertes von über  $450\text{ °C}$  wurden die disruptiven Oberflächenreaktionen thermisch kompensiert, die bei  $550\text{ °C}$  ihre effizienteste thermische Ausheilung erfuhren. Bei RTP-Stufen ab  $600\text{ °C}$  haben sich Materialermüdungen in Form einer Aberration der Metallelektroden abgezeichnet. Die Nutzbarmachung von Temperaturregimen ab  $600\text{ °C}$  hat sich dadurch als unbrauchbar erwiesen. Interessanterweise hat sich hierbei gezeigt, dass aufgedampftes und durch Lift-Off-strukturiertes Borosilikatglas als Leiterbahnpassivierung bei höheren Temperaturen sich immer stärker hermetisch um die metallischen Leiterbahnen versiegeln ließ, während die Metallelektroden hingegen bereits Materialermüdung aufwiesen. Diese Art der Glaspassivierungsmethode hat seinen enormen Nutzen für alle Untersuchungen insbesondere bei der Eingrenzung der Leckströme  $I_{GS}$  gezeigt. Für elektrische Messungen in wässrigen Medien konnte die BSK-Passivierung erfolgreich etabliert werden.

Die Charakterisierung der Sensoren wurde durch die Verwendung von DI-Wasser weiter vertieft. Die Absicht war, die unterschiedlichen rGO-ISFETs in Bezug auf die thermische Ausheilung sowie die Sensorstabilität und die Messvarianzen über die ambipolaren  $I_D U_G$ -Kennlinien in den wässrigen Medien zu vergleichen. Zum einen

ergab die Vergrößerung der ISFET-Arrays, dass der Strom  $I_{max}$  sich designabhängig erhöhte. Zum anderen zeigte sich, dass die Zunahme der Stromstärken auch von den Temperaturerhöhungen abhängig war. Entgegen allen Erwartungen haben die Erhöhungen der einzelnen RTP-Stufen in Abhängigkeit der vergrößerten IDE-Flächen keinen durchgängigen linearen Anstieg von  $I_{max}$  zeigen können. Es konnte aber auch hier ein Zusammenhang zwischen den topographischen Unebenheiten des Dünnsfilms und den Oxidationseffekten durch die schrittweise Erhöhung der RTP-Stufen hergestellt werden. Diese Beobachtungen korrelieren mit den Beurteilungen der Unregelmäßigkeiten der  $U-I$ -Widerstandsmessungen im unteren Temperaturbereich. Als mögliche Ursachen für den Anstieg der Widerstände unterhalb von 450 °C kommen Reaktionen mit Adsorbaten aus der Atmosphäre in Frage, die auf dem Kohlenstoffdünnsfilm angereichert wurden. Die thermischen RTP-Energien von 200 °C bis 450 °C in Kombination mit der geringen Prozesszeit von einer Sekunde haben Oxidationsreaktionen mit den Adsorbaten an der Grenzfläche dominieren lassen. Dabei wurde  $CO$  (g) und  $CO_2$  (g) ausgetrieben, die Rissbildungen verursacht haben. Erst Anregungsenergien von 500 °C waren thermisch ausreichend, um die erzeugten Fehlstellenbildungen durch erneute Bindungsbildung auszuheilen. Diese erreichten mit 550 °C bei allen Sensoren ihr Optimum. Unterhalb der Temperaturen von 450 °C war kein Ausheilen der Graphenoxidschichten mit einer Prozesszeit von einer Sekunde möglich. Trotz des angelegten Vakuums von  $10^{-6}$  Pa während des RTP-Prozesses sowie ausreichender Pump- und Spülprozesse mit Argon konnten diese Oberflächeneinflüsse nicht vollständig eliminiert werden, so dass Oxidationsprozesse unterhalb von 500 °C nicht verhindert werden konnten. Durch die Vergrößerung des Leitungsquerschnittes und der Transducer-Flächen haben sich die Grenzflächeneffekt unerwartet verstärkt, wie durch die Standardabweichungen deutlich wurde. Die Bewertungen der Messungen im dielektrischen Bulk (DI-Wasser) zeigen, dass mit einer RTP-Stufe von 550 °C im Vergleich zu den darunter und darüberliegenden Temperaturstufen die optimale und stabile thermische Ausheilung in den elektrischen Eigenschaften von GO stattgefunden hat.

Mit dieser Erkenntnis wurden die weiteren Messungen der rGO-ISFETs ausschließlich auf das RTP-Optimum festgesetzt. Die Versuchsreihen mit den Sensoren wurden auf

10 mM PBS-Puffer erweitert. Dabei wurde das Ziel verfolgt, die verschiedenen Designeigenschaften auf Sensorvarianzen, Sensorstabilitäten und Leckströme im Puffer zu testen, um zu entscheiden, welches dieser Designkonzepte für die bioanalytischen Untersuchungen am geeignetsten war.

Die statistische Versuchsplanung in 10 mM PBS zur Evaluierung der fünf Sensorkonzepte ergab, dass die Standardabweichungen und der elektrische Leckstrom bei vergrößertem Leitungsquerschnitt zu- und folglich die rGO-Transducer-Stabilität in dieser Abhängigkeit abnahmen. Dieser disruptive Einfluss auf die rGO-Stabilität konnte auf die Vergrößerung des IDE-Arrays und den resultierenden Leckstrom zurückgeführt werden. Der Leckstrom war auf der n-Kanal gesteuerten Seite der ambipolaren  $I_{DU_G}$ -Kennlinien stärker ausgeprägt als auf der p-Kanal gesteuerten Seite. Mit dieser Beurteilung wurde für das analytische Biosensorkonzept die Betrachtung der Signalstärke auf den p-Kanaltyp eingeschränkt, um den degenerativen Einfluss des Leckstromes während des abschließenden Bioassays weitestgehend zu unterbinden. Mit der Festsetzung der RTP-Stufe von 550 °C konnte hier ein linearer Zusammenhang aufgrund der Vergrößerung des Leitungsquerschnittes von 16-, 32-, 64-, 128-, 256-IDE in Relation auf die Stromstärke  $I_{max}$  gezeigt werden. Insgesamt ist festzuhalten, dass die Sensorvarianzen und der Leckstrom über das 16-IDE-Konzept hinaus aufgrund der Vergrößerung der Messfläche zugenommen haben. Infolgedessen wurden die rGO-ISFET-Konzepte der IDE zwischen 32-IDE bis 256-IDE von der Verwendung in der abschließenden biologischen Untersuchung ausgeschlossen.

Die 16-IDE zeigt durchgehend stabile Verläufe der ambipolaren  $I_{DU_G}$ -Kennlinien in der Langzeitmessung. Auch die Position der Dirac-Punkte der 16-IDE waren ausnahmslos als konstant zu bewerten. Für die späteren Messsignale ist dieser Funktionszustand essentiell, da sich während einer Messung der Funktionsast konzentrationsabhängig ändert, hingegen der Dirac-Punkt konstant bleiben muss. Dies bildet die Grundlage zur Auswertung dieser Graphenoxid-basierten ISFET. Eine Varianz der Ladungsneutralitätspunkte während des Bioassays würde bedeuten, dass eine Degradation vorliegt, die eine Verfälschung des Messsignals zur Folge hätte und leicht zu Fehlinterpretationen führen würde.

Ein einfaches Werkzeug für die rechtzeitige Diagnose einer akuten Herzinsuffizienz zur Prävention eines plötzlichen Herzstillstandes ist von hohem medizinischem Interesse, aber auch eine technologische Herausforderung. Im Rahmen dieser Dissertation wurde in ersten Experimenten ermittelt, ob die Konzeption der rGO-basierten ISFETs als Biosensoren zur schnellen Frühdetektion des Hormons NT-ProBNP (*engl.*: N-terminal pro-brain natriuretic peptide) geeignet ist. Der Bioassay wurde aufgrund der bereits beschriebenen Sensorcharakterisierungen nur mit den 16-IDE-rGO-ISFETs durchgeführt. In der Phase einer akuten Herzinsuffizienz schüttet der Herzmuskel das Hormon NT-ProBNP aus, das als diagnostischer Biomarker zur Früherkennung dieses Krankheitsstadiums herangezogen werden kann. Mit diesem Biosensorkonzept wurde das Ziel verfolgt, einen möglichen Schnelltest zur Erkennung von Herzinsuffizienzen in einer ersten Konzeptstudie zu prüfen.

Die Kopplung des NT-proBNP auf der rGO-Oberfläche konnte spezifisch mit den 16-IDE-rGO-ISFETs gemessen werden. Der Analyt NT-ProBNP wurde in 150 mM Blutserum gelöst. Mit dieser 16-IDE-ISFET-Konfiguration hat das Oberflächenverhältnis des Transducers in Abhängigkeit der Fingeranzahl ein Optimum in der Signalstärke geliefert, mit der die sehr kleinen Änderungen der Oberflächenpotentiale im Messstrom erfasst werden konnten. Die Konzentrationsreihen mit NT-ProBNP wurden zwischen 0,1 pg/mL bis zu 10.000 pg/mL durchgeführt. Die konzentrationsabhängigen Änderungen der Oberflächenwiderstände der rGO-Dünnschichten durch die vorhandenen elektrostatischen Ladungen der Peptidhormone konnten in der Dosis-Wirkungskurve den klinisch relevanten Bereich von 100 pg/mL nachweisen. Diese messbaren Ladungsmodulationen haben eine sehr schnelle Reaktion in den Auslesesignalen von rGO-basierten ionensensitiven Feldeffekttransistoren ermöglicht. Der Vorteil von rGO-ISFETs in der Verwendung als Biosensoren liegt eindeutig in der signifikanten konzentrationsabhängigen Signaländerung, die einen direkten Nachweis von Biomolekülen in niedrigen Konzentrationsbereichen erlaubt haben.

Mit dem hier vorgestellten Forschungsansatz ist ein innovativer Blick auf ein zukünftiges Messwerkzeug zur Frühdiagnostik gelungen, dass eine mögliche schnelle und markierungsfreie Alternative zum klassischen Nachweisverfahren, wie bspw. der

ELISA-Methode (*engl.*: Enzyme-linked Immunosorbent Assay), für den Nachweis des Hormons NT-ProBNP bieten könnte. Eine weitere Entwicklungsarbeit zu diesem Sensorkonzept, die die Selektivität untersucht sowie eine ausreichende klinische Testung beinhaltet, könnte das Potential der Sensorplattform als kostengünstiger Schnelltest zur Erkennung bevorstehender Herzerkrankungen im klinischen Alltag verifizieren.

Insgesamt ist mit diesem wissenschaftlichen Beitrag eine „einfach“ implementierbare Prozessführung von rGO-basierten Feldeffekttransistoren auf Waferenebene vorgestellt worden, die Schlüsselfaktoren für die Bildung derart hochempfindlicher 2-D-GO-Transducer für Messungen mit sehr niedriger Nachweisgrenzen darstellen. Die neuartige „partielle“ thermische Ausheilung durch das Rapid-Thermal-Processing bei 550 °C mit  $t = 1$  s hat sich als effiziente Methode erwiesen. Ebenso haben die Messungen ergeben, dass die Sensoren der 16-IDE-Konfiguration die stabilsten Messverläufe aufweisen. Mit diesen biofunktionalisierten Biosensoren ist es gelungen, NT-proBNP innerhalb seines klinischen Bereichs zu messen. Der in dieser Arbeit optimierte Prozess zur Fertigung von rGO-Sensoren hat die vielversprechenden elektrischen Eigenschaften der Graphenoxide hervorgehoben. Die einfache und kostengünstige Herstellung, die Vielseitigkeit und Benutzerfreundlichkeit machen diese neue technologische Plattform zu einem vielversprechenden Werkzeug für verschiedene Sensoranwendungen in der Zukunft [225].



## 11 Anhang

### A) Prozesslinie zur Fertigung der GO basierten ISFETs

#### 1) Grundreinigung Wafer

Schritt	Anlage/ Prozess	Material	Daten
1	SRD	DI	<b>Progr. 1</b> 700 rpm, 3 min; DI; 2000 rpm; 4 min; N <sub>2</sub>
2	Carosche Säure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	115°C; 10 min; ca. 20-40 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in Becken nachdosieren
3	QDR	DI	2 - 3 min
4	SRD	DI	<b>Progr. 1</b> 700 rpm, 3 min; DI; 2000 rpm; 4 min; N <sub>2</sub>
5	PlasmaStripper	O <sub>2</sub>	40% O <sub>2</sub> ; 350 W, 5 min

#### 2) Lithografie Leiterbahnen

Schritt	Anlage/ Prozess	Material	Daten
6	SpinCoater BLE	AR-U 4030	<b>Prog.: BLE \ Rezepte \ Lacke \ AR-U-4030.txt</b> 3 mL / 7sec, 100 rpm; 60sec 2000 rpm
7	Hotplat Lanz		<b>Prog.: AR4030</b> 85 °C; 2 min
8			10 min abkühlen lassen
9	MA/BA6	Maske 1	10 sec; 6 mW; hard contact Mode
10	Hotplate BLE Süss		115 °C; 5 min
11			10 min abkühlen lassen
12	MA/BA6	Flutbelichtung	25 sec; 6 mW
13	Entwicklerbank	AR 300-26; DI	1:3; ca. 10 sec.
14	Trockenschleuder		<b>Progr. 1</b> 3000 rpm, 30 sec
15	Mikroskop und FTP		Strukturkontrolle

### 3) Metallbeschichtung

Schritt	Anlage / Prozess	Material	Daten
	PlasmaStripper	O <sub>2</sub>	40% O <sub>2</sub> ; 50 W, 0,5 min
16	Aufdampfanlage	Ti, Au	<b>Progr. Ti/Au C-Liner (Ti 15nm; AU 150nm)</b> Ti: 250 Å, 2Å/s, Leistung 19%, Au: 250Å, 5Å/s, Leistung 24,5%, Ti: 250 Å, 2Å/s, Leistung 19%, Au: 900Å, 5Å/s, Leistung 24,5%,

### 4) Lift-Off Prozess

Schritt	Anlage / Prozess	Material	Daten
17	US Becken Acetonbad	Aceton Becher1 Aceton Becker2	5 min; 60 W 1 min; frisches Aceton
18	Reinigungsbank	Isopropanol	Abspülen
19	QDR	DI	2 min
20	SRD	DI	<b>Progr. 1</b> 700 rpm, 3 min; DI; 2000 rpm; 4 min; N <sub>2</sub>
21	PlasmaStripper	O <sub>2</sub>	40% O <sub>2</sub> ; 350 W, 5 min

### 5) Lithographie zur Glaspassivierung (Borosilikat)

Schritt	Anlage / Prozess	Material	Daten
22	SpinCoater BLE	AR-U 4030 P	<b>Prog.:</b> BLE \ Rezepte \ Lacke \ AR-U-4030.txt 3 mL / 7 sec, 100 rpm; 60 sec, 2000 rpm (ca. 1000 nm)
23	Hotplate Lanz		Prog.: AR4030 85°C; 2min
24			10 min abkühlen lassen
25	MA/BA6	Maske Passivierung	10 sec; 6 mW; hard contact Mode
26			10 min ausgasen lassen
27	Hotplate BLE Süß		115 °C; 5 min
28			10 min abkühlen lassen
29	MA/BA6	Flutbelichtung	25 sec; 6 mW
30	FTP		
31	Entwicklerbank	AR 300-26; DI	1:3 (Dev.:DI); ca. 10 s
32	Trockenschleuder		Progr. 1 3000 rpm, 30 s
33	Mikroskop/FTP		Strukturkontrolle

## 6) PVD Glaspaktivierung

Schritt	Anlage / Prozess	Material	Daten
34	Aufdampfanlage	BSK-Glas	<b>Progr.</b> BSK-Glas CLINER <b>BSK 250Å, 5Å/s, Leistung 24,5%,</b>

## 7) BSK Lift-Off

Schritt	Anlage	Material	Daten
35	Acetonbad	Aceton Becher	5 min
36	Reinigungsbank	Isopropanol	Abspülen
37	QDR	DI	2 min
38	SRD	DI	<b>Progr. 1</b> 700 rpm, 3 min; DI; 2000 rpm; 4 min; N <sub>2</sub>
39	Plasmastripper	O <sub>2</sub>	40% O <sub>2</sub> ; 350 W, 5 min
40	Mikroskop/FTP		Strukturkontrolle

## 8) Silanisierung

Schritt	Anlage	Material	Daten
41	Plasmastripper O	O <sub>2</sub> 40%	5 min
42	Glovebox	N <sub>2</sub> -Atmosphäre	
43	Exikator	150 mbar	50°C, 60 min
44	Ausheizen	Ofen	90°C, 120 min

## 9) Beschichtung Graphenoxid-Dispersion

Schritt	Anlage	Material	Daten
45	Spin Coating	Lanz	3 mL GO-Dispersion Rampen: 100 rpm 2 min 500 rpm 1 min 1000 rpm 2 min 1500 rpm 1 min
46	Ausheizen	Hotplate	100 °C, 25 s
47	Abkühlen		RT

### 10) Lithographie zur Mikrostrukturierung von Graphenoxid

Schritt	Anlage	Material	Daten
48	SpinCoater BLE	AR-U 4030	<b>Prog.: BLE \ Rezepte \ Lacke \ AR-U-4030.txt</b> GO-Dispersion 3mL Rampen 100 rpm 7 s 2000 rpm, 60 s
49	Hotplat Lanz		<b>Prog.: AR4030 85°C; 2 min</b>
50			10 min abkühlen lassen
51	MA/BA6	Maske 3	10 s; 6 mW; hard contact Mode
52	Entwicklerbank	AR 300-26 : DI	Verhältnis 1:3 ; 10 s
53	Trockenschleuder		<b>Progr. 1</b> 3000 rpm, 30 s
54	Mikroskop		Strukturkontrolle

### 11) Reaktives Ionenstrahlätzen zur Mikrostrukturierung von Graphenoxid

Schritt	Anlage	Material	Daten
55	RIE	O <sub>2</sub> -Plasma	15 Pa Reaktordruck 4,8 sccm O <sub>2</sub> 100 W, 20 s
56	Kontrolle	Mikroskop	

### 12) Entfernung Passivierungsschicht

Schritt	Anlage	Material	Daten
57	Acetonbad	Aceton Becher	5 min
58	Reinigungsbank	Isopropanol	Abspülen
59	QDR	DI	2 min
60	SRD	DI	<b>Progr. 1</b> 700 rpm, 3 min; DI; 2000 rpm; min; N <sub>2</sub>

### 13) Schutzlack zum Vereinzeln mit der Wafersäge

Schritt	Anlage	Material	Daten
48	SpinCoater BLE	AR-U 4030	<b>Prog.: BLE \ Rezepte \ Lacke \ AR-U-4030.txt</b> 2000 rpm, 60 s
61	Hotplat Lanz		<b>Prog.: AR4030</b> 85 °C; 2 min
62			10 min abkühlen lassen
63	Adhäsionsfolie Blue tape	Sägerahmen	
64	Wafersäge	GA 851	Schnittgeschwindigkeit 5 mm/s y1= 70 mm; x2= 70 mm, z7=2mm

### B) Chemikalienliste

Name der Chemikalie	Verkäufer	Land
1-Ethyl-3-(3-Dimethylaminopropyl)carbodiimid	Sigma Aldrich	BRD
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorsilan	Sigma Aldrich	BRD
3-Aminopropyltriethoxysilan	Sigma Aldrich	BRD
Antigen NR-ProBNP	HYTest	FIN
Diethylether	Th.Geyer	BRD
Dialysemembran 25,4 mm	Sigma Aldrich	BRD
Edelstabsieb	Spoerl OHG	BRD
Entwickler AR 300-26	AllResist	BRD
Ethanolamin	Sigma Aldrich	BRD
Ethanol	Sigma Aldrich	BRD

<b>Name der Chemikalie</b>	<b>Verkäufer</b>	<b>Land</b>
Flussäure	Sigma Aldrich	BRD

## C) Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
AFM	Atomic force microscopy
APS	3-Aminopropylsiloxan
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
CVD	Chemical vapor deposition
DC	Direct current
DI	Deionisiertes Wasser
EDC	1-Ethyl-3-(3Dimethylaminopropyl)carbodiimid
EDS	Elektrostatische Doppelschicht
FET	Field-effect transistor
FT-IR	Fourier-transform infrared
FOCTS	1H 1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorsilan
FWHM	Full width at half maximum
GO	Graphenoxid
GPTMS	Glycidoxypropyltrimethoxysilan
HPDSA	High-precision drop shape analysis
U-I	Spannungs-Strom-Kennlinie
IDE	Interdigitalelektroden
IHM	Improved Hummers' method
ISFET	Ionensensitiver Feldeffekttransistor
LOD	Limit of detection
LTEDs	Low-temperature exfoliation and desalination
NHS	N-Hydroxysuccinimide
o.E.	Ohne Einheit
PBS	Phosphate buffered saline
PDMS	Polydimethylsiloxan
PECVD	Plasma enhanced chemical vapour deposition
QDR	Quick dump rinser

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
(r)GO	„reduziertes“ Graphenoxid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RIE	reactive ion etching
RTP	Rapid thermal processing
SRD	Spin rinser dryer
TEM	Transmission electron microscope
UV-VIS	Ultraviolet-visible
VDP	Van der Pauw
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction



## E) Publikationsliste des Autors zum Ende seiner praktischen Promotionstätigkeit

- X. Lu, D. Pavel, W.-M. Munief, J. Law, J. Neurohr, S. Grandthyll, K. Jacobs, F. Müller, X. Chen, V. Pachauri, S. Ingebrandt, J. Katrlík: *Improving SPR biosensor sensitivity at gold-graphene oxide interfaces by thermal annealing and electrical bias*. Biosens. Bioelectron. (27.10.2021 im Review-Verfahren)
- M.E. Hesar, W.-M. Munief, A. Müller, N. Ponon, S. Ingebrandt: *Decomposition and modeling of signal shapes of single point cardiac monitoring*. Published by De Gruyter (6):3:20203149, Nov. 26, 2020.
- W.-M. Munief, X. Lu, T. Teucke, J. Wilhelm, F. Hempel, M. Schwartz, J. K. Y. Law, R. Lanche, A. Britz, S. Grandthyll, F. Mueller, J. Neurohr, K. Jacob, M. Schmitt, R. Hempelmann, V. Pachauri, S. Ingebrandt: *Reduced graphene oxide biosensor platform for the detection of NT-proBNP biomarker in its clinical range*. Biosens. Bioelectron., 126, 136-142, Feb. 2019.
- W.-M. Munief, L. Lanche, X. Lu, S. Ingebrandt, V. Pachauri, R. Hempelmann, M. Schmitt, S. Ingebrandt: *Wafer-scale fabrication of microelectrode arrays on optically transparent polymer foils for the integration of flexible nanoscale devices*. Flexible and printed electronics, 044001, Nov. 2018.
- X. Lu, A. Moidek, W.-M. Munief, P. Jolly, V. Pachauri, X. Chen, P. Estrela, S. Ingebrandt: *Reduced Graphene-Oxide Transducers for Biosensing Applications Beyond the Debye-Screening Limit*. Biosens. Bioelectron., 130, Sept. 2018.
- W.-M. Munief, F. Heib, F. Hempel, X. Lu, M. Schwartz, V. Pachauri, R. Hempelmann, M. Schmitt, S. Ingebrandt: *Silane deposition via gas-phase evaporation and high-resolution surface characterization of the ultra-thin siloxane coatings*. Langmuir, 34, 35, 10217-10229, Aug. 2018.
- X. Lu, W.-M. Munief, F. Heib, M. Schmitt, A. Britz, S. Grandthyl, F. Müller, J.-U. Neurohr, K. Jacobs, H. M. Benia, R. Lanche, V. Pachauri, R. Hempelmann, S. Ingebrandt: *Frontend-of-line integration of Graphene oxide for Graphene based electrical platforms*, Adv. Mater. Technol., 1700318, Jan. 2018.
- R. Lanche, V. Pachauri, W.-M. Munief, A. Müller, M. Schwartz, P. Wagner, R. Thoelen, S. Ingebrandt: *Graphite oxide electrical sensors are able to distinguish single nucleotide polymorphisms in physiological buffers*. FlatChem, Dec 2017.
- F. Hempel, J. Law, T.C. Nguyen, W.-M. Munief, X. Lu, V. Pachauri, A. Susloparova, X.T. Vu, S. Ingebrandt: *PEDOT:PSS organic electrochemical transistor arrays for extracellular electrophysiological sensing of cardiac cells*, Biosens. Bioelectron., Sept. 2016.
- F. Heib, W.-M. Munief, S. Ingebrandt, R. Hempelmann, M. Schmitt: *Influence of different chemical surface patterns on the dynamic wetting behavior on flat and silanized silicon wafers during inclining-plate measurements: An experimental investigation with the high-precision drop shape analysis approach*. Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp., 508, 274-285, Aug. 2016.

- X. Ming, W.-M. Munief, W. Fengshun, R. Lilischkies, T. Oberbillig, M. Saumer, X. Wengsheng: *Fabrication and characterization of Cu-Sn-Ni-Cu interconnection microstructure for electromigration studies in 3D integration*. Soldering & Surface Mount Technology. ISSN: 0954-0911, 04. April 2016
- F. Heib, R. Hempelmann, W.-M. Munief, S. Ingebrandt, F. Fug, W. Possart, K. Groß, M. Schmitt: *High-precision drop shape analysis (HPDSA) of quasistatic contact angles on silanized silicon wafers with different surface topographies during inclining-plate measurements: Influence of surface roughness on the contact line dynamics*. *Appl. Surf. Sci.*, 342, 11-25, Jul.2015.
- R. Lanche, V. Pachauri, J. Law, W.-M. Munief, R. Wagner, R. Thoelen: *Graphite oxide multilayers for device fabrication: Enzyme-based electrical sensing of glucose*. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials* 212(6), May 2015.
- M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W.-M. Munief, K. Groß, J. Grub, F. Heib: *Statistical Contact Angle Analyses: 'slow moving' drops on inclining flat mono Aminopropylsiloxane Surfaces*. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 29, 17, 1796-1806, May 2014.
- M. Weinmann, O. Weber, D. Bähre, W.-M. Munief, M. Saumer, H. Natter: *Photolithography - Electroforming - Pulse Electrochemical Machining: An Innovative Process Chain for the High Precision and Reproducible Manufacturing of Complex Microstructures*. *International Journal of Electrochemical Science* 9(7):3917-3927, July 2014.

## **F) Patentliste des Autors**

- A. Ram, W.M. Munief: Electronic sorbent Assay, P.N.: 20200300842 (2020)
- A. Ram, W.M. Munief: Microelectronic sensor for sensing electrical signals in sub-terahertz and terahertz frequency ranges, P.N.: 20200300805 (2020)
- A. Ram, W.M. Munief: Microelectronic sensor with Aharonov-Bohm Antenna, P.N.: 20200303534 (2020)
- A. Ram, W.M. Munief: Microelectronic sensors for sensing electrical signals from a human body in a sub-terahertz range, P.N.: 20200221969 (2020)

## G) Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich des Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Ort, Datum

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and strokes, positioned above the printed name.

Unterschrift  
Walid-Madhat Munief

## H) Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: (a) Epitaktisches Monolagengraphen, (b) Fulleren, (c) Nanotubes und (d) im Schichtverbund Graphit. (e) Draufsicht auf die Gitterstruktur des Graphens mit den zwei sich durchdringenden Dreiecksgittern der Einheitszelle. (f) Seitenansicht der ersten Brillouin-Zone des Graphengitters, an dem sich an den Punkten K und K' gegenüberliegen..... 9

Abbildung 2-2: Energiespektrum und Fermi-Niveau von Graphen. (a) Energiespektrum von Graphen mit  $t = 2.7 \text{ eV}$  und  $t = 0.2t$  [5] und eine Detaildarstellung Energiebänder an einem der Dirac-Punkte. (b) Das Fermi-Niveau wird durch externe angelegte Spannungen in Leit- und Valenzbänder abgestimmt. .... 12

Abbildung 2-3: Aufbau einer GO-Monolage mit funktionellen Sauerstoffgruppen: Ketone und Phenole an der Basalebene und Carboxyl, Anhydrate, Lactone, Lactone und Pyrene an den Randzonen..... 14

Abbildung 3-1: Exfolierung von kristallinen Graphit 325 mesh® (a) durch „Dispergierung“ in der hochkonzentrierten Säuremischung. Die gelösten Ionen der Säure und das Oxidationsmittel  $\text{KMnO}_4$  interkalieren in die Graphitschichten, vermindern die Van-der-Waals-Kräfte und oxidieren die C-Atome. Die exfolierten Schichten bilden weiter Interkalationsverbindungen, die in wässrigem Medium (b) bis zu „Graphenoxid“ reagieren. Das „Produkt“ besteht aus einer Matrix von kleinsten Materialeinheiten von GO-Monolagen bis zu GO-Flocken mit bis zu respektive um die 10 Lagen. .... 19

Abbildung 3-2: (a) Abfolge der zusätzlichen Reinigungsschritte durch LTED. 1) Sedimentation, 2) Zentrifugation (100 rpm) und 3) Dialyseschritte zur Entfernung löslicher Verunreinigungen, die aus der Verwendung von Oxidationsmitteln und Säuren resultieren. Nach der Dialyse wird das getrocknete hochwertige, entsalzte GO in DI-Wasser redispersiert und die 4) Stammlösung gebildet. (b) Illustrativ veranschaulicht die Molekülstruktur des GO-Material nach IHM die durch Ionen bedingten Verunreinigungen aus dem Syntheseprozess, hingegen kann LTED-GO eine kontaminationsfreie Basisebene angenommen werden. .... 20

Abbildung 3-3: Die Abtrennung der größeren GO-Flocken aus der Stammlösung ist notwendig, um eine kontrollierte Schichtbildung auf 4"-Wafer und die Abschätzung der elektrischen Eigenschaften überhaupt auf Reproduzierbarkeit charakterisieren zu können. (a) Stammlösung der GO-Dispersion und Überführung in (b) 50 ml Falcontubes. (c) Nach der ersten Zentrifugation bei 9 000 rpm wird der flüssige Überstand pipettierte, gesammelt und der Bodensatz verworfen. (d) Die mittelbraune GO-Dispersion besteht noch aus größeren GO-Flocken, die nach zweifacher Zentrifugation bei 11 000 rpm weiter abgetrennt werden. (e) Die gesammelte goldbraune Dispersion 1,0 mg/l ist jene Ausgangslösung, die zur Spin-Coating / Rotationsbeschichtung von Waferoberflächen verwendet wird. .... 21

Abbildung 3-4: Analyse des Bulk-Pulver nach IHM und LTED mittels Rasterelektronenmikroskopie (Beschleunigungsspannung: 5 kV). (a)-(c) Die starke Vernetzung der exfolierten Flocken des IHM-Produktes durch zurückgebliebene Verunreinigungen wird wahrscheinlich durch die hohe Reaktionstemperatur noch verstärkt. (d)-(f) Die zusätzlichen Aufreinigungen des LTED-Verfahrens legen die Graphitschichten frei und es ist keine Vernetzungen innerhalb des Bulk-Materials offensichtlich erkennbar. .... 22

Abbildung 3-5: (a)-(f) Analyse des nach IHM synthetisierten GO im Transmissionselektronenmikroskop (Beschleunigungsspannung 150 keV). Neben der

<i>Bildung von Falten der 2D-GO-Monolagen sind im Beugungscontrast Einschlüsse von Syntheserückständen (dunkle Bereiche) vorhanden.....</i>	<i>24</i>
<i>Abbildung 3-6: Analyse des nach LTED synthetisierten GO im Transmissionselektronenmikroskop (Beschleunigungsspannung 150 keV). Im Beugungscontrast zeigt sich die Faltenbildung der gebildeten GO-Monolagen das innerhalb des 2D-C-Gitter frei von jeglichen Syntheserückständen (keine dunkeln Bereiche, wie in der vorherigen Abbildung 3-5) ist. ....</i>	<i>25</i>
<i>Abbildung 3-7: AFM-Messung vereinzelt kondensierter GO-Schichten auf Mika-Substratträger. Lokale Betrachtung einer einzelnen GO-Schicht ergibt eine laterale Ausbreitung von 37 nm mit einer Höhe von 1,73 nm, welche einer typischen GO-Monolagendicke entspricht. Dieser GO-Schichten bilden den kleinsten Bestandteil der später vernetzen GO-Dünnschicht auf Waferenebene.....</i>	<i>26</i>
<i>Abbildung 3-8: UV-/VIS-Spektrum der GO-Dispersionen der Synthese via IHM- und LTED-Methode und einer „stabilen“ Dispersion des Bulkmaterial Graphite 325 mesh® mit der schwach ausgeprägten Graphitbanden die auf atmosphärische Einflüsse vor der Synthese aus den Randbereichen zurückzuführen sind.....</i>	<i>28</i>
<i>Abbildung 3-9: FTIR-Vergleichsmessung der Bulk-Material Graphit 325 mesh® in unterschiedlichen Konzentrationen zur Überprüfung der Materialzustände des Eduktes. ...</i>	<i>30</i>
<i>Abbildung 3-10: Vergleichende der FTIR-Spektren von IHM, LTED 1, LTED 2-synthetisierten GO-Flocken. LTED 2 Spektrum zeigt eine erwartbarere höhere IR-Absorptionen (VWV mit dem Prisma) aufgrund der zusätzlichen Aufreinigungsschritte. ...</i>	<i>31</i>
<i>Abbildung 3-11: XRD-Diffraktogramm von Graphite 325 mesh® zwischen <math>5^\circ \leq \theta \leq 70^\circ</math>. Die spezifisch ausgebildeten Reflexe von Graphit, intensiv bei <math>26,3^\circ</math> mit der Reflexion 002 und schwach bei <math>43^\circ</math> bis <math>45^\circ</math> und <math>54,5^\circ</math> entsprechend den Reflexionen (010), (011), (012) sowie (004) und (013). ....</i>	<i>33</i>
<i>Abbildung 3-12: XRD-Beugungsmuster zwischen <math>5^\circ \leq \theta \leq 100^\circ</math> von Graphenoxid nach (a) IHM und (b) LTED. Die Verschiebungen in den spezifischen Reflexen und den Gesamtbeugungsmustern sowie deren Verbreiterung zwischen <math>25^\circ</math>-<math>40^\circ</math> zeigen den Nachteil der fehlenden Aufreinigung der IHM-Synthese. ....</i>	<i>35</i>
<i>Abbildung 3-13: Raman-Spektrum der (a) der GO-Bulkmaterialien nach der IHM und (b) nach LTED.....</i>	<i>39</i>
<i>Abbildung 4-1: (links) Glovebox, die in dieser Untersuchung zur Erzeugung der Siloxanschichten unter kontrollierter Gasphase verwendet wird. (mitte) Vereinfachte Darstellung des Dampfstromprofil der Silane unter Vakuumbedingungen, die auf das Wafersubstrat trifft und hinter dem Gasausgang abgesaugt wird. (rechts) Bild des Batchprozess mit 4" -Si/SiO<sub>2</sub>-Wafern.....</i>	<i>44</i>
<i>Abbildung 4-2: Vereinfachte Reaktionsmechanismen zur Veranschaulichung der Silantransportes, der Hydrolyse (als oberflächenadsorbierte Spezies) und der Kondensationsreaktion auf der SiO<sub>2</sub>-Si-Oberfläche. (a) Für APTES sind restliche Ethoxygruppen (rot) in Aminopropylsiloxan (APS) vorhanden, die nicht vollständig hydrolysiert werden. (b) Ein ähnliches Reaktionspotential kann für die Methoxygruppe von GPTMS dargestellt werden. (c) Bei FOTCS führen die günstigen thermodynamischen Eigenschaften der Chloridionen zu einer vollständigen Hydrolyse und Kondensation. ....</i>	<i>46</i>

Abbildung 4-3: (a) Illustration der FTIR-ATR-Messung durch Erzeugen einer einfallenden Welle zur Identifizierung der charakteristischen Absorptionsbanden von APS (links), GPS (mitte) und FOS (rechts) innerhalb der isotropen Bulk-Flüssigkeit. (b) Veranschaulichung der geometrischen Eigenschaften während einer oberflächenempfindlichen FTIR-ERA-Messung und mögliche Adsorptionszustände der anisotropen Schichten von APS (links), GPS (mitte) und FOS (rechts) auf den Si-SiO<sub>2</sub>-Cu-Oberflächen. Es ist zu beachten, dass die relative Orientierung der Moleküle durch externe Reflexionsabsorptionsspektroskopie bestätigt wird. .... 50

Abbildung 4-4: (a) FTIR-ERA-Spektrum des APS-beschichteten Siliziumwafers (links), FTIR-ATR-Spektrum der APS-Partikel (mitte) und FTIR-ATR-Spektrum des APTES (rechts); (b) FTIR-ERA-Spektrum des GPS-beschichteten Siliziumwafers (links), FTIR-ATR-Spektrum der GPS-Partikel (mitte) und FTIR-ATR-Spektrum des GPTMS (rechts); (c) FTIR-ERA-Spektrum des FOS-beschichteten Siliziumwafers (links), FTIR-ATR-Spektrum der FOS-Partikel (mitte) und FTIR-ATR-Spektrum des FOTCS (rechts). .... 58

Abbildung 4-5: Sessile Drop Kontur auf a.) einem unbeschichteten und oxidierten Siliziumwafer mit einem Neigungswinkel von  $\varphi = 0^\circ$  (oben),  $\varphi = 35^\circ$  (mitte) und der Kontaktwinkelmessung (unten). b.) einem APS beschichtetem Siliziumwafer mit einem Neigungswinkel von  $\varphi = 0^\circ$  (oben),  $\varphi = 20^\circ$  (mitte) und der resultierenden Kontaktwinkelmessung (unten), c.) GPS beschichteter Siliziumwafer mit einem Neigungswinkel von  $\varphi = 0^\circ$  (oben),  $\varphi = 15^\circ$  (mitte) und einer Kontaktwinkelmessung (unten). d.) FOS beschichteter Siliziumwafer mit einem Neigungswinkel von  $\varphi = 0^\circ$  (oben),  $\varphi = 14^\circ$  (mitte) und der Kontaktwinkelmessung (unten). .... 62

Abbildung 4-6: Beispiel für die Bestimmung des statischen Gefälles  $\theta_{d,e}(\varphi)$  (links) und des statischen Anstiegs  $\theta_{u,e}(\varphi)$  Winkels (rechts) in Abhängigkeit von der Verschiebung der Tripelpunkte  $\Delta XB10$  mit der hochpräzisen Tropfenformanalyse. .... 63

Abbildung 4-7: Beispiel für die Anpassung einer modifizierten Gompertz'schen Funktion an den Verlauf der Kontaktwinkel zum Neigungswinkel für eine Kontaktwinkelmessung am APS-beschichteten Siliziumwafer. Die Grenzen des Anpassbereichs auf der downhill side  $L_d$  und auf der uphill side  $L_u$  sind mit Pfeilen markiert. .... 65

Abbildung 4-8: Gompertz'sche Analyse an einem a.) Unbeschichteten und oxidierten Siliziumwafer b.) APS-beschichtete Siliziumwafer c.) GPS-beschichtete Siliziumwafer und d.) FOS-beschichtete Siliziumwafer. Die Grenzen des Anpassbereichs für die downhill side  $\varphi_{Ld}$  und die uphill side  $\varphi_{Lu}$  sowie die Kontaktwinkel mit den niedrigsten Standardabweichungen  $\theta_{d,u}$  sind mit Pfeilen markiert. .... 67

Abbildung 5-1: Prozessabfolge zur Rotationsbeschichtung mit GO und statische Kontaktwinkelmessung als Prozesskontrolle zur Waferbeschichtung mit GO. (a) Oberflächenaktivierung mit O<sub>2</sub>-Plasma erzeugt eine hohe Hydrophilie des Si-Substrates mit einer Spreizung des Sessil-Drop Kontaktwinkels  $<10^\circ$ . (b) Gasphasensilanisierung mit 3-(Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) des aktivierten Siliziumwafer im Exsikkator. Der Kontaktwinkel für APS liegt bei  $67^\circ$ . (c) Die LTED-GO-Dispersion wird auf die APS-modifizierten Si-Wafer pipettiert und abgeschleudert und ein Kontaktwinkel  $49^\circ$  erfasst.... 76

Abbildung 5-2: Reaktion des Carbonsäurederivates mit dem auf der Oberfläche des Wafers angebonden primären Amin unter Dehydratisierung. Der pH von etwa 2,1 reduziert die Nukleophilie desamins jedoch wirkt sie katalytisch auf die Abspaltung des Wassers durch die mögliche Wechselwirkungen mit der -OH und der C=O-Bindung. Das Heizen des Wafers

auf der Hotplate bei 150 °C verschiebt das Gleichgewicht durch den Entzug von Wasser vollständig zur Amidbindungen zwischen dem LTED-GO und dem APS..... 78

Abbildung 5-3: (a) Kondensiertes GO auf einem 4"-Wafer. In (b) & (c) zeigt der stufenförmige Kontrastübergang der verschiedenen GO-Schichten unterschiedlicher Stapeldicke. Die transparenten Zonen sind Monolagenübergänge des Grundfilms mit geringer Rückstreuung der Primärelektronen. Darin eingelassene dickere GO-Flocken erzeugen höhere Rückstreuungen und verstärken den Materialkontrast. Bildgebung (d) zeigt eine GO-Flocke mit lateraler Ausdehnung vom mehreren Mikrometern. Der Übergang der Grenzbereichs in die diffuse hellere Zone ist nicht weiter differenzierbar (Primärstrahlung: 2kV) und wird in (e) durch Modulation der Kontrastgebung Primärstrahlung: 5kV aufgelöst. Die hellen Zonen sind Monolagenregionen des Grundfilm in die dickere GO-Schichten eingebettet sind..... 79

Abbildung 5-4: Oberflächentopographie der LTED-GO abgeschieden auf 4"-Si-SiO<sub>2</sub>-Substrat. Die Messung zeigt die Verfilmung der unterschiedlichen GO-Flockenarten an, die zu einem dichten Dünnsfilm kondensiert sind. .... 81

Abbildung 5-5: Graphische Übersicht der Schichtdickencharakterisierung der mit APS (grün) modifizierten Si-SiO<sub>2</sub>-Wafer, von einfach (schwarz) und vierfach (rot) aufgetragenem LTED-GO auf Siliziumwafer. .... 83

Abbildung 5-6: Prozessentwicklung der GO-ISFET auf Si-SiO<sub>2</sub>-Wafer (hellblau-blau): 1) Lithographie zur Metallisierung, 2) Belichteter und entwickelter Fotolack (rot) mit Flankenunterschnitt, 3) PVD-Metallisierung Ti/Au (160 nm), 4) Elektrodenübergang nach Lift-Off, 5) Beschichtung/Belackung des metallisierten Wafer, Belichtung und Entwicklung für Borosilikatglas BSK-Passivierung 6) BSK-Glas-Passivierung mittels PVD aufgedampft, 7) BSK Auf Elektrode nach Lift-Off 8) Spin-Coating LTED-GO, 9) Flächige Graphenoxid-Schicht auf der gesamten Oberfläche, 10) Lithographie zur Transducerstrukturierung, 11) RIE  $\mu$ m-Strukturierung von GO, 12) gereinigter Wafer mit GO am IDE-Elektrodenübergang. .... 85

Abbildung 5-7: Integrierungsschritte des LTED-GO in den Van-der-Pauw-Elektrodenübergang. (a) Ausrichtung der Maskierung durch Fotoresist. (b) Mit der RIE-Ätzung wird flächig GO abgetragen unter Erhalt der Fotolackes. (c) Entfernung des Schutzlacks und Freilegung der GO-Struktur..... 87

Abbildung 5-8: Grundkonstruktion des Greek-Cross Design nach Van-der-Pauw. (a) vereinzelter Chip einer (b) 3  $\mu$ m großen Transducerstruktur. Grüne Felder entsprechenden Metallkontakten und rot dem mikrostrukturiertem GO-Transducer unterhalb der Metallkontakte. Die Tabelle umfasst alle vorhandenen Parameter der Van-der-Pauw-Geometrien. Die Dimensionen geben die Kontaktabstände an. Die Abmessungen der reinen Metallgeometrien bilden zusammen das Flächenverhältnis a/c. .... 88

Abbildung 5-9: (a) Einzelansicht eines 16-Finger-IDE-Überganges = Anzahl der Kämmen (= Finger) der beiden Kämmen 8-8. Violette Felder entsprechenden den Metallkontakten und rot dem mikrostrukturiertem GO-Transducer oberhalb der Goldkontakte. Der grüne Bereich entspricht der BSK-Passivierung, Abbildung 5-11. Die Maße der getesteten Geometrien finden sich in der folgenden Tabelle. .... 89

Abbildung 5-10: Aufteilung der IDE-Strukturen auf einer 4"-Siliziumoberfläche. (a) Vollständig prozessierter Siliziumwafer. (b) Insgesamt sechs ISFET-Sensor Konfigurationen



mit sukzessiver Verdopplung der „Kammelektroden“ von 16 bis auf 512 Zinken IDE..... 90

Abbildung 5-11: Optische Prozesskontrolle der Fertigungsschritte des Transducers. a) Mikroskopie eines 16-IDE-ISFET-Überganges mit flächig beschichtetem GO. Alle Elektrodenübergänge sind zur Transducerstrukturierung mit 200 x 200 µm Fotolack maskiert. Der Wafer wird im RIE-Reaktor in O<sub>2</sub>/Ar-Plasma via Sputterätzen strukturiert. (b) Nach dem RIE-Prozess ist GO sowohl von der Leiterbahn und der Siliziumoberfläche entfernt bei Erhalt des Fotolackes. (c) 16-IDE mit strukturiertem GO in der integrierten Funktion als Transducer. .... 90

Abbildung 5-12: Rasterelektronenmikroskopie eines 64-IDE-GO-ISFET. (a) Querschnitt des Sensors zeigt die kompakte Borosilikatglaspassivierung auf der metallischen Leiterbahn (Primärstrahlungsspannung 1,5 kV). (b) Schwarze Kontrastierung hebt die strukturierte LTED-Transducer des 64-IDE hervor, die in den Elektrodenübergang eingebettet ist (Primärstrahlungsspannung 2 kV). (c) Die Vergrößerung zeigt die sauber strukturierte Ätzkante von GO. Im leicht hell und dunkel abgebildeten Materialkontrast ist die Varianz der GO-Schichten erkennbar. (d) Die Modellierung der Rückstreuelektroden heben die Kontur der GO-Dünnschicht einer 16-IDE stärker hervor und machen die diskutierten eingebetteten GO-Flocken sichtbar (Primärstrahlungsspannung 5 kV). .... 91

Abbildung 5-13: a) Auflösungsstrukturen via RIE in LTED-GO geätzt. Die dünneren und dickeren abgebildeten Schichtregionen sind gleichmäßig strukturiert. b) Ausschnitt einer Ätzkante des strukturierten GO-Transducer auf Si-Wafer. c) Die Höhe der Schichtdicke kann an den gemessenen Positionen im Mittel auf 2,8 nm (± 0,2nm) bestimmt werden und korreliert mit den gewonnenen Daten aus der spektroskopischen Ellipsometrie, s. Abbildung 5-5. .... 92

Abbildung 6-1: V2A-RTP-Prozesskammer (Annealsys AsOne® RTP-System) mit eingeschalteten IR-Halogenlampen. (a) Das kleine Volumen der Reaktorkammer ermöglicht das schnelle Aufheizen und Abkühlen der Wafer nach Hochtemperaturprozessen. In den Reaktor sind 4“- und 6“-Wafersubstrate positionierbar. (b) Vollständig prozessierte 4“ große rGO-Wafer nach Verlassen der RTP-Kammer. .... 96

Abbildung 6-2: (a) REM-Aufnahme (Primärbeschleunigung 10 kV) eines IDE-Elektrodenübergangs nach dem RTP bei 400 °C für 5 s mit einem Anteil an 10 % normierter Massenkonzentration an diffundiertem Au in die GO-Schicht. (b) verdeutlicht nach 5 s bei 400 °C die Abrasion der Au-IDE-Strukturen, die bei (c) mit 650 °C für 5 s noch erheblich verstärkt werden. .... 97

Abbildung 6-3: Vergleichende XP-Spektren von (a) thermisch nicht ausgeheiltem GO und (b) bei 550 °C thermisch ausgeheiltem rGO. In Bezug auf das GO hat sich der Anteil in rGO an C-O-Bindungen von 37,0 % auf 14,8 % und für die C=O-Bindungen von 8,8 % auf 4,2 % vermindert. So hat sich der Anteil der C-C-Bindungen an dem C 1 s Signal um 24,8 % auf 81,3 % erhöht. .... 100

Abbildung 6-4: XPS-Übersicht der Zusammensetzung der Proben in Abhängigkeit der überprüft Temperaturen mittels RTP. Das GO der Messreihe ist thermisch nicht behandelt und zeigt den Isolatorzustand nach dem Spin-Coating und bildet den Referenzwert aller folgenden RTP-Stufen. Das Experiment mit 550 °C „Ausheilungstemperatur“ wurde als Optimum angenommen, da es den höchsten Anteil an C-C-Bindungen erreichen kann. ... 101

Abbildung 6-5: Ramanmikroskopie der ~ 2 nm dicken GO-Dünnschichten auf

Siliziumoberflächen. (a) Das thermisch nicht behandelte GO wird als Referenzspektrum für die Analyse aller reduzierten Proben herangezogen. (b) Die RTP-Prozesstemperatur von 550 °C resultiert in Proben, die durch die deutliche Zunahme der Intensität der G-Bande auf die Abnahme der oxidierten Zustände hinweisen. ....	104
Abbildung 6-6: (a) Ramanmikroskopie der partiell thermisch ausgeheilten Proben rGO bei 600 °C via RTP. (b) Dünnschichtzusammensetzung nach der RTP-Stufe bei 850 °C, bei der bereits wieder eine Zunahme der Amorphizität festzustellen ist, da beispielsweise die Intensität der G-Bande deutlich abgenommen hat.....	105
Abbildung 6-7: (links) Die Raman D- und G-Bande zeigt die Änderung der Intensitätsverhältnisse durch die Temperaturbehandlung. Keine Verschiebung der Banden ist erkennbar, was für eine sehr reproduzierbare Schichtabscheidung der LTED-GO auf die Waferoberflächen spricht. (rechts) Histogramm der relativen Intensitäten der D- und G-Banden zur Änderung der Schichteigenschaften von rGO mit einem Temperaturoptimum bei 550 °C. ....	107
Abbildung 6-8: (links) Die Raman 2D <sub>1</sub> - und 2D <sub>2</sub> -Banden zeigen von 200 °C bis 850 °C den Trendverlauf der Abnahme der amorphen Zustände. (rechts) Die 2D <sub>1</sub> - und 2D <sub>2</sub> -Banden nehmen im Vergleich zum Referenzwert bis 550°C ab und danach erfahren sie einen stagnationsartigen Verlauf. ....	107
Abbildung 7-1: (a) Greek-Cross-Design mit idealer Überlappung der Metallkontakte (grün) und der GO-Dünnschicht (hellrot) und der freien Messfläche (rot) sowie der Definition der Geometrieparameter a/c. (b) Darstellung der symmetrischen Messrichtungen zur Bestimmung des Schichtwiderstandes. ....	112
Abbildung 7-2: Messkontakte der Vierpunktmessung. (a) Illustration zeigt wie $I_{\text{quell}}$ und $U_{\text{mess}}$ zyklisch um die Kontaktpositionen rotiert werden können zur Kompensation der Symmetrieverluste. (b) REM: Primärstrahlung mit 5 kV zeigt eine 3 µm große Greek-Cross-Teststruktur. (c) Vergrößerung der Sensorfläche hebt den Ausrichtungsfehler von ~ 200 nm zwischen den Au-Kontakten und GO, sowie die Gratbildung nach Lift-Off hervor. (d) Durch Beugungseffekte hervorgerufene Verrundungen ermöglichen keinen gleichschenkligen GO-Greek-Cross-Übergang. Das Sputterätzen mit Ar/O <sub>2</sub> -Plasma führt zum Materialabtrag an den Randbereichen der GO-Transducer. ....	115
Abbildung 7-3: Darstellung der Flächenwiderstände von zwei Chargen mit 9 µm großen Greek-Cross-Strukturen. Die thermische Ausheilung der RTP-Stufen erfolgt von 200 °C bis 850 °C gestuft in 50 °C-Schritten.....	117
Abbildung 7-4: Die Änderung der Flächenwiderstände in Abhängigkeit des Referenzwertes rGO in [%] liegt durchgehend bei über 90 %. Die normierte Varianz in Bezug auf den Anfangswiderstand liegt unter 10 %. Die Fertigung der 1,4 µm und 1,7 µm großen Sensorstrukturen ist aufgrund der lithographischen Auflösungsgrenze qualitativ eingeschränkt. ....	118
Abbildung 7-5: Änderung der Flächenwiderstände von zwei Chargen mit der 7 µm Greek-Cross von 200 °C bis 850 °C in 50 °C-Schritten. Die thermische Ausheilung bei 200 °C RTP bildet hier den Referenzwert. ....	119
Abbildung 7-6: Die Änderung des Flächenwiderstands ist in Abhängigkeit des Referenzwertes rGO in [%] und der jeweiligen Sensorgeometrie dargestellt. Für rGO-Greek-Cross-Strukturen ist eine starke Änderung der Widerstandswerte mit über 90 % gezeigt. Die	

normierte Varianz der Widerstandsänderung liegt unter 11 %.....	120
Abbildung 7-7: (a) Keithley 4200 SCS Parameteranalyser und Waferprober. (b) Illustration der Source-Drain-Kontaktierung der GO-ISFET. (c) Die $I_D U_D$ -Kennlinie des thermisch unbehandelten GO-ISFET einer 16er-IDE bildet eine punktsymmetrische Diodenkennlinie mit einem Isolatorwiderstand $R_{max} = 10 \text{ M}\Omega$ bei $U_{DS} = +0,8 \text{ V}$ . (d) Das RTP bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ und die einsetzende Diffusion zwischen der Ti-Au-Metallisierung und rGO führt bei $U_{DS} = +0,8 \text{ V}$ in einen linearen Ohm'schen Kontakt mit $R_{max} = 0,61 \text{ k}\Omega$ .....	123
Abbildung 7-8: Vergleichende Auswertung der thermisch vorbehandelten Messsätze der 64-IDE-rGO-ISFET Konfiguration. (a) Verlauf der $I_D U_D$ -Kennlinien der Drain-Source-Ströme über die Drain-Source-Spannungen in Abhängigkeit der RTP-Stufen von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . (b) Das Histogramm aller Widerstandswerte ( $R_{max-Ref}$ und $R_{max}$ ) zeigt bei der RTP-Stufe von $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (grün) die effektivste Widerstandsänderung des GO-Transducer.....	125
Abbildung 7-9: Vergleichende Auswertung der nicht thermisch vorbehandelten Messsätze der 16-IDE-rGO-ISFET-Konfiguration. (a) U-I-Kennlinien-Übersicht der vollständigen Messverläufe der RTP-Stufen von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . (b) Das Histogramm fasst die Widerstandsänderungen zusammen und belegt, dass die wirksamste Reduktionsstufe bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (grün) erreicht ist, trotz einer kurzen Prozesszeit von $t = 1 \text{ s}$ .....	125
Abbildung 8-1: (a) Illustration des ISFET-Schaltbildes mit der in DI-Wasser eingetauchten Ag/AgCl Frontgate-Elektrode. (b) Draufsicht auf die Leiterplatte mit einem verkapselten 128-die-rGO-ISFET. (c) Seitenansicht einer mit über DI-Wasser verbundenen Ag/AgCl-Referenzelektrode.....	130
Abbildung 8-2: Experimentelle Einzelkanalmessung und deren ambipolarer $I_D U_G$ -Kennlinienverlauf eines thermisch bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ RTP ausgeheilten 64-IDE-rGO-ISFET. Der Dirac-Punkt bei $-0,035 \text{ V}$ teilt den Kennlinienverlauf in zwei Regionen auf. Links vom Ladungsneutralitätspunkt befindet sich die Lochleitung (p-Typ) und rechts die Elektronenleitung (n-Typ). Die Stromstärke $I_{max}$ der p-Typ-Region am Punkt $-0,6 \text{ V}$ beträgt $37,5 \text{ }\mu\text{A}$ . Der $I_{max}$ für n-Typ-Region am Punkt $+0,6 \text{ V}$ liegt bei $36 \text{ }\mu\text{A}$ . .....	132
Abbildung 8-3: Schematische Darstellung der Elektrolytischen Doppelschicht (EDS) an der Phasengrenze zwischen dem rGO-Transducer des ISFET und der Elektrolytlösung.....	134
Abbildung 8-4: $I_D U_G$ -Kennlinien nach RTP der 16-er-rGO-ISFET Konzeption. (a) Bei $-0,6 \text{ V}$ nach $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ist $I_{max} = 2 \text{ }\mu\text{A}$ . Für $350 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt $I_{max} = 11,4 \text{ }\mu\text{A}$ und bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt $I_{max}$ auf $55,7 \text{ }\mu\text{A}$ . (b) Histogramm aller $I_D U_G$ -Funktionsverläufe in Abhängigkeit der RTP-Stufen. Der Sprung von $I_{max}$ bei $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ (grün) deutet auf die effizienteste thermische Ausheilung des GO-Transducers. Ab $600 \text{ }^\circ\text{C}$ setzen Oxidationseffekte ein. Der Ausgangszustand ohne thermische (OT) Vorbehandlung besitzt ein $I_{max}$ von $2,5 \text{ }\mu\text{A}$ . (c) Tabellarische Übersicht von $I_{max}$ und dem korrelierenden $G_{m-max}$ , sowie dem Dirac-Punkt jeder RTP-Stufe. ....	137
Abbildung 8-5: rGO-ISFET- $I_D U_G$ -Kennlinien der RTP-Stufen der 32-IDE-Konzeption: (a) Nach dem RTP von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ist bei $-0,6 \text{ V}$ $I_{max} = 3,7 \text{ }\mu\text{A}$ . Bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt $I_{max} = 15 \text{ }\mu\text{A}$ und für $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ist $I_{max} = 66 \text{ }\mu\text{A}$ . (b) Das vergleichende Histogramm der RTP-Stufen zeigt einen stetigen Anstieg von $I_{max}$ bis $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , dem energetischen Optimum (grün). Ab $600 \text{ }^\circ\text{C}$ setzen Oxidationseffekte ein, die zur Materialermüdung führen. (c) Tabellarische Übersicht von $I_{max}$ und dem korrespondieren $G_{m-max}$ , sowie dem Dirac-Punkt jeder RTP-Stufe. ....	138
Abbildung 8-6: $I_D U_G$ -Kennlinien der 64-IDE-rGO-ISFET Konzeption mit thermischer	

Vorbehandlung (VB) und RTP: (a) Der  $I_{max}$  der vorbehandelten rGO-ISFETs bei  $-0,6$  V beträgt  $23,6 \mu A$ . Die RTP-Stufe bei  $350$  °C erzeugt ein  $I_{max}$  von  $5,4 \mu A$  mit einer Abnahme um  $77$  % des Referenzwertes durch Oxidationseffekte (Kapitel III.4). Bei  $550$  °C steigt  $I_{max}$  auf  $27 \mu A$ . (b) Histogramm der RTP-Stufe von  $550$  °C (grün) und  $350$  °C VB (blau) deuten den Schwellwert einer optimalen Temperaturstufe an. Ab  $550$  °C ist eine stetige Zunahme der Stromstärke  $I_{max}$  durch verminderte Oxidationsreaktion durch thermische Vorbehandlung (VB) und Schichtstabilität in den tiefen liegenden Regionen. Die Aberration der Elektroden wird durch die Standardabweichungen deutlich. (c) Tabellarische Übersicht von  $I_{max}$  und dem korrelierenden  $G_{m-max}$ , sowie dem Dirac-Punkt jeder RTP-Stufe. .... 139

Abbildung 8-7: rGO-ISFET  $I_D U_G$ -Kennlinien nach sukzessiv angelegten RTP-Stufen der 128-IDE-Konzeption. (a)  $I_{max}$  der thermischen VB liegt bei  $19,2 \mu A$ . Die RTP-Stufe von  $350$  °C oxidiert die vorreduzierte Probe und  $I_{max}$  sinkt um  $64$  % auf  $6,8 \mu A$  ab. RTP ab  $550$  °C ist  $I_{max} = 54 \mu A$  (b) Histogramm mit unstetigem Verlauf der Reduktionstufen bis  $500$  °C werden von Oxidationsreaktionen verursacht. Die RT-Prozessierung von  $550$  °C (grün) bestätigt den vorhandenen thermischen Schwellwert der um  $58$  % über dem Referenzwert der thermischen Vorbehandlung von  $350$  °C (blau) liegt. (c) Tabellarische Übersicht von  $I_{max}$  und dem korrelierenden  $G_{m-max}$ , sowie dem Dirac-Punkt jeder RTP-Stufe..... 140

Abbildung 8-8: rGO-ISFET  $I_D U_G$ -Kennlinien der 256er-IDE-Konzeption. (a) Die thermische Vorbehandlung der Proben mit  $I_{max} = 57 \mu A$  zeigen einen um  $80,5$ % höheren Stromfluss als die zusätzliche RTP-Prozessierung bei  $350$  °C mit  $I_{max} = 11,7 \mu A$ . Bei  $550$  °C steigt  $I_{max}$  auf  $69 \mu A$ . (b) Unterhalb von  $500$  °C resultieren die Schwankungen aus Oxidationsreaktionen. Das  $I_{max}$  mit  $70 \mu A$  der RTP-Stufe bei  $550$  °C (grün) hebt den Schwellwert dieses thermischen Budgets hervor. Ab  $600$  °C erhöht sich  $I_{max}$  leicht weiter, aber ab  $750$  °C setzen Materialermüdung und erneute Oxidationsreaktionen ein. (c) Tabellarische Übersicht von  $I_{max}$  und dem korrelierenden  $G_{m-max}$ , sowie dem Dirac-Punkt jeder RTP-Stufe. .... 140

Abbildung 8-9: Statistische Betrachtung der  $I_D U_G$ -Kennlinien in  $10$  mM PBS. (a) 16er-IDE-ISFET bei  $-0,6$  V der p-Typ-Seite besitzt ein  $I_{max}$  von  $2,5 \mu A$  und auf der n-Kanal-Seite  $2 \mu A$ . Der Dirac-Punkt über der gesamten 72-stündigen Messzeit liegt konstant bei  $-0,039$  V. (b) p-Typ-region des 128er-IDE bei  $-0,6$  V besitzt ein  $I_{max} = 37 \mu A$  und bei  $+0,6$  V beträgt  $I_{max} = 44 \mu A$ . Die Standardabweichungen verdeutlichen starke Abweichungen über den gesamten Messbereich hinweg. Der Dirac-Punkt bei  $-0,15$  V ist dennoch konstant. .... 145

Abbildung 8-10: (a) In Abhängigkeit der IDE-Anzahl designabhängiger linearer Anstieg von  $I_{max}$  für die p- und die n-Typ-Region in  $10$  mM PBS. Die Dominanz der p-Typ-Charakteristik geht mit den Sensoren der 128-IDE Klasse zugunsten der n-Typ-Eigenschaften verloren. (b) Sprunghafter Anstieg der Leckströme  $I_{GS}$  ab Schwellwertspannungen von  $0,16$  V für die Sensorkonfigurationen mit 32-, 64-, 128- und 256-IDE. Für die 16-IDE wird der Schwellwert bei  $0,21$  V überschritten. .... 147

Abbildung 9-1: a) Rasterelektronenmikroskopie (Primärbeschleunigung  $5$  kV) des strukturierten rGO auf der 16-IDE-Konfiguration. b) Mikroskopie von vier Elektrodenübergängen der 16-IDE-Kanal-Chiparray. Die Leiterbahnen sind mit einer Borsilikatglaspassivierung hermetisch versiegelt. .... 154

Abbildung 9-2: XPS nach der Hintergrundkorrektur der Photoemission, um (a) das GO vor und (c) nach der thermischen Behandlung für  $1$  s beim Temperaturoptimum von  $550$  °C mittels RTP zu vergleichen. Die Raman-Spektroskopie zeigt den molekularen

<i>Schwingungsmodus des (b) nicht Isolator GO-Dünnsfilms und (d) nach der schnellen thermischen Ausheilung.</i> .....	155
<i>Abbildung 9-3: Die U-I-Kennlinien im Dual-Sweep zeigen den linearen Verlauf von 16 Kanälen von 20 vermessenen ISFETs ohne Hinweise auf eine Hysterese.</i> .....	157
<i>Abbildung 9-4: Die Variation von <math>U_{DS}</math>-Spannungen von +0,05 V bis +0,3 V, s. Tabelle 9.1, verdeutlicht die <math>U_{DS}</math> abhängige Verschiebung des Dirac-Punktes der ambipolaren <math>I_{DU_G}</math>-Kennlinien der rGO-ISFETs.</i> .....	158
<i>Abbildung 9-5: (a) Lokalisierung der erwartbaren Dirac-Punkt-Verschiebungen durch verschiedene pH-Wert-Einflüsse. (b) Vergrößerte Darstellung der Dirac-Punkt-Verschiebung von -0,15 V (pH 6) und 0 V (pH 8).</i> .....	159
<i>Abbildung 9-6: (a) Der Einfluss der PBS-Lösungen von 10 mM bis 150 mM verdeutlicht, dass sich nur <math>I_{DS}</math> sensitiv in Abhängigkeit der Ionenstärke verhält. Der Dirac-Punkt ist nahezu über den gesamten Konzentrationsbereich konstant. (b) Die Sekantensteigung (<math>m</math>) mit <math>m = \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h}</math>, (mit <math>x_0</math> beim Punkt 0,3 V und <math>x_0 + h</math> beim Punkt -0,6 V) veranschaulicht, dass die Dirac-Punkte über den Konzentrationsgradienten der PBS am Schnittpunkt lediglich um <math>3 \times 10^{-3}</math> V verschoben sind und damit als konstant betrachtet werden können. Nur <math>I_{DS}</math> ändert sich konzentrationsabhängig und legt das theoretische Messprinzip mit den experimentellen Daten dar.</i> .....	160
<i>Abbildung 9-7: (a) Basislinienkorrigierte <math>I_{DU_G}</math>-Kennlinien der p-Typ-Kanalseite unter Zugabe von NT-proBNP. <math>I_{max}</math> ändert sich konzentrationsabhängig während der Dirac-Punkt konstant ist. (b) Mit der Sekantensteigung <math>m = \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h}</math>, (mit <math>x_0</math> am Punkt 0 V und <math>x_0 + h</math> am Punkt -0,6 V), zeigen die Dirac-Punkte am Schnittpunkt eine maximale Verschiebung um <math>6 \times 10^{-3}</math> V, die als konstant betrachtet werden kann. Die spezifische Bindung des Biomarkers an den Antikörper erhöht den Widerstand während der Dirac-Punkt für alle Messungen konstant bleibt.</i> .....	163
<i>Abbildung 9-8: Auftragung der Bindungsisotherme mit verschiedenen Antikörperkonzentrationen von NT-ProBNP (s.Tabelle 9-2) gelöst in 150 mM menschlichem Blutserum. Die 16-IDE-ISFET-Sensoren reagieren im klinisch relevanten Bereich bei 100 pg/mL (gelber Rahmen) und liegen gemäß NYHA-Definition im Klasse-1-Bereich. Der rote Balken zeigt das Klasse-3-Stadium nach NYHA an und würde auf eine Hormonkonzentration hindeuten, dem ein unmittelbarer Herzinfarkt folgt.</i> .....	164

## I) Tabellensverzeichnis

<i>Tabelle 3-1: Ergebnisse der Ramanspektroskopie zur Abschätzung der Materialunterschiede von GO durch unterschiedliche Synthesemerkmale (Anregungswellenlänge: <math>\lambda = 532</math> nm). Vergleichend sind die Intensitäten der D-, G- sowie die <math>2D_1</math>- und <math>2D_2</math>-Banden in Verhältnis gesetzt und unter Angabe der Halbwertbereiten.</i> .....	38
<i>Tabelle 4-1: Syntheseparameter von APTES, GPTMS und FOCTS zur Herstellung der Siloxanschichten durch Gasphasensynthese in der Glovebox.</i> .....	48
<i>Tabelle 4-2: Ergebnisse für die Bestimmung der static downhill angle <math>\theta_{d,e}(\varphi)</math> und static uphill angle <math>\theta_{u,e}(\varphi)</math> auf den unbeschichteten und beschichteten Siliziumwafer.</i> .....	64

Tabelle 4-3: Zusammenfassung der gemittelten Daten aus der Gompertz'schen Anpassung für die mit APS, GPS und FOS beschichteten Siliziumwafer. ....	66
Tabelle 4-4: Übersicht über die Ergebnisse der Gesamtkurvenformanalyse nach Gompertz'scher Anpassung zur Bestimmung der Kontaktwinkel $\theta_{a,u}$ mit geringster Standardabweichung auf einem unbeschichteten und oxidierten Siliziumwafer sowie auf einem APS-, GPS- und FOS-beschichteten Siliziumwafer. ....	68
Tabelle 4-5: Übersicht der statistischen Rauheiten $R_q$ and $R_a$ der Oberflächen der unbeschichteten $\text{SiO}_2$ -Si-Wafer $\text{SiO}_2$ -Si mit APS, GPS und FOS. ....	70
Tabelle 4-6: Vergleich der theoretisch berechneten und der experimentellen Siloxandickenschicht bei $50^\circ$ , $60^\circ$ und $70^\circ$ auf dem entsprechenden $\text{SiO}_2$ -Si-Wafer Untergrund. Die optischen Konstanten für Siloxan werden bei $\lambda = 633 \text{ nm}$ erfasst. ....	72
Tabelle 5-1: $R_a$ und $R_q$ der Flächenscans von Si-SiO <sub>2</sub> -, APS- und kondensierten LTED-GO mit der deutlichen höheren Rauigkeit aufgrund der Schichtinhomogenitäten der eingebetteten Flocken in den GO-Schichtfilm. ....	80
Tabelle 5-2: Experimentelle Erfassung der Indizes zur Ermittlung der GO-Schichtdicke für 1x und 4x gespintetes GO über die Cauchy-Gleichungen. ....	83
Tabelle 5-3: Grundkonstruktion der IDE/ISFET-Geometrien, mit Verdopplung der Elektrodenanzahl ausgehend von 16 IDE zur Erhöhung des Leitungsquerschnittes. ....	89
Tabelle 7-1: Die metrische Einheit der spezifischen Widerstände in $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ verdeutlicht den Einfluss der thermischen Vorbehandlung sowie die unteren und oberen RTP-Stufen von $200^\circ\text{C}$ , $550^\circ\text{C}$ und $850^\circ\text{C}$ . ....	118
Tabelle 7-2: Vergleichende Übersicht umgerechneter Flächenwiderstände in die spezifischen Widerstände [ $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$ ] für die RTP-Stufen von $200^\circ\text{C}$ , $550^\circ\text{C}$ und $850^\circ\text{C}$ . ....	120
Tabelle 7-3: Messparameter zur Erfassung der $I_D U_D$ -Kennlinien. ....	123
Tabelle 7-4: Vergleichende Gesamtübersicht der Mittelwerte und Standardabweichung für $R_{max}$ bei $+0,8\text{V}$ der IDE-Konzeptionen 16, 32, 64, 128 und 256 mit thermischem RTP. ....	126
Tabelle 8-1: Messparameter zur Erfassung der $I_D U_G$ -Kennlinien. ....	131
Tabelle 8-2: Messparameter zur Erfassung der $I_D U_G$ -Kennlinien. ....	136
Tabelle 8-3: Zusammensetzung der 10 mM PBS Lösung (engl.: Phosphate Buffered Saline). ....	144
Tabelle 8-4: Zusammenfassende Kennwerte der p-Typ und n-Typ-Kanalseite bei $U_{GS} \pm 0,6 \text{ V}$ in 10 mM PBS Lösung. ....	146
Tabelle 9-1: Übersicht der Dirac-Punkt-Verschiebung bei $U_{DS}$ in 0,5 V-Schritten von $+ 0,3 \text{ V}$ bis zu $+ 0,05 \text{ V}$ . ....	158
Tabelle 9-2: Getestete Konzentrationsreihe für NT-ProBNP auf den rGO-ISFET-Assay zur Detektion des klinisch relevanten Bereiches [216][211]. ....	162
Tabelle 9-3: Messparameter zur Aufnahme der $I_D U_G$ -Kennlinien. ....	162
Tabelle 9-4: Verschiedene Methoden zur Messung von NT-proBNP. Die HYHA definiert Stadium 1 mit $100 \text{ pg/mL}$ für Männer und $125 \text{ pg/mL}$ für Frauen. ....	165

I

## 12 Literatur

- [1] P.R. Wallace, "The Band Theory Of Graphite." *Phys. Rev.*, 71 (9), 622–634 (1947).
- [2] K.S. Novoselov, a K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, a a Firsov, "DISCOVER Of Graphene: Electric Field Effect In Atomically Thin Carbon Films." *Science (New York, N.Y.)*, (2004).
- [3] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, V.I. Falkó, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, "A Roadmap For Graphene." *Nature*, 490 (7419), 192–200 (2012).
- [4] S. Eigler, M. Enzelberger-Heim, S. Grimm, P. Hofmann, W. Kroener, A. Geworski, C. Dotzer, M. Röckert, J. Xiao, C. Papp, O. Lytken, H.-P. Steinrück, P. Müller, A. Hirsch, "Wet Chemical Synthesis Of Graphene." *Advanced Materials*, 25 (26), 3583–3587 (2013).
- [5] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, A.A. Firsov, "Electric Field Effect In Atomically Thin Carbon Films." *Science*, 306 (5696), 666–669 (2004).
- [6] Y.H. Kahng, S. Lee, W. Park, G. Jo, M. Choe, J.-H. Lee, H. Yu, T. Lee, K. Lee, "Thermal Stability Of Multilayer Graphene Films Synthesized By Chemical Vapor Deposition And Stained By Metallic Impurities." *Nanotechnology*, 23 (7), 75702 (2012).
- [7] E. Fitzer, K.H. Köchling, H.P. Boehm, H. Marsh, "Recommended Terminology For The Description Of Carbon As A Solid." *Pure and Applied Chemistry*, (1995).
- [8] M. Dankerl, M. V Hauf, A. Lippert, L.H. Hess, S. Birner, I.D. Sharp, A. Mahmood, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, M. Stutzmann, J.A. Garrido, "Graphene Solution-Gated Field-Effect Transistor Array For Sensing Applications." *Advanced Functional Materials*, 20 (18), 3117–3124 (2010).
- [9] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, A.A. Firsov, "Materials And Methods: Electric Field Effect In Atomically Thin Carbon Films." *Science (New York, N.Y.)*, (2004).
- [10] R.R. Nair, P. Blake, a N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, a K. Geim, "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency Of Graphene." *Science*, 320 (June), 2008 (2008).
- [11] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, "Measurement Of The Elastic Properties And Intrinsic Strength Of Monolayer Graphene." *Science*, 321 (5887), 385–388 (2008).
- [12] A.K. Geim, K.S. Novoselov, "The Rise Of Graphene." *Nat Mater*, 6 (3), 183–191 (2007).
- [13] A. Venugopal, J. Chan, X. Li, C.W. Magnuson, W.P. Kirk, L. Colombo, R.S. Ruoff, E.M. Vogel, "Effective Mobility Of Single-Layer Graphene Transistors As A Function Of Channel Dimensions." *Journal of Applied Physics*, 109 (10), (2011).
- [14] W.-M. Munief, X. Lu, T. Teucke, J. Wilhelm, A. Britz, F. Hempel, R. Lanche, M.



- Schwartz, J.K.Y. Law, S. Grandthyll, F. Müller, J.-U. Neurohr, K. Jacobs, M. Schmitt, V. Pachauri, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, "Reduced Graphene Oxide Biosensor Platform For The Detection Of NT-ProBNP Biomarker In Its Clinical Range." *Biosensors and Bioelectronics*, 126 (2019).
- [15] L.H. Hess, "Graphene Transistors For Biosensing And Bioelectronics." *Proceedings of the IEEE*, 101 (7), 1780–1792 (2013).
- [16] S. Mao, K. Yu, G. Lu, J. Chen, "Highly Sensitive Protein Sensor Based On Thermally-Reduced Graphene Oxide Field-Effect Transistor." *Nano Research*, 4 (10), 921–930 (2011).
- [17] B. Cai, S. Wang, L. Huang, Y. Ning, Z. Zhang, G.J. Zhang, "Ultrasensitive Label-Free Detection Of PNA-DNA Hybridization By Reduced Graphene Oxide Field-Effect Transistor Biosensor." *ACS Nano*, 8 (3), 2632–2638 (2014).
- [18] S.M. Kozlov, F. Viñes, A. Görling, "Bandgap Engineering Of Graphene By Physisorbed Adsorbates." *Advanced Materials*, 23 (22–23), 2638–2643 (2011).
- [19] F. Schedin, A.K. Geim, S. V Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, "Detection Of Individual Gas Molecules Adsorbed On Graphene." *Nat Mater*, 6 (9), 652–655 (2007).
- [20] K. Balasubramanian, "Label-Free Electronic Biosensing Using Nanostructured Field-Effect Sensors." 452 (2006), (2016).
- [21] X. Li, W. Cai, L. Colombo, R.S. Ruoff, "Evolution Of Graphene Growth On Cu And Ni Studied By Carbon Isotope Labeling." *Cond-mat*, (2009).
- [22] S. Dursun, R.G. Akay, M.S. Yazici, "CVD Graphene Supported Cobalt (II) Phthalocyanine As Cathode Electrocatalyst For PEM Fuel Cells." *International Journal of Hydrogen Energy*, (2020).
- [23] J.W. Suk, A. Kitt, C.W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A.K. Swan, B.B. Goldberg, R.S. Ruoff, "Transfer Of CVD-Grown Monolayer Graphene Onto Arbitrary Substrates." *ACS Nano*, 5 (9), 6916–6924 (2011).
- [24] X. Liang, B.A. Sperling, I. Calizo, G. Cheng, C.A. Hacker, Q. Zhang, Y. Obeng, K. Yan, H. Peng, Q. Li, X. Zhu, H. Yuan, A.R. Hight Walker, Z. Liu, L.M. Peng, C.A. Richter, "Toward Clean And Crackless Transfer Of Graphene." *ACS Nano*, (2011).
- [25] K. Balasubramanian, M. Burghard, "Chemie Des Graphens." *Chemie in unserer Zeit*, (2011).
- [26] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, "The Chemistry Of Graphene Oxide." *Chem. Soc. Rev.*, 39 (1), 228–240 (2010).
- [27] X. Liang, B.A. Sperling, I. Calizo, G. Cheng, C.A. Hacker, Q. Zhang, Y. Obeng, K. Yan, H. Peng, Q. Li, X. Zhu, H. Yuan, A.R.H. Walker, Z. Liu, L. Peng, C.A. Richter, "Toward Clean And Crackless Transfer Of Graphene." *ACS Nano*, 5 (11), 9144–9153 (2011).
- [28] Y. Bai, T. Xu, X. Zhang, "Graphene-Based Biosensors For Detection Of Biomarkers." *Micromachines*, (2020).

- [29] P. Bollella, G. Fusco, C. Tortolini, G. Sanzò, G. Favero, L. Gorton, R. Antiochia, "Beyond Graphene: Electrochemical Sensors And Biosensors For Biomarkers Detection." *Biosensors and Bioelectronics*, (2017).
- [30] S. Szunerits, R. Boukherroub, "Graphene-Based Biosensors." *Interface Focus*, (2018).
- [31] F. Schedin, A.K. Geim, S. V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, "Detection Of Individual Gas Molecules Adsorbed On Graphene." *Nature Materials*, (2007).
- [32] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A.K. Mishra, N.H. Kim, J.H. Lee, "Recent Advances In Graphene-Based Biosensors." *Biosensors and Bioelectronics*, (2011).
- [33] S. Eigler, A. Hirsch, "Chemie An Graphen Und Graphenoxid - Eine Herausforderung Für Synthesechemiker." *Angewandte Chemie*, 126 (30), 7852-7872 (2014).
- [34] S. Eigler, "Graphene Synthesis." *Graphene Technology: From Laboratory to Fabrication*, (2016): pp. 19-61.
- [35] R. Lanche, L.E. Delle, M. Weil, X.T. Vu, V. Pachauri, W.M. Munief, P. Wagner, S. Ingebrandt, "Routine Fabrication Of Reduced Graphene Oxide Microarray Devices Via All Solution Processing (Phys. Status Solidi A 5/2013)." *physica status solidi (a)*, (2013).
- [36] K. Wang, J. Ruan, H. Song, J. Zhang, Y. Wo, S. Guo, D. Cui, "Biocompatibility Of Graphene Oxide." *Nanoscale Research Letters*, (2011).
- [37] N. Karimi Hajishoreh, N. Baheiraei, N. Naderi, M. Salehnia, "Reduced Graphene Oxide Facilitates Biocompatibility Of Alginate For Cardiac Repair." *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, (2020).
- [38] P. Salvo, B. Melai, N. Calisi, C. Paoletti, F. Bellagambi, A. Kirchhain, M.G. Trivella, R. Fuoco, F. Di Francesco, "Graphene-Based Devices For Measuring PH." *Sensors and Actuators, B: Chemical*, (2018).
- [39] P. Bergveld, "Thirty Years Of {ISFETOLOGY}: What Happened In The Past 30 Years And What May Happen In The Next 30 Years." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 88 (1), 1-20 (2003).
- [40] B. Wang, J. Park, D.R. Dreyer, S. Park, W. Bielawski, R.S. Ruoff, Z. Liu, J.T. Robinson, X. Sun, H. Dai, B.Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, P. Avouris, C. Dimitrakopoulos, Y. Si, E.T. Samulski, C. Hill, N. Carolina, A.K. Geim, A.H. Macdonald, A.K. Geim, A.H. Macdonald, K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, P. Article, "Electric Field Effect In Atomically Thin Carbon Films." *Materials Today*, (2010).
- [41] S. V. Morozov, K.S. Novoselov, F. Schedin, D. Jiang, A.A. Firsov, A.K. Geim, "Two-Dimensional Electron And Hole Gases At The Surface Of Graphite." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72 (20), (2005).
- [42] P. Huang, A. van der Zande, C. Ruiz-Vargas, W. Whitney, M. Levendorf, J. Kevek, Y. Zhu, J. Park, P. McEuen, D. Muller, "Imaging Grains And Grain Boundaries In Single-Layer Graphene: An Atomic Patchwork Quilt."

*Microscopy and Microanalysis*, (2011).

- [43] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Ordejón, "Tight-Binding Description Of Graphene." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, (2002).
- [44] J.N. Fuchs, L.K. Lim, G. Montambaux, "Interband Tunneling Near The Merging Transition Of Dirac Cones." *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, (2012).
- [45] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, "The Electronic Properties Of Graphene." *Rev. Mod. Phys.*, 81 (1), 109–162 (2009).
- [46] T. Jacqmin, I. Carusotto, I. Sagnes, M. Abbarchi, D.D. Solnyshkov, G. Malpuech, E. Galopin, A. Lemaître, J. Bloch, A. Amo, "Direct Observation Of Dirac Cones And A Flatband In A Honeycomb Lattice For Polaritons." *Physical Review Letters*, (2014).
- [47] C.L. Li, "New Position Of Dirac Points In The Strained Graphene Reciprocal Lattice." *AIP Advances*, (2014).
- [48] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E.Y. Andrei, "Approaching Ballistic Transport In Suspended Graphene." *Nat Nano*, 3 (8), 491–495 (2008).
- [49] R. Deacon, K.C. Chuang, R. Nicholas, K. Novoselov, A. Geim, "Cyclotron Resonance Study Of The Electron And Hole Velocity In Graphene Monolayers." *Phys. Rev. B*, 76 (8), 81406 (2007).
- [50] J. Baringhaus, M. Ruan, F. Edler, A. Tejada, M. Sicot, A. Taleb-Ibrahimi, A.-P. Li, Z. Jiang, E.H. Conrad, C. Berger, C. Tegenkamp, W.A. de Heer, "Exceptional Ballistic Transport In Epitaxial Graphene Nanoribbons." *Nature*, 506 (7488), 349–354 (2014).
- [51] N.M.R. Peres, "Graphene: New Physics In Two Dimensions." *Europhysics News*, (2009).
- [52] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, "A Roadmap For Graphene." *Nature*, 490 (7419), 192–200 (2012).
- [53] P.Y. Huang, C.S. Ruiz-Vargas, A.M. van der Zande, W.S. Whitney, M.P. Levendorf, J.W. Kevek, S. Garg, J.S. Alden, C.J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P.L. McEuen, D.A. Muller, "Grains And Grain Boundaries In Single-Layer Graphene Atomic Patchwork Quilts." *Nature*, 469 (7330), 389–392 (2011).
- [54] S. De, J.N. Coleman, "Are There Fundamental Limitations On The Sheet Resistance And Transmittance Of Thin Graphene Films?" *ACS Nano*, 4 (5), 2713–2720 (2010).
- [55] B. Partoens, F.M. Peeters, "From Graphene To Graphite: Electronic Structure Around The K Point." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 74 (7), (2006).
- [56] A. Müller, X.T. Vu, V. Pachauri, L.A. Francis, D. Flandre, S. Ingebrandt, "Wafer-Scale Nanoimprint Lithography Process Towards Complementary Silicon Nanowire Field-Effect Transistors For Biosensor Applications." *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, (2018).

- [57] M. Dub, P. Sai, A. Przewłoka, A. Krajewska, M. Sakowicz, P. Prystawko, J. Kacperski, I. Pasternak, G. Cywiński, D. But, W. Knap, S. Rummyantsev, "Graphene As A Schottky Barrier Contact To AlGaN/GaN Heterostructures." *Materials*, (2020).
- [58] J. Gao, Y. Li, Y. Hu, Z. Wang, A. Hu, X. Guo, "A 2DEG Back-Gated Graphene/AlGaN Deep-Ultraviolet Photodetector With Ultrahigh Responsivity." *Chinese Physics B*, (2020).
- [59] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, "Large-Area Ultrathin Films Of Reduced Graphene Oxide As A Transparent And Flexible Electronic Material." *Nat. Nanotech.*, 3 (5), 270–274 (2008).
- [60] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y.J. Chabal, M. Chhowalla, V.B. Shenoy, "Structural Evolution During The Reduction Of Chemically Derived Graphene Oxide." *Nature Chemistry*, 2 (7), 581–587 (2010).
- [61] C. Gomez-Navarro, J.C. Meyer, R.S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, U. Kaiser, "Atomic Structure Of Reduced Graphene Oxide." *Nano Letters*, 10 (4), 1144–1148 (2010).
- [62] C. Gomez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, "Electronic Transport Properties Of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets." *Nano Letters*, 7 (11), 3499–3503 (2007).
- [63] S. Pei, H.-M. Cheng, "The Reduction Of Graphene Oxide." *Carbon*, 50 (9), 3210–3228 (2012).
- [64] M. Ciszewski, A. Mianowski, "Survey Of Graphite Oxidation Methods Using Oxidizing Mixtures In Inorganic Acids." *Chemik*, (2013).
- [65] R. Muzyka, M. Kwoka, Ł. Smędowski, N. Díez, G. Gryglewicz, "Oxidation Of Graphite By Different Modified Hummers Methods." *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, (2017).
- [66] J.H. Kang, T. Kim, J. Choi, J. Park, Y.S. Kim, M.S. Chang, H. Jung, K.T. Park, S.J. Yang, C.R. Park, "Hidden Second Oxidation Step Of Hummers Method." *Chemistry of Materials*, (2016).
- [67] D.C. Marcano, D. V Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, "Improved Synthesis Of Graphene Oxide." *ACS Nano*, 4 (8), 4806–4814 (2010).
- [68] W.S.H. Jr., R.E. Offeman, "Preparation Of Graphitic Oxide." *Journal of the American Chemical Society*, 80 (6), 1339 (1958).
- [69] H.A. Becerril, R.M. Stoltenberg, M.L. Tang, M.E. Roberts, Z. Liu, Y. Chen, D.H. Kim, B.L. Lee, S. Lee, Z. Bao, "Fabrication And Evaluation Of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Electrodes For P- And N-Channel Bottom-Contact Organic Thin-Film Transistors." *ACS Nano*, (2010).
- [70] K. Balasubramanian, E.J.H. Lee, R.T. Weitz, M. Burghard, K. Kern, "Carbon Nanotube Transistors - Chemical Functionalisation And Device Characterisation." *Organic Electronics: Structural and Electronic Properties of OFETs*, (2009).

- [71] H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, "Evaluation Of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films As Transparent Conductors." *ACS Nano*, 2 (3), 463–470 (2008).
- [72] K. Balasubramanian, M. Burghard, K. Kern, "Carbon Nanotubes: Electrochemical Modification." Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Third Edition, (2014).
- [73] R.S. Sundaram, C. Gómez-Navarro, K. Balasubramanian, M. Burghard, K. Kern, "Electrochemical Modification Of Grapheme." *Advanced Materials*, (2008).
- [74] M. Peplow, "Chemistry: Explosive Moments In The Laboratory." *Nature*, (2017).
- [75] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. Gunko, J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurti, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, a. C. Ferrari, J.N. Coleman, "High Yield Production Of Graphene By Liquid Phase Exfoliation Of Graphite." *Nature Nanotechnology*, 3 (9), 563–8 (2008).
- [76] S. Lu, X., Munief, W-M., Heib, F., Schmitt, M., Britz, A., Grandthyl, S., Müller, S., Neurohr, J., Jacobs, K., Benia H., Lanche, R., Kern, K., Pachauri, V., Hempelmann, R., Ingebrandt, "Front-End-Of-Line Integration Of Graphite Mesh For Graphene Based Electrical Platforms." *Advanced Materials*, (2017).
- [77] J. Shang, L. Ma, J. Li, W. Ai, T. Yu, G.G. Gurzadyan, "The Origin Of Fluorescence From Graphene Oxide." *Sci. Rep.*, 2 (2012).
- [78] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, "Visualization Of Defect Densities In Reduced Graphene Oxide." *Carbon*, (2012).
- [79] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, "Fundamentals Of Scanning Electron Microscopy (SEM)." *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, (2007).
- [80] C.F.E. Sierra, "Fundamentals Of Transmission Electron Microscopy, The Technique With The Best Resolution In The World." *Bogota*, (2019).
- [81] M. Yi, Z. Shen, "A Review On Mechanical Exfoliation For The Scalable Production Of Graphene." *Journal of Materials Chemistry A*, (2015).
- [82] S. Deng, D. Rhee, W.K. Lee, S. Che, B. Keisham, V. Berry, T.W. Odom, "Graphene Wrinkles Enable Spatially Defined Chemistry." *Nano Letters*, (2019).
- [83] P.N. Nirmalraj, K. Thodkar, S. Guerin, M. Calame, D. Thompson, "Graphene Wrinkle Effects On Molecular Resonance States." *npj 2D Materials and Applications*, (2018).
- [84] N.I. Kovtyukhova, P.J. Ollivier, B.R. Martin, T.E. Mallouk, E. V. Buzaneva, A.D. Gorchinskiy, "Layer-By-Layer Assembly Of Ultrathin Composite Films From Micron-Sized Graphite Oxide Sheets And Polycations." *Chemistry of Materials*, (1999).
- [85] J.W. Suk, R.D. Piner, J. An, R.S. Ruoff, "Mechanical Properties Of Monolayer Graphene Oxide." *ACS Nano*, (2010).

- [86] H. Kinoshita, Y. Nishina, A.A. Alias, M. Fujii, "Tribological Properties Of Monolayer Graphene Oxide Sheets As Water-Based Lubricant Additives." *Carbon*, (2014).
- [87] Z. Luo, P.M. Vora, E.J. Mele, A.T.C. Johnson, J.M. Kikkawa, "Photoluminescence And Band Gap Modulation In Graphene Oxide." *Applied Physics Letters*, 94 (11), (2009).
- [88] C.C. Wu, X.D. Guo, H. Hu, X.X. Yang, Q. Dai, "Graphene Plasmon Enhanced Infrared Spectroscopy." *Wuli Xuebao/Acta Physica Sinica*, (2019).
- [89] Z.Q. Li, E.A. Henriksen, Z. Jiang, Z. Hao, M.C. Martin, P. Kim, H.L. Stormer, D.N. Basov, "Dirac Charge Dynamics In Graphene By Infrared Spectroscopy." *Nature Physics*, (2008).
- [90] Z.Q. Li, E.A. Henriksen, Z. Jiang, Z. Hao, M.C. Martin, P. Kim, H.L. Stormer, D.N. Basov, "Band Structure Asymmetry Of Bilayer Graphene Revealed By Infrared Spectroscopy." *Physical Review Letters*, (2009).
- [91] M. Schmitt, "Analysis Of Silanes And Of Siloxanes Formation By Raman Spectroscopy." *RSC Adv.*, 4 (4), 1907-1917 (2014).
- [92] G. Socrates, "Infrared And Raman Characteristic Group Frequencies," (2004).
- [93] I.D. Tams Szaba Ott Berkesic, "DRIFT Study Of Deuterium-Exchanged Graphite Oxide." *Carbon*, 43 (15), 3186-3189 (2005).
- [94] M. Sardela, "Advanced Materials Characterization Workshop X-Ray Analysis Methods." *Ppt*, (2008).
- [95] M. Sardela, "X-Ray Analysis Methods." *Advanced Materials Characterization Workshop*, (2008).
- [96] S.J. Mu, Y.C. Su, L.H. Xiao, S.D. Liu, T. Hu, H.B. Tang, "X-Ray Diffraction Pattern Of Graphite Oxide." *Chinese Physics Letters*, (2013).
- [97] S. Jin, B. Chung, H.J. Park, B. V. Cunning, J.H. Lee, A. Yoon, M. Huang, H. Seo, D. Lee, Z. Lee, R.S. Ruoff, S. Ryu, "Ultrahigh Strength And Modulus Graphene-Based Hybrid Carbons With AB-Stacked And Turbostratic Structures." *Advanced Functional Materials*, (2020).
- [98] T. Szabó, A. Bakandritsos, V. Tzitzios, E. Devlin, D. Petridis, I. Dékány, "Magnetically Modified Single And Turbostratic Stacked Graphenes From Tris(2,2'-Bipyridyl) Iron(II) Ion-Exchanged Graphite Oxide." *Journal of Physical Chemistry B*, (2008).
- [99] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "Raman Spectroscopy In Graphene." *Physics Reports*, (2009).
- [100] S.-L. Zhang, "Introduction To Modern Raman Spectroscopy I-New Raman Spectroscopic Branch Classified Based On Spectral Features." *Raman Spectroscopy and its Application in Nanostructures*, 105-152 (2012).
- [101] S. Reich, C. Thomsen, "Raman Spectroscopy Of Graphite." *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362 (1824), 2271-2288 (2004).

- [102] E. Smith, G. Dent, "Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach," (2005).
- [103] A.C. Ferrari, D.M. Basko, "Supplementary Information For Raman Spectroscopy As A Versatile Tool For Studying The Properties Of Graphene." *Nature nanotechnology*, 8 (4), 235-46 (2013).
- [104] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, "Raman Spectrum Of Graphene And Graphene Layers." *Physical Review Letters*, (2006).
- [105] A.C. Ferrari, "Raman Spectroscopy Of Graphene And Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping And Nonadiabatic Effects." *Solid State Communications*, (2007).
- [106] R. Beams, L. Gustavo Cançado, L. Novotny, "Raman Characterization Of Defects And Dopants In Graphene." *Journal of Physics Condensed Matter*, (2015).
- [107] J. Ribeiro-Soares, M.E. Oliveros, C. Garin, M. V. David, L.G.P. Martins, C.A. Almeida, E.H. Martins-Ferreira, K. Takai, T. Enoki, R. Magalhães-Paniago, A. Malachias, A. Jorio, B.S. Archanjo, C.A. Achete, L.G. Cançado, "Structural Analysis Of Polycrystalline Graphene Systems By Raman Spectroscopy." *Carbon*, (2015).
- [108] X.Lu.W.-M.Munief,A.B.S.G.F.M.J.N.K.J.H.B.R.L.K.K.V.P.R.H. S.Ingebrandt, "Front-End-Of-Line Integration Of Graphite Mesh For Graphene Based Electrical Platforms." *Advanced Materials*, (under submission), (2017).
- [109] J.A. Howarter, J.P. Youngblood, "Optimization Of Silica Silanization By 3-Aminopropyltriethoxysilane." *Langmuir*, 22 (26), 11142-11147 (2006).
- [110] Y. Yang, A.M. Bittner, S. Baldelli, K. Kern, "Study Of Self-Assembled Triethoxysilane Thin Films Made By Casting Neat Reagents In Ambient Atmosphere." *Thin Solid Films*, 516 (12), 3948-3956 (2008).
- [111] W. Possart, D. Fanter, M. Bauer, A. Hartwig, O.D. Hennemann, "Infrared Reflection Spectroscopy Of Polycyanurate Thin Films On Solids-State Of The Interphase." *Journal of Adhesion*, 54 (1-2), 261-275 (1995).
- [112] C. Decker, K. Moussa, "A New Method For Monitoring Ultra-Fast Photopolymerizations By Real-Time Infra-Red (RTIR) Spectroscopy." *Die Makromolekulare Chemie*, 189 (10), 2381-2394 (1988).
- [113] G. Ellis, M. Claybourn, S.E. Richards, "The Application Of Fourier Transform Raman Spectroscopy To The Study Of Paint Systems." *Spectrochimica Acta*, 46A (2), 227-241 (1990). Tim.
- [114] J.B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, "Modern Approaches To Silylium Cations In Condensed Phase." *Chemical Reviews*, 95 (5), 1191-1201 (1995).
- [115] M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W. Munief, D. Durneata, K. Gro, F. Heib, "Statistical Approach For Contact Angle Determination On Inclining Surfaces: 'Slow-Moving' Analyses Of Non-Axisymmetric Drops On A Flat Silanized Silicon Wafer." *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 55 123-131 (2014).

- [116] M. Schmitt, F. Heib, "High-Precision Drop Shape Analysis On Inclining Flat Surfaces: Introduction And Comparison Of This Special Method With Commercial Contact Angle Analysis." *Journal of Chemical Physics*, 139 (13), (2013).
- [117] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, "Controlled Growth Of Monodisperse Silica Spheres In The Micron Size Range." *Journal of Colloid and Interface Science*, 26 (1), 62–69 (1968).
- [118] J.B. Brzoska, I. Ben Azouz, F. Rondelez, "Silanization Of Solid Substrates: A Step Toward Reproducibility." *Langmuir*, 10 (11), 4367–4373 (1994).
- [119] W.C. Bigelow, D.L. Pickett, W. a. Zisman, "Oleophobic Monolayers. Films Adsorbed From Solution In Non-Polar Liquids." *Journal of Colloid Science*, 1 (6), 513–538 (1946).
- [120] M. Lessel, O. Bäümchen, M. Klos, H. Hähl, R. Fetzer, M. Paulus, R. Seemann, K. Jacobs, "Self-Assembled Silane Monolayers: An Efficient Step-By-Step Recipe For High-Quality, Low Energy Surfaces." *Surface and Interface Analysis*, 47 (5), 557–564 (2015).
- [121] S. Norimoto, S. Morimine, T. Shimoaka, T. Hasegawa, "Analysis Of The Surface Coverage Of A Self-Assembled Monolayer Of Octadecyl Silane On A Si(100) Surface By Infrared External-Reflection Spectroscopy." *Analytical sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 29 (10), 979–84 (2013).
- [122] E. Bormashenko, "Progress In Understanding Wetting Transitions On Rough Surfaces." *Advances in Colloid and Interface Science*, 222 92–103 (2015).
- [123] A. Marmur, "Superhydrophobic And Superhygrophobic Surfaces: From Understanding Non-Wettability To Design Considerations." *Soft Matter*, 9 (33), 7900–7904 (2013).
- [124] S. Gan, P. Yang, W. Yang, "Photoactivation Of Alkyl C-H And Silanization: A Simple And General Route To Prepare High-Density Primary Amines On Inert Polymer Surfaces For Protein Immobilization." *Biomacromolecules*, 10 (5), 1238–1243 (2009).
- [125] Y. Temiz, R.D. Lovchik, G. V. Kaigala, E. Delamarche, "Lab-On-A-Chip Devices: How To Close And Plug The Lab?" *Microelectronic Engineering*, (2015).
- [126] S. Kar, U. Ghosh, T.K. Maiti, S. Chakraborty, "Haemoglobin Content Modulated Deformation Dynamics Of Red Blood Cells On A Compact Disc." *Lab on a Chip*, (2015).
- [127] B. Baur, G. Steinhoff, J. Hernando, O. Purrucker, M. Tanaka, B. Nickel, M. Stutzmann, M. Eickhoff, "Chemical Functionalization Of GaN And AlN Surfaces." *Applied Physics Letters*, 87 (26), 1–3 (2005).
- [128] X. Wen, M.L. Schuette, S.K. Gupta, T.R. Nicholson, S.C. Lee, W. Lu, "Improved Sensitivity Of AlGaIn/GaN Field Effect Transistor Biosensors By Optimized Surface Functionalization." *IEEE Sensors Journal*, 11 (8), 1726–1735 (2011).
- [129] Y. Han, D. Mayer, A. Offenhäusser, S. Ingebrandt, "Surface Activation Of Thin



- Silicon Oxides By Wet Cleaning And Silanization." *Thin Solid Films*, 510 (1-2), 175-180 (2006).
- [130] T.M. Ho, F. Abik, K.S. Mikkonen, "An Overview Of Nanoemulsion Characterization Via Atomic Force Microscopy." *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, (2021).
- [131] F.L. McCrackin, E. Passaglia, R.R. Stromberg, H.L. Steinberg, "Measurement Of The Thickness And Refractive Index Of Very Thin Films And The Optical Properties Of Surfaces By Ellipsometry." *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, (2001).
- [132] Q. Wu, S. Chen, P. Ma, "Spectroscopic Ellipsometry Of SiO<sub>2</sub> And HfO<sub>2</sub> Thin Films With Different Technics." *Hongwai yu Jiguang Gongcheng/Infrared and Laser Engineering*, (2012).
- [133] F. Heib, W.M. Munief, S. Ingebrandt, R. Hempelmann, M. Schmitt, "Influence Of Different Chemical Surface Patterns On The Dynamic Wetting Behaviour On Flat And Silanized Silicon Wafers During Inclining-Plate Measurements: An Experimental Investigation With The High-Precision Drop Shape Analysis Approach." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 508 274-285 (2016).
- [134] M. Schmitt, F. Heib, "A More Appropriate Procedure To Measure And Analyse Contact Angles/Drop Shape Behaviours." *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*, (2018).
- [135] M. Schmitt, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, W. Munief, D. Durneata, K. Gro, F. Heib, "Statistical Approach For Contact Angle Determination On Inclining Surfaces: 'Slow-Moving' Analyses Of Non-Axisymmetric Drops On A Flat Silanized Silicon Wafer." *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 55 (2014).
- [136] D.Y. Smith, M. Inokuti, W. Karstens, "A Generalized Cauchy Dispersion Formula And The Refractivity Of Elemental Semiconductors." *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13 (17), 3883-3893 (2001).
- [137] F. Fug, C. Nies, W. Possart, "In Situ FTIR Study Of Adhesive Interactions Of 4,4'-Methylene Diphenyl Diisocyanate And Native Metals." *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 52 66-76 (2014).
- [138] C. Nies, C. Wehlack, H. Ehbing, D.J. Dijkstra, W. Possart, "Adhesive Interactions Of Polyurethane Monomers With Native Metal Surfaces." *The Journal of Adhesion*, 888 665-683 (2012).
- [139] W.M. Munief, F. Heib, F. Hempel, X. Lu, M. Schwartz, V. Pachauri, R. Hempelmann, M. Schmitt, S. Ingebrandt, "Silane Deposition Via Gas-Phase Evaporation And High-Resolution Surface Characterization Of The Ultrathin Siloxane Coatings." *Langmuir*, (2018).
- [140] A. Marmur, "Soft Contact: Measurement And Interpretation Of Contact Angles." *Soft Matter*, 2 (1), 12-17 (2006).
- [141] G. Whyman, E. Bormashenko, "Wetting Transitions On Rough Substrates:

- General Considerations." *Journal of Adhesion Science and Technology*, 26 (20), 207–220 (2012).
- [142] E. Bormashenko, T. Stein, G. Whyman, Y. Bormashenko, R. Pogreb, "Wetting Properties Of The Multiscaled Nanostructured Polymer And Metallic Superhydrophobic Surfaces." *Langmuir*, 22 (24), 9982–9985 (2006).
- [143] E. Bormashenko, "Wetting Of Real Solid Surfaces: New Glance On Well-Known Problems." *Colloid and Polymer Science*, 291 (2), 339–342 (2013).
- [144] M. Schmitt, R. Schulze-Pillot, R. Hempelmann, "Kinetics Of Bulk Polymerisation And Gompertz's Law." *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 13 (May 2010), 690–695 (2011).
- [145] I. Otero, E.R. López, M. Reichelt, M. Villanueva, J. Salgado, J. Fernández, "Ionic Liquids Based On Phosphonium Cations As Neat Lubricants Or Lubricant Additives For A Steel/Steel Contact." *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6 (15), 13115–13128 (2014).
- [146] F. Heib, R. Hempelmann, W.M. Munief, S. Ingebrandt, F. Fug, W. Possart, K. Groß, M. Schmitt, "High-Precision Drop Shape Analysis (HPDSA) Of Quasistatic Contact Angles On Silanized Silicon Wafers With Different Surface Topographies During Inclining-Plate Measurements: Influence Of The Surface Roughness On The Contact Line Dynamics." *Applied Surface Science*, 342 (2015).
- [147] X. Lu, W.M. Munief, F. Heib, M. Schmitt, A. Britz, S. Grandthyl, F. Müller, J.U. Neurohr, K. Jacobs, H.M. Benia, R. Lanche, V. Pachauri, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, "Front-End-Of-Line Integration Of Graphene Oxide For Graphene-Based Electrical Platforms." *Advanced Materials Technologies*, (2018).
- [148] W.-M. Munief, F. Heib, F. Hempel, X. Lu, M. Schwartz, V. Pachauri, R. Hempelmann, M. Schmitt, S. Ingebrandt, "Silane Deposition Via Gas-Phase Evaporation And High-Resolution Surface Characterization Of The Ultrathin Siloxane Coatings." *Langmuir*, [acs.langmuir.8b01044](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01044) (2018).
- [149] A.J.C. Wilson, "Fundamentals Of Optics By F. A. Jenkins And H. E. White." *Acta Crystallographica*, (1958).
- [150] J. Zheng, C. Di, Y. Liu, H. Liu, Y. Guo, C. Du, T. Wu, G. Yu, D. Zhu, "High Quality Graphene With Large Flakes Exfoliated By Oleyl Amine." *Chem. Commun.*, 46 (31), 5728–5730 (2010).
- [151] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang, and Richard B. Kaner, "A Chemical Route To Graphene For Device Applications." *Nano Letters*, 7 (11), 3394–3398 (2007).
- [152] L.J. van der Pauw, "A Method Of Measuring The Resistivity And Hall Coefficient On Lamellae Of Arbitrary Shape." *Philips Technical Review*, (1958).
- [153] O. Petruk, R. Szewczyk, T. Ciuk, W. Strupiński, J. Salach, M. Nowicki, I. Pasternak, O. Winiarski, K. Trzcinka, "Sensitivity And Offset Voltage Testing In The Hall-Effect Sensors Made Of Graphene." *Advances in Intelligent Systems and Computing*, (2014).
- [154] D. Collomb, P. Li, S. Bending, "Frontiers Of Graphene-Based Hall-Effect Sensors." *Journal of Physics Condensed Matter*, (2021).

- [155] Keithley, Keithley, "Four-Probe Resistivity And Hall Voltage Measurements With The Model 4200-SCS." *Screen*, (2009).
- [156] K. Instruments, "Four-Probe Resistivity And Hall Voltage." *Application Note*, (2007).
- [157] M.C. Zaretsky, L. Mouayad, J.R. Melcher, "Continuum Properties From Interdigital Electrode Dielectrometry." *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, 23 (6), 897-917 (1988).
- [158] H. Falk, "Interdigital Sensors And Transducers." *Proceedings of the IEEE*, 92 (5), 806-807 (2004).
- [159] R. Igreja, C.J. Dias, "Analytical Evaluation Of The Interdigital Electrodes Capacitance For A Multi-Layered Structure." *Sensors and Actuators A: Physical*, 112 (2--3), 291-301 (2004).
- [160] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, "New Insights Into The Structure And Reduction Of Graphite Oxide." *Nature Chemistry*, (2009).
- [161] Y.H. Ding, P. Zhang, Q. Zhuo, H.M. Ren, Z.M. Yang, Y. Jiang, "A Green Approach To The Synthesis Of Reduced Graphene Oxide Nanosheets Under {UV} Irradiation." *Nanotechnology*, 22 (21), 215601 (2011).
- [162] D.-T. Phan, G.-S. Chung, "Effects Of Rapid Thermal Annealing On Humidity Sensor Based On Graphene Oxide Thin Films." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220 1050-1055 (2015).
- [163] Y.U. Shang, D. Zhang, Y. Liu, C. Guo, "Preliminary Comparison Of Different Reduction Methods Of Graphene Oxide." *Bulletin of Materials Science*, (2015).
- [164] S.N. Alam, N. Sharma, L. Kumar, "Synthesis Of Graphene Oxide (GO) By Modified Hummers Method And Its Thermal Reduction To Obtain Reduced Graphene Oxide (RGO)\*." *Graphene*, (2017).
- [165] D.F. Báez, H. Pardo, I. Laborda, J.F. Marco, C. Yáñez, S. Bollo, "Reduced Graphene Oxides: Influence Of The Reduction Method On The Electrocatalytic Effect Towards Nucleic Acid Oxidation." *Nanomaterials*, (2017).
- [166] T.F. Emiru, D.W. Ayele, "Controlled Synthesis, Characterization And Reduction Of Graphene Oxide: A Convenient Method For Large Scale Production." *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, (2017).
- [167] S. Thakur, N. Karak, "Alternative Methods And Nature-Based Reagents For The Reduction Of Graphene Oxide: A Review." *Carbon*, (2015).
- [168] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, "Electric Field Effect In Atomically Thin Carbon Films\_supporting Information." *Science*, (2004).
- [169] P. Vandennebeele, K. Maex, "Modelling Of Rapid Thermal Processing." *Microelectronic Engineering*, (1991).
- [170] S. Lin, H. Sen Chu, "Application Of Inverse Problem Algorithm For Temperature Uniformity In Rapid Thermal Processing." *Thin Solid Films*, (2002).
- [171] T. Xiao, H.X. Li, "Spectrum-Based Model Reduction Of Rapid Thermal

- Processing System." CACS 2014 - 2014 International Automatic Control Conference, Conference Digest, (2014).
- [172] S. Tougaard, "Energy Loss In XPS: Fundamental Processes And Applications For Quantification, Non-Destructive Depth Profiling And 3D Imaging." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, (2010).
- [173] J. Cazaux, "Secondary Electron Emission And Fundamentals Of Charging Mechanisms In XPS." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, (2010).
- [174] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, M.A. Atieh, "XPS And Structural Studies Of High Quality Graphene Oxide And Reduced Graphene Oxide Prepared By Different Chemical Oxidation Methods." *Ceramics International*, (2019).
- [175] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, "Graphene Oxide And Reduced Graphene Oxide Studied By The XRD, TEM And Electron Spectroscopy Methods." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, (2014).
- [176] "Handbuch Der Radiologie - Unter Mitwirkung Von A. Bestelmeyer, A. Einstein, L. Foppl, E. Gehrcke, H. Geitel, F. Haber, A. Hagenbach, W. Hallwachs, P. Langevin, G. Leithauser, H. A. Lorentz, E. Marx, G. Mie, V. O. Richardson, E. Riecke, E. Rutherford, R. S." *Monatshefte für Mathematik und Physik*, (1915).
- [177] R.H. F, I. Festkörperphysik, T.U. Berlin, A.G.M. Thomsen, Ü. Version, H. Tornatzky, "Raman-Spektroskopie An Halbleitern (F12)." (2016).
- [178] S. Claramunt, A. Varea, D. Lopez-Diaz, M.M. Velazquez, A. Cornet, A. Cirera, "The Importance Of Interbands On The Interpretation Of The Raman Spectrum Of Graphene Oxide." *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (18), 10123-10129 (2015).
- [179] A.C. Ferrari, D.M. Basko, "Raman Spectroscopy As A Versatile Tool For Studying The Properties Of Graphene." *Nature Nanotechnology*, 8 (4), 235-246 (2013).
- [180] J. Hodkiewicz, T.F. Scientific, "Characterizing Carbon Materials With Raman Spectroscopy." *Progress in Materials Science*, 50 929-961 (2005).
- [181] P. Yasaei, B. Kumar, R. Hantehzadeh, M. Kayyalha, A. Baskin, N. Reppin, C. Wang, R.F. Klie, Y.P. Chen, P. Krail, A. Salehi-Khojin, "Chemical Sensing With Switchable Transport Channels In Graphene Grain Boundaries." *Nat Commun*, 5 (2014). <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms5911>.
- [182] Y.H.K. and S.L. and W.P. and G.J. and M.C. and J.-H.L. and H.Y. and T.L. and K. Lee, "Thermal Stability Of Multilayer Graphene Films Synthesized By Chemical Vapor Deposition And Stained By Metallic Impurities." *Nanotechnology*, 23 (7), 75702 (2012).
- [183] M.J. McAllister, J.L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, "Single

- Sheet Functionalized Graphene By Oxidation And Thermal Expansion Of Graphite." *Chemistry of Materials*, 19 (18), 4396–4404 (2007).
- [184] "A Numerical Analysis Of Various Cross Sheet Resistor Test Structures." *Microelectronics Reliability*, (1977).
- [185] W. Härdle, L. Simar, "Applied Multivariate Statistical Analysis," (2003).
- [186] H.K. Henisch, "Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions And Their Applications." *Proceedings of the IEEE*, (2008).
- [187] B.L. Sharma, S.C. Gupta, "METAL-SEMICONDUCTOR SCHOTTKY BARRIER JUNCTIONS - 2. CHARACTERIZATION AND APPLICATION." *Solid State Technology*, (1980).
- [188] L.H. Hess, M. Seifert, J.A. Garrido, "Graphene Transistors For Bioelectronics." *Proceedings of the IEEE*, 101 (7), 1780–1792 (2013).
- [189] P. Bergveld, "Short Communications: Development Of An Ion-Sensitive Solid-State Device For Neurophysiological Measurements." *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, (1970).
- [190] J. Atalla, D. Kahng, "1960 - Metal Oxide Semiconductor (MOS) Transistor Demonstrated." *Computer History Museum*, (2016).
- [191] A. Claudio, M. Cotorogea, J. Macedonio, "Comparative Analysis Of SJ-MOSFET And Conventional MOSFET By Electrical Measurements." *International Power Electronics Congress - CIEP*, (2002).
- [192] A.H. Gambhir, D.M. Bhalerao, "Designing Of Graphene Based MOSFET And Comparison Of It With Generalized MOSFET." *2018 International Conference on Circuits and Systems in Digital Enterprise Technology, ICCSDET 2018*, (2018).
- [193] L. Wang, Y. Bu, J.P. Ao, "Effect Of Oxygen Plasma Treatment On The Performance Of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Ion-Sensitive Field-Effect Transistors." *Diamond and Related Materials*, (2017).
- [194] C.T. Lee, Y.S. Chiu, "Gate-Recessed AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> ISFET Urea Biosensor Fabricated By Photoelectrochemical Method." *IEEE Sensors Journal*, (2016).
- [195] Y. Dai, J. Xing, L. Yang, Y. Wen, L. Wang, W. Yao, X. Han, Y. Ren, Y. Liu, Z. Wu, Y. Liu, B. Zhang, "Analysis And Experiment Of The Sensitivity Of AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Based Heterostructure All-Solid-State PH Sensor." *AIP Advances*, (2019).
- [196] J.F.V. Pérez, M.M.M. Velasco, M.E.M. Rosas, H.L.M. Reyes, "ISFET Sensor Characterization." *Procedia Engineering*, (2012).
- [197] C. Jimenez, A. Bratov, N. Abramova, A. Baldi, "ISFET Based Sensors: Fundamentals And Applications." *Encycl. Sens.*, (2006).
- [198] M. Wei, F. Yang, J. Yu, X. Zhu, "Research On Floating-Gate ISFET Biosensor." *Proceedings of 2011 International Conference on Electronic and Mechanical Engineering and Information Technology, EMEIT 2011*, (2011).

- [199] T.O. Wehling, K.S. Novoselov, S. V. Morozov, E.E. Vdovin, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, A.I. Lichtenstein, "Molecular Doping Of Graphene." *Nano Letters*, (2008).
- [200] J.P. Colinge, A. Chandrakasan, "FinFETs And Other Multi-Gate Transistors," (2008).
- [201] J.A. Khamaj, "Effect Of Heat Treatment In Electrical Transport Characteristics Of Graphene-Oxide Transistor." *Applied Materials Today*, (2017).
- [202] A. Zado, "Schrödinger- Und Dirac- Elektronen In Graphen." (2008).
- [203] P. Tian, L. Tang, K.S. Teng, J. Xiang, S.P. Lau, "Recent Advances In Graphene Homogeneous P-N Junction For Optoelectronics." *Advanced Materials Technologies*, (2019).
- [204] P. Bräuer, "Peter W. Atkins, Physikalische Chemie: Arbeitsbuch. Übersetzt Und Bearbeitet Von Arno Höpfner, Mit Beiträgen Von J. C. Morrow, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1. Auflage, 1988, 629 Seiten, 182 Abbildungen, 185 Tabellen, 48. - DM, ISBN 3-527-26486-8." *Crystal Research and Technology*, (1991).
- [205] M. Steinhart, "Physics And Chemistry Of Interfaces. By Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, And Michael Kappl." *Angewandte Chemie International Edition*, (2004).
- [206] "The Physics And Chemistry Of SiO<sub>2</sub> And The Si-SiO<sub>2</sub> Interface 2," (1993).
- [207] W.H. Koppenol, "Effect Of A Molecular Dipole On The Ionic Strength Dependence Of A Biomolecular Rate Constant. Identification Of The Site Of Reaction." *Biophysical Journal*, (1980).
- [208] S. Salgin, U. Salgin, S. Bahadir, "Zeta Potentials And Isoelectric Points Of Biomolecules: The Effects Of Ion Types And Ionic Strengths." *International Journal of Electrochemical Science*, (2012).
- [209] H. Zhong, Z. Zhang, H. Xu, C. Qiu, L.M. Peng, "Comparison Of Mobility Extraction Methods Based On Field-Effect Measurements For Graphene." *AIP Advances*, (2015).
- [210] W. Bunjongpru, O. Trithaveesak, K. Sowsuwan, W. Jeamsaksiri, C. Hruanun, a Poyai, "CMOS Compatible Ion Sensitive Field Effect Transistor With Silicon Nitride Membrane For PH Measurement System." *Ecti-Con 2007*, (2007).
- [211] C.G. Jakobson, M. Feinsod, Y. Nemirovsky, "Low Frequency Noise And Drift In Ion Sensitive Field Effect Transistors." *Sensors and Actuators, B: Chemical*, (2000).
- [212] K.S. Song, S.B. Nimse, M.D. Sonawane, S.D. Warkad, T. Kim, "Ultra-Sensitive NT-ProBNP Quantification For Early Detection Of Risk Factors Leading To Heart Failure." *Sensors (Switzerland)*, 17 (9), (2017).
- [213] H.H. Garcia, L.J.S. Harrison, R.M.E. Parkhouse, T. Montenegro, S.M. Martinez, V.C.W. Tsang, R.H. Gilman, M. Tovar, S. Rodriguez, M. Alvarado, J. Nunez, L. Portilla, A. Valencia, L. Torres, M. Verastegui, G. Herrera, A.E. Gonzalez, C.

- Gavidia, N. Falcon, T. Bernal, C.A.W. Evans, "A Specific Antigen-Detection ELISA For The Diagnosis Of Human Neurocysticercosis." *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*, 92 (4), 411–414 (1998).
- [214] R. Hnasko, A. Lin, J.A. McGarvey, L.H. Stanker, "A Rapid Method To Improve Protein Detection By Indirect ELISA." *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 410 (4), 726–731 (2011).
- [215] Y. Zhuo, W.J. Yi, W.B. Lian, R. Yuan, Y.Q. Chai, A. Chen, C.M. Hu, "Ultrasensitive Electrochemical Strategy For NT-ProBNP Detection With Gold Nanochains And Horseradish Peroxidase Complex Amplification." *Biosensors and Bioelectronics*, 26 (5), 2188–2193 (2011).
- [216] Y. Pan, D. Li, J. Ma, L. Shan, M. Wei, "NT-ProBNP Test With Improved Accuracy For The Diagnosis Of Chronic Heart Failure." *Medicine*, 96 (51), e9181 (2017).
- [217] K. Hancock, V.C.W. Tsang, "Development And Optimization Of The FAST-ELISA For Detecting Antibodies To Schistosoma Mansoni." *Journal of Immunological Methods*, 92 (2), 167–176 (1986).
- [218] J. Zhang, Y.G. Shu, "Highly Sensitive Detection Of NT-ProBNP By Molecular Motor." *Genes and Diseases*, 4 (1), 37–40 (2017).
- [219] A.K. Saenger, O. Rodriguez-Fraga, R. Ler, J. Ordonez-Llanos, A.S. Jaffe, J.P. Goetze, F.S. Apple, "Specificity Of B-Type Natriuretic Peptide Assays: Cross-Reactivity With Different BNP, NT-ProBNP, And ProBNP Peptides." *Clinical Chemistry*, 63 (1), 351–358 (2017).
- [220] H. Li, X. Yin, D. Sun, K. Xia, C. Kang, S. Chu, P. Zhang, H. Wang, Y. Qiu, "Detection Of NT-Pro BNP Using Fluorescent Protein Modified By Streptavidin As A Label In Immunochromatographic Assay." *Sensing and Bio-Sensing Research*, 11 1–7 (2016).
- [221] P. Seshadri, K. Manoli, N. Schneiderhan-Marra, U. Anthes, P. Wierzchowiec, K. Bonrad, C. Di Franco, L. Torsi, "Low-Picomolar, Label-Free Procalcitonin Analytical Detection With An Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistor Based Electronic Immunosensor." *Biosensors and Bioelectronics*, 104 113–119 (2018).
- [222] F. Gustafsson, F. Steensgaard-Hansen, J. Badskjær, A.H. Poulsen, P. Corell, P. Hildebrandt, "Diagnostic And Prognostic Performance Of N-Terminal ProBNP In Primary Care Patients With Suspected Heart Failure." *Journal of Cardiac Failure*, 11 (5), S15–S20 (2005).
- [223] Y. V. Stebunov, O.A. Aftenieva, A. V. Arsenin, V.S. Volkov, "Highly Sensitive And Selective Sensor Chips With Graphene-Oxide Linking Layer." *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7 (39), 21727–21734 (2015).
- [224] W.M. Munief, X. Lu, T. Teucke, J. Wilhelm, A. Britz, F. Hempel, R. Lanche, M. Schwartz, J.K.Y. Law, S. Grandthyll, F. Müller, J.U. Neurohr, K. Jacobs, M. Schmitt, V. Pachauri, R. Hempelmann, S. Ingebrandt, "Reduced Graphene Oxide Biosensor Platform For The Detection Of NT-ProBNP Biomarker In Its

Clinical Range." *Biosensors and Bioelectronics*, (2019).

- [225] S. Dolati, J. Soleymani, S. Kazem Shakouri, A. Mobed, "The Trends In Nanomaterial-Based Biosensors For Detecting Critical Biomarkers In Stroke." *Clinica Chimica Acta*, (2021).