



# **Grenzflächenchemische Untersuchungen der Beschichtung von polymeren Rezyklaten mit Plasmapolymere**

**Dissertation**

Zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

Vorgelegt von

**Hendrik Müller, M. Sc. geboren am 24.10.1993 in Warburg**

**Universität Paderborn**

Fakultät für Naturwissenschaften

Department Chemie

**Lehrstuhl für Technische und Makromolekulare Chemie**

**Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier**

Tag der Einreichung: 19.08.2025

Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2025

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing Guido Grundmeier

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bremser

Hiermit erkläre ich, Hendrik Müller, geboren am 24.10.1993 in Warburg, dass die hier vorliegende Arbeit „Grenzflächenchemische Untersuchungen der Beschichtung von polymeren Rezyklaten mit Plasmapolymere“ selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt wurde und sämtliche Hilfsmittel und Literaturstellen von mir angegeben sind.

Hendrik Müller

Paderborn, den 19.08.2025

## Danksagung

Ich möchte mich herzlichst bei Prof. Dr.-Ing Guido Grundmeier für die Möglichkeit bedanken, dass ich am Lehrstuhl „Technische und Makromolekulare Chemie“ meine Promotion absolvieren darf. Ich bedanke mich für die vollumfängliche Betreuung und die vielen konstruktiven Gespräche, die zu meiner wissenschaftlichen und persönlichen Weiterentwicklung geführt haben. Auch für die Möglichkeiten an nationalen und internationalen Konferenzen teilnehmen zu können, bin ich sehr dankbar. Für meine Forschung wurde mir eine exzellente Umgebung geboten. Die umfangreiche Laborausstattung, sowie die Freiheit meine Ideen selbständig umzusetzen, haben mir sehr geholfen meinen Weg in der Wissenschaft zu beschreiten. Für die Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen möchte ich mich ausdrücklich bedanken.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bremser danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Bei allen Kollegen des TMC möchte ich mich für die freundschaftliche Atmosphäre während meiner gesamten Zeit am Lehrstuhl bedanken. Insbesondere möchte ich mich bei PD Dr. Teresa de los Arcos für die stetige Unterstützung bei allen Herausforderungen und die vielen konstruktiven Diskussionen zu meinen Ergebnissen bedanken. Des Weiteren möchte ich mich bei Rabea Schreckenberger, Dr. Mike Bobert und Dr. Christoph Ebbert für die tatkräftige Unterstützung während meiner Laborarbeit, sowie der einzigartigen Unterstützung bei technischen Problemstellungen herzlichst bedanken. Zusätzlich möchte ich bei Markus Voigt für die Unterstützung bei der Entwicklung von Messaufbauten Danke sagen. Für die Unterstützung bei der Durchführung einzelner Messungen möchte ich mich bei meinen Arbeitskollegen bedanken. Hier sind besonders Nadine Buitkamp, Karlo Nolkemper, Sandra Gołębiowska, Lukas Rabbe und Dr. Pascal Vieth zu nennen. Thomas Arens, Dr. Mike Bobert, Marlies Daniels und Claudia Altmiks möchte ich für die Unterstützung bei allen organisatorischen Aufgaben danken.

Meiner Frau, meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die bedingungslose Unterstützung während des Studiums und der Promotion. Ihr habt mich in schwierigen Zeiten wieder aufgebaut und die Erfolge mit mir gefeiert.

Vielen Dank für die Unterstützung, ohne Euch wäre dieser Weg nicht möglich gewesen!

## Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraft Mikroskop
AFM-IR	Rasterkraft Mikroskop mit Infrarotspektroskopie
ATR	Abgeschwächte Total Reflexion
BSE	Rückstreuelektronen
CV	Zyklovoltammetrie
ECC	Umgebungs-Ladungskompensation (enviromental charge compensation)
EFSA	Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
EU	Europäische Union
FDA	Food and Drug Administration
FEG	Feldemissionskathode
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop
FTIR	Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie
HMDSO	Hexamethyldisiloxan
IR	Infrarot
IRRAS	Infrarot-Absorptions-Reflektion-Spektroskopie
LO	Longitudinale optische Schwingung
LWMOP	Niedermolekulargewichtigen, oxidiertem Polymer
NAP	Near ambient pressure
nm	Nanometer
µm	Mikrometer
PCR	Post consumer recycled
PE	Polyethylen

PE-CVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
pp-TVS	Plasmapolymerisiertes Tetravinylsilan
PS	Polystyrol
QCM	Quarzkristall-Mikrowaage
rPP	Recyceltes Polypropylen
SE	Sekundärelektronen
TO	Transversale optische Schwingung
TVS	Tetravinylsilan
vPP	Virgin Polypropylen
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

## Summary

The recycling of plastics has become increasingly important in recent years. In particular, growing environmental awareness has led to a shift towards sustainability in many areas. This has also had an impact on one of the largest areas of application for plastics: packaging. Here, the various plastics are characterized by their low-cost production, long service life, low weight, and many other features. For recycling, it is a major challenge to return the polymers to the recycling process in a clean and sorted form. Recycling processes in which different types of plastic are not mixed in the first place, as is the case with the PET bottle deposit system, are particularly suitable for this purpose. However, this is not the case with other plastics, such as the polypropylene examined in this study. This post-consumer recycled polypropylene (PCR-PP) is obtained, for example, from the recycling of household waste. This means that PCR-PP must undergo energy-intensive cleaning steps to achieve the desired quality in order to obtain a safe product. One way to reduce the number of cleaning steps is to apply a high-performance barrier layer that protects the product to be packaged from damage caused by residual contamination from the recycled material.

This work investigates various challenges associated with barrier layers deposited by PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition). A defect-free barrier coating is essential. To detect possible defects, the layer growth of a  $\text{SiO}_x$  coating on polypropylene was examined using AFM-IR. Island-like growth of the thin layers was detected. This was demonstrated in particular by the hyperspectral image taken in resonance-enhanced contact mode. In addition, the surface-sensitive mode was also used in this series of experiments, which not only enables excellent spatial resolution in AFM-IR spectra, which depends solely on the size of the cantilever used, but also drastically reduces the depth of information. This measurement mode allows ultrathin layers to be clearly characterized and the signals from the IR-active bulk material to be reduced. This could be used, for example, in multilayer systems to investigate the integrity of the barrier in the presence of defects.

Another aspect of this work was to investigate the adhesion and stability of the barrier layer used on the PCR-PP. For this purpose, the PCR material was tested against a

synthetically produced polypropylene film. First, the films were analyzed spectroscopically. In the ATR-FTIR spectra, contamination with PE fragments was detected for the PCR-PP. The XPS analysis did not reveal any significant differences. For the PE-CVD deposition of the SiOCH/SiO<sub>x</sub> barrier layer, the samples were first activated with an oxygen-rich plasma. Water contact angle measurements showed faster hydrophobic recovery for the recyclate. This was attributed to the PE contamination and the lower molecular weight of the recycled polypropylene. The shorter polymer chains allow them to migrate to the surface more quickly and trigger this effect. The lower adhesion of the barrier layer to the recyclate, which was demonstrated by the peel tests, can be explained by the formation of a weak boundary layer. The polymer chains are separated by the plasma treatment, which weakens the adhesion to the bulk material, especially in the case of shorter polymer chains. In addition, the samples were stored in aqueous solutions to simulate contact with food. Defects were induced in some of the samples by stretching so that these solutions could act at the interface. The storage led to partial detachment of the barrier layer. This can be explained by a hydrolytic attack on the bonding sites at the interface. Overall, the analyses show that the barrier layer used has lower stability for the recycled material. The SiOCH intermediate layer was therefore replaced by a plasma-polymerized tetravinylsilan layer. This does not require prior plasma activation and bonds to the polypropylene via the existing vinyl groups. The adhesion tests show promising performance, as this barrier layer could not be detached despite a significantly higher measured force.



# Zusammenfassung

Das Recycling von Kunststoffen hat in den vergangenen Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Insbesondere das steigende Umweltbewusstsein hat dazu geführt, dass ein Umdenken in vielen Bereichen in Richtung Nachhaltigkeit stattgefunden hat. Dies hat auch Einfluss auf eines der größten Einsatzgebiete von Kunststoffen, der Verpackung. Hier zeichnen sich die verschiedenen Kunststoffe durch ihre kostengünstige Herstellung, lange Haltbarkeit, geringes Gewicht und vieles mehr aus. Für das Recycling ist es eine große Herausforderung die Polymere nach ihrer Benutzung sauber und sortenrein als Rezyklat wieder in den Kreislaufprozess zurückzuführen. Hierzu eignen sich besonders Recyclingprozesse in denen eine Vermischung von Kunststofftypen gar nicht erst stattfindet, wie es beim PET-Pfandflaschensystem der Fall ist. Bei anderen Kunststoffen, wie dem in dieser Arbeit untersuchten Polypropylen, ist das jedoch nicht der Fall. Dieses Post-Consumer Recycelte Polypropylen (PCR-PP) wird beispielsweise aus dem Recycling des Haushaltsmüll gewonnen. Dies führt dazu, dass PCR-PP durch energieintensive Reinigungsschritte bis zur gewünschten Qualität bearbeitet werden muss, um ein unbedenkliches Produkt zu erhalten. Eine Möglichkeit zur Reduzierung der Reinigungsschritte ist die Auftragung einer leistungsstarken Barrierschicht, die das zu verpackende Produkt vor Schädigungen durch die Restkontaminationen des Rezyklats schützt.

In dieser Arbeit werden verschiedene Herausforderungen von mittels PE-CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) abgeschiedenen Barrierschichten untersucht. Für eine intakte Barrierebeschichtung ist die Defektfreiheit essentiell. Um mögliche Defekte zu erkennen, wurde das Schichtwachstum einer  $\text{SiO}_x$  Beschichtung auf Polypropylen mittels AFM-IR betrachtet. Es konnte ein inselartiges Wachstum der dünnen Schichten nachgewiesen werden. Dies gelang insbesondere durch das aufgenommene Hyperpektralbild im resonanzverstärkten Kontaktmodus. Zusätzlich kam in dieser Versuchsreihe der Surface-Sensitive-Modus zum Einsatz, der in AFM-IR-Spektren nicht nur eine hohe, lediglich von der Cantilevergröße abhängige Ortsauflösung ermöglicht, sondern zugleich die Informationstiefe signifikant verringert. Somit können mit diesem Messmodus ultradünne Schichten eindeutig charakterisiert und die Signale des IR-aktiven Bulkmaterials reduziert werden. Dies könnte beispielsweise bei Mehrschichtsystemen eingesetzt werden, um die Intaktheit der Barriere bei vorhandenen Defekten zu untersuchen.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit lag in der Untersuchung der Haftung und Stabilität der eingesetzten Barrierschicht auf dem PCR-PP. Hierfür wurde das PCR-Material gegen eine synthetisch hergestellte Polypropylenfolie getestet. Dazu wurden zunächst die Folien spektroskopisch analysiert. In den ATR-FTIR-Spektren konnte für das PCR-PP eine Verunreinigung mit PE-Fragmenten festgestellt werden. Die XPS-Analyse ergab keine signifikanten Unterschiede. Für die PE-CVD Abscheidung der  $\text{SiOCH/SiO}_x$  Barrierschicht wurden die Proben zunächst mit einem sauerstoffreichen Plasma aktiviert. In Wasser-Kontaktwinkelmessungen konnte eine schnellere hydrophobe Erholung für das Rezyklat nachgewiesen werden. Dies wurde auf die PE-Verunreinigungen und das geringere Molekulargewicht des recycelten Polypropylens zurückgeführt. Durch die kürzeren Polymerketten können diese schneller an die Oberfläche migrieren und diesen Effekt auslösen. Die geringere Adhäsion der Barrierschicht auf dem Rezyklat, die durch die Peel-Tests nachgewiesen wurde, kann durch eine Ausbildung eines Weak-Boundary Layers erklärt werden. Die Polymerketten werden durch die Plasmabehandlung zertrennt, wodurch insbesondere bei den kürzeren Polymerketten die Haftung an das Bulkmaterial geschwächt wird. Zusätzlich wurden die Proben in wässrigen Lösungen ausgelagert, um den Kontakt mit Lebensmitteln zu simulieren. In einem Teil der Proben wurden durch Dehnung Defekte induziert, damit diese Lösungen an der Grenzfläche wirken können. Die Auslagerung hat zu einer partiellen Ablösung der Barrierschicht geführt. Dies kann mit einem hydrolytischen Angriff an den Bindungsstellen an der Grenzschicht erklärt werden. Insgesamt zeigen die Analysen, dass die verwendete Barrierschicht eine geringere Stabilität für das Rezyklat aufweist. Daher wurde die  $\text{SiOCH}$  Zwischenschicht durch eine plasmapolymersierte Tetravinylsilan-Schicht ersetzt. Diese benötigt keine vorherige Plasmaaktivierung und bindet über die vorhandenen Vinylgruppen an das Polypropylen. Die Haftungstests zeigen eine vielversprechende Performance, da trotz einer signifikant erhöhten Zugkraft diese Barrierschichten nicht abgelöst werden konnten.

## Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	3
Abkürzungsverzeichnis .....	4
Summary.....	6
Zusammenfassung.....	8
1. Einleitung und Motivation.....	13
2. Grundlagen.....	17
2.1. Struktur und Eigenschaften von Polypropylen .....	17
2.1.1. Makromolekulare Chemie und Mikrostruktur .....	17
2.1.2. Oberflächenchemie.....	18
2.2. PCR-Materialien .....	20
2.2.1. Kreislaufprozesse und ihre Auswirkungen auf die Zusammensetzung von Polypropylen .....	20
2.2.2. PCR-Werkstoffe in Lebensmittelverpackungen .....	21
2.3. Plasmabasierte Verfahren zur Modifizierung von Polypropylen .....	23
2.3.1. Physikalische Grundlagen .....	24
2.3.2. Organosilanchemie in atmosphärischen und Niederdruckplasmaprozessen.....	25
2.3.3. Struktur und Eigenschaften von in Plasma abgeschiedenen Barrierebeschichtungen.....	28
2.4. Transport kleiner Moleküle durch beschichtete Polymere .....	30
2.5. Adhäsion von Barrierebeschichtungen auf polymeren Werkstoffen .....	33
2.5.1. Bindungsmechanismen .....	33
2.5.2. Dehnungsverhalten hochvernetzter Beschichtungen.....	34
3. Theorie der eingesetzten Methoden und Beschichtungsverfahren .....	39
3.1. Near ambient pressure (NAP)-XPS .....	39
3.1.1. Physikalische Grundlagen .....	39

3.1.2.	Spezifische Aspekte der XPS-Messung bei erhöhten Drücken .....	42
3.2.	FTIR-Spektroskopie in Reflexion.....	45
3.2.1.	Externe Reflexionsspektroskopie .....	47
3.2.2.	Interne Reflexionsspektroskopie .....	50
3.3.	AFM basierte Methoden .....	53
3.3.1.	Topographie Messungen.....	53
3.3.2.	Grundlagen von AFM-IR.....	55
3.3.3.	Surface-Sensitive Modus bei AFM-IR Messungen .....	58
3.4.	Feldemissions- Rasterelektronenmikroskopie .....	61
3.5.	Messungen von Wasserkontaktwinkel .....	62
3.6.	Peel-Test als Methode zur Adhäsionsprüfung.....	64
3.7.	PECVD im Audiofrequenz Bereich .....	65
4.	Experimentelles .....	67
4.1.	Materialien.....	67
4.2.	PECVD .....	68
4.3.	Analytische und mikroskopische Methoden .....	70
4.3.1.	AFM-IR.....	70
4.3.2.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	72
4.3.3.	Wasserkontaktwinkel Messungen .....	75
4.3.4.	Ellipsometrie .....	76
4.3.5.	ATR-FTIR .....	77
4.3.6.	Peel-Test .....	78
4.3.7.	FE-REM .....	79
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	80
5.1.	AFM-IR Surface-Sensitive Untersuchungen an dünnen SiO <sub>x</sub> Schichten auf Polypropylen .....	80

5.1.1.	XPS-Charakterisierung der Schichten.....	82
5.1.2.	Gegenüberstellung von AFM-IR Messmethoden und Oberflächensensitivität .....	84
5.1.3.	Schlussfolgerung.....	91
5.2.	Grenzflächenchemische und Adhäsionsuntersuchungen von siliziumorganischen PECVD-Barrieren auf post-consumer recycled Polypropylen ...	92
5.2.1.	Charakterisierung der Substrate und der Plasmaoberflächenaktivierung	92
5.2.2.	Plasmapolymer Abscheidung .....	99
5.2.3.	Adhäsionsuntersuchung .....	101
5.2.4.	Schlussfolgerung.....	110
5.3.	Einfluss der Auslagerungsbedingungen auf Enthaftungsprozesse.....	111
5.3.1.	Barriereschicht.....	111
5.3.2.	Einfluss auf die Haftfestigkeit .....	115
5.3.3.	Schlussfolgerungen .....	117
5.4.	Neue Ansätze zur kovalenten Anbindung von Organosilan-Plasmapolymeren an Polypropylen .....	119
5.4.1.	Tetravinylsilan (TVS) Plasmabeschichtungen .....	119
5.4.2.	Schlussfolgerungen .....	123
6.	Übergreifende Schlussfolgerungen .....	125
7.	Ausblick .....	129
8.	Erklärung zu generativer KI und KI-gestützten Technologien im Schreibprozess ...	132
9.	Referenzen.....	133

# 1. Einleitung und Motivation

In den letzten Jahrzehnten hat die Produktion von synthetischen Polymeren stetig zugenommen. Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in verschiedenen Industriebereichen sorgen für eine hohe Nachfrage<sup>[1]</sup>. Zu den Vorteilen von Polymeren zählen insbesondere ihre geringen Kosten, ihre geringe Dichte und ihre lange Lebensdauer<sup>[1-4]</sup>. Durch diese Eigenschaften sind Kunststoffe als Lebensmittelverpackungen von Vorteil. PE, PP und PET werden hauptsächlich als Verpackungsmaterialien verwendet. Im Jahr 2017 machten diese Polymere über 90 % der Verpackungsmaterialien aus. Verpackungsmaterialien haben eine kurze Lebensdauer und verursachten ca. 46 % des gesamten Kunststoffabfalls<sup>[1]</sup>. Aus diesem Grund ist ein funktionierendes Recyclingsystem von großer Bedeutung. In der EU verursachte jede Person durchschnittlich 36,1 kg Kunststoffverpackungsabfall im Jahr 2022. Die Recyclingquote lag laut Europäischem Parlament bei rund 40,7% und ist im Vergleich zum Jahr 2005 (25,2%) um 15,5 Prozentpunkte angestiegen<sup>[5]</sup>. Der pro Kopf produzierte Kunststoffverpackungsabfall und die jeweilige Menge, die recycelt worden ist, ist in Abbildung 1 dargestellt.

# In der EU erzeugter und recycelter Kunststoffverpackungsabfall

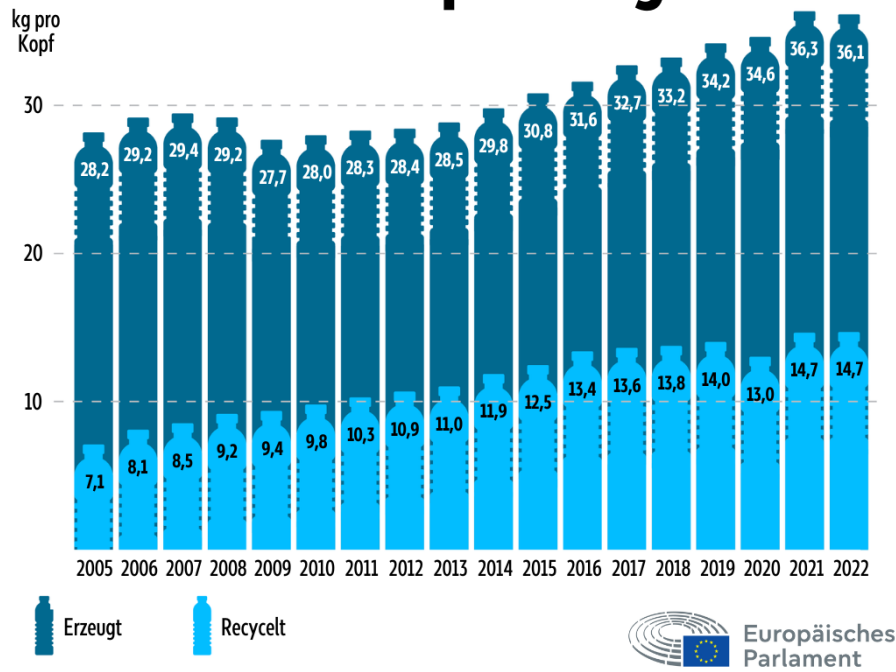


Abbildung 1 Darstellung der in der EU erzeugter und recycelter Kunststoffverpackungsabfall. Übernommen von der Website des Europäischen Parlaments<sup>[5]</sup>

Dennoch bringt die Verwendung von Post-Consumer-Rezyklaten (PCR) in Lebensmittelverpackungen verschiedene Herausforderungen mit sich, da recycelte Polymere veränderte mechanische Eigenschaften haben und chemische Verunreinigungen enthalten können<sup>[6–11]</sup>. Die Migration chemischer Verunreinigungen aus dem recycelten Material in das verpackte Produkt ist eines der größten Probleme bei der Erhöhung des Anteils von Rezyklaten in Verpackungsmaterialien<sup>[6,8,12–14]</sup>. Für den Einsatz in Lebensmittelverpackungen bestehen strenge regulatorische Anforderungen, die den Erhalt der Haltbarkeit und Sicherheit der verpackten Lebensmittel sowie den Schutz der Gesundheit der Konsumenten gewährleisten sollen. Rezyklate müssen daher einem aufwendigen Reinigungs- und Aufbereitungsprozess unterzogen werden, um die erforderliche Materialreinheit für den direkten Lebensmittelkontakt zu erreichen (vergleiche Abbildung 2 a))<sup>[13,15]</sup>.

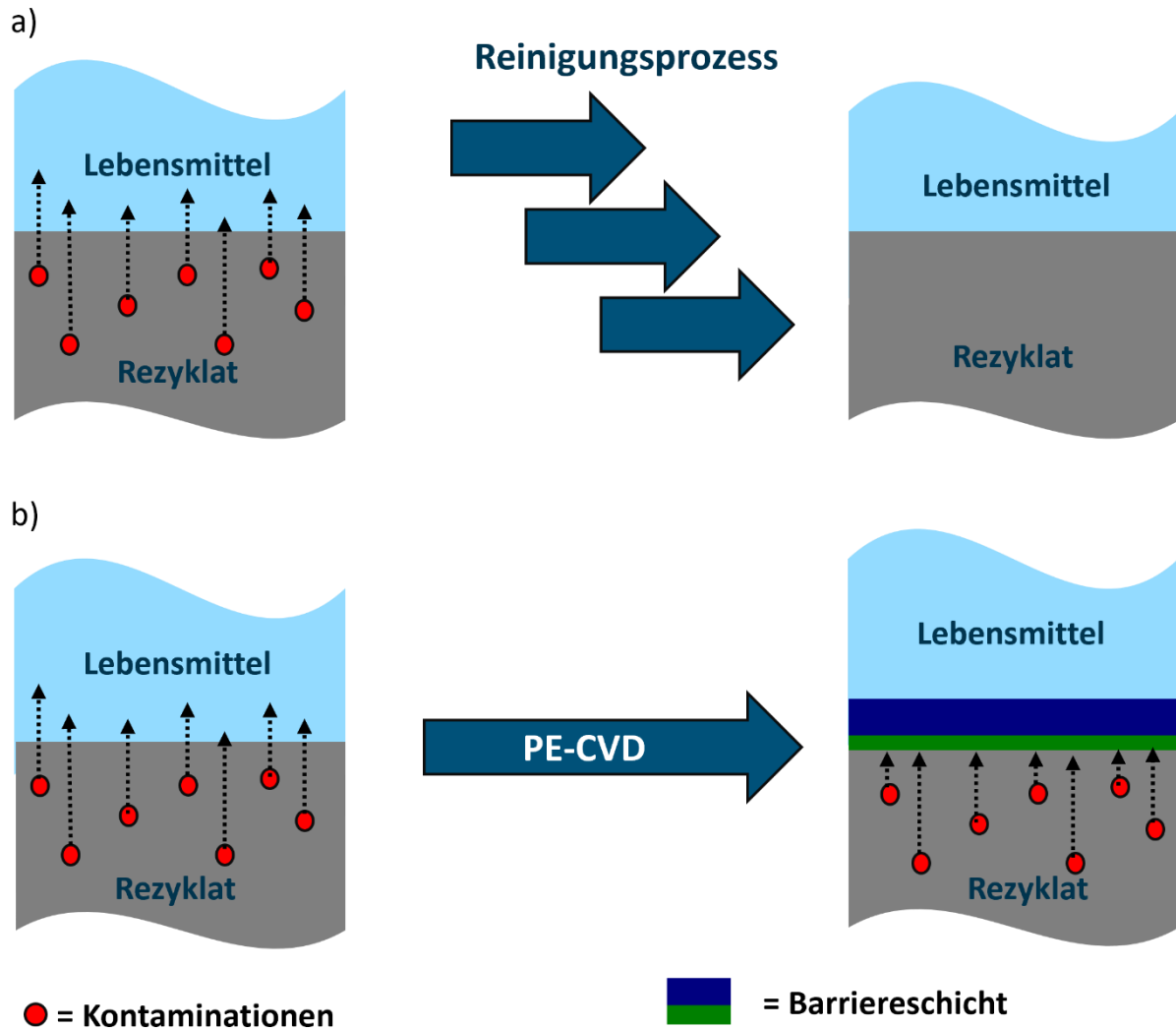


Abbildung 2 Skizze des Prozesses zur Wiederverwendung von Rezyklaten in Lebensmittelverpackungen. In (a) ist der mehrstufige Reinigungsprozess dargestellt, durch den die Konzentrationen der Kontaminationen unter die geltenden Grenzwerte abgesenkt werden. In (b) wird der Ansatz einer Barrierschicht gezeigt, die eine Migration der Kontaminationen in das Lebensmittel verhindert.

Ein weiterer Ansatz, um die Migration von schädlichen Kontaminationen zu verhindern, besteht darin, die recycelten Verpackungen mit einer funktionellen Barriere zu beschichten (vergleiche Abbildung 2 b))<sup>[6,8,16]</sup>. In dem Teilprojekt T07 des TRR87 „Funktionale PECVD-Schichten als Migrationsbarriere für den Einsatz von Post-Consumer-Rezyklaten im Lebensmittelkontakt“ wurden Migrationsbarrieren entwickelt. Kleines et al. zeigen einen vielversprechenden Ansatz für eine funktionelle Barrierschicht, die aus einer flexiblen organischen siliziumhaltigen Zwischenschicht (SiOCH) besteht, die mit einer Siliziumoxid-Barrierschicht (SiO<sub>x</sub>) überzogen ist<sup>[6]</sup>. Die Abscheidung von Plasmapolymere stellt hier eine geeignete Methodik dar. Zur Funktionalisierung von Kunststoffoberflächen



vor der Beschichtung werden häufig oberflächenaktivierende Plasmaprozesse eingesetzt. Bei Polypropylen erweist sich eine solche Vorbehandlung als besonders vorteilhaft, da das Polymer aufgrund seiner chemischen Inertheit und der geringen freien Oberflächenenergie nur eine eingeschränkte Haftungseigenschaft aufweist<sup>[17]</sup>. Durch die Plasmaaktivierung können funktionelle Gruppen in die Polymeroberfläche eingeführt werden. Der Einsatz eines sauerstoffreichen Plasmas ermöglicht dabei die Generierung von Hydroxy-, Carbonyl- oder Carboxygruppen, wodurch die Benetzbarkeit der Oberfläche signifikant verbessert wird<sup>[18]</sup>. Für die Abscheidung von funktionellen Plasmapolymerschichten kann die plasmaunterstützte chemischen Gasphasenabscheidung (PE-CVD) eingesetzt werden.

In dieser Dissertation wird die Abscheidung funktioneller Barrierschichten auf Basis plasmapolymersierter Organosilane untersucht. Organosilane, wie das hier eingesetzte Hexamethyldisiloxan (HMDSO) oder Tetravinylsilan (TVS), stellen geeignete Monomere für die Anwendung im PE-CVD-Prozess dar. Durch gezielte Variation der Gaszusammensetzung lassen sich die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten gezielt steuern. So kann HMDSO beispielsweise sowohl zur Herstellung flexibler SiOCH- als auch glasartiger SiO<sub>x</sub>-Schichten eingesetzt werden. Die Zugabe von Sauerstoff zum Gasgemisch während der Abscheidung führt zur Bildung von SiO<sub>x</sub>-Schichten, während dessen Abwesenheit die Bildung von SiOCH-Schichten begünstigt. Diese Dissertation befasst sich primär mit den folgenden Fragestellungen:

Wie können Defekte innerhalb der Barrierschicht detektiert und analysiert werden? Welchen Unterschied gibt es zwischen PCR-Polypropylen und virgin Polypropylen? Wie wirken sich diese Unterschiede auf die Grenzflächenchemie zwischen der Barrierschicht und Polymeroberfläche aus? Welchen Einfluss hat die SiOCH-Zwischenschicht auf die Haftung der Barrierebeschichtung? Welche grenzflächenchemischen Prozesse laufen zwischen Barrierschicht und Polymeroberfläche ab, wenn durch Defekte Lebensmittel-simulanten eindringen können? Können mit diesen Erkenntnissen Verbesserungen am Schichtsystem umgesetzt werden?

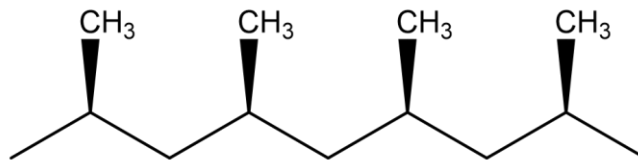
## 2. Grundlagen

### 2.1. Struktur und Eigenschaften von Polypropylen

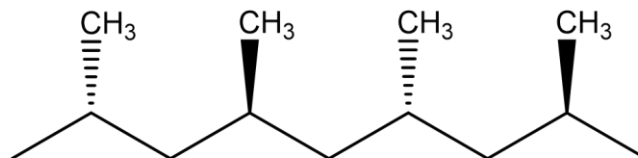
#### 2.1.1. Makromolekulare Chemie und Mikrostruktur

Polypropylen (PP) ist eines der am häufigsten verwendeten Polymere in der Industrie. Es wird durch die Polymerisation von Propen hergestellt<sup>[19,20]</sup>. Polypropylen besteht aus einer Kohlenwasserstoffkette mit einer Methylseitengruppe je Wiederholungseinheit<sup>[19–21]</sup>. Durch die Asymmetrie dieser Wiederholungseinheit weist Polypropylen drei Taktizitäten auf: ataktisch, syndiotaktisch und isotaktisch. Bei ataktischem PP ist die Methylgruppe zufällig sterisch angeordnet. Syndiotaktisches PP besitzt eine alternierend ausgerichtete Methylgruppe, während sie bei isotaktischem PP regelmäßig zu einer Seite angeordnet ist<sup>[19,20]</sup>. Dies ist in Abbildung 3 dargestellt.

a) Isotaktisch



b) Syndiotaktisch



c) Ataktisch

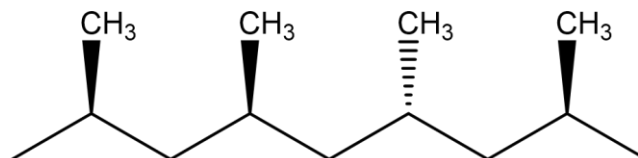


Abbildung 3 Darstellung der Taktizität von Polypropylen. a) zeigt ein isotaktisches, b) ein syndiotaktisches und c) ein ataktisches Polypropylen

Diese unterschiedliche Taktizität führt zu verschiedenen makromolekularen und mikrostrukturellen Eigenschaften. Ataktisches PP ist beispielsweise amorph, während

syndiotaktisches und isotaktisches PP eine teilkristalline Struktur aufweisen<sup>[19,20]</sup>. Lediglich das ataktische PP kann bei gemäßigter Temperatur in aliphatischen und aromatischen Lösemitteln gelöst werden. Je höher der Anteil an isotaktischen Strukturen im iPP ist, desto höher ist sowohl der Grad der Kristallinität als auch die Zugfestigkeit, die Härte und die Steifigkeit<sup>[20]</sup>. Neben der Taktizität kann auch das Molekulargewicht des PPs die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Ein höheres Molekulargewicht führt zu einer höheren Kristallinität und einem härteren und steiferen Material, während ein niedrigeres Molekulargewicht zu einem flexibleren und dehnbareren Material führt.

### **2.1.2. Oberflächenchemie**

Polypropylen besteht aus einer CH<sub>2</sub>-Kette mit CH<sub>3</sub>-Seitenketten. Dieser Aufbau resultiert in einer unpolaren, hydrophoben Oberfläche mit niedriger Oberflächenenergie. Polypropylen ist chemisch inert und zeigt ohne Vorbehandlung eine geringe Haftung gegenüber den meisten Beschichtungen<sup>[17,19,22]</sup>. Es hat eine gute Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf, welche unabhängig von Änderungen in der relativen Feuchtigkeit ist. Polypropylen zeichnet sich durch seine hohe Beständigkeit gegen Laugen und nicht oxidierende Säuren aus. Darüber hinaus wird es auch nicht durch wässrige Lösungen oder polare Lösemittel wie z.B. Alkohole oder Esther angegriffen. Aliphatische-, aromatische- oder Halogen-Kohlenwasserstoffe verursachen hingegen eine verringerte mechanische Festigkeit durch das Aufquellen des Polymers. Ohne Additive ist Polypropylen nicht UV beständig<sup>[19,21]</sup>. Polypropylen zeigt Verformungen bei Temperaturen ab 100°C<sup>[22]</sup> auf sowie eine Schmelztemperatur von iPP von über 160°C<sup>[19]</sup>.

Bei der Verarbeitung oder Verwendung von Polypropylen ist die Migration und Segregation von Molekülen oder Polymerketten zur Oberfläche von großem Interesse. Hierbei hat der Grad der Kristallinität des Polypropylens einen großen Einfluss auf die Mobilität der Polymerketten und den vorhandenen Additiven im Polypropylen. Eine hohe Kristallinität weist isotaktisches Polypropylen auf<sup>[23]</sup>. Des Weiteren kann die Kristallinität des Polypropylens durch ein hohes Molekulargewicht gesteigert werden<sup>[23,24]</sup>. Die Mobilität der Polymerketten und möglicher Additive wird durch eine hohe Kristallinität und die hierdurch gegebene hohe Quervernetzung gehemmt. Hierbei wird durch die engmaschige Vernetzung die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle oder Polymerketten verringert. Diffusion findet

innerhalb des Polymers bevorzugt in amorphen Bereichen statt, da diese Bereiche den benötigten Platz dazu bieten. Zusätzlich ist die Mobilität von Molekülen mit hohem Molekulargewicht geringer<sup>[24]</sup>. Bei Änderung der Oberflächenchemie beispielsweise durch eine Behandlung mit Plasma können somit die Polymerstränge oder Additive mit geringerem Molekulargewicht schneller zur Oberfläche segregieren als die längeren Polymerketten. Dies kann einen starken Einfluss auf die Oberflächenchemie haben. Beispielsweise bei Beschichtungsprozessen von Polypropylen bei denen oftmals eine Vorbehandlung der Oberfläche nötig ist.

## 2.2. PCR-Materialien

### 2.2.1. Kreislaufprozesse und ihre Auswirkungen auf die Zusammensetzung von Polypropylen

Die Wiederverwertung von Rohstoffen ist ein zentrales Thema der Nachhaltigkeit. Nach der Verwendung von Materialien werden diese entsorgt und durch Recyclingprozesse der Produktion wieder zugänglich gemacht. Hierdurch müssen weniger Neumaterialien verwendet werden. Ein Schemabild ist in Abbildung 4 dargestellt.



Abbildung 4 Schematische Darstellung einer Kreislaufwirtschaft von Kunststoffverpackungen (Icons: Icon made by Freepik from [www.flaticon.com](http://www.flaticon.com)<sup>[25]</sup>)

Bei Kunststoffen werden recycelte Materialien Rezyklat genannt. Wenn diese Rezyklate aus Recyclingprozessen von Haushaltsabfällen stammen, werden diese als „post consumer Rezyklate“ (PCR) bezeichnet. Bei der Wiederverwertung des Kunststoffs ist es wichtig die Abfälle möglichst Sortenrein zu sortieren, damit die PCR-Kunststoffe eine hohe Qualität und wenig Verunreinigungen haben. Daher werden die Haushaltsabfälle nach Kunststofftypen wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol (PS) sortiert. Nichtsdestotrotz haben Polypropylen-Rezyklate einen Anteil von bis zu 10% an Verunreinigungen wie beispielsweise andere Polymerfragmente oder organische oder anorganische Fremdstoffe<sup>[11,26–28]</sup>. Durch den Einsatz von Infrarotscannern in Sortieranlagen kann die Qualität der Rezyklate verbessert werden<sup>[11]</sup>. Insbesondere die Trennung von PE und PP ist durch deren

schlechte Differenzierbarkeit eine Herausforderung<sup>[26]</sup>. Ein weiteres Hindernis ist, dass sich durch den Recyclingprozess die Eigenschaften des Polymers verändern können. Die Rezyklate können im Vergleich zu Neumaterialien eine geringere thermische Stabilität, einen höheren Grad an sauerstoffhaltigen Funktionellen Gruppen oder ein geringeres Molekulargewicht durch aufgebrochene Polymerketten während des Recyclingprozessen aufweisen<sup>[11,26,28,29]</sup>.

Die Reinigungsprozesse während des Recyclings haben eine große Bedeutung. Die Verunreinigungen können ansonsten während der erneuten Verarbeitung die Qualität der Produkte beeinträchtigen. Insbesondere, wenn die Verunreinigungen sich durch die höheren Temperaturen bei der Bearbeitung des Polypropylens zersetzen, können die Folgen für das Produkt gravierend sein<sup>[27,30–32]</sup>. Durch eine Fragmentierung von Verunreinigungen können die Produkte geschädigt oder mit potenziell giftigen Stoffen versetzt werden.

### **2.2.2. PCR-Werkstoffe in Lebensmittelverpackungen**

Für den Einsatz von PCR-Materialien in Lebensmittelverpackungen sind die gesetzlichen Hürden hoch. Die regulierenden Behörden in der Europäischen Union (Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit, EFSA) und in den Vereinigten Staaten (Food and Drug Administration, FDA) haben für den Einsatz von PCR-Materialien im direkten Lebensmittelkontakt verschiedene Vorgaben und Grenzwerte festgelegt. Dies ist beispielsweise durch die Regulation (EC) 10/2011 von der EFSA festgelegt, in der Grenzwerte für Migrationen von Substanzen aus Kunststoffen in Lebensmittel definiert wurden<sup>[33]</sup>. Für den Einsatz als Lebensmittelverpackungen ist es wichtig, möglichst reine PCR-Materialien einzusetzen. Zur Herstellung dieser eignen sich Recyclingprozesse, bei denen das zu recycelnde Polymer möglichst sortenrein und mit wenigen Verunreinigungen verwendet werden kann. Dies ist beispielsweise bei PET-Flaschen, die über das Pfandsystem gesammelt werden, der Fall<sup>[13]</sup>. Bei Kunststoffen, die über die Abfallentsorgung gesammelt werden, kann diese Sortenreinheit nicht garantiert werden. Dies liegt unter anderem daran, dass bei der Herstellung von verschiedenen Materialien Kunststoffkomposite verwendet werden, um bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften zu erhalten. Diese können während der Aufarbeitung nicht vollständig getrennt werden, wodurch PCR-Kunststoffe Verunreinigungen mit anderen Polymeren aufweisen<sup>[12]</sup>. Zusätzlich werden den

Kunststoffen Additive beigemischt, wie beispielsweise UV-Stabilisatoren, Farbstoffe oder Weichmacher. Insbesondere bei PCR-Polypropylen oder PCR-Polyethylen, die aus dem Haushaltsmüll recycelt werden, können gesundheitsschädliche Zusätze vorkommen. Im Haushaltsmüll werden auch Materialien entsorgt, die nicht den hohen Standards von Lebensmittelverpackungen entsprechen, wie beispielsweise Reinigungsmittel. Um diese PCR-Polymere als Lebensmittelverpackungen zu nutzen müssen die Schadstoffe entfernt werden. Zusätzlich ist bei der Aufreinigung zu beachten, dass die Verunreinigungen sich beim Recyclingprozess zersetzen können und auch Fragmente der Schadstoffe bei den Reinigungsprozessen entfernt werden müssen<sup>[12–14,33,34]</sup>. Diese Aufreinigung muss so oft wiederholt werden, bis die Konzentration potenzieller Schadstoffe unter den vorgegebenen Grenzwerten liegt, damit die PCR-Kunststoffe in Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden dürfen. Diese aufwendigen Prozesse führen dazu, dass die Recyclingverfahren kostspielig und aufwendig sind, um zugelassene PCR-Materialien herzustellen.

Als weitere Methode können bei PCR-Materialien funktionelle Barrieren aufgebracht werden, um die Lebensmittel von vorhandenen Schadstoffen im Verpackungsmaterial zu schützen. Dies reduziert die Reinigungsschritte während des Recyclingprozesses und ist insbesondere für Materialien geeignet, bei denen das Risiko von Schadstoffmigration besonders hoch ist, wie z.B. bei PE und PP<sup>[12,27,35,36]</sup>. Die funktionellen Barrieren können aus verschiedenen Materialien bestehen. Zum einen können hochdichte Kunststoffe wie Polyamid oder Ethylen-Vinylalkohol verwendet werden, zum anderen können auch anorganische Nanobeschichtungen aus beispielsweise Aluminiumoxid oder Siliziumoxid verwendet werden<sup>[33,36]</sup>. Bei PET oder PS kann auch durch co-extrudierte Schichtsysteme mit Neumaterial als Kontaktschicht zum Lebensmittel gearbeitet werden. Insbesondere bei den anorganischen Nanobeschichtungen sind Mikrorisse eine große Gefahr, die zum Verlust der Schutzwirkung führen<sup>[36]</sup>. Da diese Nanobeschichtungen Schutz gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit bieten und die Migration von Kontaminanten verhindern, wird die Optimierung dieser Schichten vorangetrieben. Kleines et. al. verwendet mehrere aufeinanderfolgende Schichtsysteme bestehend aus einer flexiblen Organosilan-Schicht und einer glasartigen Siliziumoxid-Barrierschicht<sup>[6]</sup>. Dieses Schichtsystem kann auf komplexe Geometrien aufgetragen werden. Durch die Verwendung von mehreren Lagen des Zweischichtsystems können durchgängige Rissbildungen, die bis zur Polymeroberfläche reichen, effektiv verhindert werden.

## 2.3. Plasmabasierte Verfahren zur Modifizierung von Polypropylen

Plasma wird auch als der vierte Aggregatzustand neben fest, flüssig und gasförmig bezeichnet. Es ist ein ionisiertes Gas, das aus Elektronen, Ionen und neutralen Atomen und Molekülen besteht<sup>[37]</sup>. Plasmen haben einen quasineutralen Zustand. Dies bedeutet, dass die Anzahl der negativen und positiven Ladungsträger insgesamt gleichgroß ist, aber es kann lokal zu Ladungstrennungen kommen<sup>[37]</sup>. Plasmen sind durch die hohe Dichte an freien Ladungsträgern elektrisch leitfähig. Der Übergang vom Gas zum Plasma tritt auf, wenn dem Gas so viel Energie zugeführt wird, dass die Elektronen aus den Atomen gelöst werden. Plasmen treten in der Natur auf, wie bei Blitzen oder Polarlichtern, oder können technisch erzeugt werden und in Leuchtstofflampen oder in Laboren eingesetzt werden<sup>[37]</sup>.

Es wird zwischen thermischen (heißes Plasma) und nicht-thermischen (kaltes Plasma) Plasmen unterschieden. Beim heißen Plasma werden sehr hohe Temperaturen von mehreren tausend Kelvin bei Elektronen und Ionen erreicht<sup>[37]</sup>. Bei kaltem Plasma besitzen lediglich die Elektronen hohe Temperaturen und die schwereren Teilchen behalten Temperaturen nahe der Raumtemperatur<sup>[37]</sup>. Kalte Plasmen befinden sich folglich nicht im thermischen Gleichgewicht. Aufgrund der geringen thermischen Belastung eignen sie sich besonders für Anwendungen auf temperaturempfindlichen Materialien wie Polymeren. Kalte Plasmen werden zur Vorbehandlung von Polymeren verwendet. Sie können im Niederdruckbereich oder auch in atmosphärischen Plasmasystemen eingesetzt werden<sup>[37]</sup>. In kalten Plasmen wirken die Elektronen, Ionen, freie Radikale und Photonen als reaktive Spezies. Sie haben allerdings einen geringen Ionisationsgrad<sup>[37,38]</sup>. Diese reaktiven Spezies können chemische Bindungen in der Polymeroberfläche gezielt aufbrechen und somit die Oberfläche funktionalisieren. Im Gegensatz zu heißem Plasma können die kalten Plasmen mit einem geringeren Energieverbrauch betrieben werden und finden so vielfältige Anwendungen wie bei Oberflächenmodifikation und Beschichtungen in der Materialwissenschaft<sup>[37]</sup>.



### 2.3.1. Physikalische Grundlagen

Für Plasmaabscheidungen wird in der Regel ein Trägergas, wie Argon, verwendet. Dem Trägergas können Monomere, wie HMDSO oder TVS, so wie reaktive Gase, wie Sauerstoff, zugesetzt werden. Auch Kombinationen aus Monomer und Reaktivgas sind möglich. Durch die Variation des Gasgemisches können verschiedene Modifikationen mit dem Plasmaprozess erreicht werden. Mit dem Entzünden des Plasmas durch die Anlegung einer hohen Spannung dissoziiert das Gasgemisch in positiv geladene Ionen, wie  $\text{Ar}^+$  oder  $\text{O}_2^+$ , und Elektronen, sowie weitere reaktive Spezies. Zusätzlich werden Photonen im Bereich der Vakuum-Ultraviolet-Strahlung (VUV) emittiert<sup>[39]</sup>. Das Potential des Plasmas ( $\phi_{\text{Plasma}}$ ) beträgt mehrere hundert Volt und kann somit die entstandenen Ionen stark beschleunigen. Die Ionen können abhängig von ihrer Energie mehrere Nanometer in die Oberfläche der Proben eindringen. Wohingegen Elektronen und Radikale bereits an den obersten Materialschichten reagieren. Die VUV-Photonen können abhängig von ihrer Wellenlänge mehrere 100 nm ins Material eindringen. Dies führt dazu, dass die Stöchiometrie der Oberfläche von den Ionen und Radikalen maßgeblich bestimmt wird und die Photonen hier lediglich die Quervernetzung beeinflussen können<sup>[39–41]</sup>.

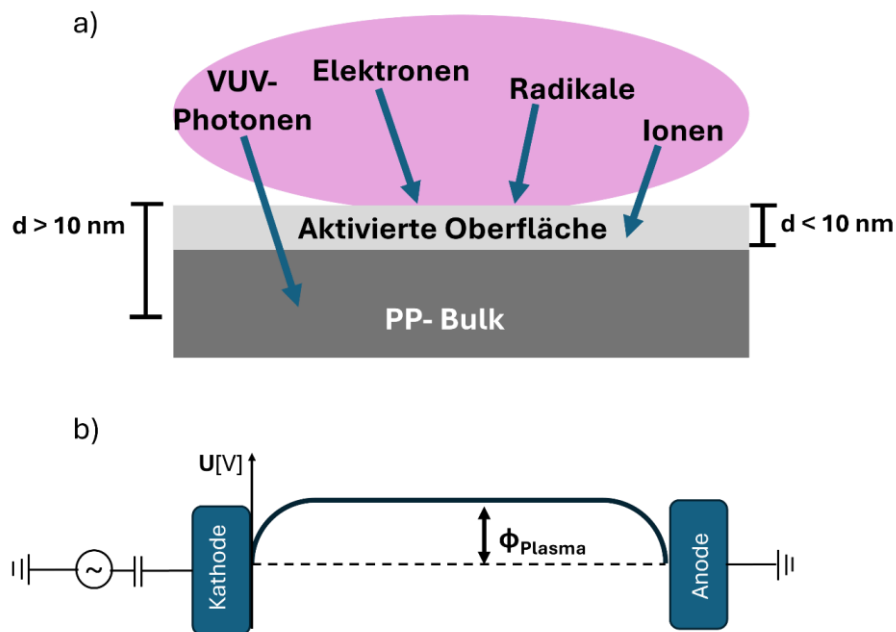


Abbildung 5 a) Graphische Darstellung der Eindringtiefe der einzelnen Spezies des Plasmaprozesses. Die Elektronen und Radikale reagieren in den ersten atomaren Schichten der Probe, während die Eindringtiefe der Ionen mehrere Nanometer und die Eindringtiefe der VUV-Photonen mehrere zehn bis hundert Nanometer beträgt. In b) ist der Potentialverteilung zwischen Kathode und Anode des Plasmaprozesses skizziert.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Plasmaprozessen wurde ein Plasma mit einer Spannung zwischen 250 V und 450V verwendet. Aufgrund der geringen Stromstärke von 2 bis 2,5 mA ist die eingebrachte Leistung dieses Plasmas gering und es kann zur Modifizierung temperatursensibler Polymerproben eingesetzt werden. Bei der Plasmaaktivierung von Polypropylen wird die Struktur des Polymers aufgebrochen.

Bei Polyolefinen wie PP bestehen die Polymerketten aus C-C und C-H Bindungen mit Bindungsenergien von 3,6 und 4,3 eV. Um diese kovalenten Bindungen zu brechen, werden Ionen oder Photonen mit ausreichend hoher Energie benötigt<sup>[42]</sup>. Bei der Verwendung von Sauerstoffplasmen entsteht energiereiche UV-Strahlung, die diese Bindungen brechen kann. Daher kann mit diesem Plasma eine sehr effektive Oberflächenaktivierung durchgeführt werden. Hierbei wird über das sauerstoffreiche Plasma die Polymeroberfläche oxidiert. Durch den Einbau von polaren funktionellen Gruppen, wie Carbonyl- und Carboxy-Gruppen, entsteht aus der unpolaren hydrophoben Polypropylenoberfläche eine hydrophile Oberfläche<sup>[43–46]</sup>. Hierdurch wird die Benetzbarkeit der Oberfläche verbessert und die Rauheit erhöht. Dies unterstützt die Anhaftung von Beschichtungen, da die Grenzfläche vergrößert wird<sup>[4,17,47,48]</sup>. Allerdings ist darauf zu achten, dass bei einer übermäßigen Plasmabehandlung eine Schicht aus niedermolekulargewichtigen, oxidiertem Polymer (LWMOP) gebildet werden kann, die einen geringeren inneren Zusammenhalt aufweist<sup>[39,42]</sup>. Dies kann den gewünschten Effekt der Plasmaaktivierung umkehren und eine schwache Haftung zwischen der Beschichtung und dem Polymer zur Folge haben.

### **2.3.2. Organosilanchemie in atmosphärischen und Niederdruckplasmaprozessen**

Polypropylen kann je nach Anwendungsbereich gezielt beschichtet werden, um dessen Materialeigenschaften zu optimieren. Für den Einsatz als Lebensmittelverpackung kann Polypropylen beispielsweise mit einer Gasbarriere beschichtet werden. Organosilane haben sich hierbei als vielversprechende Beschichtungsmaterialien erwiesen, da sie sich in unterschiedlichen Strukturen durch Plasmaprozesse auf die Polymeroberfläche aufbringen lassen. Sowohl Niederdruckplasmaprozesse als auch atmosphärische Plasmasysteme sind hierfür grundsätzlich geeignet.<sup>[49]</sup>

Bei Niederdruckplasmen finden die Abscheidungen in evakuierten Reaktoren statt. In die evakuierten Reaktoren werden definierte Gaszusammensetzungen eingeleitet. Hierdurch lassen sich die chemischen Reaktionen innerhalb des Plasmas präzise steuern. Bei der plasmagestützten chemischen Gasphasenabscheidung (plasma enhanced chemical vapor deposition, PE-CVD) werden häufig Niederdruckplasmen verwendet. Bei PE-CVD Abscheidungen von Organosilanen gibt es eine breite Auswahl an Präkursoren. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich Hexamethyldisiloxan (HMDSO) oder auch Tetravinylsilan (TVS) verwendet. HMDSO ist eines der weitverbreitetsten Präkursor-Moleküle.

Durch die gewählte Gaszusammensetzung kann die Zusammensetzung des entstehenden Plasmapolymers aus HMDSO präzise gesteuert werden<sup>[50–55]</sup>. So kann durch den gezielten Einsatz von Sauerstoff glasartiges, anorganisches  $\text{SiO}_x$  abgeschieden werden oder durch den Verzicht auf Sauerstoff organisches  $\text{SiOCH}$ . Da während des Initialstadiums des PE-CVD Prozesses nicht nur die Abscheidung des Plasmapolymers, sondern auch noch Ätzprozesse an der Polypropylenoberfläche stattfinden, kann dies zu unvorhergesehenen Grenzflächenzusammensetzungen führen.

Insbesondere bei der direkten Abscheidung von  $\text{SiO}_x$ -Schichten über ein sauerstoffreiches Plasma können so schwach gebundene Grenzflächen entstehen<sup>[39]</sup>. Für eine stärkere Grenzschicht kann eine organische  $\text{SiOCH}$ -Zwischenschicht zwischen Polymer und  $\text{SiO}_x$ -Schicht verwendet werden. Diese  $\text{SiOCH}$ -Schicht sorgt für ein gleichmäßiges Schichtwachstum und kann durch den organischen Charakter eine stabile Grenzfläche ausbilden<sup>[39]</sup>. HMDSO fragmentiert im Plasmaprozess zu den filmbildenden Spezies  $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O}\cdot$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{-Si}\cdot\text{-O}\cdot$  und zu  $(\text{CH}_3)_2\text{-Si}\cdot$  Fragmente<sup>[55–58]</sup>. Durch die filmbildenden Fragmente entstehen quervernetzte Plasmapolymere. Dies wurde von Blanchard et al. intensiv untersucht<sup>[58]</sup>. Deren Ergebnisse zur Fragmentierung von HMDSO in Plasma- prozessen zu filmbildenden Spezies und mögliche Oberflächenreaktionen zur Quervernetzung sind in Abbildung 6 dargestellt.

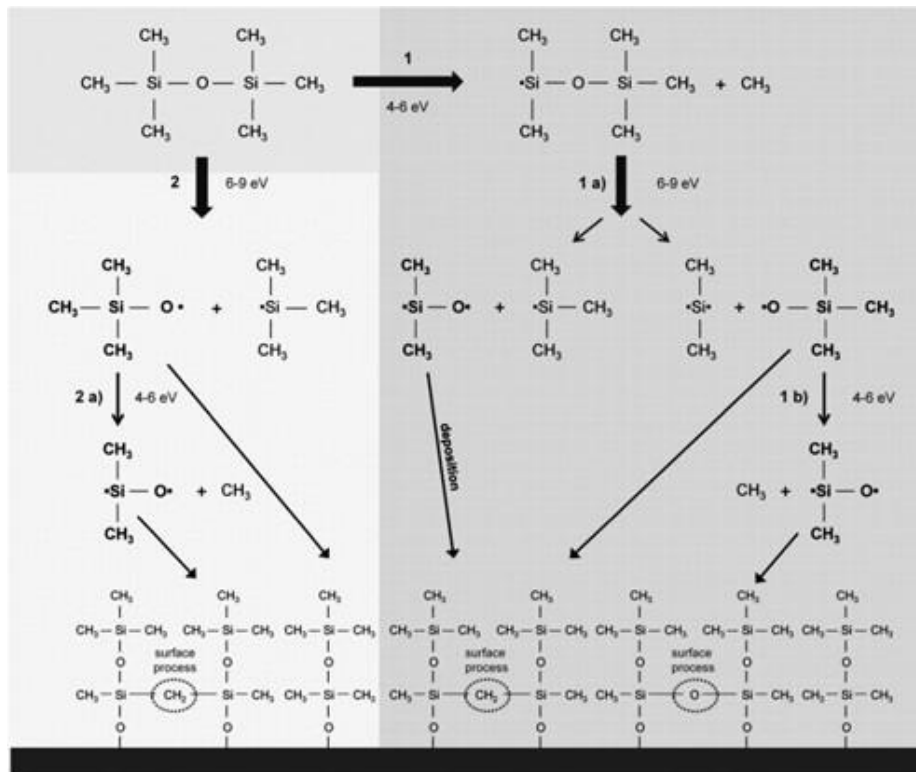


Abbildung 6 Schematische Darstellung der Fragmentierung von HMDSO in Plasma-  
prozessen. Filmbildende Spezies sind in Fett dargestellt. Es sind mögliche Oberflä-  
chenreaktionen zur Quervernetzung der Plasmapolymerschicht abgebildet. Die Ab-  
bildung wurde mit Erlaubnis aus Blanchard et al.<sup>[58]</sup> übernommen. Plasma Proces-  
ses & Polymers, Volume: 12, Issue: 1, Pages: 32-41, First published: 16 October  
2014, DOI: (10.1002/ppap.201400118) © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.  
KGaA, Weinheim

Die Bindung an die Polymeroberfläche findet über Silizium-Sauerstoff-Kohlenstoff-Bin-  
dungen statt. Durch den inerten Charakter des Polypropylens können Vorbehandlungen  
der Polymeroberfläche die Anbindung der Beschichtung unterstützen. Hierfür eignet sich  
beim PE-CVD Prozess die oben beschriebene Oberflächenaktivierung mittels eines sau-  
erstoffreichen Plasmas<sup>[6,55]</sup>. Der Einbau von funktionellen Sauerstoffgruppen erhöht die  
Benetzbarkeit und bietet Keimpunkte für das Schichtwachstum auf der Polymeroberflä-  
che. Zudem kann die Vorbehandlung die Polypropylenketten aufbrechen und Radikale er-  
zeugen, die die Anbindung der Plasmapolymerschicht unterstützen.

Atmosphärische Plasmen gewinnen in industriellen Anwendungen zunehmend an Be-  
deutung. Hierbei werden meist Plasmaprozesse mit kalten Plasmen eingesetzt. Um dies  
zu erzeugen können verschiedene Methoden verwendet werden. Dazu zählen dielektri-  
sche Barriere Entladungen (DBD), Atmosphärische Plasmajets (APPJ) oder auch Corona  
Entladungen<sup>[59-61]</sup>. Für deren Betrieb werden häufig Luft, Sauerstoff, Stickstoff, oder inerte

Gase wie Argon oder Helium verwendet<sup>[59,60,62]</sup>. Bei der Anwendung muss beachtet werden, dass die Gaszusammensetzung nicht optimal kontrolliert werden kann, wenn die Systeme der Atmosphäre ausgesetzt sind. Hierbei kann es innerhalb des Plasmaprozesses durch Diffusion von Sauerstoff oder Luftfeuchtigkeit zu Verunreinigungen kommen<sup>[62-64]</sup>. Insbesondere bei Prozessen, die unter Ausschluss von Sauerstoff durchzuführen sind, ist dies hinderlich. Hierfür können Systeme verwendet werden, die mit dem eingesetzten Prozessgas oder einem inerten Gasen umspült werden. Dies kann je nach verwendetem atmosphärischen Plasmasystem entweder bauseits gewährleistet werden<sup>[63,64]</sup>, indem ein Gehäuse mit Gasspülung angefertigt wird, oder im Fall eines APPJ durch ein schützenden Gasstrom, der die Diffusion von Luft in den Plasmaraum unterbindet<sup>[62,65]</sup>.

Bei der Abscheidung von Organosilanen im atmosphärischem Plasmaprozess mit HMDSO als Präkursor findet der Wachstumsprozess über die Fragmentierung des HMDSOs, wie bei Niederdruckplasmaprozessen, statt. Hegemann et al. haben hierzu Unterschiede zwischen Niederdruck Plasmaabscheidungen und Abscheidungen bei Atmosphärendruck (DBD) untersucht<sup>[49]</sup>. Es wurde gezeigt, dass mit beiden Prozessen ähnliche Plasmapolymere, hinsichtlich der Abscheidungsrate oder der Struktur, hergestellt werden können. Beim Einsatz von atmosphärischen Plasmajets konnte Pulpytel et al. zeigen, dass die Plasmafilm Zusammensetzung hauptsächlich von der Geschwindigkeit des Plasmajets, dem Abstand zwischen Plasmajet und Substrat und von der Anzahl der Abscheidezyklen abhängt<sup>[66]</sup>. Auch in der Industrie sind atmosphärische Plasmaabscheidungen von Plasmapolymerefilmen auf HMDSO Basis wichtig. Es kann in verschiedenen Bereichen wie Korrosionsschutz, Lebensmittelverpackungen, Elektronik oder in der Medizin eingesetzt werden<sup>[60,67,68]</sup>. Insbesondere mit dem Einsatz von APPJ kann dies auch inline in einer Produktionsstraße realisiert werden. Während des Prozesses können die Oberflächen mit dem Plasmajet gereinigt und aktiviert werden, bevor die Organosilanschicht abgeschieden wird<sup>[60]</sup>.

### **2.3.3. Struktur und Eigenschaften von in Plasma abgeschiedenen Barrierebeschichtungen**

Funktionelle Barrierschichten können über Plasma-Abscheidungsprozesse auf Verpackungen aufgebracht werden. Hierfür ist es essenziell eine gute Barriereeigenschaft zu

erzielen. Es sind insbesondere anorganische Schichten wie  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{SiN}_x$  oder  $\text{AlO}_x$  geeignet<sup>[6,69–72]</sup>. Diese mittels PE-CVD abgeschiedenen Schichten zeichnen sich durch hohe Dichte und eine geringe Defektzahl aus. Durch die hohe Transparenz und die hohen Barriereigenschaften gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf sind diese Barrieren von hohem Interesse beim Einsatz in Lebensmittel- oder Pharmaverpackungen. Da diese Barrierebeschichtungen jedoch hart und unflexibel sind, können sie, wenn sie direkt auf das Polymer aufgebracht werden, eine größere Anzahl an Defekten bei mechanischer Belastung entwickeln. Durch diese Defekte wären die Barrieren unbrauchbar. Um die Barrierebeschichtungen zu stabilisieren wird ein Schichtsystem bestehend aus flexiblen organischen Schichten und Barrierebeschichtung verwendet<sup>[6,72]</sup>. Bei der Verwendung von Plasmapeschichtungen auf HMDSO-Basis werden die Barrierebeschichtungen, die aus Dyadensystemen bestehen, aus flexiblen, wenig quervernetzten  $\text{SiOCH}$  Zwischenschichten und anorganischen, hoch vernetzten  $\text{SiO}_x$  Barrierschichten aufgebaut. Durch den Aufbau von Mehrschichtsystemen können die Defekte minimiert werden. In der Publikation von Kleines et al. wird ein Mehrschichtsystem bestehend aus mehreren Dyadensystemen aus  $\text{SiOCH}$  und  $\text{SiO}_x$ -Schichten beschrieben<sup>[6]</sup>. Die Auftragung der Multilayer zeigt eine signifikante Verbesserung der Barriereigenschaft und verringert die Rauheit der Oberfläche. Durch den Einsatz von Mehrschichtsystemen kann die Elastizität der Barriere verbessert werden. Dies führt zu weniger Defekten innerhalb der Barrierschicht und erhöht die Stabilität gegen mechanische Belastungen. Durch die hohe Quervernetzung und die glasartige Struktur der Barrierschicht werden nicht nur Gase, wie Sauerstoff oder Kohlendioxid, sondern auch flüchtige Verunreinigungen zurückgehalten<sup>[69–73]</sup>. Die chemische Stabilität gegenüber diesen Verunreinigungen macht diese Art von Barrierschicht besonders attraktiv bei dem Einsatz auf PCR-Polymeren. Die  $\text{SiOCH}$ -Zwischenschicht verbessert nicht nur die Elastizität und die mechanische Belastbarkeit des Barrierschichtsystems, sie dient auch dazu, dass das Barrierschichtsystem von dem Polymer hinsichtlich der Oberflächendefekten oder Rauheitsunterschiede entkoppelt ist. Durch die geringe Quervernetzung der  $\text{SiOCH}$ -Schicht ist sie optimal für diesen Einsatz geeignet. Ihr organischer Charakter unterstützt zudem die Bindung zur Polymeroberfläche und verbessert die Hafteigenschaften zwischen Polymer und Barrierschicht<sup>[6,72]</sup>.

## 2.4. Transport kleiner Moleküle durch beschichtete Polymere

Der Durchtritt kleiner Moleküle durch eine Polymerschicht kann auf vorhandene Poren innerhalb der Struktur des Polymers und der Beschichtung zurückgeführt werden. Die Geometrie und die Größe der vorhandenen Poren beeinflusst maßgeblich, wie der Transportprozess stattfindet. Um den Diffusionsprozess zu beschreiben, gibt es Modelle, wie beispielsweise das Knudsen-Modell. Dieses ist ursprünglich auf Gasmoleküle bei einer geringen Dichte in einem Rohr bezogen, bildet allerdings den Ausgangspunkt des Verständnisses von Transportprozessen in engen Poren<sup>[74,75]</sup>. Es besagt, dass wenn die mittlere freie Weglänge eines Moleküls signifikant größer ist als der Porendurchmesser, wird die Anzahl der Molekül-Wand Kollisionen deutlich größer sein als die Molekül-Molekül Kollisionen. Somit wird die Molekül-Wand Kollision die Gasdiffusion durch die Pore bestimmen. Durch detaillierte Untersuchungen der Molekülbahnen durch Smoluchowski<sup>[76]</sup> kann der Diffusionskoeffizient  $D_k$  durch die unten aufgeführte Gleichung beschrieben werden<sup>[74]</sup>:

$$D_k = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (1)$$

Dabei ist  $d$  der Durchmesser der Pore,  $m$  die Molekülmasse,  $T$  die Temperatur und  $k_B$  die Boltzmannkonstante. Dieses Modell zeigt, dass größere Moleküle langsamer durch die Poren diffundieren, da sie öfter mit der Wand kollidieren als kleinere Moleküle<sup>[77]</sup>.

Ein weiteres Modell beschreibt Roberts et al.<sup>[78]</sup>, wobei hier der Transport von Molekülen durch eine mit  $\text{SiO}_x$  Beschichtete PET- Folie beschrieben wird. Zunächst werden Defekte nach ihrer Größe charakterisiert. Ein Defekt mit einem Durchmesser  $d > 1$  nm wird hier als makro-Defekt betitelt. Ist  $d$  zwischen 0,3 nm und 1 nm groß wird von nano-Defekten gesprochen. Für die Diffusion durch die Gitterstruktur von amorphen  $\text{SiO}_x$  Phasen wird eine Porengröße von 0,2 nm bis 0,3 nm angenommen. Durch die drei klassifizierten Porengrößen werden unterschiedliche Transportmechanismen angenommen. Der Transport durch die makro-Defekte findet ungehindert statt, da diese deutlich größer als die diffundierenden Moleküle sind. Somit ist bei der Anwesenheit von makro-Defekten eine mögliche Barrierewirkung lokal aufgehoben. Der Durchtritt durch die nano-Defekte wird aufgrund der geringeren Größe gehemmt. Die Gitterdiffusion wird bestimmt durch den

molaren Teilchenfluss  $j$  im Verhältnis zum Konzentrationsgradienten  $\frac{\Delta x}{\Delta c}$  und kann wie folgt angegeben werden:

$$D = -j \frac{\Delta x}{\Delta c} \quad (2)$$

Beim Einsatz als Verpackungsmaterial kann die Diffusion von verschiedenen Molekülen aus der Verpackung bis zum Lebensmittel zu unerwünschten Folgen führen. Ohne entsprechende Barrierewirkung können Gasmoleküle aus der Umgebung durch die Polymerschicht diffundieren. Auch Additive oder flüchtige Substanzen, die in der Herstellung und Verarbeitung des Polymers zugesetzt wurden, können mit der Zeit durch die Schicht migrieren. Beim Einsatz als Lebensmittelverpackung kann hierdurch die Qualität des Lebensmittels leiden. Die Qualität kann nicht nur hinsichtlich der Haltbarkeit des Lebensmittels, sondern auch durch Änderung des Geruchs oder des Geschmacks verringert werden. Zudem können auch potenziell toxische Substanzen in das Lebensmittel übergehen und die Gesundheit des Verbrauchers beeinträchtigen<sup>[79–84]</sup>.

Polypropylen hat eine hydrophobe Oberfläche und hohe Molekulargewichte. Dies begünstigt die Migration von mobilen Molekülen mit einem geringen Molekulargewicht<sup>[80,83,85]</sup>. Daher wird der Einsatz von Aditiven streng kontrolliert und Grenzwerte für den Übergang in Lebensmittelsimulanten vorgegeben und getestet<sup>[81,85]</sup>. Eine weitere Herausforderung stellt das Erhitzen beispielsweise in einer Mikrowelle dar. Hier spielt insbesondere die Kristallinität des Polymers eine Rolle. In Versuchen von Hakkarainen et al. wurde gezeigt, dass die Migration von Antioxidantien mit dem wachsenden Grad an Kristallinität abnimmt<sup>[79]</sup>.

Die Migration und Diffusion der Moleküle in das Lebensmittel werden auf verschiedene Weisen unterbunden. Durch den Einsatz von Polymer Nanocomposites (PNC), bei denen das Polymer mit Nanofüllstoffen vermengt wird, können die Weglängen der diffundierenden Moleküle verlängert werden<sup>[83]</sup>. Die diffundierenden Gasmoleküle müssen einen längeren Weg zurücklegen, da sie die undurchlässigen Nanofüllstoffe umgehen müssen, wodurch sich der Durchtrittsprozess verlängert, aber nicht vollständig unterbunden ist. Die Nanokomposite können auch die Kristallinität des Polymers beeinflussen. Durch höhere Quervernetzungen kann so auch eine Barrierewirkung erzielt werden<sup>[83]</sup>. Eine



effektive Methode zur Unterbindung der Migration und Diffusion ist die Beschichtung der Polymeroberfläche mit einer Barriere. Hier bieten sich sehr dünne  $\text{SiO}_x$  Beschichtungen an, da sie nicht nur effektiv Gas und Feuchtigkeit abblocken, sondern auch flüchtige Verbindungen und Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht<sup>[80,84,86–88]</sup>. Wie oben beschrieben können diese Barriere-Beschichtungen allerdings Defekte aufweisen.

## **2.5. Adhäsion von Barrierebeschichtungen auf polymeren Werkstoffen**

### **2.5.1. Bindungsmechanismen**

Wenn die Barrierebeschichtungen über plasmainduzierte Gasphasenabscheidung auf das Polypropylen abgeschieden werden, können verschiedene Bindungen die Haftung beeinflussen. Die Fragmentierung von HMDSO in radikalische Fragmente ist oben beschrieben. Für eine bessere Anbindung an die langkettigen Kohlenwasserstoffe wird das Polymer mit einem sauerstoffhaltigen Plasma vorbehandelt. Hierbei werden Bindungen aufgebrochen, radikalische Zwischenstufen in der Polymeroberfläche gebildet und polare funktionelle Gruppen eingebaut. An die reaktiven Stellen kann die Barrierebeschichtung binden. Durch die vorherige Aktivierung wird die Benetzbarkeit verbessert und die filmbildenden HMDSO-Fragmente haben mehr Nukleationsstellen<sup>[56]</sup>. Die Bindung zwischen Barriere und aktivierter Polypropylenoberfläche findet bei den gegebenen filmbildenden Fragmenten über C-O-Si Bindungen statt<sup>[56–58]</sup>. Die vorherige Plasmaaktivierung erhöht die Anzahl der Bindungsstellen und die Haftfestigkeit der Beschichtung. Insbesondere bei dem vorgestellten Schichtsystem aus SiOCH und SiO<sub>x</sub> fördert die Flexibilität der SiOCH-Zwischenschicht die Hafteigenschaften. Allerdings kann die Plasmaaktivierung die Polymerstruktur schädigen. Dies kann zur Bildung einer gering vernetzten und schwach gebundenen Grenzschicht (Engl.: „weak boundary layer“) führen<sup>[89,90]</sup>.

Der weak boundary layer ist ein Hauptgrund, weshalb Beschichtungen eine schlechte Haftung auf Oberflächen aufweisen. Er kann auftreten, wenn eine Beschichtung die Oberfläche nicht vollständig benetzt und daher Flächen entstehen, in denen es keinen Kontakt und somit auch keine Haftung zwischen den Schichten gibt. Ein weak boundary layer kann sich auch durch eine Vorbehandlung der Polymeroberfläche ausbilden<sup>[91,92]</sup>. Die Ausbildung des weak boundary layers findet in diesem Fall innerhalb der Polypropylenoberfläche durch die Degradation der Polymerketten statt<sup>[89]</sup>. Hierbei entstehen Polypropylenfragmente mit einem geringen Molekulargewicht, die sich leicht von dem Bulkmaterial lösen. Um das Risiko der Bildung des weak boundary layers zu minimieren kann der Aktivierungsprozess unter milden Bedingungen und möglichst kurzen Einwirkzeiten durchgeführt werden.

Außerdem kann für die Abscheidung ein Monomer verwendet werden, dass kovalent an die Polypropylenoberfläche bindet. Hierfür kann sich Tetravinylsilan (TVS) eignen, dass durch die Vinylgruppen eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung zur Polypropylenoberfläche ausbilden kann. In der Literatur zeigen Plasmapolymere auf TVS Basis vielversprechende Hafteigenschaften gegenüber Glas-Polyester Komposite<sup>[93]</sup> sowie Textilien und Duroplasten<sup>[94]</sup>. Die Plasmachemie während der Abscheidung von plasmapolymersiertem TVS (pp-TVS) wurde ausführlich untersucht<sup>[95,96]</sup> und zeigt großes Potential in der Anwendung als Zwischenschicht zwischen  $\text{SiO}_x$  Barrierschicht und Polypropylen.

### **2.5.2. Dehnungsverhalten hochvernetzter Beschichtungen**

Die Dehnung von flexiblen Substraten mit einer harten und spröden Beschichtung kann zu Defekten, wie Abplatzungen oder Rissen, führen. Dazu hat Griffith<sup>[97]</sup> bereits im Jahr 1920 eine Theorie zum Risswachstum in Festkörpern aufgestellt. Hier wird das Verhalten des Risses unter Dehnung senkrecht zum Riss untersucht. Die eingebrachte Energie führt dazu, dass der Riss größer wird und somit die Oberfläche des Materials sich vergrößert. Dadurch erhöht sich die Oberflächenenergie des neu entstandenen Rissbereichs um den Betrag, der durch die elastische Dehnungsenergie während des Risswachstums freigesetzt worden ist<sup>[97,98]</sup>. In Abbildung 7 a) ist dieser Fall skizziert. Die Abbildung zeigt einen Riss der Länge  $2a$  in einer Probe, die mit einer Kraft  $F$  gedehnt wird. Die Dehnung ist senkrecht zur Rissrichtung.

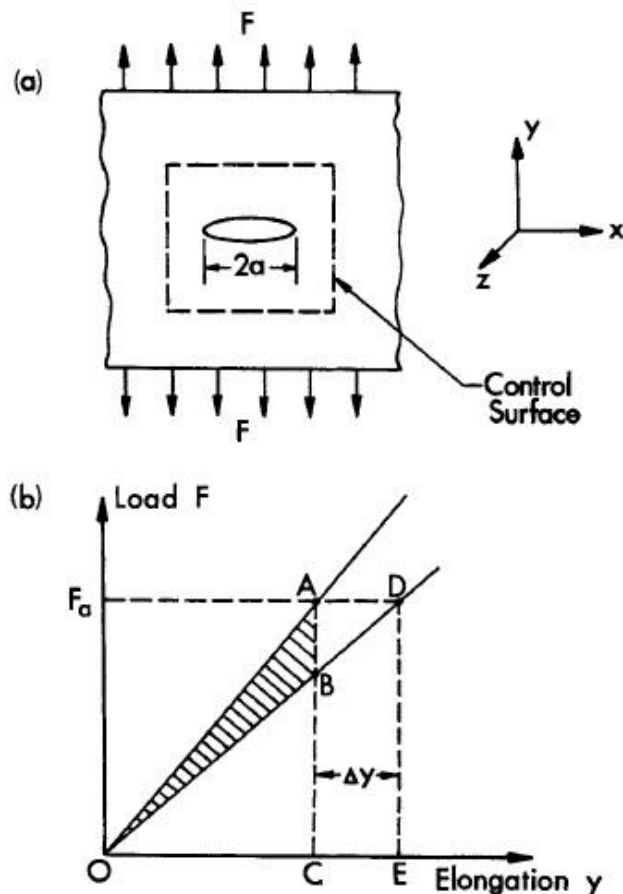


Abbildung 7 a) zeigt eine Skizze eines Risses der Länge  $2a$ , der von einer Kontrolloberfläche umgeben ist. Diese Probe wird gedehnt mit einer Kraft  $F$  senkrecht zu der Rissrichtung. b) zeigt ein Kraft-Ausdehnungs-Diagramm der in a) skizzierten Probe. Die Abbildung wurde mit Erlaubnis aus Wojciechowski, Mendolia<sup>[98]</sup> übernommen. Copyright © 1992 ACADEMIC PRESS, INC. Published by Elsevier Inc. All rights reserved.

Die Nettoenergiezufuhr in einen Messbereich (siehe Abbildung 7 a)) entspricht dem Anstieg der inneren Energie dieses Messbereichs (erster Hauptsatz der Thermodynamik). In diesem Fall wirkt eine uniaxiale Zugkraft auf den Messbereich. Die Arbeit, die auf das System ausgeübt wird, wird als  $V$  definiert. Es wird angenommen, dass die innere Energie des Systems aus zwei Komponenten besteht. Zum einen aus der elastischen Dehnungsenergie  $U$  und zum anderen aus der Rissbildungsenergie  $W$ , die mit der Bildung einer neuen Materialoberfläche verbunden ist<sup>[98]</sup>. Wenn eine Dehnung, um eine Distanz  $C$ , durchgeführt wird und die Probe auf Spannung gehalten wird, ist die eingebrachte Energie ( $V$ ) konstant. In Bezug auf Abbildung 7 b) ist dieser Punkt auf dem Kraft-Ausdehnungs-Diagramm als  $A$  dargestellt. Unter dieser Spannung kann der Riss sich vergrößern, wodurch sich die

einwirkende Kraft verringert. Hier dargestellt durch Punkt B. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ergibt sich<sup>[98]</sup>:

$$\frac{dU}{da} + \frac{dW}{da} = 0 \quad (3)$$

Von Griffith<sup>[97]</sup> wurde die Hypothese aufgestellt, dass ein Risswachstum auftritt, wenn der Term  $-\frac{dU}{da}$  kleiner oder gleich dem Term  $\frac{dW}{da}$  ist. Also muss die Zunahme der Oberflächenenergie, die durch den Risswachstum entstanden ist, größer oder gleich der Energie sein, die durch den Risswachstum freigesetzt wurde. Durch Entfernen der Ungleichheit ergibt sich<sup>[97,98]</sup>:

$$-\frac{dU}{da} = \frac{dW}{da} \quad (4)$$

Diese Grundlagen beschreiben das Verhalten von Bulk-Materialien. Eine komplexere Situation tritt auf, wenn ein Zweischicht-System bestehend aus einer spröden Beschichtung und einem elastischem Substrat untersucht wird. Wird dieses System uniaxial gedehnt, kann das elastische Substrat eine größere Dehnung bis zum finalen Versagen vollziehen, während die spröde Beschichtung bereits zuvor versagt und folglich bricht. Die benötigte Kraft zur Rissbildung der Beschichtung wird als kritische Kraft  $F_{kr}$  bezeichnet. In der Bruchmechanik ist die Adhäsion  $\gamma$  als das Minimum an Energie pro Flächeneinheit, die benötigt wird, um eine neue Oberfläche zu schaffen, definiert. Nach Gleichung (3) ist die Änderung der Dehnungsenergie gleich der Erhöhung der Oberflächenenergie. Somit ergibt sich:

$$\gamma = -\frac{dU}{da} \quad (5)$$

Hierbei ist  $a$  die Länge der freigelegten Oberfläche zwischen Substrat und Beschichtung (siehe Abbildung 8).

Die Adhäsion ist eine Konstante für ein gegebenes Material-System. Es kann zwischen „perfekter“ Adhäsion und „nicht perfekter“ Adhäsion unterschieden werden. Bei „nicht

perfekter“ Adhäsion entsteht bei einer Dehnung eines Schichtsystems nicht nur ein kohäsiver Bruch durch die Beschichtung, sondern es kommt zusätzlich zu einem adhäsiven Bruch. Der adhäsive Bruch findet zwischen den beiden Schichten statt und führt zu einem Ablösen der Beschichtung<sup>[98,99]</sup>. Dies ist in Abbildung 8 dargestellt.

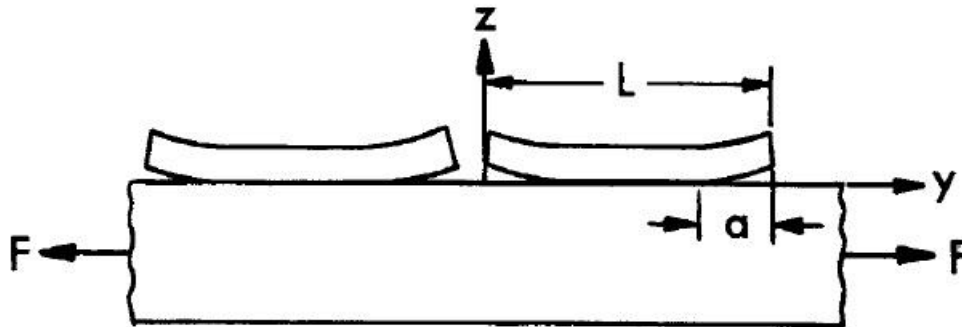


Abbildung 8 Darstellung der Rissbildung für Zweischichtsysteme, mit "nicht perfekter" Adhäsion. Nach dem kohäsiven Bruch der Beschichtung folgt eine adhäsive Ablösung der Beschichtung an der Grenzfläche. Die Abbildung wurde mit Erlaubnis aus Wojciechowski, Mendolia<sup>[98]</sup> übernommen. Copyright © 1992 ACADEMIC PRESS, INC. Published by Elsevier Inc. All rights reserved.

Bei elastischen Proben mit dünnen spröden Beschichtungen führt die Dehnung zur Bildung von regelmäßigen Rissen in der spröden Beschichtung<sup>[98]</sup>. Bei einer starken Haftung bilden sich lediglich Risse innerhalb der Beschichtung und je geringer die Haftung ist, desto höher ist der Anteil an adhäsiven Brüchen und Enthaltungen der Beschichtung. Hierdurch können über die Rissbildung Rückschlüsse auf die Stärke der Adhäsion gezogen werden<sup>[98]</sup>.

Die Beschichtungen, die bei Lebensmittelverpackungen als Barriere wirken, müssen für den Einsatz defektfrei bleiben. Hier ist eine Rissbildung oder gar die Abplatzung von Barriere-Beschichtungen nicht akzeptabel. Dies würde die Haltbarkeit des verpackten Lebensmittels verringern oder beim Einsatz von Rezyklaten als Verpackungsmaterial können im schlimmsten Fall toxische Stoffe in das Lebensmittel migrieren<sup>[100]</sup>.

Um dies zu vermindern ist die Untersuchung des Dehnungsverhaltens der Komposite von großer Bedeutung. Das Haftungsverhalten von spröden PECVD-SiO<sub>x</sub> Beschichtungen auf elastischen Polymeren unter Dehnung wurde bereits untersucht<sup>[48,101–103]</sup>. Es wurde gezeigt, dass die Schädigung der Beschichtung insbesondere durch Zugspannungen

innerhalb der Schicht entstehen<sup>[100,104]</sup>. Eine Möglichkeit dies zu vermindern, kann die Verwendung von Mehrschichtsystemen sein. Hier zeigt Hoppe et al. <sup>[48]</sup>, dass eine zusätzliche Zwischenschicht aus elastischem SiOCH die Stabilität der Barriere-Beschichtung gegenüber der Dehnung verbessert. Als weitere Schwachstelle der Stabilität der Beschichtung konnten intrinsische Spannungen identifiziert werden. Diese führen zum Versagen der Haftung der Beschichtung. Intrinsische Spannungen innerhalb der Beschichtung können während der Abscheidung entstehen und zu Defekten führen. Durch die Beschichtung mit einer flexiblen siliziumorganischen SiOCH Schicht und einer harten SiO<sub>x</sub> Schicht können diese intrinsische Spannungen minimiert werden<sup>[100,105,106]</sup>.

### 3. Theorie der eingesetzten Methoden und Beschichtungsverfahren

#### 3.1. Near ambient pressure (NAP)-XPS

##### 3.1.1. Physikalische Grundlagen

Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) ist eine weitverbreitete Methode zur Charakterisierung der Oberflächenzusammensetzung und der Oxidationszustände von Elementen<sup>[77,107–111]</sup>. Sie basiert auf dem photoelektrischen Effekt (Abbildung 9). Dieser besagt, dass Elektronen durch die Absorption von Photonen aus der Materie gelöst werden können.

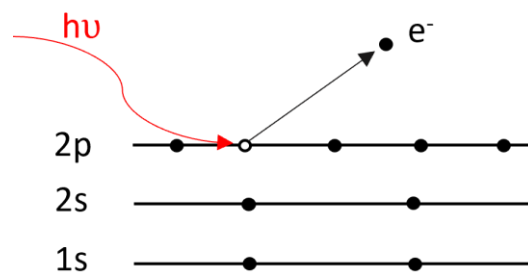


Abbildung 9 Schematische Darstellung des photoelektrischen Effekts. Herauslösung des Photoelektrons durch die Energie der Röntgenstrahlung

Dabei muss die Energie der Photonen mindestens der Bindungsenergie (BE) des Elektrons entsprechen. Die kinetische Energie (KE) dieser Photoelektronen wird detektiert. Durch diese kann die Bindungsenergie des detektierten Photoelektrons bestimmt werden. Dafür wird die folgende Gleichung verwendet:

$$KE = h\nu - \varphi_{spec} - BE \quad (6)$$

Dabei ist  $h\nu$  die Energie des Photons und  $\varphi_{spec}$  die Austrittsarbeit des Spektrometers<sup>[110]</sup>.

Die Energie der Photonen bei XPS Messungen liegt typischerweise im Bereich von 1200 – 1500 eV<sup>[107,109]</sup>. Die betrachteten Elektronen können dementsprechend einen breiten Bereich an kinetischer Energie besitzen. In Übersichtsspektren mit großen Energiebereichen können zunächst die vorhandenen Elemente identifiziert werden, bevor in



hochaufgelösten Orbitalspektren die Bindungen analysiert werden. XPS-Messungen sind Oberflächen sensibel, da die inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP) eines Elektrons, also die mittlere Distanz die ein Elektron mit gegebener kinetischer Energie bis zu einem inelastischen Zusammenstoß zurücklegen kann, gering ist<sup>[108]</sup>. Bei Photoelektronen in XPS-Messungen kann davon ausgegangen werden, dass diese ihren Ursprung in den ersten 10 nm unterhalb der Oberfläche der Proben haben. Diese Angabe ist jedoch abhängig von der kinetischen Energie des Elektrons und vom Material, aus dem das Elektron austreten muss<sup>[108,112]</sup>. Aufgrund der mittleren freien Weglänge der Elektronen werden XPS-Messungen in der Regel im ultrahohen Vakuum (UHV)  $<10^{-7}$  mbar durchgeführt. So werden Kollisionen der Elektronen mit anderen Teilchen auf dem Weg zum Detektor vermieden<sup>[107]</sup>.

Die Bindungsenergie ist spezifisch für jedes Element und jeden Oxidationszustand des Elements. Daher können die Elemente identifiziert werden, die sich an der Oberfläche befinden. Hier ist zu beachten, dass Wasserstoff und Helium eine Ausnahme bilden, diese Elemente könne nicht mittels XPS detektiert werden. Über die Oxidationszustände der Elemente kann auf einzelne chemische Bindungen geschlossen werden. Hierbei wird die Verschiebung der Bindungsenergie im Vergleich zum Grundzustand des Elements betrachtet. Durch die Bindungen zu anderen Elementen oder funktionellen Gruppen ändert sich die Bindungsenergie der Elektronen zum Atomkern. Der Betrag, um den die Verschiebung stattfindet, ist charakteristisch, wodurch die Bindungspartner identifiziert werden können. Allgemein wird die Bindungsenergie der Elektronen höher, wenn Bindungen zu elektronenziehenden Bindungspartnern ausgebildet werden. In XPS-Spektren des Kohlenstoffs zeigen die C 1s-Elektronen im Grundzustand, entsprechend einer C–C-Bindung, eine Bindungsenergie von 285 eV. Durch Bindung an Sauerstoff tritt eine chemische Verschiebung auf, die je nach funktioneller Gruppe variieren kann. Im Fall von Carboxygruppen (O–C=O) beträgt diese Verschiebung bis zu 4 eV in Richtung höherer Bindungsenergien<sup>[113]</sup>.

Dennoch können verschiedene chemische Bindungen oder physikalische Effekte, wie elektrische Aufladung zu ähnlichen Verschiebungen führen, sodass sich Peaks überlagern können<sup>[111]</sup>. Durch die chemische Verschiebung können auch Rückschlüsse auf die Struktur der untersuchten Schichten erfolgen. Über die Verschiebung der Si2p und O1s

Bindungsenergien kann auf eine vollständige oder nur teilweise erfolgte Oxidation einer Siliziumoxid Schicht geschlossen werden und hierdurch auf die Quervernetzungen innerhalb der Schicht<sup>[114]</sup>. Zur Analyse der Zusammensetzung der Schicht können die gemessenen Peakflächen genutzt werden. Mittels Modellierungen können unterschiedliche Komponenten innerhalb der gemessenen Peaks bestimmt werden. So können beispielsweise verschiedene Oxidationszustände eines Elements identifiziert werden und ein stöchiometrisches Verhältnis berechnet werden. Über Sensitivitätsfaktoren (SF) können die gemessenen Flächen verschiedener Oxidationszustände und Orbitalspektren miteinander verglichen werden und die stöchiometrische Zusammensetzung der Oberfläche bestimmt werden. Diese Sensitivitätsfaktoren werden wie folgt bestimmt<sup>[55,110,115]</sup>:

$$SF = \sigma \cdot \lambda \cdot T \cdot A \cdot \gamma \cdot \varphi \quad (7)$$

Dabei ist  $\sigma$  der Scofield Ionisationsquerschnitt,  $\varphi$  der gerätespezifische Geometriefaktor,  $\gamma$  der Effizienzfaktor für die Erzeugung von Photoelektronen, A entspricht der Fläche aus der die Elektronen detektiert werden  $\lambda$  ist die inelastische mittlere freie Wegstrecke der Elektronen und T die Transmissionsfunktion des Spektrometers<sup>[115]</sup>.

Eine weitere Möglichkeit ist es winkelabhängige Messungen durchzuführen. Durch Messungen unter verschiedenen Messwinkeln können Tiefeninformationen genauer untersucht werden und somit Rückschlüsse auf z.B. Schichtdicken gezogen werden<sup>[116]</sup>. Da der Weg, den die Elektronen im Material zurücklegen können, von ihrer mittleren freien Weglänge ( $\lambda$ ) abhängt, sind Messungen unter geringeren Winkeln oberflächensensitiver als bei Messungen unter einem Winkel von 90°. Strohmeier<sup>[117]</sup> hat hierzu die Dicke der Oxidschicht auf Aluminium untersucht und die Beziehung zwischen dem Messwinkel ( $\theta$ ) und der Schichtdicke (d) aufgestellt. Wird dabei die Annahme getroffen, dass die mittlere freie Weglänge im Metall gleich der mittleren freien Weglänge in der Oxidschicht ist, kann folgende Gleichung verwendet werden:

$$d = \lambda \cos \theta \ln \left( \frac{N_m}{N_o} \frac{I_o}{I_m} + 1 \right) \quad (8)$$

Mit  $N_m$  und  $N_o$  = Volumendichte der Metallatome in der Metall- oder in der Oxidschicht,  $I_m$  und  $I_o$  = Intensität der Metall oder Oxid Photoelektronenpeaks. Wird  $\ln \left( \frac{N_m}{N_o} \frac{I_o}{I_m} + 1 \right)$  gegen  $1/\cos \theta$  aufgetragen, kann über die Steigung  $d/\lambda$  bestimmt werden<sup>[116,117]</sup>.

### 3.1.2. Spezifische Aspekte der XPS-Messung bei erhöhten Drücken

XPS-Messungen bei erhöhtem Druck sind über die letzten Jahre in den Fokus der Wissenschaft getreten. Mit der Möglichkeit, Messungen bei Drücken im Millibar-Bereich durchzuführen, wurden neue Anwendungen, wie die Untersuchungen von Flüssig-Gas Grenzflächen oder Wechselwirkungen von Gasmolekülen mit Oberflächen, geschaffen<sup>[110,118-120]</sup>. Bei dieser Messmethode sind im Vergleich zu den Messungen unter UHV-Bedingungen Anpassungen am Messaufbau nötig. Die Photoelektronen, die durch die Interaktion der Röntgenstrahlung mit dem Substrat entstehen, müssen auf dem Weg zum Detektor verschiedene Druck-Ebenen passieren. Auf ihrem Weg können diese von den Gasmolekülen gestreut werden. Die Proben werden sehr dicht an den Eingang zur Detektorsäule, genannt Nozzel, platziert. Der Abstand der Nozzel zur Probenoberfläche hängt vom Durchmesser der Öffnung der Nozzel ab. Da die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Gasatmosphäre geringer ist als in UHV-Bedingungen, muss der Abstand zu den differentiell gepumpten Bereichen in Richtung des Detektors kurz sein. Diese Weglänge ist abhängig von der Energie des Elektrons und dem vorherrschenden Druck. Als Anhaltspunkt sollte der Abstand zwischen Probe und Nozzel nicht größer als der Durchmesser der Öffnung der Nozzel sein<sup>[121]</sup>. Der Aufbau eines NAP-XPS Systems ist in Abbildung 10 skizziert.

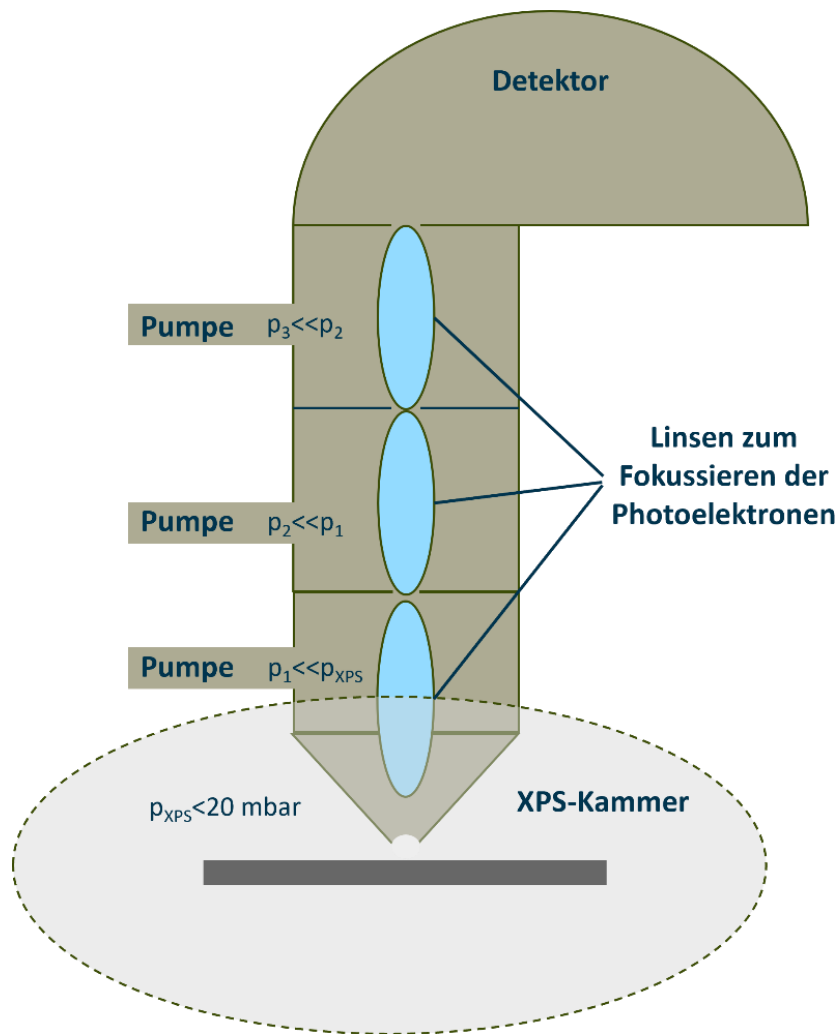


Abbildung 10 Skizze des Aufbaus eines Near ambient pressure XPS-Systems mit der Probe in XPS-Kammer bei einem eingestellten Druck  $p_{\text{XPS}}$  und drei differential gepumpten Abschnitten mit kleinen Verbindungsöffnungen auf, die die Photoelektronen fokussiert werden, bevor sie den Detektor erreichen.

Aufgrund des geringen Abstands zwischen Nozzel und Probe birgt dieses System Schwierigkeiten, wenn nichtleitende Proben gemessen werden. In diesem Aufbau ist kein Platz für herkömmliche Neutralisatoren, die die Oberfläche beispielsweise mit Elektronen mit einer geringen Energie ( $\sim 1\text{-}2\text{ eV}$ ) bestrahlen, um die positive Aufladung durch den Verlust der Photoelektronen zu kompensieren<sup>[122,123]</sup>.

Bei Messungen von nichtleitenden Materialien, wie beispielsweise Polypropylen, kann bei NAP-XPS Systemen der Ladungsausgleich unter anderem durch die Gasatmosphäre stattfinden. Bei dem Umgebungs-Ladungsausgleich (Environmental Charge Compensation (ECC)) wird die entstandene Aufladung der Probe durch Elektronen neutralisiert, die durch die Wechselwirkungen der Röntgenstrahlen mit den Gasmolekülen entstehen. Bei

der Interaktion von Röntgenstrahlung mit den Gasmolekülen entstehen Ionen, Photoelektronen und Sekundärelektronen. Durch die positive Aufladung der Probenoberfläche werden die entstandenen Elektronen angezogen und können die Ladung ausgleichen<sup>[120,122,124,125]</sup>. Die Effektivität dieser Neutralisierung hängt stark von dem Gasdruck bei der Messung ab, nicht aber vom verwendeten Gas (Ar, N<sub>2</sub> oder Luft) selber<sup>[122,125]</sup>.

Zusätzlich können auch Elektronen, die aus tiefergelegenen Schichten oder benachbarten Regionen der Probe selbst gelöst werden, zur Ladungskompensation führen<sup>[126]</sup>. Diese unterstützen den Ladungsausgleich durch die Elektronen aus der Gasatmosphäre.

Bei Messungen mit Aufladungseffekten in NAP-XPS Systemen muss auch beachtet werden, dass durch den erhöhten Umgebungsdruck die Fokussierung der Röntgenstrahlung auf die exakte Messposition nötig ist. So wird nur der Bereich bestrahlt, der gemessen werden soll. Allerdings kann hierdurch eine inhomogene Verteilung der Ladung in diesem Bereich entstehen. In den Randregionen des bestrahlten Bereichs sind die Ladungseffekte geringer als im Zentrum, wodurch in den gemessenen Peaks schweifartige Verläufe in Richtung geringerer Bindungsenergie entstehen können. Diese können zu Missinterpretationen führen<sup>[126]</sup>. Um dies zu verhindern kann die Größe des Durchmessers des Röntgenstrahls erhöht werden. Dies führt in dem Messbereich zu einer homogenen Aufladung und verhindert die Schweifbildung in den gemessenen Peaks. Jedoch wird so auch die Auflösung beeinträchtigt, da die Energie der Strahlung auf eine größere Fläche verteilt wird. Das schlechtere Signal Rausch Verhältnis kann durch längere Messzeiten kompensiert werden. Eine weitere Methode zur Ladungskompensation wurde in Arcos et al.<sup>[122]</sup> vorgestellt. Hier wurden zusätzlich Elektronen in der Gasphase durch die Bestrahlung mit ultravioletter (UV) Strahlung erzeugt. Dies liegt an dem größeren Ionisationsquerschnitt der UV-Strahlung mit der Gasatmosphäre im Vergleich zur Röntgenstrahlung<sup>[122]</sup>. Allerdings wird hierdurch auch die Probenoberfläche stärker aufgeladen. Nichtsdestotrotz können die Elektronen die aufgeladene Oberfläche effektiv neutralisieren. Gleichzeitig wird der Effekt der inhomogenen Aufladung durch die größere bestrahlte Fläche durch die UV-Strahlung verhindert<sup>[122]</sup>.

### 3.2. FTIR-Spektroskopie in Reflexion

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) ist eine analytische Methode, die auf der Absorption von Infrarotstrahlung durch Moleküle basiert<sup>[77,127–135]</sup>. Dabei werden durch die absorbierte Strahlung spezifische molekulare Schwingungen angeregt. Da jede chemische Bindung charakteristische Schwingungsfrequenzen aufweist, eignet sich die FTIR-Spektroskopie zur Identifizierung und Analyse molekularer Strukturen.

Wenn die Moleküle in Schwingung geraten, bewegen sich verschiedene Massen, die aneinandergekoppelt sind, und der Abstand zwischen ihnen ändert sich. Modellartig kann bei einem zweiatomigen Molekül von zwei Massen, die mit einer elastischen Feder verbunden sind, ausgegangen werden<sup>[130,136]</sup>. Die Schwingungsfrequenz hängt von der Masse der Atome und der Stärke der Bindung ab. Leichte Atome und starke Bindungen führen zu höheren Schwingungsfrequenzen. Quantenmechanische Modelle beschreiben die Anzahl der Schwingungsmöglichkeiten, die Atome innerhalb eines Moleküls besitzen. Diese werden durch die Freiheitsgrade der Moleküle beschrieben. Allgemein hängt die Anzahl der molekularen Freiheitsgrade von der Anzahl der Atome  $N$  im Molekül sowie von dessen Geometrie ab. Für lineare Moleküle ergibt sich die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade durch  $3N-5$ , während für nichtlineare Moleküle  $3N-6$  gilt<sup>[129,130,132,136]</sup>.

Es gibt verschiedene Arten, wie Moleküle schwingen können. Dabei wird unter zwei Hauptschwingungsarten unterschieden. Zum einen gibt es die Streckschwingungen (Valenzschwingung), bei denen sich die Bindungslänge zwischen den Atomen verlängert oder verkürzt. Hierbei wird zwischen symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen unterschieden. Bei symmetrischen Streckschwingungen bewegen sich die Atome entlang der Bindungsachse in die gleiche Richtung, während bei den asymmetrischen Streckschwingungen die Atome sich in entgegengesetzte Richtung bewegen. Als zweite Hauptschwingung gilt die Biegeschwingung (Deformationsschwingung). Bei dieser Art der Schwingung ändert sich der Bindungswinkel zwischen den Atomen innerhalb des Moleküls<sup>[130]</sup>.

Damit IR-Strahlen absorbiert werden können, müssen die gemessenen Moleküle bestimmte Auswahlregeln erfüllen. Es wird von IR-aktiven Schwingungen gesprochen, wenn sie mit einer periodischen Änderung des Dipolmoments des Moleküls verbunden sind. So können Schwingungen von Molekülen mit permanenten Dipol, wie beispielsweise  $\text{H}_2\text{O}$ ,

oder Schwingungen von Molekülen mit einem Induzierten Dipol, wie bei CO<sub>2</sub>, gemessen werden. Dahingegen sind homonukleare zweiatomige Moleküle, wie N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>, aufgrund der Molekülsymmetrie nicht IR-aktiv<sup>[129,130,136]</sup>. Durch die quantenmechanische Behandlung des harmonischen Oszillators sind nur diskrete Energieniveaus möglich. Die Auswahlregel besagt, dass nur Übergänge zum benachbarten Energieniveau möglich sind, also dass sich die Schwingungsquantenzahl  $v$  nur um  $\pm 1$  ändert. Da sich in der Realität das Modell des harmonischen Oszillators nicht anwenden lässt, können in IR-Spektren auch Molekülschwingungen aus den Übergängen zu höheren Niveaus vorkommen.

In einem Infrarotspektrum werden verschiedene Bereiche abgebildet. Im Spektrum zwischen 4000 cm<sup>-1</sup> und 1500 cm<sup>-1</sup> befindet sich der Gruppenfrequenzbereich, in dem die Schwingungsfrequenzen von funktionellen Gruppen liegen<sup>[137,138]</sup>. In diesem Bereich liegen beispielsweise Carbonyl- oder Hydroxy-Gruppen. Dieser Bereich wird als Fingerprint-Bereich bezeichnet, da er für jedes Molekül ein einzigartiges Schwingungsspektrum liefert. Anhand der dort auftretenden Banden lassen sich Polymere aufgrund ihrer spezifischen Schwingungsbandensysteme zuverlässig voneinander unterscheiden. Selbst bei strukturell ähnlichen Polymeren, wie dem in dieser Arbeit untersuchten Polypropylen im Vergleich zu Polyethylen, ermöglichen geringfügige Unterschiede in den Schwingungsbandensystemen eine eindeutige Identifikation. So zeigt beispielsweise nur Polyethylen die charakteristische CH<sub>2</sub>-Pendelschwingungen bei 720 cm<sup>-1</sup> und 731 cm<sup>-1</sup>, die bei Polypropylen nicht auftreten<sup>[139]</sup>.

Ähnlich wie bei der XPS-Spektroskopie können Absorptionsbanden sich verschieben und somit Aufschluss über die innere Struktur einer Schicht geben. Im Fall von Siliziumoxid können über die FTIR-Analyse Rückschlüsse auf die interne Struktur und die Porosität über die Verschiebung der longitudinalen optischen (LO) und transversalen optischen (TO) Schwingungsbanden gezogen werden<sup>[131,140]</sup>. Die Ausrichtung zum Substrat der LO- und TO-Schwingungen sind in Abbildung 11 dargestellt.

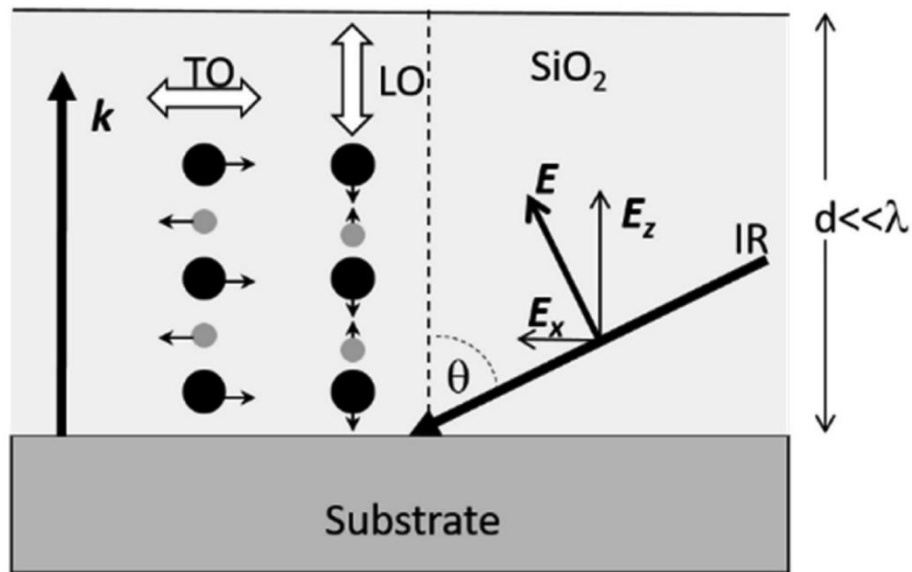


Abbildung 11 Schematische Darstellung von TO- und LO-Schwingungen sowie die Darstellung der Messgeometrie, wobei der Wellenvektor  $k$  senkrecht zur Oberfläche zeigt.  $E_y$  des elektrischen Feldes steht senkrecht zur Papierebene. Abbildung ist aus Arcos et al. übernommen<sup>[131]</sup>. © 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

In FTIR-Messungen von Siliziumoxid finden sich drei Schwingungsbanden und in allen findet die Aufspaltung in LO- und TO-Schwingungsbanden statt. Für die Strukturanalyse ist besonders die intensive asymmetrische Streckerschwingung ( $AS_1$ ) und die schwächere  $AS_2$  Streckerschwingung von großer Bedeutung. Die  $AS_1$  resultiert aus benachbarten Sauerstoffatomen, die in Phase schwingen und die  $AS_2$  tritt auf, wenn die Sauerstoffatome um  $180^\circ$  aus der Phase schwingen. Diese  $AS_1$  und  $AS_2$  Schwingungen unterteilen sich zusätzlich in LO- und TO-Paare. Die Interpretation der Position dieser Schwingungsbanden kann Rückschlüsse auf die interne Struktur der  $SiO_x$ -Schicht bieten. Dies wurde von Arcos et al.<sup>[131]</sup> ausführlich diskutiert. Zusätzlich kann die Position der Si-O-Si Schwingungsbanden Information zum Oxidationszustand des Siliziumoxids bieten. Dabei zeigt eine Verschiebung der Si-O-Si-Bande des Siliziumdioxids ( $SiO_2$ ) zu niedrigerer Wellenzahl eine nicht vollständige Oxidation des Siliziums an und man spricht von einer  $SiO_x$ -Schicht<sup>[131,141]</sup>.

### 3.2.1. Externe Reflexionsspektroskopie

Bei externen Reflexionsspektroskopie wird der IR-Strahl an einer hochreflektierenden Substratoberfläche reflektiert. Zumeist werden so dünne, transparente Beschichtungen gemessen<sup>[142–148]</sup>. Bei der Infrarot-Absorptions-Reflektions-Spektroskopie (IRRAS) wird die



IR-Strahlung durch die dünne Schicht mit einer Schichtdicke  $d$  geleitet, an der Substratoberfläche reflektiert, um anschließend erneut mit der Beschichtung zu interagieren<sup>[147]</sup>. Dadurch, dass die Beschichtung zweimal durchtreten wird, wird die Oberflächensensitivität erhöht. Eine weitere Möglichkeit die Sensitivität zu steigern ist den Einfallswinkel  $\theta$  des IR-Strahls zu erhöhen<sup>[142,145]</sup>. Je flacher der Einfallswinkel gewählt wird, desto höher ist die Oberflächensensitivität. Der Messaufbau einer IRRAS-Messung ist in Abbildung 12 skizziert.

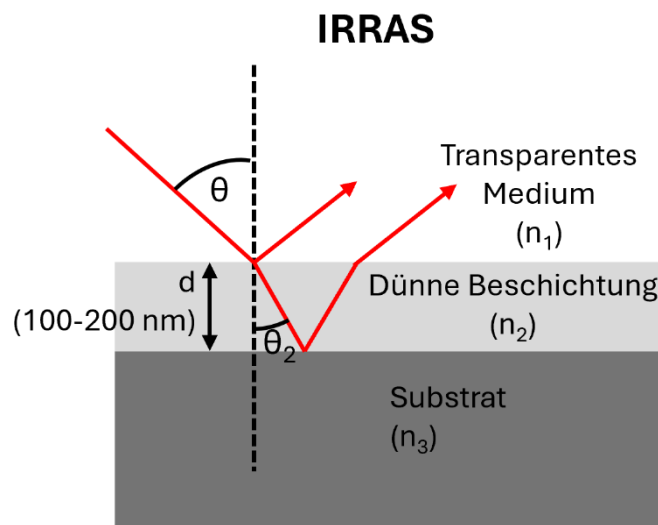


Abbildung 12 Skizze des prinzipiellen Messaufbaus einer IRRAS Messung. Abgewandelt von Grundmeier et al.<sup>[148]</sup>

Bei IRRAS-Untersuchungen von dünnen, polaren Schichten, wie  $\text{SiO}_x$ , ist die Auswahl des Substrats von besonderer Bedeutung, da es Unterschiede zwischen metallischen und dielektrischen Substraten bei unterschiedlichen Einfallswinkeln des IR-Strahls gibt. Die longitudinale und transversale optischen Schwingungsmoden einer spezifischen Schwingung des Siliziumdioxids weisen unterschiedliche Energien auf und liegen somit separiert im IR-Spektrum vor. Auf metallischen Substraten sind lediglich die Komponenten der Dipolschwingungen senkrecht zur Oberfläche nachweisbar, da bei Reflexionsmessungen an dünnen Schichten zusätzlich die vom Substrat vorgegebenen Oberflächenauswahlregeln gelten. Schwingungen parallel zur Oberfläche werden durch Spiegeldipole bewegter freier Ladungen an der Metalloberfläche aufgehoben<sup>[131,141,148]</sup>. Daher lassen sich TO-Schwingungsmoden auf Metalloberflächen nicht detektieren. Zusätzlich trägt ausschließlich die p-polarisierte Lichtkomponente zur Informationsgewinnung über die Oberfläche bei, da die s-polarisierte Komponente bei der Reflexion an der

Metalloberfläche nahezu eine Phasenverschiebung um  $180^\circ$  erfährt und dadurch am Reflexionspunkt effektiv eliminiert wird. Dies ist in Abbildung 13 gezeigt<sup>[131]</sup>.

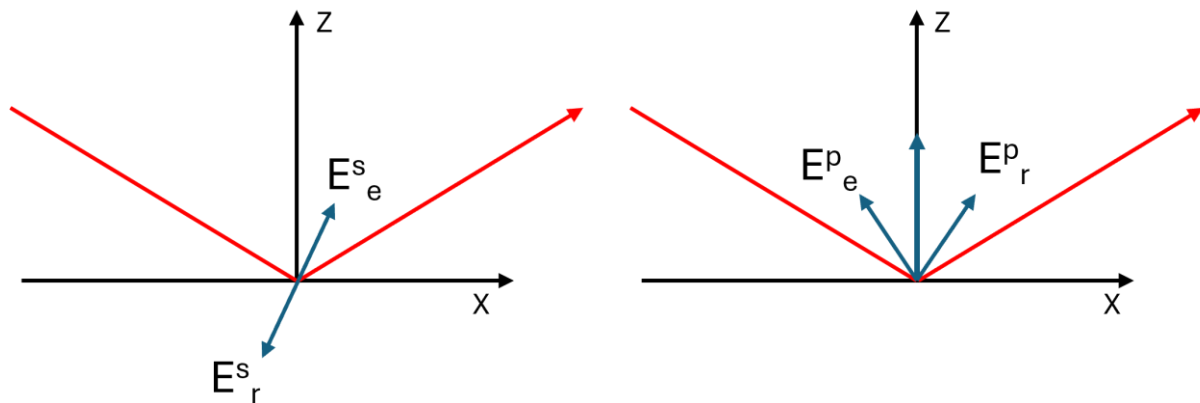


Abbildung 13 Darstellung des Verhaltens der elektrischen Feldvektoren für s-polarisiertes Licht ( $E^s$ ) und p-polarisiertes Licht  $E^p$  vor (Index e) und nach (Index r) der Reflexion an einer Metalloberfläche. Die elektrischen Feldvektoren addieren sich. Dies führt zur Auslöschung der s-polarisierten Komponente.

Bei Messungen von dünnen Schichten auf einem Metallsubstrat kann die Änderung der Reflexion der parallel orientierten Strahlung bei der beschichteten Probe im Vergleich zu einer unbeschichteten Referenz mit einer linearen Gleichung dargestellt werden. Diese basiert auf den entsprechenden Fresnel-Gleichungen. Um die Gleichung zu vereinfachen, wird die Annahme getroffen, dass die Dielektrizitätskonstante  $k$  des Metallsubstrats deutlich größer ist als die der dünnen Beschichtung. Zusätzlich wird angenommen, dass der Brechungsindex der Beschichtung  $n_2$  deutlich größer als die Dielektrizitätskonstante der Beschichtung  $k_2$  ist.

$$\frac{\Delta R}{R_0} = -\frac{4\sin^2\theta}{n_2^3\cos\theta}\alpha \cdot d = -f \cdot \alpha \cdot d \quad (9)$$

Dabei zeigt der Sensitivitätsfaktor  $f = \frac{4\sin^2\theta}{n_2^3\cos\theta}$  den Vergleich der Messung unter normalen Einfallswinkel mit der Messung unter größerem Einfallswinkel. Der Sensitivitätsfaktor kann unterteilt werden in  $\frac{4\sin^2\theta}{n_2^3}$ , das die Verstärkung des elektrischen Feldvektors darstellt und  $(\cos\theta)^{-1}$ , das die Fläche der Beschichtung, die der IR-Strahl mit seiner Querschnittsfläche durchtritt.

Für Messungen auf Metalloberflächen wurde von Greenler et al. gezeigt, dass durch die Verwendung eines Einfallswinkels nahe des Streiflichts die Sensitivität um das 25-fache im Vergleich zu Transmissionsmessungen erhöht werden kann<sup>[147]</sup>. Unter realen Bedingungen bei Messungen bei  $85^\circ \pm 5^\circ$  Einfallswinkel kann die Sensitivität um das 17-fache im Vergleich zu Transmissionsmessungen gesteigert werden<sup>[142,145,147]</sup>.

Auf dielektrischen Substraten, wie beispielsweise einem Si-Wafer, gestalten sich die Oberflächenauswahlregeln komplexer. Hier bleibt die s-polarisierte Lichtkomponente an der Oberfläche erhalten, sodass Reflexionsmessungen sowohl Informationen aus der p- als auch aus der s-polarisierten Komponente liefern. Betrachtet man speziell Si-Substrate, zeigt die s-polarisierte Komponente in der Regel schwache negative Absorptionsbanden, deren Intensität vom Einfallswinkel sowie der Orientierung des molekularen Dipols relativ zur Oberfläche abhängt. Die p-polarisierte Komponente hingegen liefert Absorptionsbanden, die abhängig vom Einfallswinkel sowohl positiv als auch negativ ausfallen können<sup>[131]</sup>.

IRRAS Messungen werden beispielsweise zur Untersuchung von selbstorganisierten Monolagen (SAM) auf Metallsubstraten<sup>[147,149]</sup>, Proteinadsorption<sup>[150,151]</sup>, Polymeruntersuchungen<sup>[152]</sup> und Plasmaabscheidungen<sup>[131,153,154]</sup> verwendet.

### 3.2.2. Interne Reflexionsspektroskopie

Abgeschwächte-Total-Reflexion-Infrarot-Spektroskopie (ATR-IR) eignet sich zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und der Struktur verschiedener Materialien<sup>[148,155–160]</sup>. Im Gegensatz zur Infrarot-Spektroskopie in Transmission muss die IR-Strahlung nicht durch die Probe geleitet werden, sondern wird intern in einem Sensorelement z.B. einem ATR-Kristall aus Germanium reflektiert. Für die Messung eines ATR-Spektrums muss die Probe in Kontakt mit dem ATR-Kristall gebracht werden. Der Infrarotstrahl wird in einem Winkel  $\theta$  in den ATR-Kristall geleitet, wobei der Winkel größer als oder gleich dem kritischen Winkel  $\theta_c$  sein muss, damit eine interne Reflexion stattfindet<sup>[155,157,160]</sup>. Der kritische Winkel hängt von den Brechungsindizes des ATR-Kristalls ( $n_1$ ) und der zu messende Probe ( $n_2$ ) ab. Er kann über die folgende Formel bestimmt werden<sup>[148,155,160]</sup>.

$$\theta_c = \sin^{-1} \left( \frac{n_2}{n_1} \right) \quad (10)$$

An den Stellen, wo die interne Reflexion stattfindet, entstehen evaneszente Wellen. Diese Strahlung kann von der Probe, die in Kontakt mit dem ATR-Kristall steht, absorbiert werden, sodass ein IR-Spektrum aufgenommen werden kann<sup>[159,160]</sup>. Dies ist in Abbildung 14 graphisch skizziert.

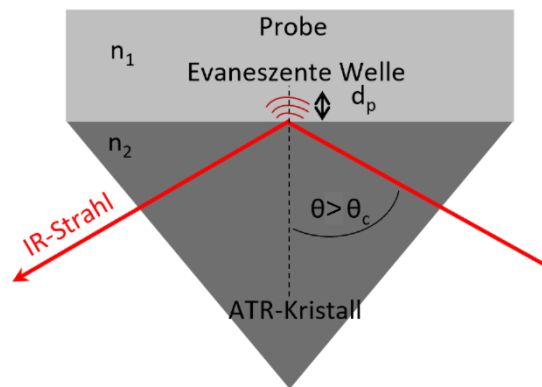


Abbildung 14 Skizze des prinzipiellen Aufbaus der ATR-IR Spektroskopie

Für die Auswahl des ATR-Kristalls werden Materialien mit hohem Brechungsindex verwendet, da ihr Brechungsindex höher sein muss als der der Probe. Zusätzlich müssen diese transparent für den gewählten Wellenlängenbereich für die IR-Messung sein<sup>[155,161]</sup>. Da sich die Probe für die ATR-IR Messung nur im Kontakt mit dem ATR-Kristall befinden muss, können mit der ATR-IR-Spektroskopie Proben mit einer komplexen Geometrie oder rauen Oberflächen gemessen werden, die für andere IR-Spektroskopie Methoden nicht geeignet sind<sup>[161]</sup>. Insbesondere für dünne Schichten kann die ATR-Spektroskopie von Vorteil sein. Die Eindringtiefe d<sub>p</sub> kann je nach verwendeten ATR-Kristall und verwendeter Probe bei wenigen Hundert Nanometern liegen. Die Eindringtiefe hängt von der Wellenlänge λ, der Brechungsindizes der Probe und des verwendeten ATR-Kristalls und dem Einstrahlwinkel ab<sup>[148,155,160]</sup>.

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (11)$$

Aufgrund der hohen Sensitivität der ATR-IR Spektroskopie ist sie eine geeignete Methode, um dünne Schichten zu messen. Dies liegt an der geringen Eindringtiefe, die die Signale aus dem Bulk des Substrates verringert. Insbesondere durch die hohe Oberflächensensitivität wird die ATR-IR Spektroskopie bei plasmamodifizierten Oberflächen oder dünnen Beschichtungen auf Polymeren verwendet<sup>[48,148,162,163]</sup>. Um die mittels ATR-IR gemessenen Spektren mit Transmissionsspektren zu vergleichen, müssen die ATR-IR Spektren umgerechnet werden. Man spricht von einer ATR-Korrektur. Diese ist nötig, da die Eindringtiefe der evaneszenten Welle abhängig von der IR-Wellenlänge ist. Neben den Absorptionsmerkmalen besitzen ATR-Spektren auch Reflexionsmerkmale. Dieses muss zusätzlich bei der Korrektur beachtet werden. Dazu werden die optischen Konstanten  $n$  (Brechungsindex) und  $k$  (Dielektrizitätskonstante) berechnet<sup>[164]</sup>. Hierzu wird die Kramers-Kronig-Beziehung verwendet. Dies ist in der Literatur z.B. von Grdadolnik<sup>[164]</sup> ausführlich beschrieben. Für einen Einfallswinkel  $\theta$  von  $45^\circ$ , bei dem die Reflexion  $R$  von p- und s-polarisiertem Licht zusammenhängt über  $R_p = R_s^2$  ist die Abhängigkeit des gemessenen Spektrums (ATR) mit  $R_s$  wie folgt beschrieben<sup>[164]</sup>.

$$ATR = -\log_{10} \left[ \frac{(R_s^m + R_s^{2m})}{2} \right] \quad (12)$$

Über  $R_s$  können die optischen Konstanten bestimmt werden. Um ein Absorptionsspektrum  $A$  zu erhalten, wird die folgende Gleichung verwendet.

$$A = 2\pi k \tilde{\nu} d_{et} \quad (13)$$

Dabei ist  $\tilde{\nu}$  die Frequenz in  $\text{cm}^{-1}$ , und  $d_{et}$  die effektive Probendicke<sup>[164]</sup>.

Diese mathematische Umformung des gemessenen ATR-Spektrums stellt eine Vergleichbarkeit der unterschiedlichen FTIR-Messmethoden sicher.

### 3.3. AFM basierte Methoden

#### 3.3.1. Topographie Messungen

Die Rasterkraft Mikroskopie (AFM) ist eine bildgebende Analysemethode zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen im Nanometerbereich<sup>[165–171]</sup>. Sie wurde zuerst von Binnig et al. 1986 präsentiert<sup>[166]</sup>. Bei der Messung wird eine kleine Spitze mit einem Durchmesser im Nanometerbereich, die auf einem Blattfederarm (Cantilever) montiert ist, über die Oberfläche geführt<sup>[168]</sup>. Das Messprinzip basiert auf Wechselwirkungen zwischen dieser Spitze und der Probenoberfläche bei sehr geringem Abstand. Änderungen der Ausrichtung des Cantilevers durch die Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche werden über einen Laserstrahl, der auf die Spitze des Cantilevers fokussiert ist und von dort auf eine ortssensitive Photodiode reflektiert wird, detektiert (siehe Abbildung 15). Für die feine Steuerung des Cantilevers wird ein Piezoaktuator verwendet, der mit dem Cantilever verbunden ist. Über die Auslenkung des Cantilevers kann die Topographie der Probenoberfläche vermessen werden<sup>[77,165,167,168,170,172]</sup>.

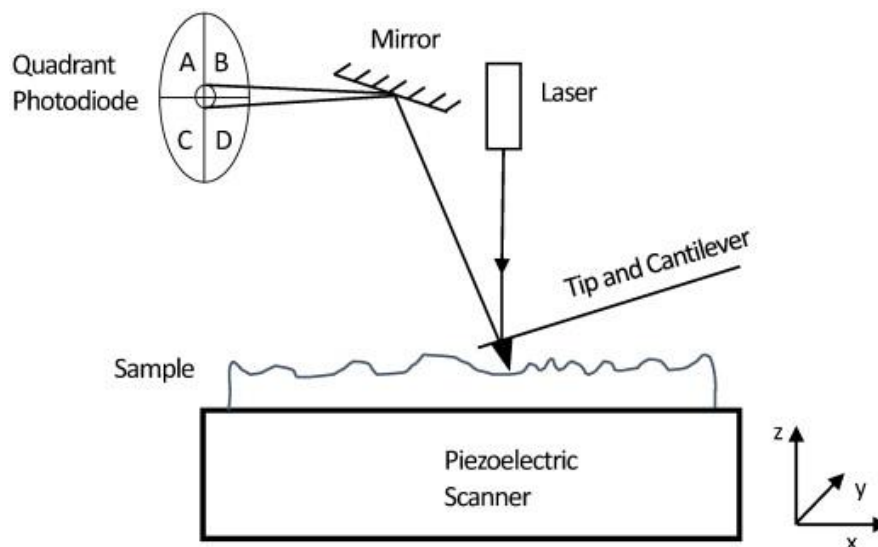


Abbildung 15 Schematische Darstellung des AFM-Messaufbaus. Reproduced with permission from X. Yu et al. / Advances in Colloid and Interface Science 218 (2015) 17–33<sup>[173]</sup> Copyright © 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

Die Topographie-Messungen können in verschiedenen Messmoden durchgeführt werden. Im Kontaktmodus befindet sich die Spitze am Cantilever im Kontakt mit der Probenoberfläche. Der Messbereich wird im Raster gescannt. Dabei wird während der Messung typischerweise die Kraft, mit der der Cantilever auf die Probe gedrückt wird, konstant

gehalten. Bei Höhenänderungen auf der Probe ändert sich so die Ausrichtung des Cantilevers und die Position des reflektierten Laserstrahls auf der Photodiode. Bei diesem Modus wirken auf den Cantilever starke laterale Kräfte. Er ist geeignet für harte Proben mit glatter Oberfläche. Grenzen hat der Kontaktmodus bei weichen Proben oder weichen Adsorbaten auf Oberflächen wie beispielsweise Biomoleküle<sup>[171,172]</sup>. Eine weitere Messmethode ist der Tapping-Modus. Hierbei schwingt der Cantilever mit einer Frequenz nahe der Resonanzfrequenz des Cantilevers und mit einer spezifischen Amplitude die je nach Cantilever variiert und meist im Bereich zwischen 20 nm und 100 nm liegt<sup>[172]</sup>. Während der Messung können Topographieänderungen durch Änderungen in der Schwingungsamplitude gemessen werden. Die Schwingungsamplitude verringert sich, wenn die Spitze sich einer Erhöhung nähert, und sie vergrößert sich, wenn über eine niedrigere Stelle gescannt wird. Da beim Tapping-Modus der Cantilever nicht kontinuierlich mit der Probe in Kontakt steht, ist die laterale Kraft, die beim Scannen im Kontakt Modus wirkt, bei diesem Modus nicht so ausgeprägt. Daher ist der Tapping-Modus auch für weiche Materialien geeignet. In Abbildung 16 ist eine Kraft-Abstandskurve dargestellt. Hier wirken bei sehr geringen Abständen zwischen Cantilever-Spitze und Probe abstoßende Kräfte resultierend aus Pauli- und elektrostatischer Abstoßung. In diesem Bereich werden AFM-Messungen im Kontaktmodus durchgeführt. Bei größerem Abstand wirken anziehende Van-der-Waals Kräfte zwischen Probe und Cantilever-Spitze, bis es keinen Kontakt mehr zwischen Cantilever-Spitze und Probe gibt. In dem Distanzbereich zwischen der Kontaktdistanz und der Distanz, in der es keinen Kontakt zwischen Cantilever-Spitze und Probe gibt, (in Abbildung 16 gekennzeichnet als Intermittent Contact) wird der Tapping-Modus betrieben<sup>[170,174]</sup>.

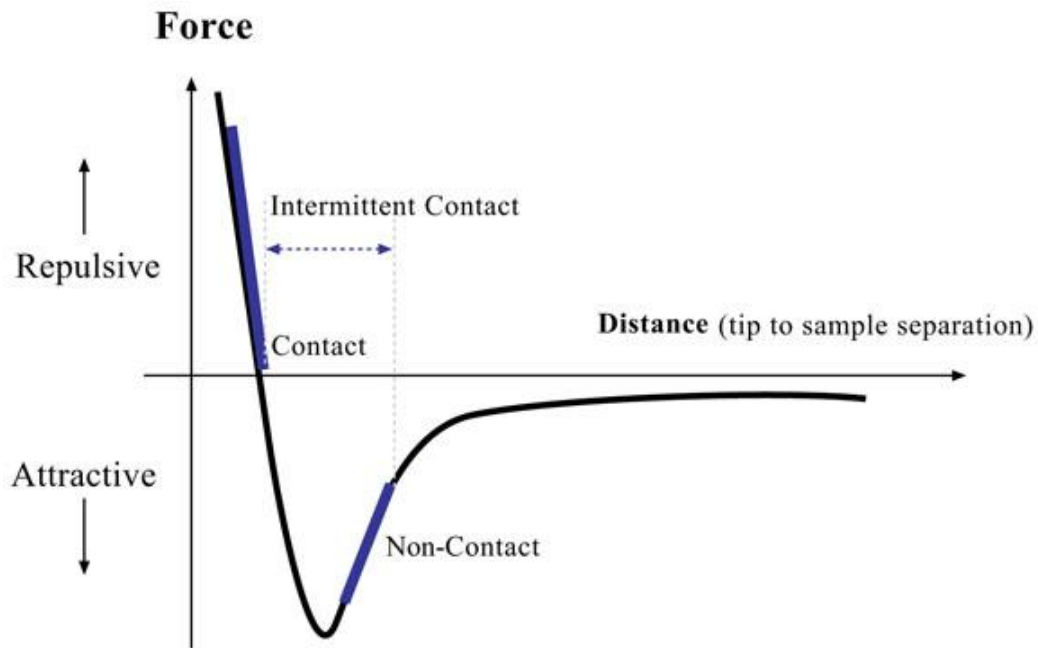


Abbildung 16 Skizze einer Kraft-Abstands-Kurve. Sie zeigt verschiedene Kraftverhältnisse die auf den Cantilever wirken. Dabei sind langreichende anziehende Kräfte zu erkennen, die aus Van-der Waals Kräften resultieren und bei sehr kurzen Distanzen wirken abstoßende Kräfte aufgrund der Pauli- und elektrostatischen Abstoßung. Abbildung mit Erlaubnis aus Maghsoudy-Louyeh .et al<sup>[174]</sup> übernommen. © 2018 Maghsoudy-Louyeh .et al

### 3.3.2. Grundlagen von AFM-IR

Die photothermische-Rasterkraft-Mikroskopie-Infrarot-Spektroskopie (AFM-IR) wurde zuerst von Dazzi et al. im Jahr 2005 vorgestellt<sup>[175]</sup>. Hier wurden AFM-IR-Spektren von einzelnen Bakterienzellen untersucht.

Photothermische AFM-IR-Spektroskopie kombiniert die chemischen Informationen der Infrarotspektroskopie mit der hohen Ortsauflösung der Rasterkraftmikroskopie<sup>[175–181]</sup>. Dabei wird die Probe mit einem einstellbaren, gepulsten IR-Laser bestrahlt. Wenn die Wellenlänge der IR-Strahlung zur resonanten Absorption in der Probe und zur Anregung molekularer Schwingungen im untersuchten Material führt, verursacht die Absorption eine thermische Ausdehnung des Materials. Die daraus erzeugte Kraft zwischen Cantileverspitze und Probe wird über die Ablenkung des AFM-Lasers auf der Photodiode gemessen. Die Korrelation zwischen der IR-Wellenlänge des IR-Lasers und der thermischen



Ausdehnung des Materials ermöglicht es, mit dieser Technik indirekt IR-Absorptionsspektren aufzunehmen, die den Spektren der Transmissions-IR-Spektroskopie entsprechen<sup>[175–177]</sup>.

Zur Aufnahme dieser AFM-IR Messungen sind verschiedene Messmethoden entwickelt worden. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus ist in Abbildung 17 A) dargestellt. Zu Beginn wurden Messungen im Kontaktmodus mit der „Ringdown“ Methode aufgenommen (siehe Abbildung 17 B)). Hierbei wurde der Laserpuls kurzgehalten ( $< 500$  ns) und die Pulsfrequenz betrug 1 kHz. Dies ist deutlich niedriger als die Resonanzfrequenz des Cantilevers<sup>[177]</sup>. Die photothermische Ausdehnung der Probe verläuft schnell und regt die Cantilever-Schwingungen an, die mit der Zeit schwächer werden (Ringdown). Der Ringdown findet über einen Zeitraum von 500  $\mu$ s statt, dass im Verhältnis zum Laserpuls und zur thermischen Ausdehnung eine große Zeitspanne ist. Bei dieser Methode ist insbesondere das Messen von dünnen Schichten, die kleiner als 50 nm sind, eine Herausforderung<sup>[177]</sup>. Durch die Weiterentwicklung des Quantum Kaskaden Lasers, mit einstellbaren Pulslängen und Pulsfrequenzen von bis zu 3 MHz, konnte der „Resonance Enhanced“ Kontakt Modus entwickelt werden<sup>[176,177]</sup>. Hierbei wird die Laserfrequenz auf eine Resonanzfrequenz des Cantilevers eingestellt. Durch die Synchronisation dieser Frequenzen wird das AFM-IR Signal verstärkt (siehe Abbildung 17 C)). Theoretisch können so 5-40 x bessere Signal-Rausch Verhältnisse erreicht werden. In der Realität liegt der Wert jedoch niedriger, abhängig von der Qualität des Cantilevers und der Probe. Zudem ändert sich die Resonanzfrequenz des Cantilevers bei höherer Auslenkung, weshalb die Frequenz des Lasers fortlaufend angepasst werden muss. Dies konnte durch die Entwicklung des Phase Lock Loop (PLL) umgesetzt werden. Hierdurch wurde der Resonanz Enhanced AFM-IR Modus der Standard für Kontakt AFM-IR Messungen<sup>[176–178]</sup>.

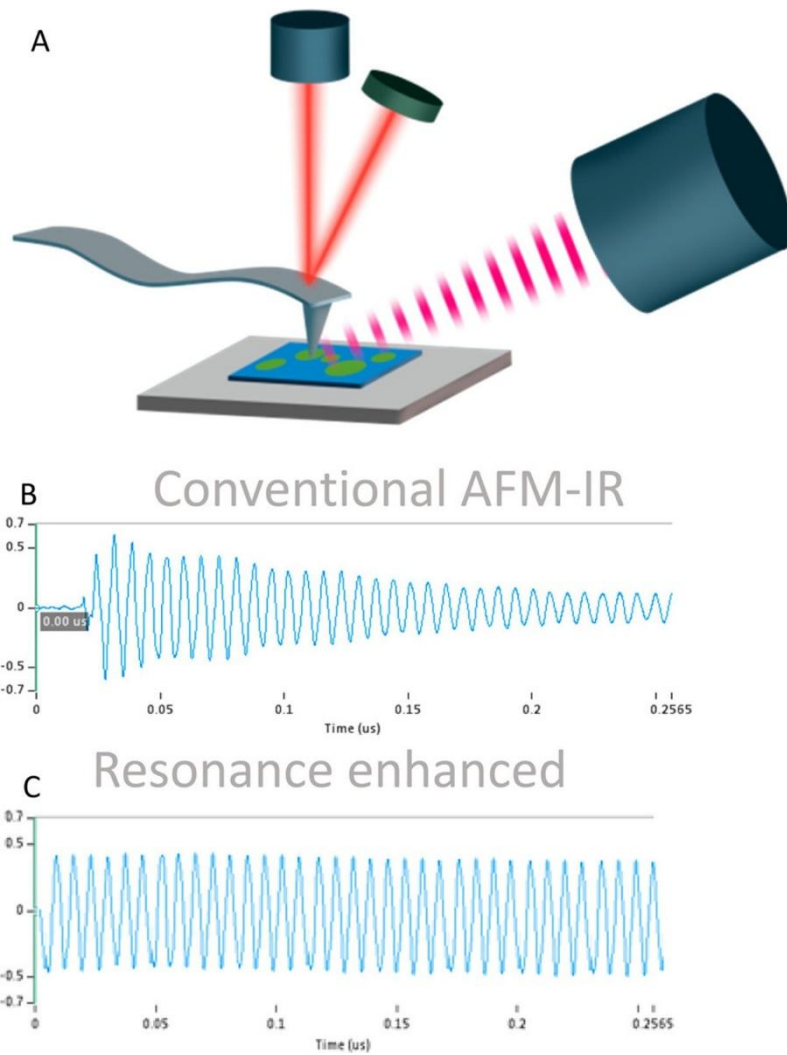


Abbildung 17 A) Graphische Darstellung des AFM-IR Messprinzips im Kontaktmodus. Der Cantilever ist im Kontakt mit der Probe und diese wird mit einem gepulsten Laser bestrahlt. B) zeigt das Abklingen der Schwingung des Cantilevers nach der Anregung durch den Laser bei herkömmlichen AFM-IR Messungen. C) zeigt, dass durch abgestimmte Laserpulsfrequenz (auf eine Kontaktresonanzfrequenz des Cantilevers), der Cantilever kontinuierlich in eine Wellenschwingung gebracht werden kann. Dies erhöht die Sensitivität der Messung signifikant. Reprinted (adapted) with permission AFM-IR: Technology and Applications in Nanoscale Infrared Spectroscopy and Chemical Imaging Alexandre Dazzi and Craig B. Prater *Chemical Reviews* 2017 117 (7), 5146-5173 DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00448. Copyright **2017** American Chemical Society<sup>[181]</sup>

Für den Betrieb im Tapping Modus muss die Frequenz des Lasers ( $f_{\text{Laser}}$ ) mit der Ansteuerfrequenz ( $f_2$ ) und der Detektionsfrequenz ( $f_1$ ) abgestimmt werden. Die Frequenz des Lasers muss entweder der Summe oder der Differenz der beiden anderen Frequenzen entsprechen.

$$f_{\text{Laser}} = f_2 - f_1 \quad (14)$$

Durch die Entwicklung des Tapping Messmodus können mit dem AFM-IR auch weiche Proben oder geometrisch Anspruchsvolle Proben gemessen werden<sup>[177,182,183]</sup>. Zudem ist auch die Ortsauflösung auf  $< 10$  nm bei der Verwendung des Tapping Modus verbessert worden.

Im Vergleich zur ATR-FTIR-Spektroskopie bietet AFM-IR eine drastische Verbesserung der Ortsauflösung. Bei der ATR-FTIR-Spektroskopie ist die Auflösung theoretisch durch  $\lambda/2$  begrenzt, was mehreren  $\mu\text{m}$  entspricht<sup>[177]</sup>. Im Gegensatz dazu ermöglichte die Entwicklung neuer und leistungsfähiger abstimmbarer IR-Laserquellen wie optischer parametrischer Oszillatoren (OPO) und Quantenkaskadenlaser (QCL) eine Ortsauflösung von AFM-IR im Bereich von bis zu 10 nm<sup>[177]</sup>. Heutzutage ist die Grenze der Ortsauflösung durch den Durchmesser der AFM-Spitze gegeben.

Die Bedeutung von AFM-IR hat in den letzten Jahren stetig zugenommen. Durch die permanente Weiterentwicklung dieser Technik wird sie in unterschiedlichen Anwendungsbereichen, wie z. B. Virologie, DNA-Nanotechnologie, Polymerwissenschaften und Materialwissenschaften eingesetzt<sup>[179,180,184–188]</sup>.

### **3.3.3. Surface-Sensitive Modus bei AFM-IR Messungen**

Eine generelle Einschränkung von AFM-IR ist die relativ große Informationstiefe, die von der Probenstruktur und dem gewählten Messmodus, wie z.B. Kontaktmodus oder Tapping-Modus, abhängt<sup>[180]</sup>. Im Allgemeinen regt das einfallende IR-Licht ein großes Volumen des Materials unter der AFM-Spitze an, und die durch die thermische Ausdehnung des gesamten angeregten Volumens erzeugte Kraft zwischen Spitze und Probe wird erfasst. Dies macht es sehr schwierig, dünne Schichten mit kleinem Wärmeausdehnungskoeffizienten (z. B. anorganische Oxide) zu charakterisieren, die auf Materialien mit großem Wärmeausdehnungskoeffizienten (z. B. Polymere) aufgebracht sind<sup>[180,189]</sup>. Um dieses Problem zu lösen, wurde der Surface-Sensitive-Modus entwickelt<sup>[178]</sup>.

Der Surface-Sensitive AFM-IR-Modus misst im Kontaktmodus auf der Probe. Dabei wird eine nichtlineare Frequenzmischung aus der IR-Laserfrequenz und zusätzlicher piezo-induzierter mechanischer Anregung des Cantilevers bei zwei verschiedenen Frequenzen, wie in Abbildung 18 schematisch dargestellt, genutzt. Aufgrund ihrer unterschiedlichen

59

werden, um die IR-Signale dünner Materialschichten nahe der Oberfläche ohne (oder zumindest mit stark begrenzten) Beiträgen aus dem Bulk zu messen. In diesem Modell weist der Surface-Sensitive AFM-IR Modus Ähnlichkeiten zu dem Modell des Tapping AFM-IR Modus auf (d. h. die Übertragung der IR-Absorption über nichtlineare Frequenzmischung von photothermischer und piezoinduzierter Probenanregung). Dieser ist jedoch viel flexibler bei der Wahl der Ansteuer- und Detektionsfrequenzen, da nur die Mischfrequenz mit einer Systemresonanz übereinstimmen muss und nicht die einzelnen Frequenzen selbst<sup>[180]</sup>.

### 3.4. Feldemissions- Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine hochauflösende bildgebende Methode zur Darstellung der Oberflächenstruktur. REM Messungen werden im Hochvakuumkammern mit Drücken  $<10^{-6}$  mbar durchgeführt<sup>[190]</sup>. Dabei wird ein Elektronenstrahl durch ein Linsensystem auf die Probe fokussiert und die Probe wird mit einem Raster abgefahren. Durch die Wechselwirkungen zwischen Probe und Elektronenstrahl entstehen Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuielektronen (BSE). Diese liefern die bildgebenden Informationen über die Topographie und Informationen zu unterschiedlichen Materialien auf der Probenoberfläche<sup>[168]</sup>. Die Topographieinformationen tragen die niederenergetischen Sekundärelektronen. Diese entstehen, wenn die Elektronen aus dem Elektronenstrahl mit den Elektronen der Probenoberfläche unelastisch zusammenstoßen. Sie stammen aus den obersten Nanometern der Probenoberfläche. Die Rückstreuielektronen werden durch elastische Streuung mit den Atomkernen rückwärts aus der Probe geschleudert. Diese werden durch die Ordnungszahl des Materials beeinflusst, wodurch hier unterschiedliche Materialien erkannt werden können<sup>[190–192]</sup>.

Das Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) ist eine spezielle Art des Rasterelektronenmikroskops. Hierbei wird im Vergleich zu klassischen Rasterelektronenmikroskopen eine Feldemissionskathode (FEG) anstatt einer thermischen Elektronenquelle verwendet. Bei der Feldemissionskathode werden die Elektronen durch das Anlegen eines starken elektrischen Feldes auf eine kleine Metallspitze erzeugt<sup>[191]</sup>. Mit dieser Methode kann ein besonders feiner Elektronenstrahl erzeugt werden, der eine hohe Helligkeit  $\beta$  besitzt. Die Helligkeit wird im Falle des Elektronenstrahls wie folgt definiert:

$$\beta = \frac{4i}{\pi^2 d^2 \alpha^2} \quad (15)$$

Dabei entspricht  $i$  der Stromstärke,  $d$  ist der Durchmesser des kegelförmigen Elektronenstrahls und  $\alpha$  ist der Konvergenzwinkel des Elektronenstrahls<sup>[190,193]</sup>. Somit können im Vergleich zu klassischem REM Messungen Bilder mit einer höheren Auflösung von teilweise unter einem Nanometer aufgenommen werden<sup>[191,194]</sup>.

### 3.5. Messungen von Wasserkontaktwinkel

Bei Kontaktwinkel Messungen wird ein Tropfen einer Flüssigkeit auf die zu untersuchende Probe aufgebracht und der Winkel an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeitstropfen und Oberfläche gemessen. Mit dieser Messung kann so die Benetzbarkeit der festen Probe bestimmt werden<sup>[195]</sup>. Durch die einfache Durchführung hat sich die Kontaktwinkelmessung zur dominanten Methode hierfür entwickelt. Der Kontaktwinkel  $\theta$  dient zur Abschätzung der Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit sowie zwischen Festkörper und Gas. Der Zusammenhang hiervon mit der Oberflächenspannung der festen Probe wurde bereits 1805 von Young entdeckt<sup>[196]</sup>.

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (16)$$

Dabei ist  $\theta_Y$  der Young Kontaktwinkel.  $\gamma_{lv}$  ist die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Gasphase (Oberflächenspannung der Flüssigkeit),  $\gamma_{sv}$  entspricht der Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Gasphase und  $\gamma_{sl}$  ist die Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit<sup>[195,197–199]</sup>. Dies ist in Abbildung 19 skizziert.

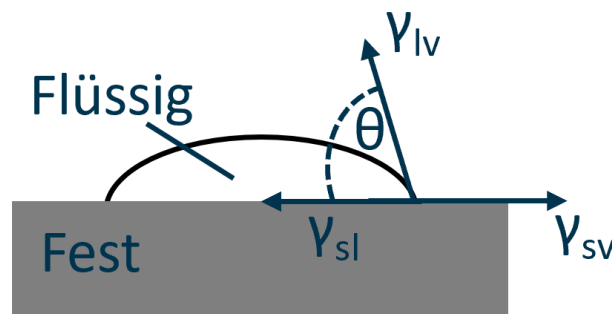


Abbildung 19 Skizze zur Darstellung des Kontaktwinkel-Systems

Bei Wasserkontaktwinkelmessungen wird untersucht, ob die Oberfläche eher hydrophil oder eher hydrophob ist. So werden Proben mit Kontaktwinkeln unter  $90^\circ$  als hydrophil und Kontaktwinkeln über  $90^\circ$  als hydrophob charakterisiert<sup>[200]</sup>.

Neben der chemischen Zusammensetzung der Probe beeinflusst auch ihre Oberflächenrauheit den Kontaktwinkel. Durch gezielte Oberflächenbehandlungen lässt sich der Kontaktwinkel und somit die Benetzbarkeit variieren. Bei unpolaren Polymeren kann beispielsweise eine Plasmaaktivierung mit sauerstoffhaltiger Gaszusammensetzung die

Benetzbarkeit deutlich verbessern. Diese Aktivierung führt zur Einführung polarer funktioneller Gruppen in die Oberfläche, was sich mit Wasserkontaktwinkelmessungen nachweisen lässt<sup>[201–204]</sup>. Die Reduktion des Wasserkontaktwinkels nach dem Plasmaprozess kann die Einführung polarer funktioneller Gruppen nachweisen<sup>[204]</sup>.



### 3.6. Peel-Test als Methode zur Adhäsionsprüfung

Der Peel-Test ist eine weitverbreitete Methode zur Adhäsionsprüfung zwischen zwei Materialien. Für den Peel-Test wird ein flexibles Material, das an dem Substrat klebt, in eine Zugapparatur eingespannt und das Substrat auf einer Platte fixiert. Die Zugapparatur wird unter konstanten Bedingungen, wie Geschwindigkeit und Winkel zum Substrat (meist 90° oder 180°) betrieben<sup>[205–209]</sup>. Sie löst den Kleber vom Substrat und die dabei entstehende Zugkraft  $F_{\text{zug}}$  wird in Abhängigkeit des Weges gemessen und kann, als Schälwiderstand, Rückschlüsse auf die Stärke der Grenzflächenhaftung bieten. Bei Peel-Tests wird die mittlere Zugkraft im Verhältnis zur Breite  $b$  der geschälten Fläche gemessen. Auch der Winkel  $\theta$  in dem der Klebstoff vom Substrat geschält wird muss beachtet werden<sup>[210,211]</sup>. Der Zusammenhang zwischen dem Schälwiderstand und der gemessenen Zugkraft wurde von Rivlin<sup>[212]</sup> wie folgt beschrieben:

$$p_s = \frac{F_{\text{zug}}}{b} \cos(1 + \theta) \quad (17)$$

Bei Peel-Tests, die unter 90° durchgeführt werden, entspricht der Schälwiderstand somit der mittleren gemessenen Zugkraft pro Breite der Adhäsionsgrenzfläche.

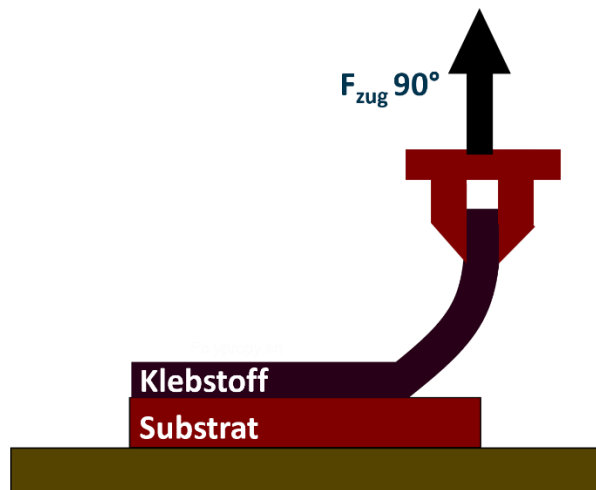


Abbildung 20 Schematischer Aufbau eines Peel-Tests bei 90°

### 3.7. PECVD im Audiofrequenz Bereich

Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) ist eine häufig verwendete Methode zur Abscheidung von dünnen Beschichtungen. Durch die Verwendung eines Plasmas bei der Abscheidung kann diese bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden, als bei CVD-Prozessen, die beispielsweise eine Temperatur von 900°C benötigen<sup>[37,213]</sup>. Hierdurch können auch thermisch sensible Materialien wie Polymere beschichtet werden. Meist werden PECVD-Prozesse in Vakuumsystemen bei Druckbereichen zwischen 0,1 und 10 Torr durchgeführt. Für den PECVD-Prozess wird einer definierten Gasphase ein Präkursor beigefügt. Die Zusammensetzung der Gasphase kann je nach Anwendungsbereich variieren. Sie kann entweder nur aus einem reaktiven Präkursor bestehen oder aus Gasgemischen, die zusätzlich zu dem Präkursor entweder ein Inertgas, wie beispielsweise Argon, enthalten oder ein Reaktivgas, wie beispielsweise Sauerstoff<sup>[37,214,215]</sup>. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen zwei Elektroden wird das Gasgemisch ionisiert. Im so entstandenen Plasma sind energiereiche Elektronen und Ionen vorhanden und können die Gasmoleküle dissoziieren und somit reaktive Spezies wie Radikale bilden<sup>[213,214]</sup>. Im Plasma können die angeregten Teilchen chemisch miteinander reagieren. So können sich auf dem Substrat Beschichtungen bilden, wenn die reaktiven Spezies auf die Oberfläche treffen, adsorbieren und durch weitere chemische Reaktionen Bindungen ausbilden. Die Eigenschaften der so entstandenen Beschichtungen können durch eine Vielzahl an Parametern individuell angepasst werden. So kann die Schichtdicke und die Schichtwachstumsgeschwindigkeit unter anderem durch den Gasfluss und die Leistung des Plasmas beeinflusst werden. Die chemische Zusammensetzung und die Struktur der Beschichtung können beispielsweise durch die Zusammensetzung des verwendeten Gasgemisches angepasst werden. Auch die Frequenz des Plasmas kann die Eigenschaften der Beschichtung und den Beschichtungsprozess beeinflussen. Wird zur Anregung eine niedrige Frequenz, wie die Audiofrequenz, gewählt, kann sich durch die langsamer wechselnden Felder die Energie im Plasma gleichmäßiger verteilen. Zudem haben die Elektronen eine geringere Geschwindigkeit und eine geringere Temperatur, wodurch insbesondere temperaturempfindliche Substrate geschont werden<sup>[37,40,216–218]</sup>.

Ein weiterer Vorteil bei PECVD Prozessen ist, dass mögliche Vorbehandlungen der Substrate in der gleichen Kammer durchgeführt werden können. Diese können Reinigungs- oder Aktivierungsprozesse umfassen. Diese Prozessschritte können, durch die Variation des Gasgemisches, aneinandergereiht werden. Bei unpolaren Oberflächen, wie bei Polypropylenfolien, kann die Aktivierung über eine Vorbehandlung mit einem sauerstoffreichen Plasma erzielt werden<sup>[6,44,47,89,219]</sup>. Somit kann die Benetzbarkeit erhöht werden und die Beschichtung kann besser am Polypropylen anhaften.

## 4. Experimentelles

### 4.1. Materialien

Für die Untersuchungen zur Oberflächensensitivität im AFM-IR wurden Substrate aus Neuware-Polypropylenfolien (vPP) (Lyondellbasel, Moplen Hp640J) mit einer Größe von  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  verwendet.

Für die Adhäsionsprüfungen wurden sowohl Neuware-Polypropylenfolien als auch Rezyklat-Polypropylenfolien (Duales System Holding GmbH & Co. KG, Systalen PP-C14900 gr000) eingesetzt. Die Folien wurden in Stücke von  $5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  zugeschnitten.

Einseitig polierte Si (1 0 0) Wafer (Siegert Wafer, resistivity  $1\text{--}10 \text{ }\Omega\text{cm}$ , thickness  $675 \pm 25 \text{ }\mu\text{m}$ ) wurden zur regelmäßigen Überprüfung der abgeschiedenen Schichtdicke mittels Ellipsometrie verwendet.

Zudem wurden mit Goldbeschichtete Si Wafer eingesetzt, um FTIR-Messungen und Ellipsometrie-Messungen durchzuführen. Die Goldbeschichtung bestehend aus 20 nm Chrom und 200 nm Gold wurde über physikalische Gasphasen Abscheidung (physical vapor deposition, PVD, Tectra GmbH, Deutschland) hergestellt.

## 4.2. PECVD

Sowohl  $\text{SiO}_x$  Beschichtungen mit 50 nm und 5 nm, als auch zweischichtige Barrierschichten, bestehend aus 10 nm  $\text{SiOCH}$  und 50 nm  $\text{SiO}_x$  oder 25 nm  $\text{SiOCH}$  und 40 nm  $\text{SiO}_x$ , wurden durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PE-CVD) abgeschieden. In Abbildung 21 ist der PECVD Prozess schematisch für die Abscheidung der zweischichtigen Barrierschichten dargestellt.

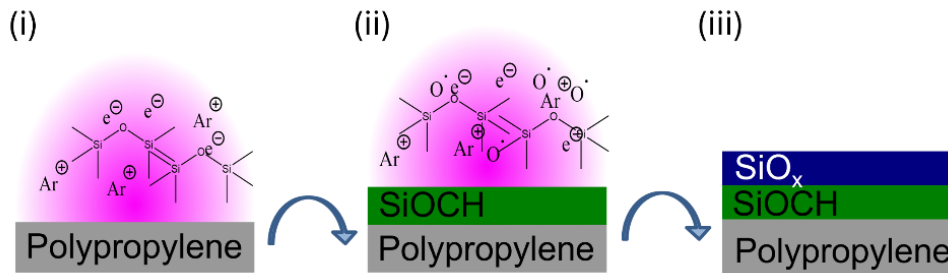


Abbildung 21 Skizze des Verfahrens zur Abscheidung der zweischichtigen Barrierschichten mit Argon und HMDSO im Plasmaprozess für die  $\text{SiOCH}$ -Abscheidung. Für die  $\text{SiO}_x$ -Abscheidung wurde dem Prozess zusätzlich Sauerstoff zugeführt<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Die Proben wurden auf die geerdete Elektrode eines 3,5 kHz-audio Frequenz-Plasmareaktors mit einem Durchmesser von ca. 55 mm platziert<sup>[220,221]</sup>. Der Basisdruck lag unter  $5 \times 10^{-5}$  mbar und der Arbeitsdruck zwischen 0,2 und 0,5 mbar. Es wurde ein Gasgemisch aus Argon, Sauerstoff und Hexamethyldisiloxan (HMDSO, 98,5 % Reinheit, Sigma Aldrich) mit unterschiedlichen Gasverhältnissen je nach Plasmastufen verwendet. Schritt i: Die Oberfläche wurde fünf Sekunden lang mit einem sauerstoffreichen Plasma vorbehandelt, wobei das Verhältnis von Argon zu Sauerstoff 1:2 entsprach. Schritt ii ( $\text{SiOCH}$ -Schicht): Es wurde ein Gasgemisch aus Argon und HMDSO im Verhältnis 4:1 eingesetzt. Der Druck betrug 0,25 mbar und die Leistung 0,9 W. Schritt iii ( $\text{SiO}_x$ -Schicht): Der Partialdruck von Argon wurde auf 0,1 mbar, der Partialdruck von Sauerstoff auf 0,3 mbar und der HMDSO-Partialdruck auf 0,05 mbar eingestellt.

Für die Abscheidung von pp-TVS wurde ein Gasgemisch aus Argon und TVS verwendet. Hierbei betrug der Partialdruck des Argons sowie der Partialdruck des TVS jeweils 0,1 mbar. Die Parameter der Plasmaprozesse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Parameter des Plasmaprozesses. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Plasmaprozess	p (Ar) (mbar)	p (O <sub>2</sub> ) (mbar)	p (Monomer) (mbar)	Leistung (W)
Aktivierung	0,1	0,2	-	0,8±0,1
SiOCH	0,2	-	0,05	0,9±0,1
SiO <sub>x</sub>	0,1	0,3	0,05	1,0±0,1
pp-TVS	0,1	-	0,1	0,8±0,1

Die Plasmakammer ist mit einer Cr/Au-beschichteter AT-cut Quarzkristall-Mikrowaage (QCM) mit einer Resonanzfrequenz von 5 MHz (Fil-Tech Inc., USA) ausgestattet. Die QCM liefert Informationen über die Änderung der Masse auf dem Substrat als Funktion der Frequenzänderung. Hiermit konnte die Abscheiderate während des Plasmaprozesses hiermit überwacht werden und die Reproduzierbarkeit der Schichtdicke gewährleistet werden.

## **4.3. Analytische und mikroskopische Methoden**

### **4.3.1. AFM-IR**

Die photothermischen AFM-IR Untersuchungen wurden mit einem Anasys NanoIR 3s-System der Bruker Nano GmbH, Deutschland, durchgeführt, das mit einem Breitband-Carmina-OPO-Laser (Angewandte Physik & Elektronik GmbH, Deutschland) ausgestattet ist. Es wurden Contact Mode NIR2-Cantilever von Anasys Instruments (PR-EX-nIR2-10) verwendet.

Für die Messungen zum Vergleich der Oberflächensensitivität in den verschiedenen Messmoden, wurden die Proben zunächst im Kontaktmodus mit einer Auflösung zwischen  $512 \times 256$  und  $256 \times 256$  Pixeln und einer Bildgröße zwischen  $10 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  und  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  gescannt. In den jeweiligen AFM-Topographiebildern wurde eine Stelle für die Optimierung der Laserparameter für die AFM-IR Messungen ausgewählt. Nach der Ausrichtung des Lasers wurde die Pulsfrequenz des Lasers festgelegt. Für die Messungen im Kontaktmodus wurde die Frequenz auf 69 kHz eingestellt. Für den Surface-Sensitive-Modus wurde der zweite Eigenmodus des Cantilevers als Detektionsfrequenz bei 205 kHz verwendet. Die Ansteuerfrequenz des Cantilevers wurde auf 845 kHz eingestellt, was einem höheren Kontaktresonanzmodus entsprach. Die Pulsfrequenz des Lasers wurde auf 633 kHz gesetzt. Dies entspricht der Differenz der verwendeten Ansteuerfrequenz und der Detektionsfrequenz. Die Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. PLL war für die Erfassung der Spektren deaktiviert.

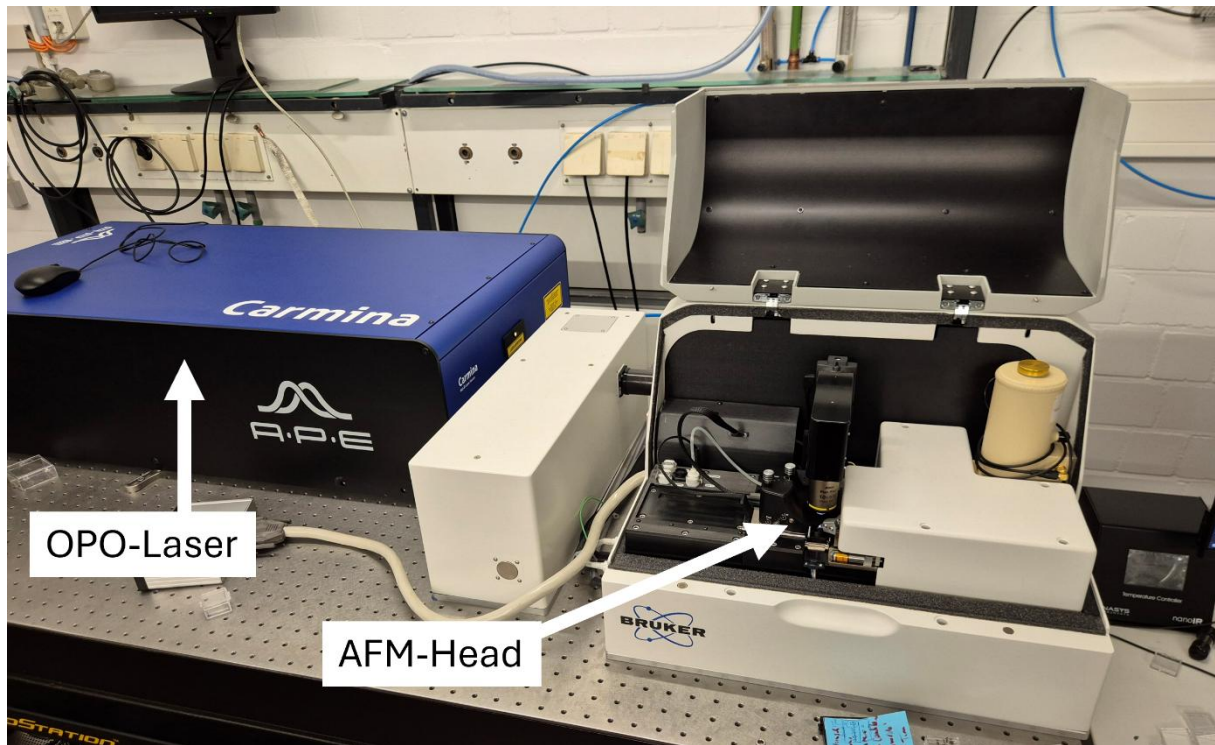


Abbildung 22 Für die Messungen verwendetes AFM-IR Gerät. Eigene Photographie des Anasys NanoIR 3s-Systems (Bruker Nano GmbH, Deutschland) am TMC Paderborn.

Zusätzlich wurden AFM-IR-Messungen im resonanzverstärkten Kontaktmodus durchgeführt. Bei diesen Kontaktmodus Messungen wurde die Frequenz des Lasers auf 771 kHz eingestellt, welches einer höheren Eigenfrequenz des Cantilevers entspricht.

Die hiermit verglichenen Surface-Sensitive Messungen wurden bei einer Ansteuerfrequenz von 764 kHz und einer Detektionsfrequenz von 195 kHz aufgenommen. Die Pulsfrequenz des Lasers wurde auf 566 kHz eingestellt. Für diese Gegenüberstellung wurde die Probe mit einer 5 nm dicken  $\text{SiO}_x$ -Beschichtung verwendet und zusätzlich zu den AFM-IR-Spektren ein hyperspektrales Bild im resonanzverstärkten Kontaktmodus aufgenommen.

Für die Messungen zur grenzflächenchemischen Untersuchung von PECVD-Barrierschichten wurden AFM-Bilder mit  $512 \times 512$  Pixeln und einer Scangröße von  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  oder  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  aufgenommen. An verschiedenen Stellen innerhalb dieser AFM-Bilder wurden resonanzverstärkte AFM-IR-Spektren aufgenommen. Die Pulsfrequenz des Lasers lag zwischen 1180 kHz und 1280 kHz. Sie wurde für jedes Spektrum optimiert. Die Spektren



wurden im Fingerprint-Bereich von  $700\text{ cm}^{-1}$  bis  $1988\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahl aufgenommen. Die Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  gemessen.

#### **4.3.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie**

Die Proben wurden mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie bei erhöhtem Druck (NAP-XPS) unter Verwendung eines NAP-XPS-Systems mit einem Phoibos150 NAP-Analysator der Specs Surface Nano Analysis GmbH analysiert. Der Aufbau bestand aus einer  $\mu$ -FOCUS 600 Röntgenmonochromator-NAP-Quelle, die mit monochromatischer  $\text{AlK}\alpha$ -Strahlung bei  $1468,7\text{ eV}$  und einem Fokusbereich von  $735\text{ }\mu\text{m}$  arbeitet. Der Durchmesser der Nozzelöffnung betrug  $300\text{ }\mu\text{m}$ . Die Leistung der Röntgenquelle wurde für alle Messungen auf  $50\text{ W}$  eingestellt. Zur Kompensation der Aufladungseffekte der isolierenden Polypropylenfolien wurden die Messungen in einer  $1,5\text{ mbar N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. NAP-XPS-Messungen wurden zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der ursprünglichen Substrate verwendet. Zusätzlich wurden die Proben nach dem Plasmaaktivierungsprozess analysiert. Außerdem wurde mit den NAP-XPS-Messungen die Zusammensetzung der abgeschiedenen  $\text{SiOCH}$ - und  $\text{SiO}_x$ -Schichten charakterisiert.

Des Weiteren wurden Proben nach dem Peel-Test untersucht. Die Survey Spektren wurden mit einer Passenergie von  $100\text{ eV}$  aufgenommen, und die Orbitalspektren von  $\text{O1s}$ ,  $\text{C1s}$  und  $\text{Si2p}$  erfolgten bei einer Passenergie von  $40\text{ eV}$ . Unter diesen Bedingungen betrug das FWHM des  $\text{Au4f}_{7/4}$ -Peaks  $0,82\text{ eV}$ , mit einer Bindungsenergie von  $84,2\text{ eV}$ .

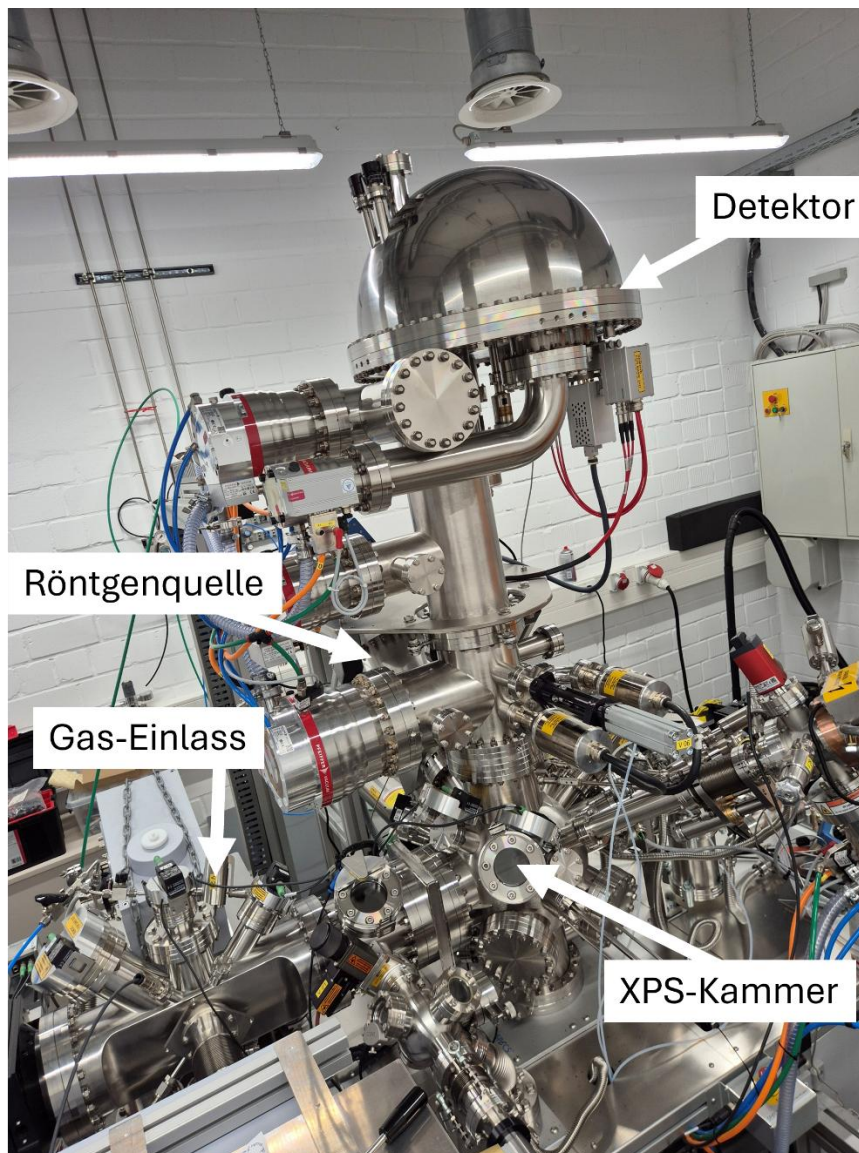


Abbildung 23 Für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie verwendetes NAP-XPS System. Eigene Photographie des NAP-XPS-Systems (Specs Surface Nano Analysis GmbH, Deutschland) am TMC

Die Analyse der aufgenommenen Spektren wurde mit der Software Unifit 2019<sup>[222]</sup> durchgeführt. Für alle Orbitalspektren wurde zur Analyse ein Shirley-Hintergrund verwendet und die Peaks wurden mit einer Kombination aus Gauß- und Lorentz-Linienform gefittet. Der Si2p-Peak wurde mit Dublettpeaks mit einer Si 2p<sub>3/2</sub>-Si 2p<sub>1/2</sub>-Aufspaltung von 0,6 eV und einem relativen Intensitätsverhältnis von 2:1 angepasst. Für die O1s und C1s Peaks wurden Singulettpeaks verwendet.

Zur Bestimmung der Oberflächenstöchiometrie bei den Messungen in 1,5 mbar N<sub>2</sub>-Atmosphäre wurden die Peakflächen mit Normalisierungsfaktoren korrigiert, die kalibriert werden mussten, um die energieabhängige Abschwächung des Photoelektronensignals

aufgrund der Wechselwirkung mit der Stickstoffatmosphäre zu berücksichtigen. Zur Bestimmung der modifizierten Normalisierungsfaktoren wurde eine auf einem goldbeschichteten Si-Wafer abgeschiedene SiO<sub>2</sub>-Schicht (29 nm) bei UHV-Bedingungen und unter 1,5 mbar N<sub>2</sub>-Atmosphäre gemessen. O1s, Si2p und C1s wurden ausgewertet. Das Signal des C1s resultierte aus adventitious carbon. Die von der kinetischen Energie (KE) abhängigen Empfindlichkeitsfaktoren (SF) für jeden Peak wurden anhand des folgenden Ausdrucks berechnet:

$$SF(KE) = \sigma \lambda T \frac{A_{N_2}}{A_{UHV}} \quad (18)$$

Dabei sind  $\sigma$  die theoretischen Scofield-Ionisationsquerschnitte für monochromatisierte AlK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  die elektronische inelastische mittlere freie Weglänge,  $T$  wird durch die Transmissionsfunktion des Geräts bestimmt, und  $A_{N_2}$  und  $A_{UHV}$  sind die bei 1,5 mbar N<sub>2</sub> bzw. UHV gemessenen Peakflächen. Die korrigierten SF sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 Werte für die Berechnung der Oberflächenzusammensetzung in 1,5 mbar N<sub>2</sub>-Atmosphäre. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

	$\sigma$	$\lambda$	T	$A_{N_2}/A_{UHV}$	SF (korrigiert)
O1s	2.93	17.08	0.982	0.313	15.37
C1s	1	20.28	1.115	0.556	12.58
Si2p	0.817	22.53	1.045	0.359	6.91

### 4.3.3. Wasserkontaktwinkel Messungen

Wasser-Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem OCA 15plus (DataPhysics Instruments GmbH, Deutschland) in Kombination mit der SCA20-Software durchgeführt. Für die Kontaktwinkelmessungen wurde Wasser (ROTISOLV® HPLC Gradient Grade, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland) verwendet. 5 µl Tropfen wurden auf die Oberfläche gegeben. Für jede Probe wurden vier bis fünf Tropfen gemessen und die Winkel gemittelt.

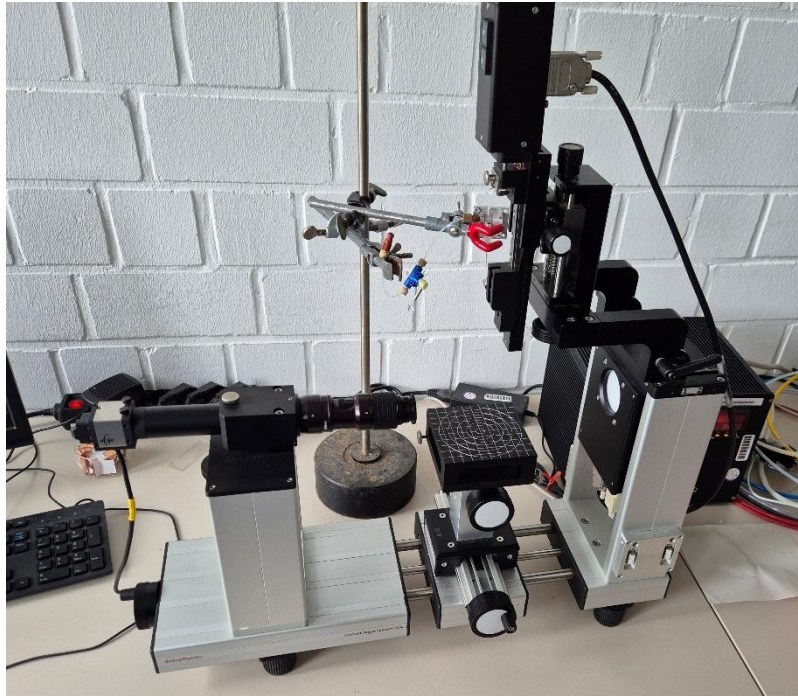


Abbildung 24 Für die Wasserkontaktwinkelmessungen verwendete Kontaktwinkelanlage. Eigene Photographie des OCA 15plus, DataPhysics Instruments GmbH, Deutschland am TMC



#### 4.3.4. Ellipsometrie

Die Ellipsometrie wurde zur Bestimmung der Schichtdicke eingesetzt. Das verwendete Gerät war ein Nulling-Ellipsometer vom Typ EP3 der Firma Accurion. Die Messungen wurden im Wellenlängenbereich von 364 nm bis 906 nm bei einem Einfallswinkel (AOI) von 70° durchgeführt. Die Schichtdicke  $d$  wurden mit der Software EP4 Model bestimmt. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Modell bestehend aus einem Substrat, einer Beschichtung, die durch ein mathematisches Modell beschrieben wurde, und einer Umgebung verwendet. Als Umgebung wird aus der Datenbank ein Luft Modell definiert. Als Substrat dient eine Referenzmessung der jeweils verwendeten Probe vor der Plasmabeschichtung. Die Beschichtung wird über die Cauchy-Funktion der Form  $n(\lambda) = A + 3000/\lambda^2$  und  $k(\lambda) = 0$  beschrieben, wobei  $n$  der Brechungsindex,  $k$  der Absorptionskoeffizient,  $A$  ein materialspezifischer Koeffizient und  $\lambda$  die Wellenlänge ist. In die Software EP4 Model wurden die Messdaten der beschichteten Proben geladen und die Schichtdicke der Beschichtung wird mathematisch über die Angleichung des Modells an die Messdaten bestimmt.

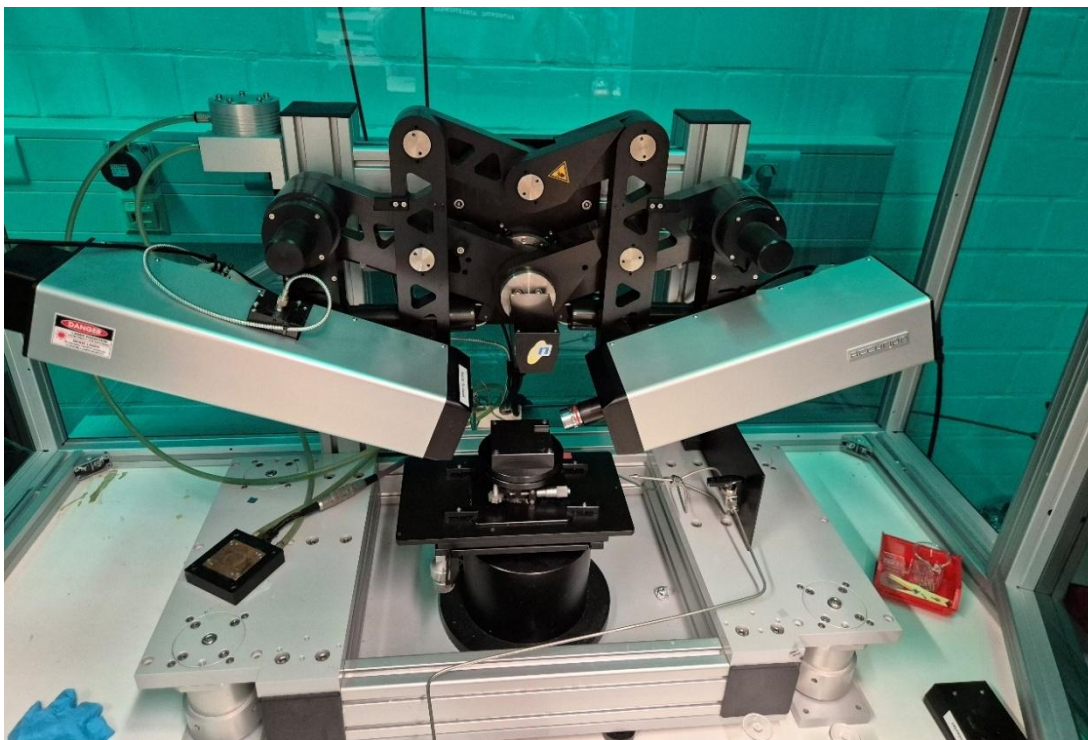


Abbildung 25 Für die Schichtdickenbestimmung verwendetes Ellipsometer. Eigene Fotografie des Nulling-Ellipsometer Typ EP3, Accurion GmbH, Deutschland am TMC

#### 4.3.5. ATR-FTIR

ATR-FTIR-Spektren wurden mit einem Spectrum two FTIR-Spektrometer (Perkin Elmer) aufgenommen, das mit einem LiTaO<sub>3</sub>-Detektor ausgestattet war. Die Proben wurden auf einen Diamant-Kristall gepresst und über 24 Scans mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> gemittelt. Die Spektren wurden mit der Spektrometer eigenen Software „Spectrum“ automatisch einer Grundlinienkorrektur unterzogen. Diese Korrektur ist erforderlich, da die Streuung der IR-Strahlung an der Probenoberfläche zu einem Anstieg der Grundlinie führt. Die Korrektur erfolgte, ohne die Bandenintensitäten zu verfälschen. Hierzu identifizierte die Software Datenpunkte in spektralen Bereichen, die eindeutig der Grundlinie zugeordnet werden konnte. Auf Basis dieser Punkte wurde eine Grundlinie berechnet und anschließend vom Originalspektrum subtrahiert. Zusätzlich erfolgte eine ATR-Korrektur, welche auf den spezifischen Eigenschaften des verwendeten ATR-Kristalls basierte. Für den eingesetzten Diamant-Kristall sind die geometrischen Parameter in der Software hinterlegt, sodass die Korrektur ebenfalls automatisch vorgenommen werden konnte. Ziel dieser Korrektur war der Ausgleich der wellenlängenabhängigen Unterschiede in der Eindringtiefe der IR-Strahlung, welche sich auf die Intensität der Absorptionsbanden auswirken.



Abbildung 26 Für die ATR-FTIR verwendetes FTIR-Spektrometer Eigene Fotografie des Spectrum two, Perkin Elmer, am TMC

#### 4.3.6. Peel-Test

Die Proben für den Peel-Test wurden vor der Beschichtung auf eine Größe von etwa 50 mm x 8-10 mm geschnitten. Für den Peel-Test wurde ein Teil dieser Proben uniaxial um 5 % gedehnt, um spannungsinduzierte Risse in der Barrierschicht zu erzeugen. Zu diesem Zweck wurde eine MFP 3D NanoRack (Asylum Research) Streckvorrichtung verwendet.

Für den Peel-Test wurden beschichtete Proben mit der beschichteten Oberfläche auf eine Metallplatte geklebt (LOCTITE SI 5366). Anschließend wurden die PP-Folien in einem 90°-Peel-Test mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/s abgezogen. Die Schälkräfte wurden mit einem digitalen Kraftmesser ZP-200N (IMADA, Japan) aufgezeichnet. Eine Skizze des Peel-Tests ist in Abbildung 27 zu sehen.

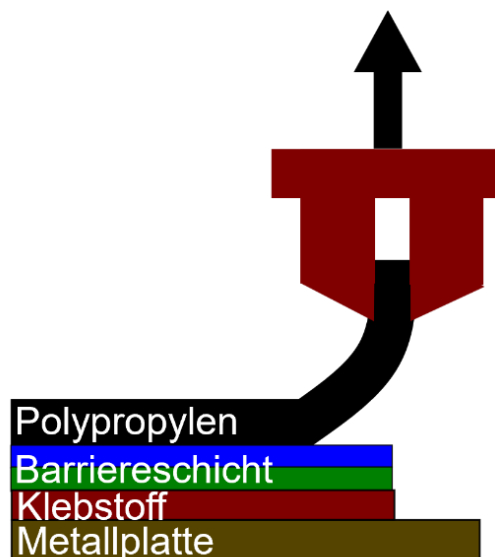


Abbildung 27 Skizze zur Durchführung des Peel-Tests. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup>  
© 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

#### 4.3.7. FE-REM

Die Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-SEM) wurde mit einem Neon 40 FE-SEM-Mikroskop (Carl Zeiss SMT AG, Deutschland) durchgeführt. Dies ist mit einem In-Lens-Detektor und einem SE2-Detektor ausgestattet. Zur Aufzeichnung der Bilder wurde eine Beschleunigungsspannung zwischen 0,5 kV und 1 kV verwendet.



Abbildung 28 Für die Oberflächenanalyse verwendetes Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop Neon 40 FE-SEM-Mikroskop (Carl Zeiss SMT AG, Deutschland) an der UPB (Fotographie: Nadine Builtkamp)



## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. AFM-IR Surface-Sensitive Untersuchungen an dünnen SiO<sub>x</sub>

#### Schichten auf Polypropylen

Die photothermische AFM-IR Spektroskopie ist eine Methode zur Aufnahme von IR-Spektren mit einer hohen räumlichen Auflösung. Durch die Messung der thermischen Ausdehnung einer Probe mittels AFM während der Bestrahlung der Probe mit einem einstellbaren Infrarotlasers können Ortsauflösungen im Bereich von 10 nm erreicht werden<sup>[177]</sup>. Die AFM-IR Messungen können durch ihre hohe Ortsauflösung zur Untersuchung von kleinen Defekten in Beschichtungen eingesetzt werden. Für Voruntersuchungen wurde eine Polypropylenprobe, die mit 50 nm SiO<sub>x</sub> beschichtet wurde, um 10% gedehnt, damit Risse in der Beschichtung entstehen. Diese Probe wurde mittels AFM-IR im Kontaktmodus analysiert. Durch das Topographiebild in Abbildung 29 a) konnte der induzierte Riss im Messbereich lokalisiert werden. Die aufgenommenen AFM-IR-Spektren in b) zeigen, dass der entstandene Riss vollständig durch die SiO<sub>x</sub> Beschichtung bis zur Polymeroberfläche reicht, da in dem Spektrum an Position 2 keine Si-O-Si Schwingungsbande identifiziert werden kann. Auch die AFM-IR-Spektroskopie-Bilder, bei denen die photothermische Ausdehnung der Probe über das gesamte Topographiebild bei einer festgelegten Wellenlänge gemessen wurde, bestätigen, dass der Riss durch die gesamte Beschichtung reicht. Das in Abbildung 29 c) gezeigte Bild stellt die ortsabhängige Intensität der photothermischen Ausdehnung für die Si-O-Si Schwingungsbande bei 1068 cm<sup>-1</sup> dar. Hier ist deutlich zu erkennen, dass innerhalb des Risses keine thermische Ausdehnung stattfindet. Im Gegensatz dazu ist in d) die ortsabhängige Intensität der photothermischen Ausdehnung für die CH<sub>3</sub>-Schwingung bei 1455 cm<sup>-1</sup> abgebildet. Hier zeigt sich die größte photothermische Ausdehnung innerhalb des Risses.

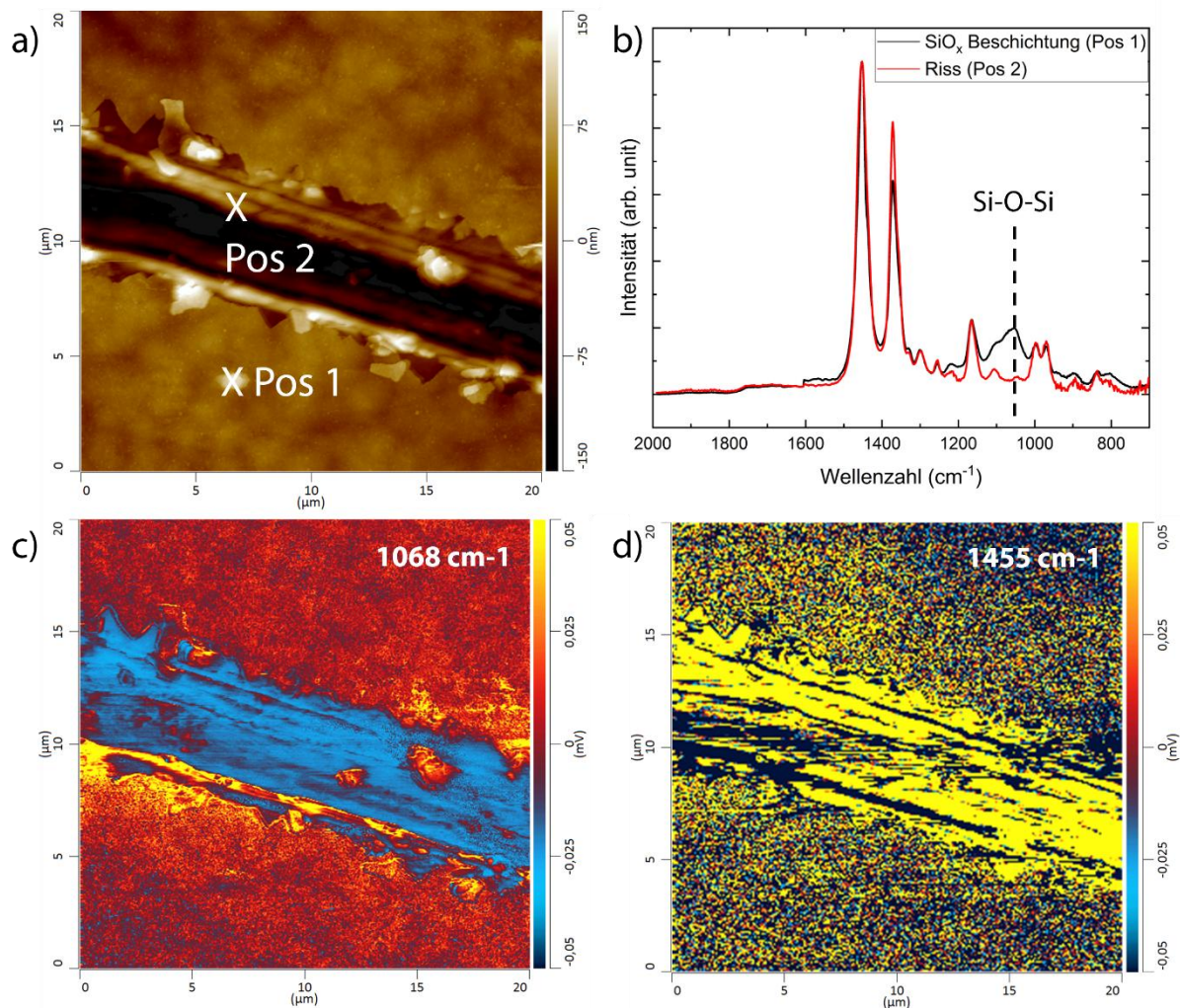


Abbildung 29 AFM-IR Analyse einer um 10% gedehnten Polypropylenprobe, die mit 50 nm SiO<sub>x</sub> beschichtet wurde. In a) ist das Topographiebild dieser Probe dargestellt. Die AFM-IR Spektren, die in b) abgebildet sind, wurden an den markierten Positionen in a) im Kontaktmodus aufgenommen. In c) und d) sind AFM-IR-Spektroskopie-Bilder dargestellt. Diese zeigen die örtliche photothermische Ausdehnung der Probe bei einer festgelegten Wellenlänge. In c) ist die Wellenlänge auf die Si-O-Si Schwingung bei 1068  $\text{cm}^{-1}$  fixiert worden und in d) bei der CH<sub>3</sub> Schwingung bei 1455  $\text{cm}^{-1}$ .

Diese Untersuchungen zeigen das Potential dieser Messmethode zur Analyse von Defekten in Beschichtungen. Allerdings fällt hier auf, dass die Informationstiefe der Messungen im Kontaktmodus für diese Messungen hoch ist. Dies kann insbesondere bei Messungen auf sehr dünnen Schichten zu Fehlinterpretationen führen. Daher werden in diesem Kapitel die AFM-IR Messmethoden Resonance-Enhanced Kontaktmodus und der Surface-Sensitive Modus hinsichtlich ihrer Oberflächensensitivität und ihrer Eignung im Einsatz bei dünnen Beschichtungen auf Polypropylen substraten verglichen.

### 5.1.1. XPS-Charakterisierung der Schichten

Die XPS-Daten in Abbildung 30 und Abbildung 31 zeigen, dass die Abscheidungen der dünnen Siliziumoxid-Schichten erfolgreich waren. In den Survey Spektren sind die Peaks von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Silizium sichtbar. Der N1s-Peak stammt aus der Stickstoffatmosphäre, die für den Ladungsausgleich durch die Atmosphäre verwendet wurde<sup>[122]</sup>. Der C1s-Peak kann bei der Probe mit 50 nm SiO<sub>x</sub>-Schicht dem adventitious Carbon zugeordnet werden. Bei der Probe mit 5 nm SiO<sub>x</sub>-Schicht ist der C1s-Peak eine Mischung aus adventitious Carbon und dem Signal des unter der Beschichtung liegenden Polypropylensubstrats.

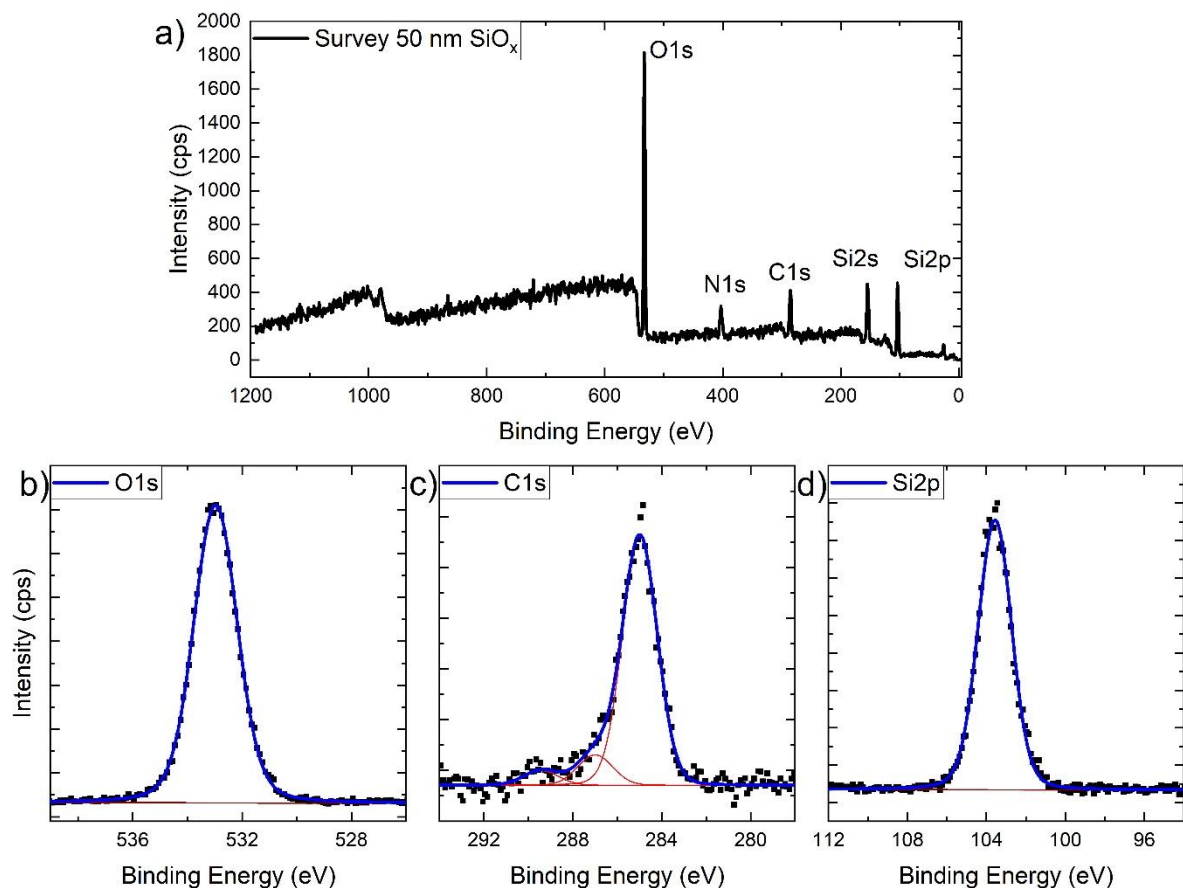


Abbildung 30 NAP-XPS Survey Spektrum (a) und hochauflösende Kernniveauspektren von Sauerstoff O1s (b), Kohlenstoff C1s (c) und Silizium Si2p (d) der mit 50 nm SiO<sub>x</sub> beschichteten Polypropylenfolie. Die Messung wurde in 1,5 mbar N<sub>2</sub>-Atmosphäre zur Ladungskompensation der isolierenden Probe gemessen. Die schwarzen Punkte stellen die gemessenen Daten dar, während die blauen Kurven das Ergebnis des Fits der Messdaten sind, die verschiedene Komponenten enthalten, die durch die roten Linien dargestellt sind. © 2024 Müller et al.; licensee Beilstein-Institut

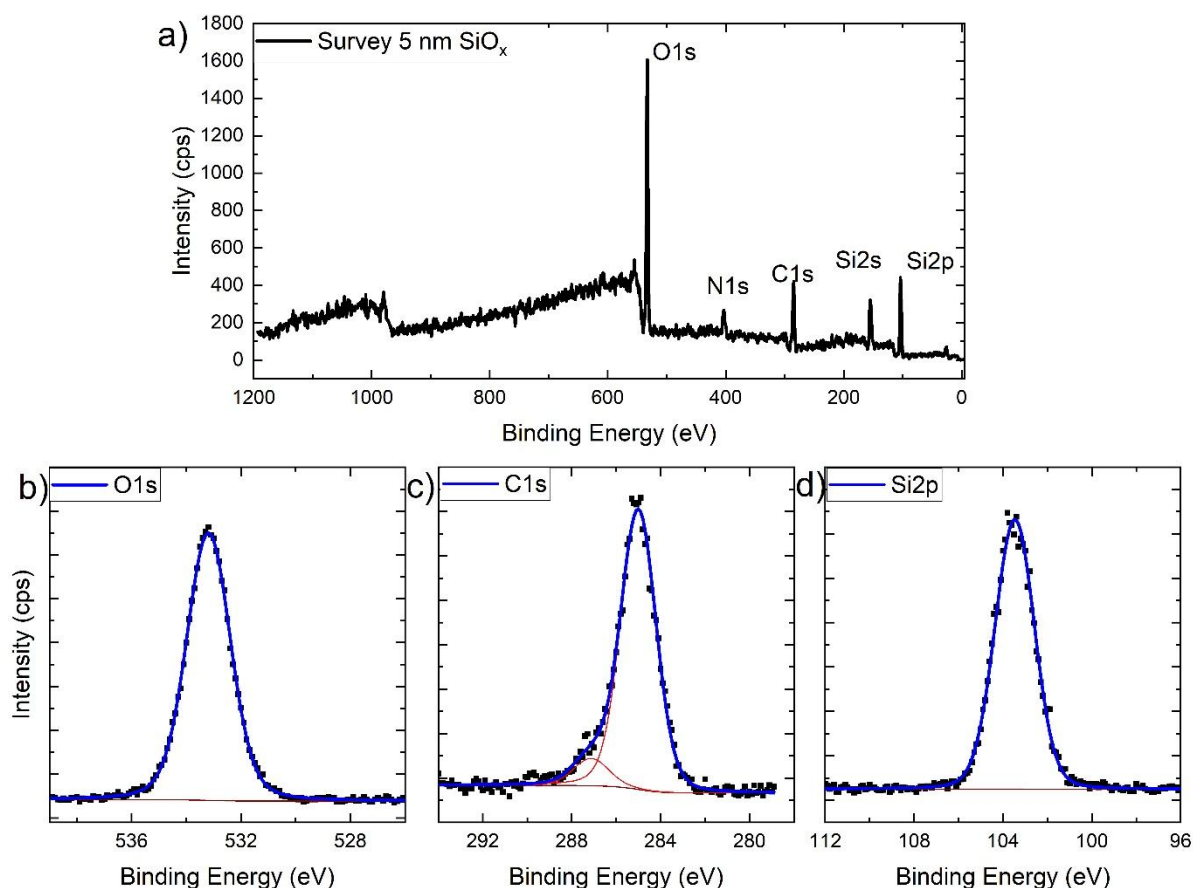


Abbildung 31 NAP-XPS Survey Spektrum (a) und hochauflösende Kernniveauspektren von Sauerstoff O1s (b), Kohlenstoff C1s (c) und Silizium Si2p (d) der mit 5 nm SiO<sub>x</sub> bedeckten Polypropylenfolie. Die Messung wurde in 1,5 mbar N<sub>2</sub>-Atmosphäre zur Ladungskompensation der isolierenden Probe gemessen. Die schwarzen Punkte stellen die gemessenen Daten dar, während die blauen Kurven das Ergebnis des Fits der Messdaten sind, die verschiedene Komponenten enthalten, die durch die roten Linien dargestellt sind. © 2024 Müller et al.; licensee Beilstein-Institut

Die Orbitalspektren des O1s, C1s und Si2p sind auch in Abbildung 30 und Abbildung 31 dargestellt. Für die Darstellung wurden die Spektren ladungskorrigiert, indem die Bindungsenergie des Si2p-Peaks auf 103,5 eV festgelegt wurde, was dem Siliziumoxid entspricht<sup>[223]</sup>. Da die BE-Skala in diesem Fall jedoch aufgrund der nichtleitenden Natur der Proben nicht eindeutig festgelegt werden kann, erfolgt die chemische Identifizierung des Oxidfilms durch Auswertung der BE-Differenz zwischen den O1s und Si2p-Peaks<sup>[224]</sup>. Der O1s-Si2p-Abstand beträgt 429,6 eV für den 50 nm-Film und 429,9 eV für den 5 nm-Film. Diese stehen in guter Übereinstimmung mit Werten, die in der Literatur für die PE-CVD-Abscheidung von SiO<sub>x</sub>-Filmen aus HMDSO/O<sub>2</sub>/Ar-Gasmischungen gefunden wurden<sup>[48]</sup>. Ein Vergleich der relativen Intensitäten der O1s- und Si2p-Peaks der beiden Proben (siehe

Tabelle 3) unterstützt zusätzlich das Ergebnis, dass die chemische Zusammensetzung der beiden SiO<sub>x</sub>-Schichten die gleiche ist.

Tabelle 3 Quantifizierung der Oberflächenzusammensetzung der Siliziumoxidschichten auf der Polypropylenfolie

Probe	O1s-Si2p (eV)	Relative Flächen [%]
50 nm SiO <sub>x</sub>	429,6	64
		36
5 nm SiO <sub>x</sub>	429,9	65
		35

### 5.1.2. Gegenüberstellung von AFM-IR Messmethoden und Oberflächensensitivität

Die präparierten Proben wurden mittels photothermischen AFM-IR untersucht. Zunächst wurden AFM-Topografie-Bilder im Kontaktmodus aufgenommen, um die Oberfläche der Proben abzubilden (Abbildung 32). Auf dem Bild der Probe mit der 50 nm dicken SiO<sub>x</sub>-Schicht (Abbildung 32 a)) ist ein säulenartig gewachsener SiO<sub>x</sub>-Film zu erkennen. Die Oberfläche ist rauer geworden. Außerdem sind kleine Risse in der SiO<sub>x</sub>-Schicht zu erkennen. Diese Risse wurden durch die uniaxiale Streckung von etwa 10 % hervorgerufen. Die Topografie der 5 nm Probe (Abbildung 32 b)) zeigt eine glatte Oberfläche mit Erhebungen und Tälern. Diese resultieren aus dem Herstellungsverfahren der verwendete Polypropylenfolie.



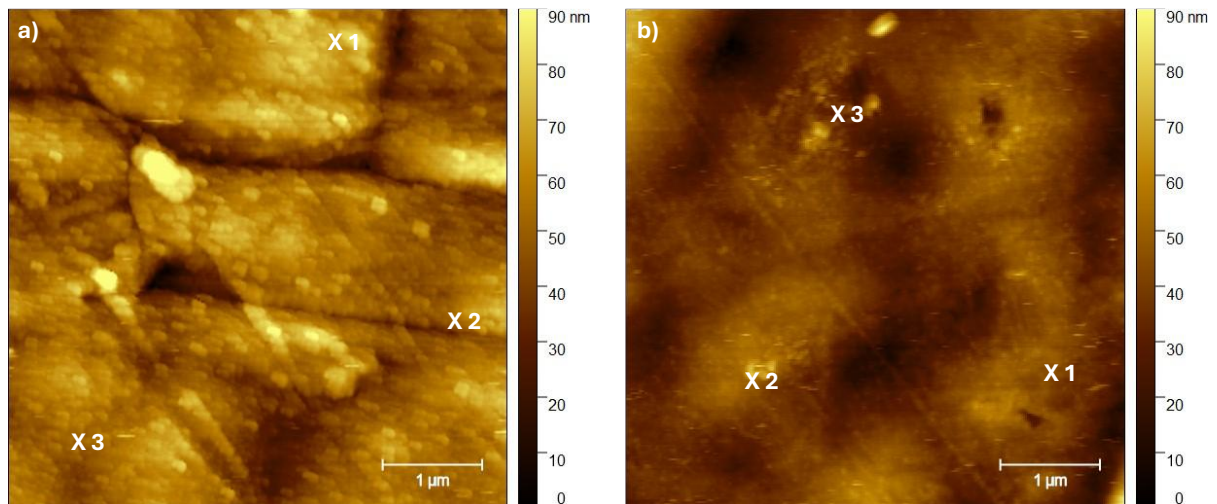


Abbildung 32 AFM-topographiebilder der mit 50 nm (a) und 5 nm SiO<sub>x</sub> (b) beschichteten Polypropylenfolie. Die markierten Stellen in den Bildern stellen die Positionen dar, an denen die AFM-IR-Spektren im Surface-Sensitive Modus und Kontaktmodus aufgenommen wurden. © 2024 Müller et al.; licensee Beilstein-Institut

Die photothermischen AFM-IR-Spektren im Kontakt- und im Surface-Sensitive Modus wurden an den in den AFM-Bildern markierten Stellen aufgenommen (Abbildung 32). Die resultierenden Spektren sind in Abbildung 33 (Kontaktmodus) und Abbildung 34 (Surface-Sensitive Modus) dargestellt. Die Spektren sind für einen besseren Vergleich normiert worden.

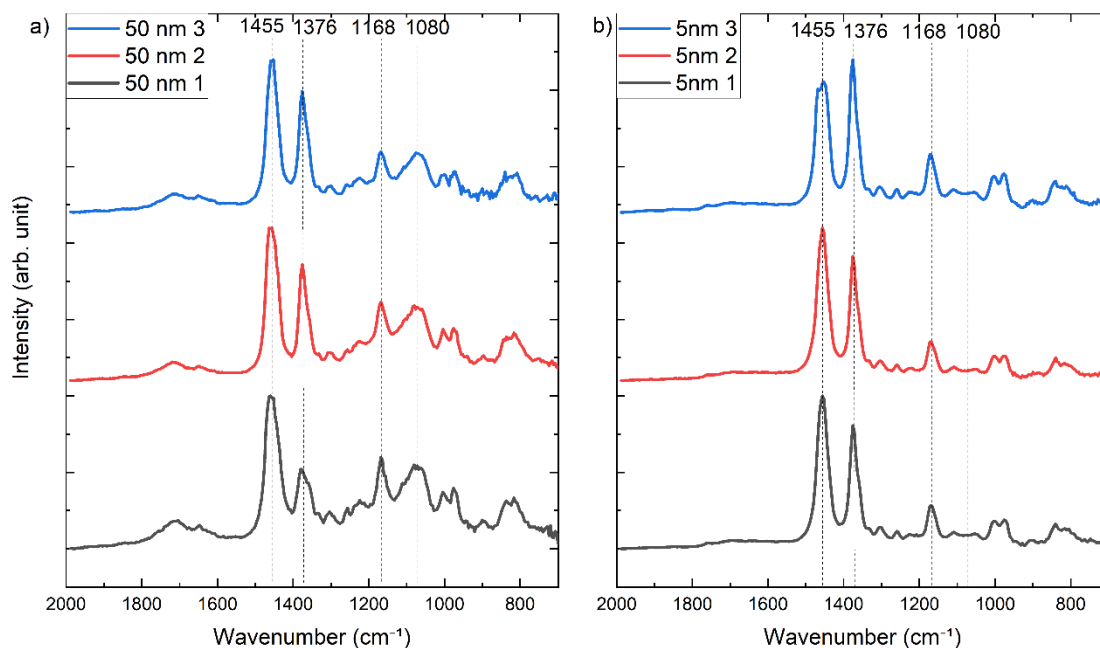


Abbildung 33 Kontaktmodus-AFM-IR-Spektren der Polypropylenprobe mit 50 nm (a) und 5 nm SiO<sub>x</sub> (b), aufgenommen an den markierten Stellen im AFM-Bild in Abbildung 32 © 2024 Müller et al.; licensee Beilstein-Institut

Die im Kontaktmodus aufgenommenen AFM-IR-Spektren in Abbildung 33 zeigen Peaks entsprechend der asymmetrischen CH<sub>3</sub>-Verformungsschwingung und der CH<sub>2</sub>-Biegeschwingung bei 1455 cm<sup>-1</sup>, der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Verformungsschwingung bei 1376 cm<sup>-1</sup> und der CH<sub>3</sub>-Rocking-Bande bei 1168 cm<sup>-1</sup>, die alle aus der Polymerfolie resultieren<sup>[48,225]</sup>. In den Spektren der Probe mit einer 50 nm dicken SiO<sub>x</sub>-Schicht tritt ein breiter Peak bei 1080 cm<sup>-1</sup> auf, der den transversalen Schwingungsmoden von Si-O-Si entspricht<sup>[131,226,227]</sup>. Im Gegensatz dazu zeigt die Probe mit dem dünnen SiO<sub>x</sub>-Film keinen breiten Peak um 1080 cm<sup>-1</sup>. Dennoch haben die XPS-Spektren in Abbildung 31 gezeigt, dass die SiO<sub>x</sub>-Abscheidung erfolgreich war. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Empfindlichkeitsgrenze der photothermischen AFM-IR-Spektroskopie im Kontaktmodus aufgrund der geringen Dicke des abgeschiedenen SiO<sub>x</sub>-Films erreicht ist.

Zur Verbesserung der Oberflächenauflösung der Probe mit dem 5 nm SiO<sub>x</sub>-Film, wurde der Surface-Sensitive Modus verwendet (siehe Abbildung 34). Hier wurden für diese photothermische AFM-IR-Spektren dieselben Proben verwendet. Diese Messungen wurden bei einer Ansteuerfrequenz von 847 kHz und einer Detektionsfrequenz von 205 kHz durchgeführt. Darüber hinaus wurde die Pulsfrequenz des Lasers auf 646 kHz eingestellt.

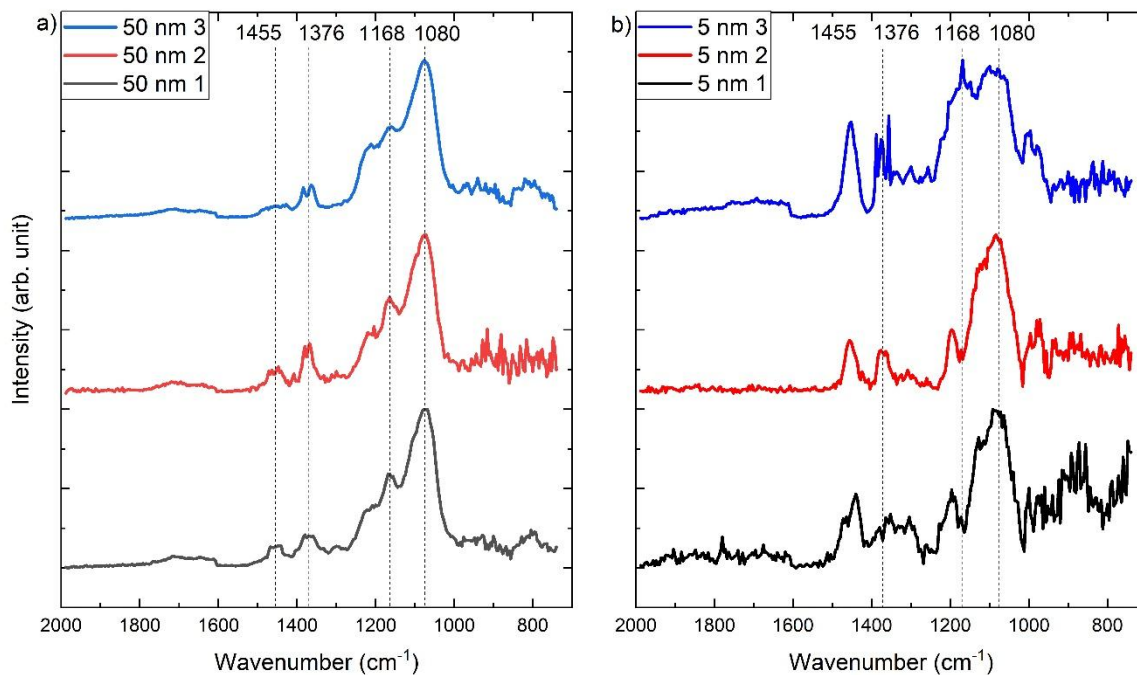


Abbildung 34 Surface-Sensitive AFM-IR-Spektren der Polypropylenproben mit 50 nm (a) und 5 nm dünner PECVD-SiO<sub>x</sub>-Schicht (b). Die Spektren wurden an den markierten Positionen im AFM-Bild in Abbildung 33 aufgenommen. © 2024 Müller et al.; licensee Beilstein-Institut

Die AFM-IR-Spektren im Surface-Sensitive Modus in Abbildung 34 zeigen eine hohe Intensität im Bereich zwischen 1000 cm<sup>-1</sup> und 1200 cm<sup>-1</sup>, das den Si-O-Si Schwingungen entspricht. Gleichzeitig hat die Intensität der CH<sub>(3)</sub>- und CH<sub>2</sub>-Absorptionsbanden bei 1455 cm<sup>-1</sup> und 1376 cm<sup>-1</sup> abgenommen. Im Surface-Sensitive Modus enthält das gemessene Signal weniger Informationen über die tiefere Bulkphase des Substrats und mehr Informationen über den oberflächennahen Bereich. Bei Proben mit einer dickeren SiO<sub>x</sub>-Schicht führt dies zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis. Obwohl die Spektren der Probe mit einer geringen SiO<sub>x</sub>-Schichtdicke immer noch deutliche Peaks des Polypropylensubstrats, welches sich unterhalb der SiO<sub>x</sub>-Schicht befindet, aufweisen, wird bei beiden Proben eine verbesserte Oberflächenempfindlichkeit erreicht. Bei näherer Betrachtung der Spektren ist der breite Peak, der der transversalen Si-O-Si-Schwingung bei 1080 cm<sup>-1</sup> entspricht, deutlich zu erkennen und dominiert sogar das Gesamtspektrum<sup>[131,228]</sup>.

Der Peak bei 1168 cm<sup>-1</sup>, der dem CH<sub>3</sub>-Rocking entspricht, wird von der breiten Si-O-Si-Bande überlagert, wie in allen für die Probe mit der 50 nm SiO<sub>x</sub>-Schicht gemessenen Spektren zu erkennen ist. Interessanterweise erscheint dieser Peak als negativer Peak in



einigen der gemessenen Spektren der Probe, die mit 5 nm SiO<sub>x</sub>-Schicht beschichtet ist (in Abbildung 34 b, schwarze und rote Spektren). Es ist derzeit unklar, ob dieser Effekt auf ein durch die Cantileverspitze verursachtes Artefakt zurückzuführen ist.

Interessant ist, dass die relative Intensität der PP-Bande bei 1455 cm<sup>-1</sup> im Vergleich zur PP-Bande bei 1376 cm<sup>-1</sup> abnimmt, wenn die 50 nm SiO<sub>x</sub>-Probe im Surface-Sensitive Modus gemessen wird. Die relative Intensität dieser Bande nimmt bei der Messung der 5 nm SiO<sub>x</sub>-Schicht wieder zu. Die Ergebnisse scheinen darauf hinzudeuten, dass die Bande bei 1455 cm<sup>-1</sup> aus tieferen Bulk-Bereichen innerhalb des PPs resultieren könnte, die weiter von der Grenzfläche zum SiO<sub>x</sub> entfernt sind.

Um den Vorteil des Surface-Sensitive Modus hervorzuheben und die Homogenität der Beschichtung zu zeigen, wurden weitere Messungen an der Probe mit der 5 nm SiO<sub>x</sub>-Beschichtung durchgeführt. Hierfür wurde ein Vergleich des Surface-Sensitive AFM-IR mit dem AFM-IR im Kontaktmodus durchgeführt. Allerdings ist bei diesen Kontaktmodus Messungen die Pulsfrequenz des Lasers auf eine höhere Kontaktresonanzfrequenz des Cantilevers (im Vergleich zu vorherigen Kontaktmodus Messungen) für eine höhere Oberflächenempfindlichkeit eingestellt.

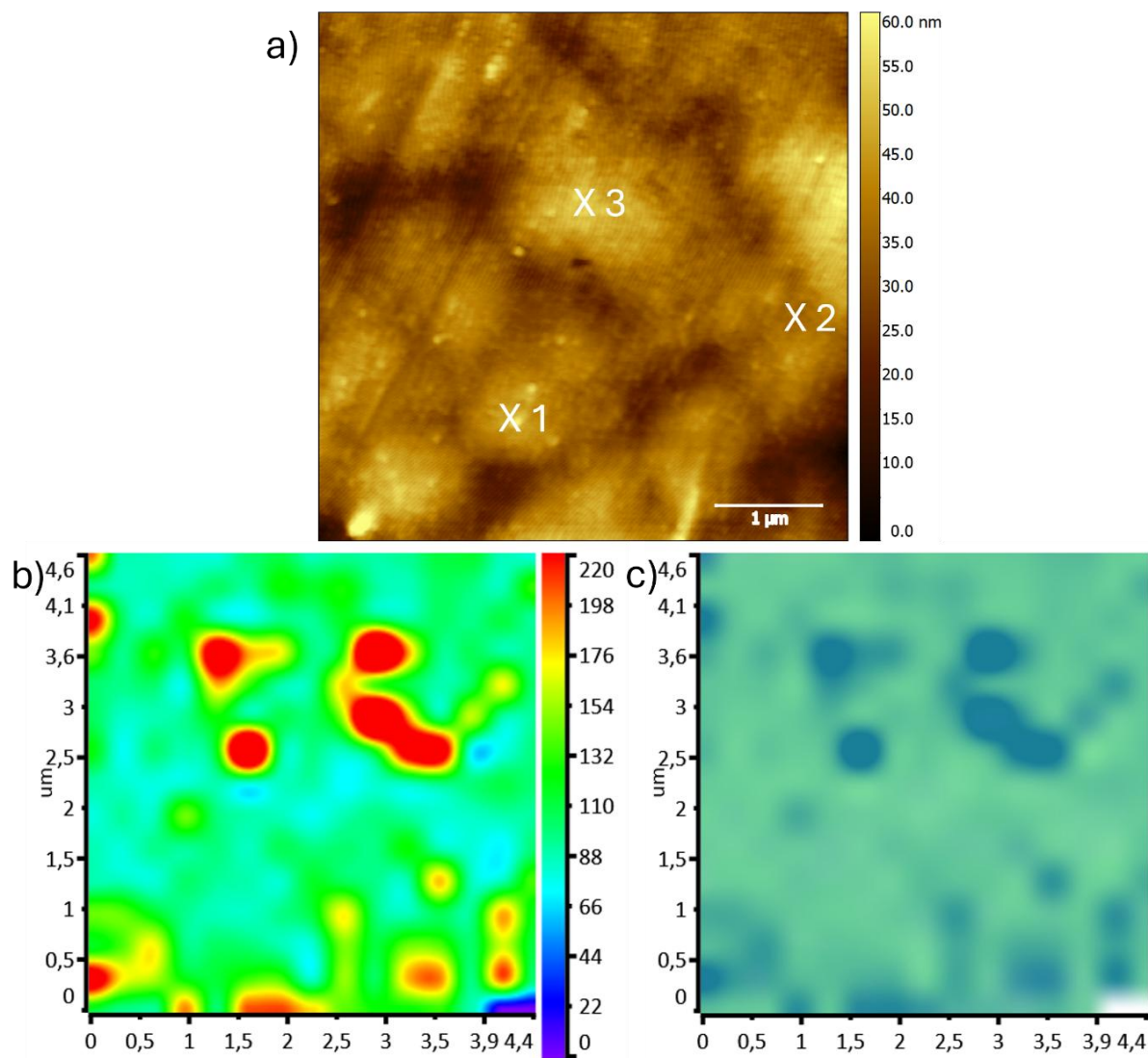


Abbildung 35 a) Im Kontaktmodus aufgenommenes Topographiebild des untersuchten Bereichs der mit einem 5 nm  $\text{SiO}_x$ -Film beschichteten Polypropylenprobe. Die Markierungen in diesem Bild entsprechen den Stellen, an denen die AFM-IR-Spektren aufgenommen wurden. Die Bilder b) und c) zeigen das Hyperspektralbild dieses Bereichs, der mit 15 x 15 einzelnen IR-Spektren gemessen wurde. Die Pulsfrequenz des Lasers betrug bei diesen Messungen 771 kHz. Bild b) zeigt die Intensitätsverteilung der  $1080\text{ cm}^{-1}$ -Absorptionsbande. In Bild c) ist das Intensitätsverhältnis der Absorptionsbanden bei  $1080\text{ cm}^{-1}$  (blau) und  $1455\text{ cm}^{-1}$  (grün) dargestellt. © 2024 Müller et al.; licensee Beilstein-Institut

Das Topographiebild in Abbildung 35 a) zeigt die Oberfläche mit Erhebungen und Tälern. Die hyperspektrale Messung dieses Bereichs zeigt ein Gesamtsignal der Si-O-Si-Schwingungsbande bei  $1080\text{ cm}^{-1}$  mit einigen Inseln, bei denen die Intensität höher ist. Diese können von kleinen Unterschieden in der Schichtdicke herrühren. Das Hyperspektralbild in Abbildung 35 c) zeigt das Verhältnis zwischen der Si-O-Si-Schwingungsbande bei  $1080\text{ cm}^{-1}$  (blau) und der Absorptionsbande der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Verformungsschwingung

und der CH<sub>2</sub>-Biegeschwingung bei 1455 cm<sup>-1</sup> (grün). Wie zu erwarten war, ist die Intensität des Polypropylenpeaks über das gesamte Bild höher als die des Si-O-Si Peaks, da auch bei den resonanzverstärkten Kontaktmodus Messungen die Informationstiefe noch sehr groß ist. Es ist anzumerken, dass die letzten beiden Spektren am Ende der Messung kein Signal mehr zeigen, was in den Hyperspektralbildern in der unteren rechten Ecke zu sehen ist. Die Bilder zeigen, dass die Schicht bei einer so geringen Dicke nicht vollständig homogen ist.

Zusätzlich zum hyperspektralen Bild wurden einzelne AFM-IR-Spektren an ausgewählten Stellen im resonanzverstärkten Kontaktmodus und Surface-Sensitive Modus aufgenommen (siehe Abbildung 35 a)). Hier wurden die Spektren im Surface-Sensitive Modus mit einer Antriebsfrequenz von 764 kHz und einer Detektionsfrequenz von 195 kHz aufgenommen. Der Laserpuls wurde auf 566 kHz abgestimmt. Die Messungen im resonanzverstärkten Kontaktmodus wurden mit einem Laserpuls, der einer höheren Kontaktresonanz entspricht, bei 771 kHz aufgenommen. Die Messungen sind in Abbildung 36 dargestellt.

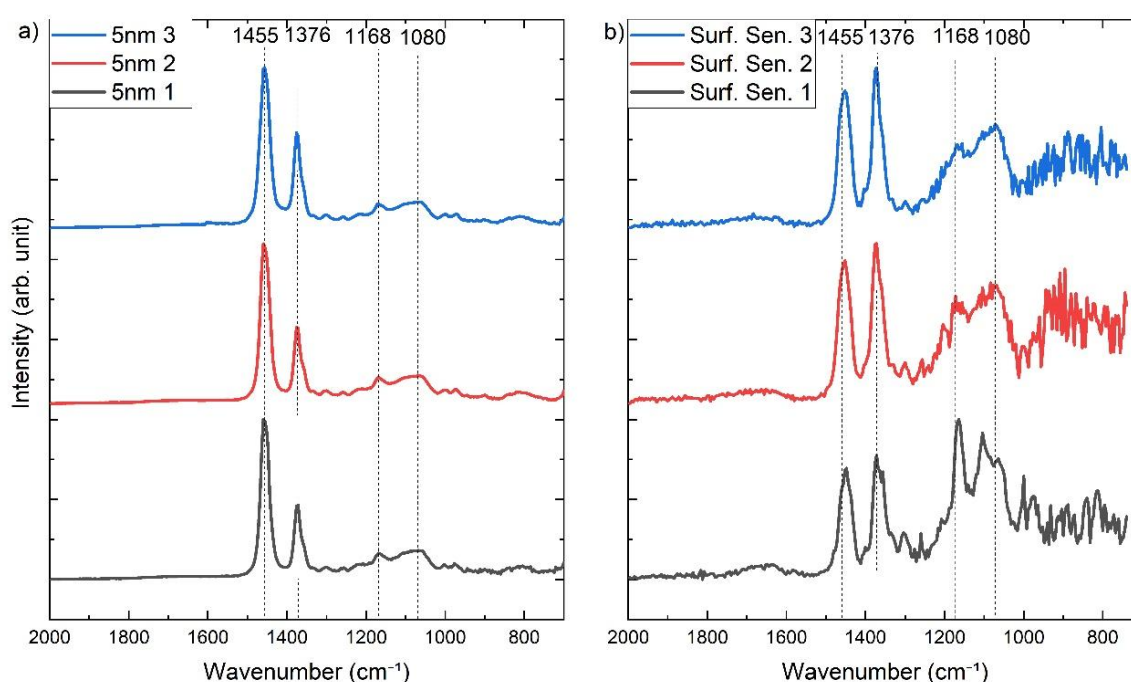


Abbildung 36 AFM-IR-Spektren, aufgenommen im resonanzverstärkten Kontaktmodus mit einer Laserpulsfrequenz von 771 kHz, was der vierten Eigenmodenfrequenz des Cantilevers entspricht (a). In b) sind die AFM-IR-Spektren dargestellt, die im Surface-Sensitive Modus mit einer Antriebsfrequenz von 764 kHz, einer Detektionsfrequenz von 195 kHz und einer Laserpulsfrequenz von 566 kHz aufgenommen wurden. © 2024 Müller et al.; licensee Beilstein-Institut

Die AFM-IR-Spektren in Abbildung 36 a) zeigen die Messung im resonanzverstärktem Kontaktmodus. Die Peaks bei  $1455\text{ cm}^{-1}$ ,  $1376\text{ cm}^{-1}$  und  $1168\text{ cm}^{-1}$ , die vom Polypropylensubstrat resultieren, sind deutlich sichtbar. Außerdem ist bei diesen Messungen mit dem auf 771 kHz eingestellten Laserpuls auch der Peak der Si-O-Si-Schwingung bei  $1080\text{ cm}^{-1}$  nachweisbar. Dies ist eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu den vorherigen, im Kontaktmodus aufgenommenen Spektren, bei denen der Laserpuls auf 69 kHz eingestellt war. Die Spektren in Abbildung 36 b) wurden im Surface-Sensitive Modus aufgenommen und zeigen das Potenzial dieser Technik. Das Signal der 5 nm dünnen  $\text{SiO}_x$ -Schicht hat sich enorm erhöht. Diese Messungen zeigen die enorme Empfindlichkeit dieser Technik, da selbst 5 nm dünne Schichten auf einem Polymersubstrat nachgewiesen werden können.

Diese Ergebnisse unterstreichen das Potenzial des Surface-Sensitive AFM-IR-Modus für die Untersuchung ultradünner Schichten und der Grenzflächen zu den Substratmaterialien.

### 5.1.3. Schlussfolgerung

In dieser Studie wurden die Vorteile des Surface-Sensitive Modus bei der AFM-IR-Charakterisierung von dünnen PECVD  $\text{SiO}_x$ -Filmen auf Polymersubstraten untersucht. Die Ergebnisse verdeutlichen die enormen Verbesserungen in der Empfindlichkeit dünner Schichten, die durch diesen Modus im Vergleich zu den etablierten Kontaktmodusmessungen erreicht werden können. Während die Messungen im Kontaktmodus durch das Signal des Polypropylensubstrats dominiert wurden, konnten im Surface-Sensitive Modus klare und gut definierte Signale der  $\text{SiO}_x$ -Dünnschichten aufgezeichnet werden. Auf diese Weise konnten AFM-IR-Spektren einer 5 nm dünnen PECVD- $\text{SiO}_x$ -Schicht, die auf dem Polypropylensubstrat gewachsen war, aufgenommen werden.

AFM-IR im Surface-Sensitive Modus ermöglichte erstmals die Analyse von Inhomogenitäten der dünnen PECVD  $\text{SiO}_x$ -Schicht während des anfänglichen Schichtwachstums.

Insgesamt zeigt diese Studie die signifikante Verbesserung der oberflächennahen Empfindlichkeit durch die Verwendung des Surface-Sensitive Modus für AFM-IR-Messungen von dünnen Beschichtungen.

## **5.2. Grenzflächenchemische und Adhäsionsuntersuchungen von siliziumorganischen PECVD-Barrieren auf post-consumer recycled Polypropylen**

### **5.2.1. Charakterisierung der Substrate und der Plasmaoberflächenaktivierung**

Die hier verwendeten Polymerfolien wurden mit einer SiOCH/SiO<sub>x</sub>-Barriere beschichtet. Vor der Abscheidung wurden die Proben in einem sauerstoffreichen Plasma vorbehandelt. Die Veränderungen, die durch die Plasmabehandlung auf den Substraten hervorgerufen wurden, werden mittels XPS, ATR-FTIR und AFM-IR analysiert. Die Auswirkungen auf die Oberflächenenergie wurden mit dem Wasserkontaktwinkel gemessen.

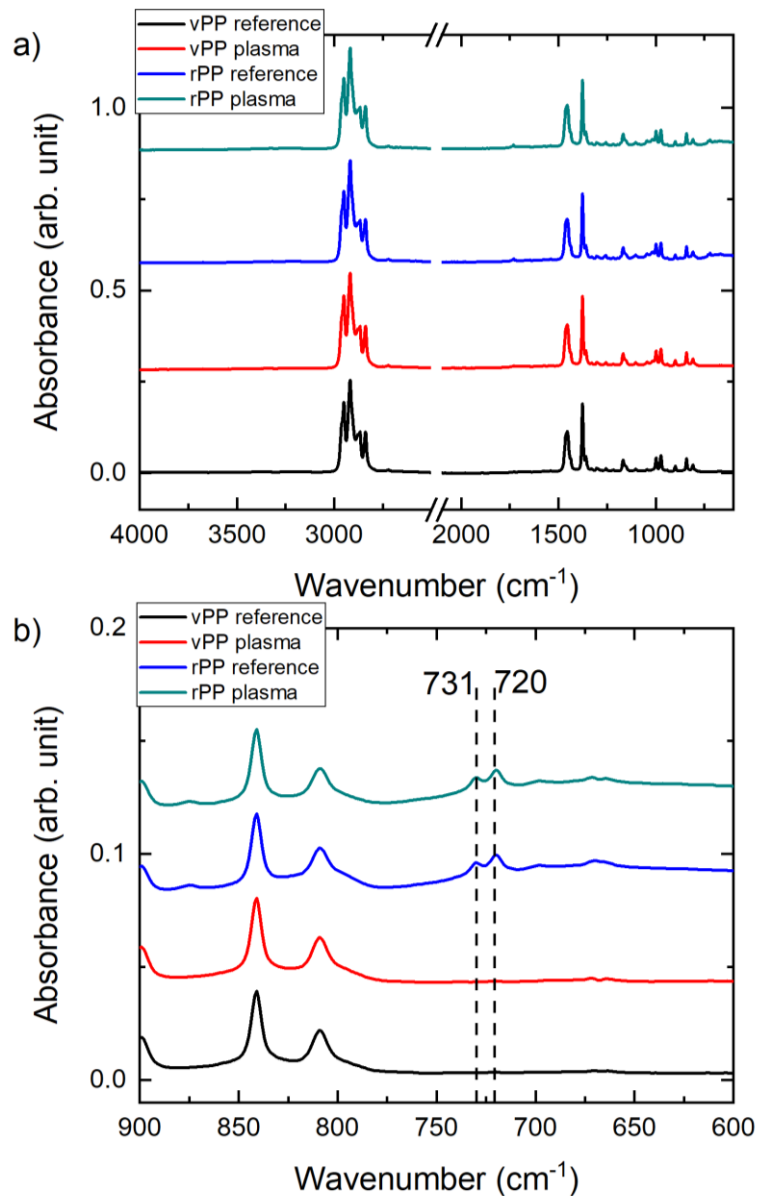


Abbildung 37 a) ATR-FTIR des rezyklierten und des virgin Polypropylens vor und nach der Plasmavorbehandlung. b) Die gleichen Spektren im Spektralbereich zwischen 600 und 900  $\text{cm}^{-1}$ . Die mit senkrechten gestrichelten Linien markierten Peaks entsprechen dem PE im rezyklierten Material. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

In Abbildung 37 a) werden die vollständigen ATR-FTIR-Spektren für das rezyklierte und das virgin Polypropylen vor und nach der Plasmavorbehandlung gezeigt. In den Spektren sind die  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Streckungsmoden zwischen 2700  $\text{cm}^{-1}$  und 3000  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen. Außerdem sind die symmetrischen und asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Verformungsschwingungen bei 1454  $\text{cm}^{-1}$  und 1377  $\text{cm}^{-1}$  in allen Spektren sichtbar<sup>[48]</sup>.

Abbildung 37 b) fokussiert sich auf den Bereich zwischen 600-900  $\text{cm}^{-1}$ . Die in der recycelten Folie vorhandenen Peaks bei 720  $\text{cm}^{-1}$  und 731  $\text{cm}^{-1}$  sind Verunreinigungen, die auf Polyethylenfragmente schließen lassen<sup>[229]</sup>. Das Bandenduplett bei 730/720  $\text{cm}^{-1}$  entsteht durch phasenverschobene und phasengleiche Schaukelschwingungen der Ethylengruppen benachbarter Ketten in einer Einheitszelle<sup>[55,139,230]</sup>. Diese PE-Fragmente innerhalb der rPP-Folie können aus dem Recyclingprozess resultieren, da hier die Trennung von PE und PP eine große Herausforderung darstellt. Allerdings können diese Verunreinigungen die Oberflächenchemie und die Materialeigenschaften negativ beeinflussen. Die ATR-Spektren zeigten keine signifikanten Veränderungen nach der Plasmavorbehandlung<sup>[55]</sup>.

Um eine höhere Oberflächenempfindlichkeit zu erreichen, wurde die AFM-IR-Technik im resonanzverstärkten Modus angewandt. Diese Technik reduziert die Informationstiefe im Gegensatz zu ATR-FTIR Untersuchungen und ist daher gut für oberflächensensitive Messungen geeignet.

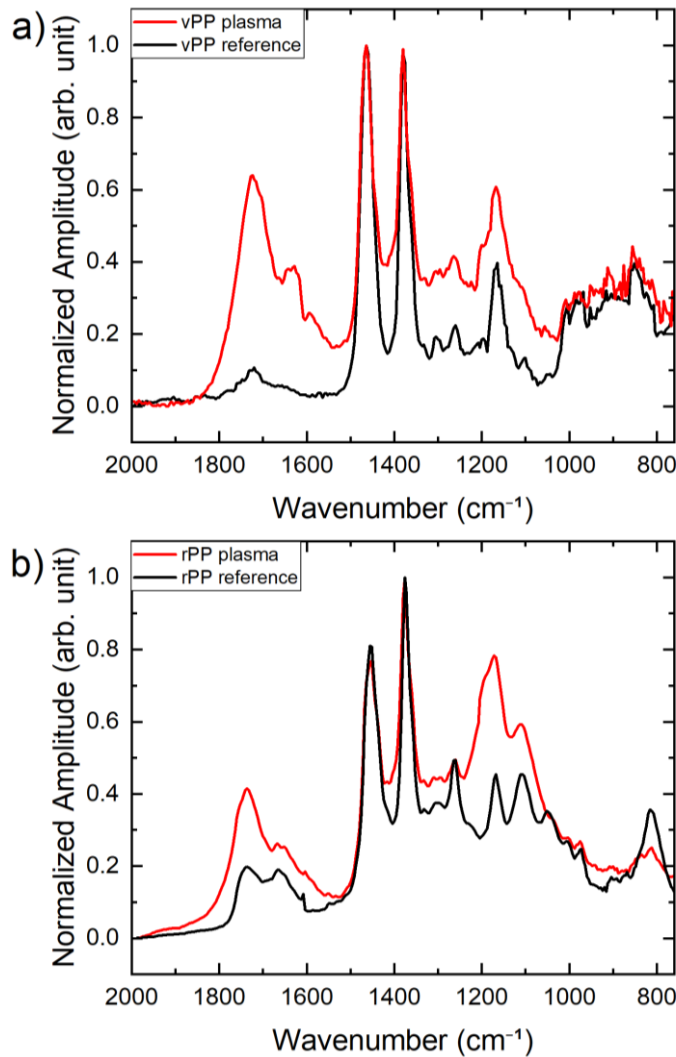


Abbildung 38 Normalisierte resonanzverstärkte AFM-IR-Spektren von virgin a) und rezyklierten b) Polypropylenproben vor (schwarz) und nach (rot) Plasmavorbehandlung. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Die resonanzverstärkten AFM-IR-Spektren sind in Abbildung 38 dargestellt. Die Spektren zeigen die symmetrischen und asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Verformungsschwingungen bei  $1454\text{ cm}^{-1}$  und  $1367\text{ cm}^{-1}$ , die dem Signal des PP entsprechen<sup>[48]</sup>. Der  $\text{C}=\text{O}$ -Peak bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  entspricht den Sauerstoffgruppen, die nur direkt an der Oberfläche vorhanden sind und die in den ATR-Spektren in Abbildung 37 nicht sichtbar waren<sup>[231]</sup>. Der Einfluss der oxidativen Plasmavorbehandlung lässt sich an der Zunahme der Intensität dieses Peaks erkennen. Die Oxidation der Polymeroberfläche ist auch an der Intensitätszunahme der  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Schwingungen im Bereich zwischen  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $1270\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen<sup>[232]</sup>. Die Intensität der  $\text{C}=\text{O}$ -Absorptionsbande ist bei virgin Polypropylen nach der Plasmaaktivierung deutlich höher als bei dem recycelten Material. Es scheint, dass in der virgin Polypropylenprobe durch die Plasmaaktivierung hauptsächlich  $\text{C}=\text{O}$ -Bindungen in



die Oberfläche eingebaut werden. Im rPP werden während des Plasmaprozesses sowohl C=O- als auch C-O-C-Bindungen gebildet. Darüber hinaus zeigt die Abnahme der Peakintensität bei 810 cm<sup>-1</sup> die Verringerung der C-C-Bindungen an der Oberfläche der rezyklierten Probe.

Zusätzlich wurden NAP-XPS-Messungen aufgenommen. Sowohl im vPP als auch im PCR-Material sind auf der Oberfläche nur Kohlenstoff und Sauerstoff vorhanden, wie aus den Survey-Messungen hervorgeht, die in Abbildung 39 dargestellt sind. Außerdem ist der N1s-Peak sichtbar, der aus der Stickstoffatmosphäre resultiert, die für den Ladungsausgleich im XPS-System verwendet wird.

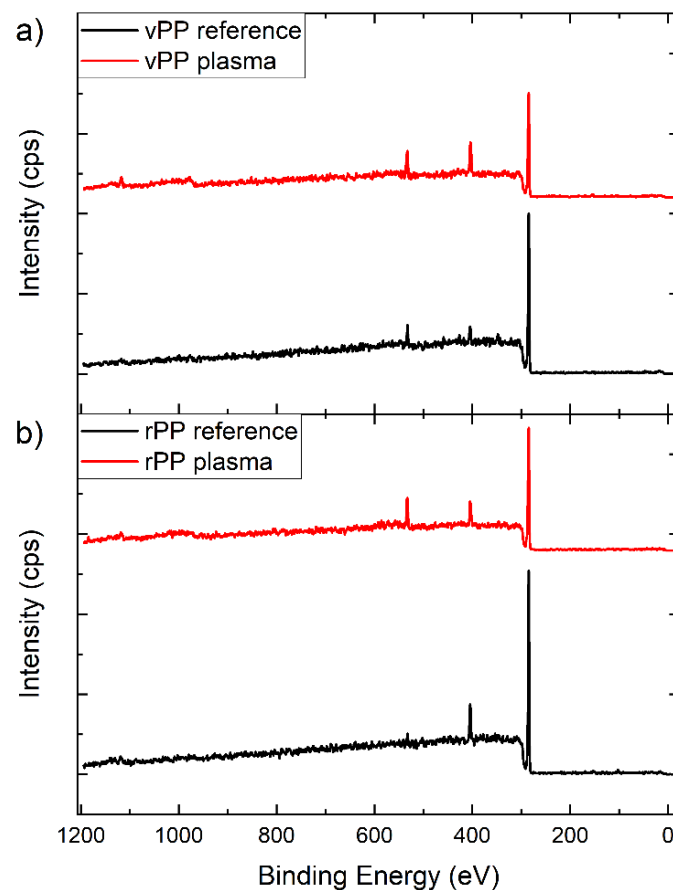


Abbildung 39 NAP-XPS-Survey-Spektren von **(a)** virgin Polypropylen (vPP) und **(b)** recyceltem Polypropylen (rPP). In beiden Abbildungen ist der Referenzzustand der Probe in Schwarz und der plasmabehandelte Zustand in Rot dargestellt. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Nach der Plasmaaktivierung nimmt die Intensität des O1s-Peaks zu. Dies deutet auf die Bildung von sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Oberfläche hin. Für eine genauere Analyse sind die Orbitalspektren dieser Proben in Abbildung 40 dargestellt.

Die C1s und O1s Kernniveau-Peaks des virgin Polypropylens sind in Abbildung 40 a) dargestellt. Die Sauerstoffaufnahme an der Oberfläche ist an der erhöhten relativen Intensität des O1s-Peaks sowie am Auftreten zusätzlicher Komponenten im C1s-Peak zu erkennen, die aus der Bildung von C-O-Bindungen wie Hydroxylgruppen bei 286,4 eV, Carbonylgruppen bei 287,8 eV und Carboxygruppen bei 289,3 eV resultieren<sup>[113]</sup>. Die XPS-Messungen der Orbitalspektren des rPP sind in Abbildung 40 b) dargestellt. Diese Messungen zeigen keine nennenswerten Unterschiede im Vergleich zum virgin Polypropylen. In beiden Fällen ist nach der Plasmaaktivierung ein Anstieg der Konzentration des Sauerstoffs an der Oberfläche zu verzeichnen: von 9 at% auf 19 at% im Fall des vPP und von 6 at% auf 17 at% im rPP.

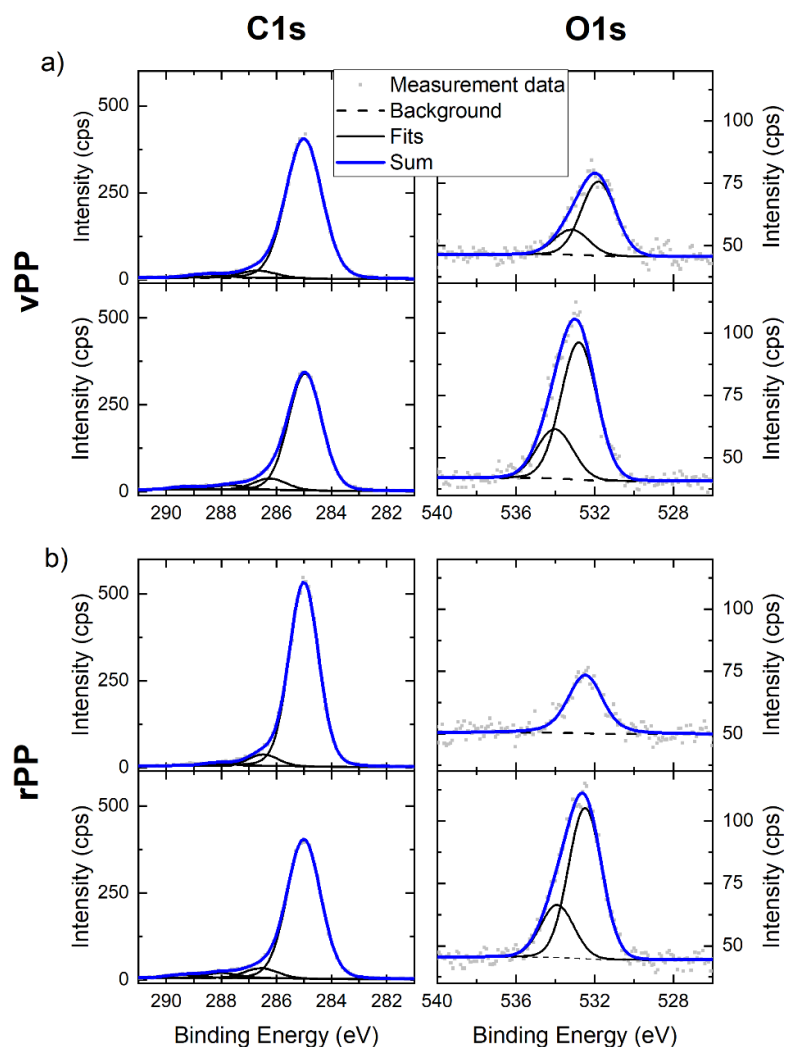


Abbildung 40 C1s- und O1s-Orbitalspektren von (a) virgin Polypropylen und (b) recycelten Polypropylen im Referenzzustand und nach oxidativer Plasmavorbereitung. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Der Einfluss des Plasmaaktivierungsprozesses auf die Oberflächenenergie wurde durch Wasserkontaktwinkelmessungen untersucht. Für jede Probe wurden vier bis fünf Wassertropfen aufgetragen und der Wert des Winkels zwischen Tropfen und Oberfläche wurde gemittelt. Für jeden Probenzustand (vor und nach der Plasmabehandlung) wurden zwei Messreihen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4 Ergebnisse der statischen Messung des Wasserkontaktwinkels und der Analyse der Oberflächenrauheit mit Hilfe des AFM. Die Fehlerwerte entsprechen der Standardabweichung. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

	Kontaktwinkel (°)	Sq (nm)
vPP	100 ±3	5 ±1
vPP- Plasma	60 ±3	13 ±4
rPP	91 ±3	13 ±3
rPP- Plasma	71 ±3	16 ±9

Die Kontaktwinkelmessungen zeigen deutliche Unterschiede zwischen virgin Polypropylen und recyceltem Polypropylen. Im Referenzzustand zeigt das virgin Material einen höheren Wasserkontaktwinkel als das recycelte Material. Diese Unterschiede könnten auf das Vorhandensein von PE-Verunreinigungen in der recycelten Folie zurückgeführt werden<sup>[233]</sup>. Die Plasmabehandlung führt in beiden Fällen zu einer Verringerung des Kontaktwinkels, allerdings ist das Ausmaß der Veränderung unterschiedlich: Nach der Plasmaaktivierung weist das vPP (eine Verringerung um 40°) einen niedrigeren Kontaktwinkel auf als das rPP (eine Verringerung um 20°). Der Unterschied kann auf schnellere Alterungsprozesse im rezyklierten Material zurückgeführt werden, wie z. B. die Rekombination der entstandenen Radikale innerhalb der Polymerphase oder die Diffusion und Migration von niedermolekularen Fragmenten an die Oberfläche. Außerdem kann der Kontakt mit Luft zwischen der Plasmabehandlung und den Kontaktwinkelmessungen zu einer hydrophoben Erholung führen<sup>[234–238]</sup>. Innerhalb des rPPs können Verunreinigungen wie die beobachteten PE-Fragmente diese Alterung beschleunigen, indem sie z. B. schneller an die Oberfläche migrieren<sup>[55]</sup>.

Bei der Beschichtung dieser beiden Materialien können die beobachteten Unterschiede zur Bildung unterschiedlicher Grenzflächenzustände zwischen den jeweiligen Polypropylenoberflächen und der abgeschiedenen Schicht führen. Dies kann wiederum unterschiedliche Hafteigenschaften zur Folge haben.

### **5.2.2. Plasmapolymer Abscheidung**

Die Barrierebeschichtung besteht aus einem SiOCH/SiO<sub>x</sub>-Dyadensystem. Zunächst wird eine SiOCH Zwischenschicht mittels PECVD auf das Polypropylen aufgebracht. Als Barrierschicht wurde im Anschluss eine glasartige SiO<sub>x</sub>-Schicht abgeschieden. Die SiOCH-Organosilanschicht ist weicher und flexibler als die glasartige SiO<sub>x</sub>-Beschichtung und kann in diesem System dazu dienen, dass die Barrierschicht bei Verformungen nicht bricht. Zusätzlich kann durch den organischen Charakter dieser Schicht eine bessere Haftung zur Polymeroberfläche ausgebildet werden, als es bei einer reinen SiO<sub>x</sub> Beschichtung der Fall ist. Die Plasmapolymerisation von HMDSO eignet sich für die Abscheidung dieser Schichtsysteme, da durch die Kontrolle der Zusammensetzung der Gasphase während des PE-CVD-Prozesses die jeweilige Schichtzusammensetzung präzise eingestellt werden kann.

Die Zusammensetzung der beiden Schichten wurde mittels NAP-XPS analysiert, und die entsprechenden O1s, C1s und Si2p-Orbitalspektren sind in Abbildung 41 dargestellt.

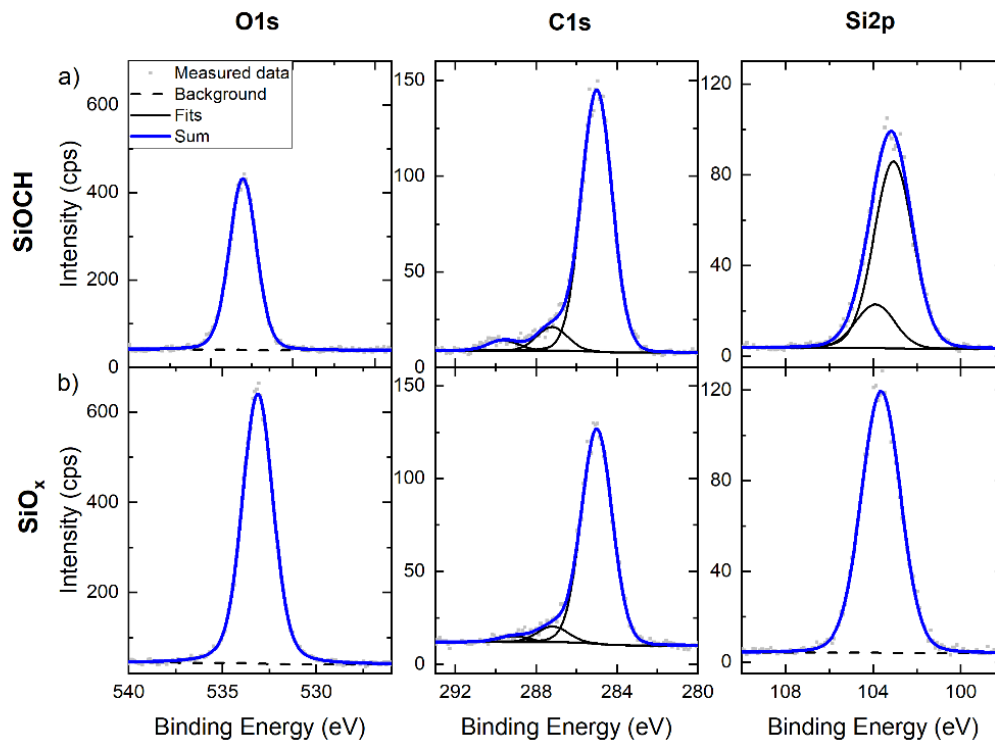


Abbildung 41 O1s, C1s und Si2p XPS-Kernniveaus, die (a) der SiOCH-Schicht und (b) der SiO<sub>x</sub>-Schicht entsprechen. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die dargestellten Spektren auf die Position des C1s bei 285 eV referenziert worden. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Zur besseren Veranschaulichung wurden die gezeigten Spektren auf die Position des C1s bei 285 eV referenziert. Es ist jedoch zu beachten, dass die Identifizierung des genauen chemischen Zustands des C1s im Falle dieser beiden Schichten, nicht möglich ist. Daher ist hierbei eine eindeutige Referenzierung der Bindungsenergie-Skala nicht möglich. Für die Auswertung der XPS-Spektren ist daher der Abstand zwischen den O1s und Si2p-Orbitalspektren verwendet worden. Im Fall der SiOCH-Schicht beträgt der Abstand der Bindungsenergie zwischen den Kernniveaus O1s und Si2p 430,0 eV, während sie im Fall der SiO<sub>x</sub>-Schicht 429,7 eV beträgt. Die Trennung der Peaks in den beiden Fällen erlaubt es, die beiden Schichten als SiOCH bzw. SiO<sub>x</sub> zu identifizieren<sup>[239]</sup>. Die Stöchiometrie der beiden Proben, wie sie in Tabelle 5 dargestellt sind, stimmen ebenfalls hervorragend mit dieser Interpretation überein.

Tabelle 5 Stöchiometrische Zusammensetzung der SiOCH- und SiO<sub>x</sub>-Schichten.  
Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

	SiOCH	SiO <sub>x</sub>
Kohlenstoff (in %)	18 ±2	13 ±2
Sauerstoff (in %)	51 ±2	60 ±2
Silizium (in %)	31 ±2	27 ±2

### 5.2.3. Adhäsionsuntersuchung

Die Stabilität der Schichten auf der Polypropylen und der Rezyklat Folie ist eine wichtige Eigenschaft für den Einsatz als effektive Barriere. Defekte der Beschichtung oder Abplatzungen durch normalen Gebrauch führen dazu, dass die untersuchten Schichten nicht eingesetzt werden können. Daher ist die Untersuchung der Beschichtungen hinsichtlich der Stressresistenz und der Haftung von großer Bedeutung. Hierzu werden Proben von virgin und recyceltem Polypropylen verglichen. Die Proben werden einem Haftungstest unterzogen. Zudem werden durch uniaxiale Dehnung gezielt Defekte in der Barrierschicht kreiert.

Es wurden zwei Schichtsysteme untersucht. Das erste Schichtsystem setzt sich aus 10 nm SiOCH und 50 nm SiO<sub>x</sub> zusammen. Für das zweite Schichtsystem wurden die Schichtdicken auf 25 nm (SiOCH) bzw. 40 nm (SiO<sub>x</sub>) variiert.

Die Proben mit der dünneren Zwischenschicht wurden uniaxial 10% gedehnt. Der Einfluss auf die Barrierschicht wurde mittels REM-Bilder untersucht. Der Vergleich der vPP- und rPP-Proben wird in Abbildung 42 dargestellt.

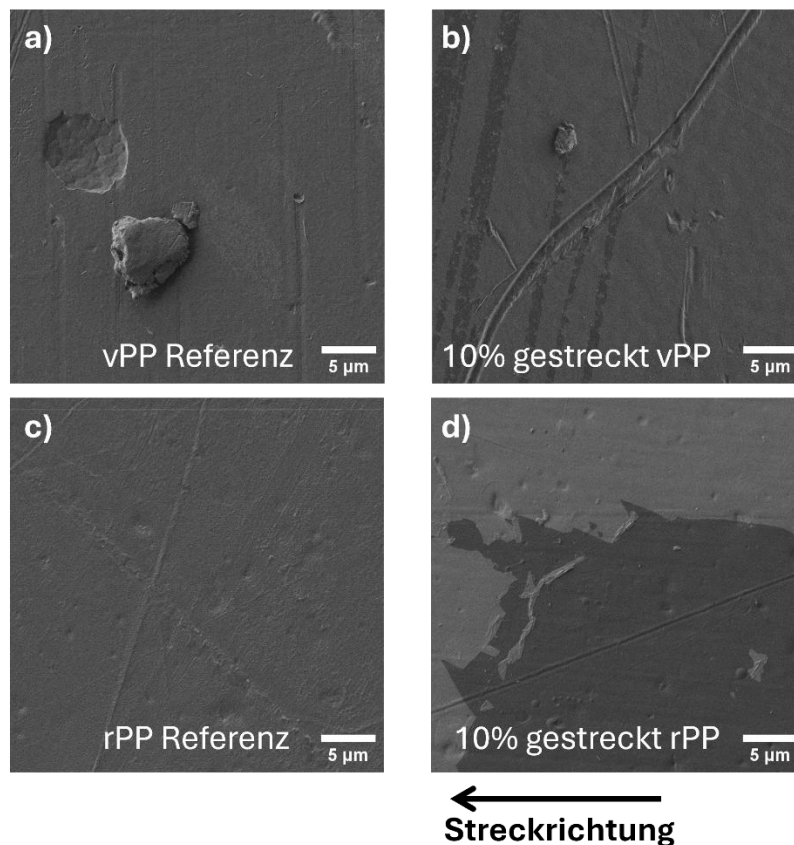


Abbildung 42 FE-REM-Bilder von beschichteten Polypropylenfolien. (a, b) virgin Polypropylen (c, d) recyceltes Polypropylen. (a) und (c) zeigen den Referenzzustand vor dem Strecken. In (b) und (d) wurden die Proben nach einer Dehnung von 10% gemessen.

In Abbildung 42 a) und c) sind jeweils die Referenzen gezeigt. Diese weisen Unebenheiten auf, diese sind jedoch auf den Herstellungsprozess der Polymerfolie und die darin verwendeten Walzen zurückzuführen. Bei der Beschichtung sind keine Defekte zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind in den Bildern b) und d) die um 10% gestreckten Proben gezeigt. Dabei sind in der vPP-Probe schmale Risse zu erkennen. Auf der rPP-Probe ist die Beschichtung teilweise abgeplatzt. Dies weist auf eine schwächere Haftung der Barrierschicht auf der recycelten Folie hin.

Um die Haftung zu verbessern, wird die Dicke der SiOCH- Zwischenschicht auf 25 nm erhöht. Wie Jaritz et al. beschrieben hat, reduziert eine dickere Zwischenschicht die Spannungen innerhalb des Schichtsystems, sodass weniger Defekte entstehen<sup>[240]</sup>. Es ist zu beachten, dass für die dickere Beschichtung eine rPP-Folie aus einer neuen Charge verwendet werden musste. Hierdurch können unterschiedliche Haftungseigenschaften entstanden sein. Zudem wurde die Dehnung für diese Tests auf 5% reduziert, da einzelne

Proben gerissen sind, bevor eine Dehnung um 10% erreicht wurde und nur so eine Vergleichbarkeit gewährleistet werden kann.

Abbildung 43 zeigt REM-Aufnahmen der neuen beschichteten vPP- und rPP-Folien vor und nach einer Dehnung um 5 %. Die geringere Haftung der Barrierschicht auf dem rPP wird auch bei diesem Test deutlich. Nur beim rPP-Substrat wurden bei 5 % Dehnung abgeblätterte Bereiche beobachtet. Die Barrierschicht auf der vPP-Folie zeigt durch die Verstärkung der flexiblen Zwischenschicht eine höhere Stabilität gegenüber der uniaxialen Dehnung.

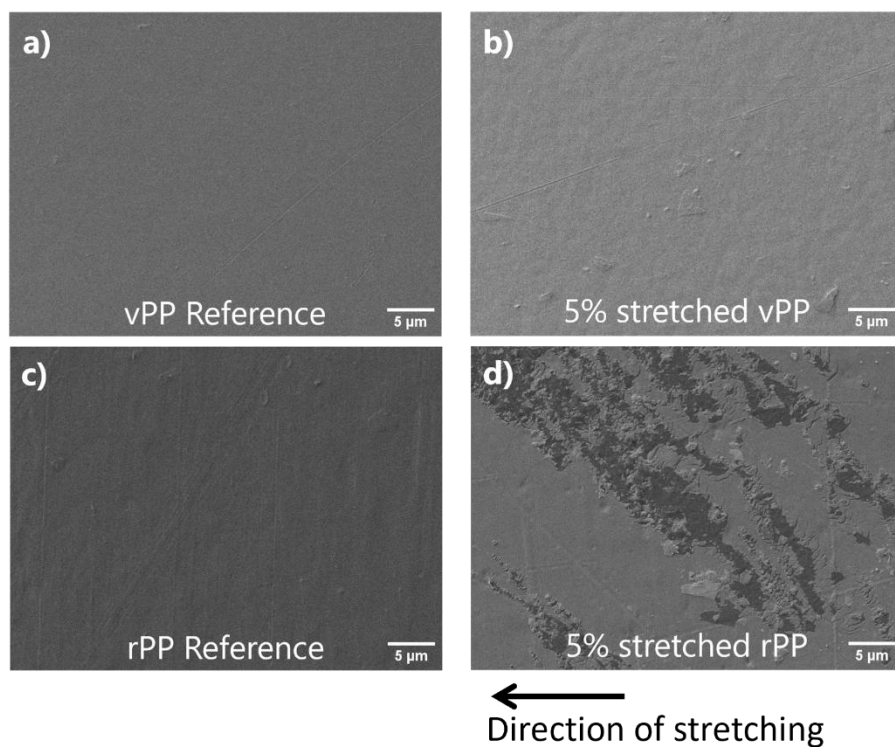


Abbildung 43 FE-REM-Bilder von beschichteten Polypropylenfolien. **(a, b)** zeigen das virgin Polypropylen und **(c, d)** das recycelte Polypropylen. **(a)** und **(c)** zeigen den Referenzzustand vor dem Strecken. In **(b)** und **(d)** wurden die Proben nach einer Dehnung von 5% gemessen. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Um die Haftung der Barrierschicht auf den Polypropylensubstraten weitergehend zu untersuchen, wurden Peel-Tests durchgeführt. Dazu wurden die Proben mit der beschichteten Seite auf eine Metallplatte geklebt. Anschließend wurde das Polypropylen im Peel-Test abgeschält und die dafür erforderliche Kraft gemessen.



Die Ergebnisse des Peel-Tests sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Schälkraft für die rPP-Proben sind in beiden Fällen deutlich geringer als für die vPP-Proben. Dieses Ergebnis folgt aus der geringeren Adhäsionskraft, die sich zwischen der Beschichtung und den beiden unterschiedlichen rPP-Proben ausbildet. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die größere Schichtdicke der Zwischenschicht auf beiden Folien zu einer stärkeren Haftung führt. Für die Rezyklatfolie ist der Effekt stärker, hier kann der Effekt auch zusätzlich durch die Änderung der Foliencharge beeinflusst worden sein. Die stärkere Haftung der Barrierschicht mit der dickeren Zwischenschicht auf der virginen Folie zeigt hingegen den Erfolg dieser Optimierung.

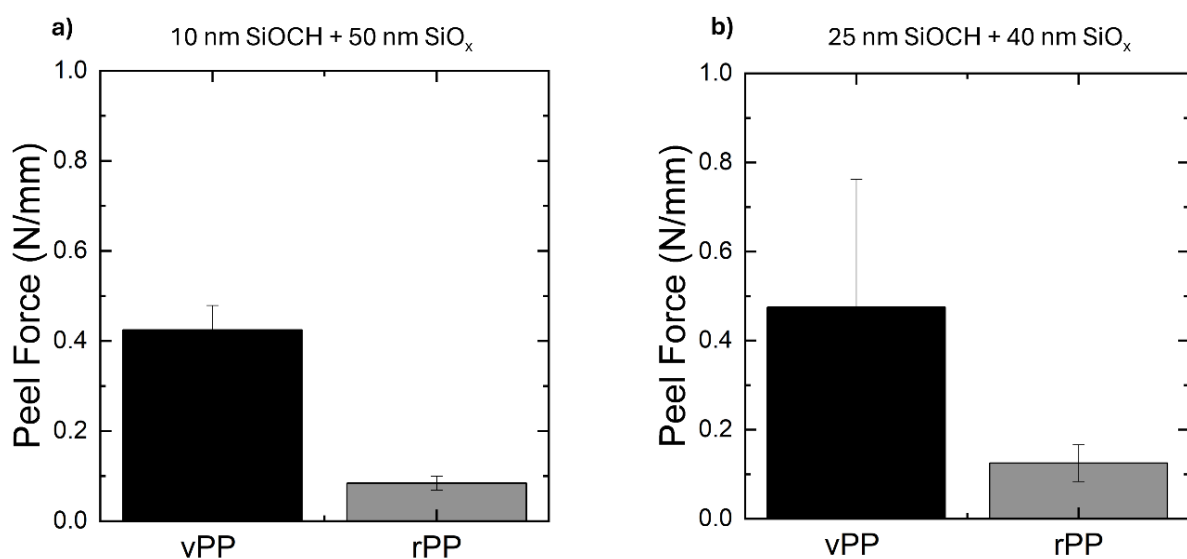


Abbildung 44 Ergebnisse der Schälversuche von mit zweischichtigem Plasmapolymers beschichteten vPP- (schwarz) und rPP- (grau) Substraten. In a) sind die Ergebnisse des Schichtsystems mit einer 10 nm SiOCH-Schicht abgebildet und in b) die Ergebnisse des Schichtsystems mit einer 25 nm SiOCH-Schicht. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Die erfolgreiche Delamination der Barrierschicht wurde mittels XPS nachgewiesen. Hierzu sind in Abbildung 45 die einzelnen Survey Spektren dargestellt. In a) ist ein Survey der Barrierschicht abgebildet. Die Si2s und Si2p Peaks sind hier deutlich zu erkennen. Die Survey Spektren in Abbildung 45 b) zeigen die Proben mit der dünnen SiOCH-Zwischenschicht nach dem Peel-Test. In diesen Spektren ist die Intensität der Silizium-Peaks zu gering und sind nicht eindeutig zu erkennen. Im Gegensatz dazu können die Silizium-Peaks bei den Proben mit der dickeren Zwischenschicht (Abbildung 45 c)) zugeordnet werden. Die Intensität ist allerdings deutlich geringer als bei den Messungen auf der

Barrierschicht. Die XPS-Ergebnisse unterstützen die Ergebnisse des Peel-Tests. Es zeigt sich, dass die Adhäsion der Barrierschicht durch die Vergrößerung der Zwischenschicht gesteigert werden konnte, da es mehr Bereiche gibt in denen die Barrierschicht sich nicht vom Polypropylen abgelöst hat.

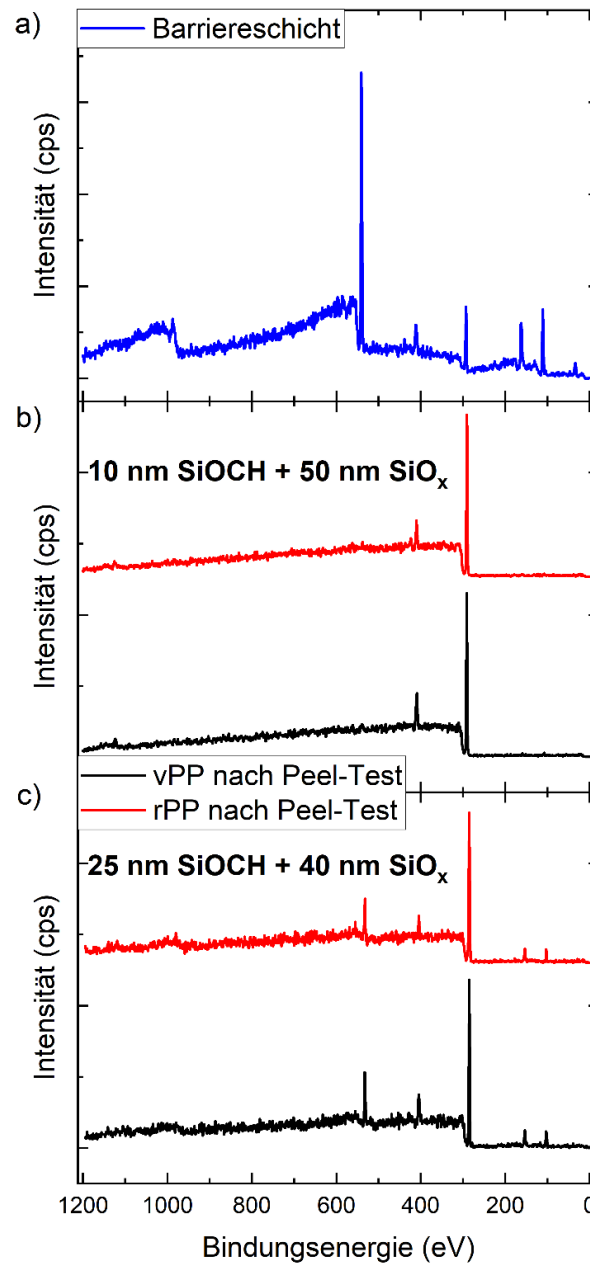


Abbildung 45 NAP-XPS-Survey-Spektren der Barrierebeschichtung a) und der Proben nach dem Peel-Test b) und c). Die Survey-Spektren in b) zeigen die Proben, die vor dem Peel-Test mit einer Barrierschicht aus 10 nm SiOCH und 50 nm SiO<sub>x</sub> beschichtet waren. In c) sind die Spektren dargestellt, die zu den Proben gehören, die eine Barrierebeschichtung aus 25 nm SiOCH und 40 nm SiO<sub>x</sub> hatten. Die schwarzen Spektren entsprechen den vPP-Substraten und die roten Spektren entsprechen der jeweiligen Rezyklatfolie. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Die Oberflächenzusammensetzung der vPP- und rPP-Proben, die mit der 25 nm SiOCH-Zwischenschicht beschichtet wurden, wurde nach dem Peel-Test mittels XPS charakterisiert. Die entsprechenden Kernniveau-Spektren sind in Abbildung 46 dargestellt. Abgesehen von den Kohlenstoff- und Sauerstoffpeaks, die in den Spektren der ursprünglichen vPP- und rPP-Proben vorhanden sind (Abbildung 39), zeigen diese Spektren auch Anteile an Silizium. Beim vPP beträgt der Siliziumanteil 14 at%, während er beim rPP mit etwa 9 at% geringer ist (die vollständige Stöchiometrie ist in Tabelle 6 angegeben).

Da Silizium nicht nur in der Barrierschicht, sondern auch in dem für den Peel-Test verwendeten Klebstoff enthalten ist, lässt sich nicht ohne Weiteres feststellen, wo genau die Delamination der Schichten stattgefunden hat. Die Analyse der XPS-Kernniveaus in Abbildung 46 ergibt einen O1s-Si2p-Abstand von 430,2 eV für das vPP und 430,3 eV für das rPP. Diese Werte sind größer als der für die Barrierschicht beobachtete Abstand und liefern einen Hinweis darauf, dass das nach dem Peel-Test beobachtete Si2p tatsächlich Resten des Klebstoffs entsprechen könnte. In diesem Fall wäre die gemessene Adhäsionskraft zum Teil auf die Delamination der Barrierschicht von den PP-Substraten und zum Teil auf einen kohäsiven Bruch innerhalb des Klebstoffs zurückzuführen.

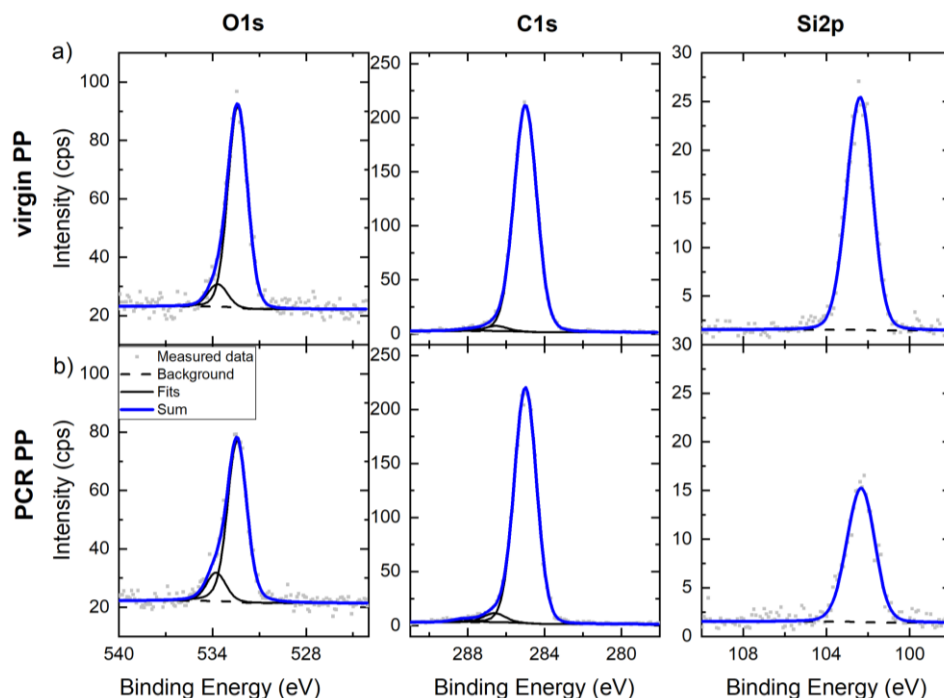


Abbildung 46 NAP-XPS O1s-, C1s- und Si2p-Kernniveauspektren von (a) vPP und (b) rPP nach dem Peel-Test. Die Proben waren mit 25 nm SiOCH und 40 nm SiO<sub>x</sub> beschichtet. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Tabelle 6 Oberflächenzusammensetzung von vPP und rPP nach dem Peel-Test. Die Proben waren mit 25 nm SiOCH und 40 nm SiO<sub>x</sub> beschichtet. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

	<b>vPP nach Peel-Test</b>	<b>rPP nach Peel-Test</b>
Kohlenstoff (in %)	66 ±2	71 ±2
Sauerstoff (in %)	20 ±2	20 ±2
Silizium (in %)	14 ±2	9 ±2

In Anbetracht der geringen Siliziumkonzentration, die bei der XPS-Untersuchung festgestellt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass zwischen dem Plasmapolymerefilm und der entsprechenden PP-Oberfläche in erheblichem Umfang die Delamination stattfindet. In Abbildung 47 wird eine Skizze über das vorgeschlagene Bruchschema des Schichtsystems aufgrund des Peel-Tests gezeigt. Zusätzlich ist eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Bereichs mit Klebstoffresten auf dem rPP-Substrat in Abbildung 47 b zu sehen.

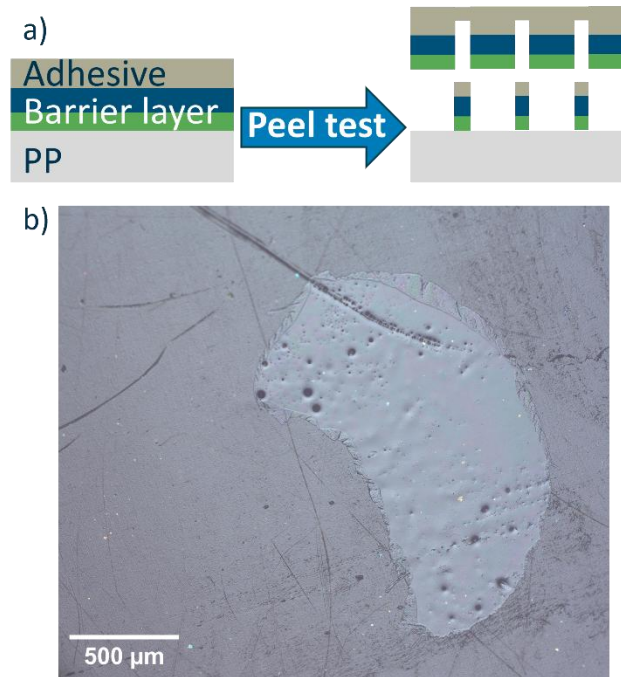


Abbildung 47 **a)** Schema zur Veranschaulichung des vorgeschlagenen Bruchschemas, das durch den Peel-Test verursacht wurde. **b)** Digitalmikroskopische Aufnahme, die einen helleren Bereich mit Klebstoffresten umgeben von einem Bereich mit "blanken" rPP zeigt. Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Die Interpretation, dass der größte Teil der rPP-Oberfläche nach dem Peel-Test freigelegt ist, wird auch durch die AFM-IR-Analyse der rPP-Oberfläche nach dem Peel-Test unterstützt. Diese ist in Abbildung 48 dargestellt. Die AFM-IR-Spektren wurden im resonanzverstärkten Kontaktmodus aufgenommen. Die Spektren wurden an einer Position aufgezeichnet, die in dem Bereich liegt, der als "blankes" rPP identifiziert werden konnte. Die beobachteten Banden entsprechen den im PP vorhandenen Schwingungen. Es gibt keine Hinweise auf Si-O-Si enthaltende Gruppen, die bei etwa  $1080\text{ cm}^{-1}$  erscheinen würden<sup>[131,180]</sup>.

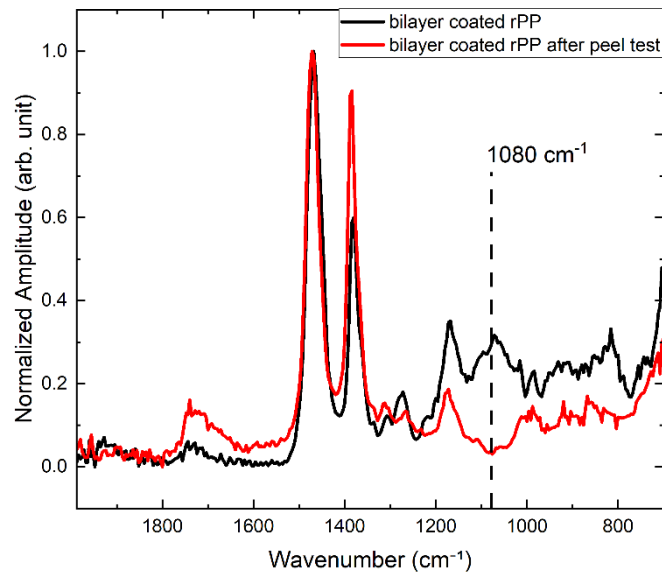


Abbildung 48 Normalisierte AFM-IR-Spektren, aufgenommen im resonanzverstärkten Kontaktmodus auf dem rPP mit der Barrierebeschichtung (schwarz) und nach dem Peel-Test (rot). Adaptiert von Müller et al.<sup>[55]</sup> © 2025 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die auf plasmaaktivierten PP-Folien abgeschiedenen SiOCH/SiO<sub>x</sub>-Barrierschicht eine deutlich geringere Haftung gegenüber den rPP-Proben, als gegenüber den vPP-Proben aufweist. Die Analyse der Oberfläche nach dem Peel-Test deutet darauf hin, dass die schwächere Haftung zwischen der SiOCH-Schicht und der Oberfläche der PP-Folien liegt. Dies führt zur Hypothese, dass der beobachtete Unterschied zwischen vPP und rPP auf die Bildung einer "schwachen Grenzschicht" (weak boundary Layer) während des Plasmaaktivierungsprozesses von rPP zurückgeführt werden kann. Es ist davon auszugehen, dass polymere Verunreinigungen mit geringerem molekularem Gewicht wie PE, das im PCR-Material in signifikanten Mengen nachgewiesen wurde, zur Bildung einer solchen schwachen Grenzschicht beitragen. Zusätzlich kann dieser Effekt auch durch das geringere Molekulargewicht vom recycelten Polypropylen begünstigt worden sein. Das geringere Molekulargewicht von Rezyklaten kann sich durch das thermische oder mechanische Brechen von Polymerketten während des Recyclingprozesses ausbilden<sup>[241–246]</sup>. Diese niedermolekularen Polypropylenfragmente haben eine schwächere Haftung zur Bulkphase des Polymersubstrats und können so die Ausbildung des weak boundary layers begünstigen.

#### 5.2.4. Schlussfolgerung

Die Oberflächenchemie von PCR-Polypropylen im Vergleich zu virgin Polypropylen und ihr Einfluss auf die Plasmaaktivierung und die Haftung der dünnen Barrierschicht wurde untersucht. Die ATR-FTIR-spektroskopische Analyse zeigte, dass das recycelte Polypropylen Polyethylenfragmente enthält. Die Plasma-Oberflächenaktivierung führte in beiden Fällen zum Einbau polarer Gruppen, die mittels XPS und AFM-IR nachgewiesen werden konnten. Die Kontaktwinkel-Messungen zeigten eine schnellere hydrophobe Erholung für die rPP-Proben. Dies kann auf die Migration von PE-Fragmenten oder niedermolekulare PP-Ketten an die Oberfläche zurückgeführt werden.

Die Korrelation der Adhäsionskraft einer SiOCH/SiO<sub>x</sub>-Barrierschicht auf virgin Polypropylenfolie und PCR-Polypropylenfolie konnte mit der Grenzflächenchemie beider Substrate nachgewiesen werden. Es wurde gezeigt, dass eine Erhöhung der Schichtdicke der SiOCH-Zwischenschicht zu einer besseren Haftung der Plasmapolymerschichtung führt. Jedoch wurde durch die 90°-Peel-Tests gezeigt, dass die Haftfestigkeit im Falle des recycelten Materials geringer ist. Die XPS-Spektroskopie des Substrats mit der dickeren SiOCH-Zwischenschicht zeigte nach dem Peel-Test, dass die Barrierschicht teilweise delaminiert ist. Darüber hinaus zeigten die XPS-Daten in Kombination mit den AFM-IR-Ergebnissen, dass der Ort des Versagens zumindest teilweise innerhalb der plasmaaktivierten, oberflächennahen Region des PCR-PP liegt. Dieses Ergebnis wurde durch FE-SEM-Analysen der beschichteten Substrate nach einer einachsigen Dehnung von 5 % unterstützt, die auf ein Abplatzen der Barrierschicht für das rPP-Substrat hinweisen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass im Falle von rPP die Bildung von schwachen Grenzschichten, z.B. durch ein geringeres Molekulargewicht oder durch niedermolekulares PE, eine wichtige Rolle für die resultierende Haftung von plasmaabgeschiedenen siliziumorganischen Barrierschichten spielt.

## 5.3. Einfluss der Auslagerungsbedingungen auf Enthaftungsprozesse

### 5.3.1. Barrierschicht

Für den Einsatz in Lebensmittelverpackungen muss die Barrierebeschichtung nicht nur an der Polypropylenfolie haften, sondern sie muss auch stabil gegenüber den Einflüssen der Lebensmittel sein, für die die Verpackung vorgesehen ist. Daher ist die Auswahl von Modellsystemen wichtig, die die chemischen Eigenschaften von Lebensmitteln simulieren. Dafür sind beispielsweise 10%ige ethanolische Lösung oder 3%ige essigsäure Lösung geeignet. Diese werden auch von der EFSA (European Food Safety Authority) als Lebensmittelsimulant geführt<sup>[247]</sup>. Die Anwesenheit organischer Lösungsmittel wie Ethanol oder eine Veränderung des pH-Wertes durch essigsäure Lösungen kann die Grenzschicht zwischen der Barrierschicht und dem Polymer angreifen. Dies kann zu einer Beeinträchtigung der Haftung führen und somit die Schutzfunktion der Barrierschicht gegenüber dem Lebensmittel verringern. Um die generelle Eignung der Barrierschicht zu verifizieren, wurde eine Zyklovoltammetrie Messung mit OH-Tempo (4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxyl, 95% Sigmaaldrich) durchgeführt. Hierzu wurde die Barrierschicht auf einen goldbeschichteten Siliziumwafer aufgetragen und dieser anschließend gemessen. Als Referenz diente eine Messung, die an einem sauberen, ebenfalls goldbeschichteten Siliziumwafer durchgeführt wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 dargestellt.

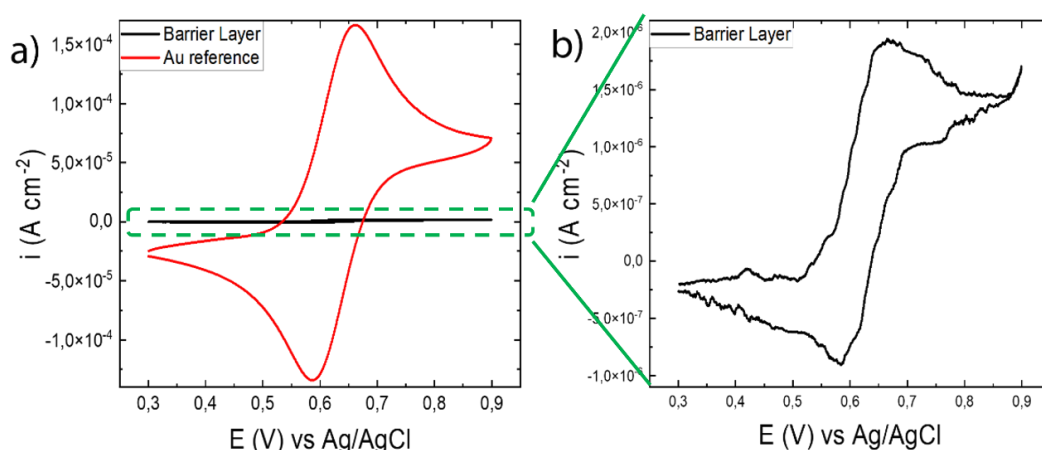


Abbildung 49 Zyklovoltammogramme der Messungen mit OH-TEMPO. In a) ist sowohl die Referenzmessung (rot) auf einem sauberen, goldbeschichteten Siliziumwafer, als auch die Messung der Probe (schwarz), auf der die Barrierschicht aufgetragen wurde dargestellt. In b) ist nur die Messung auf der Barrierschicht abgebildet.



In Abbildung 49 a) sind die Messungen auf der Referenzprobe und der beschichteten Probe dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die Intensität der beschichteten Probe deutlich geringer ist als die der Referenzprobe. Die Messung der beschichteten Probe ist in Abbildung 49 b) einzeln abgebildet. Die Intensität der beschichteten Probe ist um nahezu 2 Größenordnungen kleiner als die Referenzmessung, wodurch eine Reduzierung der Kontaktfläche der Ionen um über 97% nachgewiesen werden kann. Hieraus ergibt sich, dass eine einzelne Barrierebeschichtung eine Barrierewirkung von 97% erzielen kann. Durch die Auftragung mehrerer Schichtsysteme kann dieser Wert noch verbessert werden. Dies zeigt Kleines et al. bei Auftragung der Barrierschichten auf Polypropylen Becher anhand von OTR (Oxygen Transmission Rate) Messungen<sup>[6]</sup>. Hierbei wird gezeigt, dass die Beschichtung mit acht alternierenden Dyadensystemen aus SiOCH und SiO<sub>x</sub>-Barrierschichten die Sauerstofftransmissionsrate am effektivsten reduziert.

Die Zyklovoltammetriemessungen zeigen, dass in der Barrierebeschichtung minimale Defekte vorhanden sind. Um zu prüfen, inwieweit Defekte mit den Lebensmitteln interagieren könnten wurden die beschichtete Polypropylenproben gedehnt und in eine Mischung aus 10%iger ethanolischer Lösung und 3%iger essigsaurer Lösung gegeben. Für diese Versuche wurde die Beschichtung mit 10 nm SiOCH und 50 nm SiO<sub>x</sub> verwendet. Die Proben wurden nach sechs Tagen mit Reinstwasser und Ethanol ab gespült und mit Reinstdruckluft vorsichtig getrocknet. Diese Proben wurden mittels FE-REM auf Defekte untersucht.

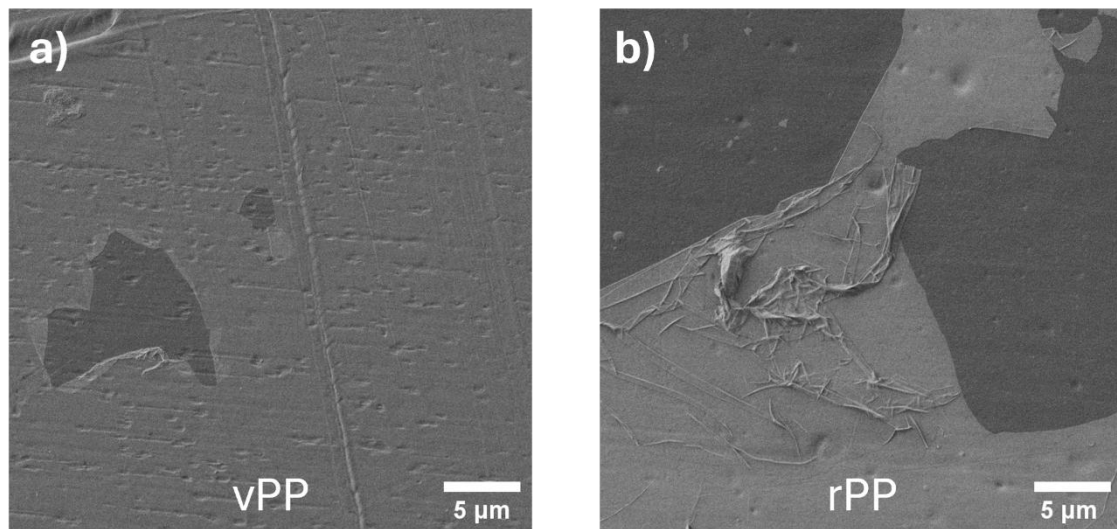


Abbildung 50 FE-REM Bilder, die den Einfluss der Auslagerung auf die Defekte der gedehnten Proben darstellen. In a) ist die vPP-Probe abgebildet, in b) die rPP-Probe.

In den REM-Bildern in Abbildung 50 ist der Einfluss der Auslagerung auf die induzierten Defekte dargestellt. Es ist zu erkennen, dass an den Rändern der Defekte eine zusätzliche Delamination der Barrierschicht stattgefunden hat. Für die rPP-Probe scheint dieser Effekt stärker zu sein, jedoch ist hierbei zu beachten, dass, wie in Abbildung 42 gezeigt, die Dehnung der Probe bereits stärkere Defekt verursacht hat als im Fall der vPP-Probe. Diese Messungen zeigen, dass ein Angriff auf die Grenzschicht zwischen Barrierschicht und Polypropylen zumindest im Randbereich von vorhandenen Defekten stattgefunden hat.

Für die Untersuchung der Stabilität der Barrierschicht mit 25 nm SiOCH und 40 nm SiO<sub>x</sub> wurden die Proben wie bei den Haftungstest um 5% gedehnt. Hier wurde die Auslagerung der Proben in 10%ige ethanolische Lösung durchgeführt. Dies entspricht dem von der EFSA vorgegebenen Lebensmittelsimulant A<sup>[247]</sup>. Die Auslagerung wurde für 48 h durchgeführt. Die anschließende Analyse mittels FE-REM ist in Abbildung 51 dargestellt.

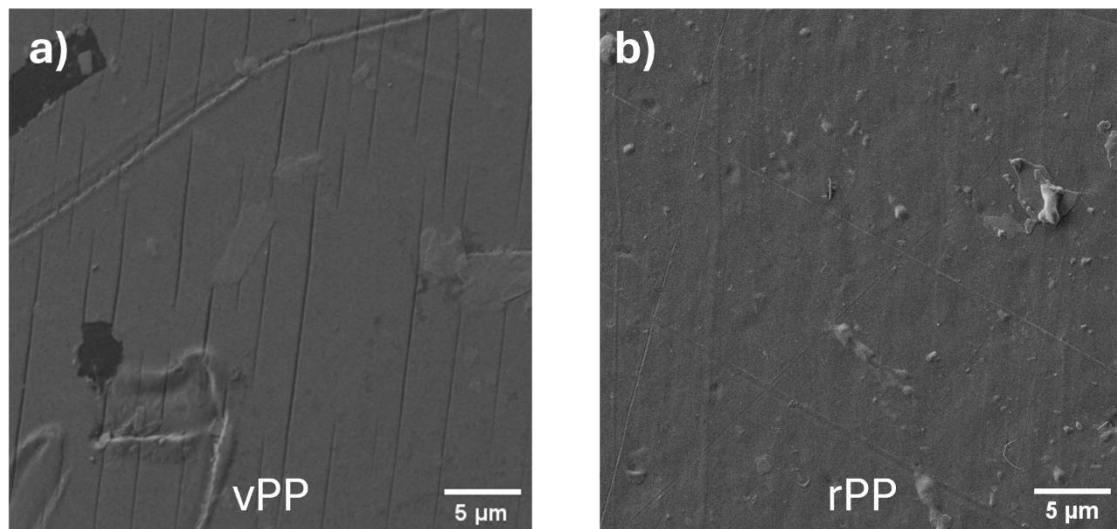


Abbildung 51 FE-REM Bilder, die den Einfluss der Auslagerung in 10% ethanolischer Lösung auf die Defekte der gedehnten Proben darstellen. In a) ist die vPP-Probe abgebildet, in b) die rPP-Probe.

Die Auslagerung zeigt auf der vPP-Probe (Abbildung 51 a)) geringe Ablösungen der Barrierschicht. Auch die Risse, die durch die Dehnung der Probe induziert wurden, sind deutlich zu erkennen. Auf der rPP-Probe in Abbildung 51 b)) ist die Analyse nicht eindeutig. Es scheint, dass sich die Barrierschicht sich zum Großteil von der Probe gelöst hat. Das kann anhand der kleinen Reststücke geschlussfolgert werden. Jedoch könnte das Lebensmittelsimulant durch minimale Defekte an die Grenzfläche gelangt sein und hier die Grenzschicht angegriffen haben. Dies könnte zu den sichtbaren Bläschen führen. Mit den vorhandenen Bildern kann keine zweifelsfreie Aussage zu der rPP-Probe getroffen werden.

Die FE-REM Bildern in Abbildung 50 und Abbildung 51 zeigen, dass eine Reaktion an der Grenzschicht zwischen Polypropylen und der Organosilan-Schicht mit dem Lebensmittelsimulanten stattfindet. Eine mögliche Reaktion an dieser Grenzfläche ist die Hydrolyse der chemischen Bindungen zwischen dem Organosilan und dem plasmaaktiviertem Polypropylen. Diese Reaktion tritt in geringem Ausmaß auf und führt zur Ablösung der Barrierschicht von der Polymeroberfläche. Die Hydrolyse kann durch das im Lebensmittelsimulanten enthaltene Wasser ablaufen<sup>[248,249]</sup>. Allerdings ist die Hydrolyse stark pH-abhängig. Bei sauren oder basischen Bedingungen wird die Reaktion durch die Anwesenheit von  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Ionen katalysiert und verläuft entsprechend schneller. Bei neutralen Lösungen, wie der 10%igen Ethanol Lösung, ist die Reaktion gehemmt. Hier kann jedoch das

vorhandene Ethanol die Reaktion unterstützen, da die entstehenden Silane im Ethanol gut löslich sind. Zudem fördert die hydrophile Eigenschaft von Ethanol die Verfügbarkeit freier Wassermoleküle in der Lösung, wodurch die Hydrolyse begünstigt werden kann<sup>[249,250]</sup>.

### 5.3.2. Einfluss auf die Haftfestigkeit

Zur Bewertung der Haftfestigkeit der Barrierschicht, bestehend aus 25 nm SiOCH und 40 nm SiO<sub>x</sub>, auf den Polypropylen substraten wurden nach der Auslagerung im Lebensmittelsimulanten A Peel-Tests durchgeführt. Hierzu wurden die Proben in vier Zuständen gemessen. Es wurden die Referenzen gemessen, die bereits in Abbildung 44 b dargestellt sind. Zusätzlich wurde die Haftung bei Referenzproben, die um 5% gedehnt wurden, untersucht. Sowohl ungedehnte Proben als auch gedehnte Proben wurden für 48h in Lebensmittelsimulant A ausgelagert und anschließend wurden diese Proben mittels des Peel-Test analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 52 dargestellt.

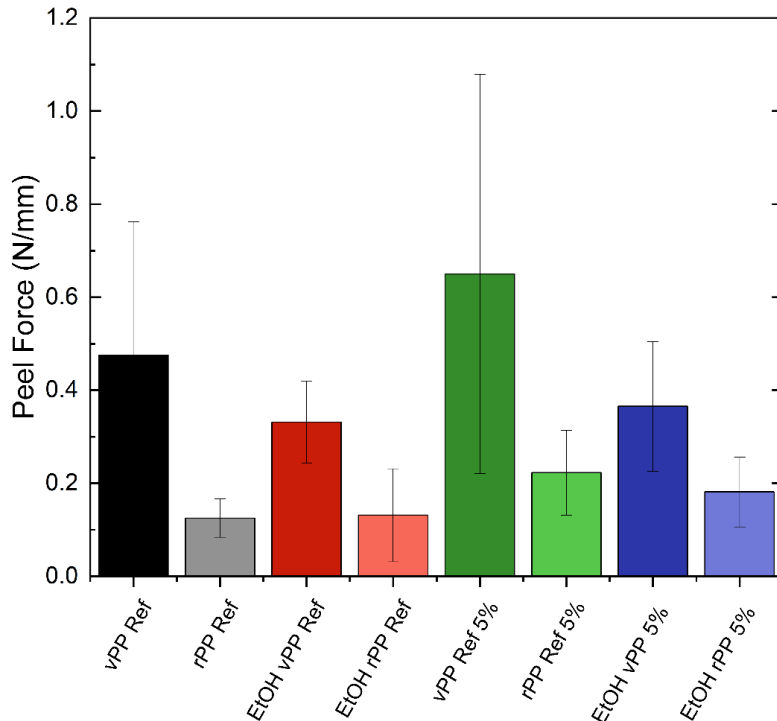


Abbildung 52 Ergebnisse des Peel-Tests für die Referenzproben vor und nach Auslagerung für 48h in Lebensmittelsimulant A, sowie der Einfluss der vorherigen Dehnung um 5%.

Hier ist zu erkennen, dass durch die Auslagerung insbesondere für die vPP-Proben eine geringere Haftung der Barrierschicht gemessen wird. Dies kann durch die oben genannte Hydrolyse Reaktion, die die Haftung verringert, erklärt werden. Dass der Effekt auch bei der Probe auftritt, die zuvor nicht gedehnt wurde und somit keine großen Defekte aufweisen sollte, kann daher resultieren, dass durch kleinere Defekte das Lebensmittelsimulant an die Grenzfläche durchdringen konnte. Eine weitere Möglichkeit ist, dass das Lebensmittelsimulant über die Ränder der Probe eindringen konnte und so die Grenzfläche destabilisieren kann. Für die rPP-Probe ist dieser Effekt nicht zu erkennen. Hier ist die Haftkraft bereits bei der Referenz sehr gering. Dies kann dazu führen, dass die hervorgerufenen Änderungen zu gering sind und nicht erkannt werden können.

Durch die Dehnung der Proben wurden Defekte in der Barrierschicht induziert. Dennoch zeigte sich eine erhöhte Haftkraft im Vergleich zu den nicht gedehnten Proben. Dieses Ergebnis widerspricht der Erwartung, dass eine Dehnung die Grenzfläche destabilisiert. REM-Analysen zeigen jedoch, dass die Dehnung zu einer teilweisen Delamination der Barrierschicht führt, wodurch die Polypropylenoberfläche freilegt wird. Infolgedessen kann der Klebstoff bei diesen Proben direkt mit der Polypropylenoberfläche in Kontakt treten, was eine höhere Haftkraft zur Folge haben könnte.

Der Einfluss der Auslagerung auf die gedehnten Proben zeigt sich in einer Reduzierung der Haftkraft zwischen Barrierschicht und Polymerfolie. Dieses Verhalten konnte sowohl bei der vPP-Folie als auch beim Rezyklat beobachtet werden. Die verringerte Haftkraft lässt sich möglicherweise auf den Angriff des Lebensmittelsimulanten an der Grenzfläche zurückführen, die infolge der dehnungsinduzierten Defekte zugänglich wurde. Die relative Abnahme der Haftung ist im Vergleich zu den nicht gedehnten Proben größer. Für die vPP-Proben hat sich die Haftkraft bei den nicht gedehnten Proben um 30,5% reduziert und bei den gedehnten Proben um 43%. Dies untermauert die Hypothese einer Destabilisierung der Grenzschicht, beispielsweise durch die Hydrolyse der Bindungen zwischen dem aktivierten Polymer und der Barrierschicht. Bei den gedehnten Proben wird dem Lebensmittelsimulanten infolge der induzierten Defekte eine größere Angriffsfläche an der Grenzschicht geboten.

### 5.3.3. Schlussfolgerungen

Die Barrierschichten sollen für den Einsatz auf Lebensmittelverpackungen verwendet werden, damit die Lebensmittel vor eventuellen Verunreinigungen, die in Rezyklaten vorhanden sein können, geschützt werden. Sie unterbinden den direkten Kontakt zwischen Lebensmittel und recycelter Verpackung und verhindern so die Migration der möglichen Kontaminanten. In den Zyklovoltammetrie Messungen konnte nachgewiesen werden, dass bereits ein einzelnes Barrierschicht-System die Polymeroberfläche nahezu vollständig abschirmt.

Einen weiteren wichtigen Aspekt stellt die Stabilität der Barrierschicht bei Kontakt mit dem Lebensmittelsimulanten dar. Hierzu wurden Auslagerungsversuche durchgeführt und deren Einfluss mittels FE-REM untersucht. Zunächst wurde der Einfluss auf eine gedehnte Probe mit einer 10 nm SiOCH und 50 nm SiO<sub>x</sub> Barrierschicht analysiert. Die Auslagerung in einer Lösung aus 10% Ethanol und 3% Essigsäure zeigt einen Angriff an der Grenzschicht zwischen plasmaaktiviertem Polymer und der Barrierschicht. Diese Delamination der Barrierschicht kann durch eine Hydrolyse der Bindungsstellen hervorgerufen werden. In einem weiteren Versuch wurde für die Auslagerung das Lebensmittelsimulant A der EFSA (10% ethanolische Lösung) einzeln verwendet. Hier wurde die haftungsoptimierte Barrierschicht, die aus 25 nm SiOCH und 40 nm SiO<sub>x</sub> besteht, verwendet. Hier zeigen die FE-REM Bilder bei gedehnten Proben Abplatzungen der Barrierschicht. Zusätzlich hierzu wurden Peel-Tests durchgeführt. Diese zeigen für die vPP-Proben die erwartete Abnahme der Haftkraft nach der Auslagerung aufgrund der Destabilisierung der Grenzschicht. Bei den Proben, die zuvor gedehnt worden sind, ist diese Abnahme der Haftfestigkeit stärker ausgebildet. Dies kann damit erklärt werden, dass hier das Lebensmittelsimulant durch die induzierten Defekte vermehrt an der Grenzfläche angreifen konnte. Bei den rPP-Proben zeigt sich dieser Trend weniger intensiv. Hier war die Haftkraft für alle gemessenen Proben gering, sodass eine mögliche Abnahme im Messfehler untergegangen sein kann.

Insgesamt zeigen die Auslagerungsversuche, dass nicht nur die Adhäsion und die mechanische Stabilität der Barrierschicht auf dem Polypropylen eine große Rolle bei der Entwicklung dieser funktionellen Barrieren spielt, sondern auch die chemische Stabilität gegenüber dem Lebensmittel beachtet werden muss. Durch die chemische

Destabilisierung der Grenzschicht verringert sich nicht nur die Haftkraft der Barrierschicht, sondern es entstehen auch größere Defekte.

## 5.4. Neue Ansätze zur kovalenten Anbindung von Organosilan-Plasmapolymeren an Polypropylen

Um die Adhäsion der Barrierschicht zu verbessern, muss die bindende Zwischenschicht optimiert werden. In den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, dass die Bindung über die plasmaaktivierte Oberfläche zur Bildung einer schwachen Grenzschrift (weak boundary layer) führen kann. Insbesondere bei der Verwendung von Rezyklaten, die kürzere Polymerketten und Verunreinigungen wie Fragmente anderer Kunststoffe wie Polyethylen enthalten, muss die eingesetzte Zwischenschicht angepasst werden, um die unzureichende Adhäsion der Barrierschicht zu verbessern. Bei der Auswahl geeigneter Monomere ist zu berücksichtigen, dass nicht nur eine stabile Bindung zur Polymeroberfläche erforderlich ist, sondern auch eine gute Haftung an der  $\text{SiO}_x$ -Barrierschicht gewährleistet sein muss. Besonders geeignet sind Organosilane, deren Siliziumatome kovalente Bindungen zur  $\text{SiO}_x$ -Schicht ausbilden können.

### 5.4.1. Tetravinylsilan (TVS) Plasmabeschichtungen

Tetravinylsilan ist ein vielversprechendes Monomer, dass in einem PE-CVD-Prozess polymerisiert und für eine Beschichtung verwendet werden kann. Es besteht aus vier Vinyl-Gruppen, die über ein Silizium verknüpft sind. Das Monomer ist in Abbildung 53 dargestellt.

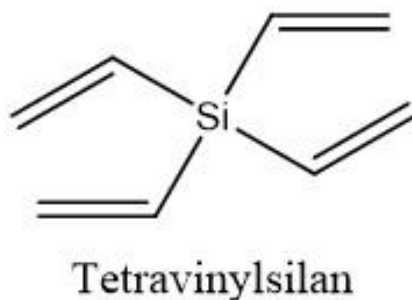


Abbildung 53 Struktur des Tetravinylsilan-Monomers

Über die Vinylgruppen können während der Plasmapolymerisation kovalente C-C-Bindungen mit der Polymeroberfläche entstehen. Hierfür wird keine sauerstoffreiche Plasmaaktivierung benötigt. Zusätzlich besitzt diese plasmapolymerisierte Tetravinylsilan-



Beschichtung (pp-TVS) durch die enthaltenen Siliziumatome mögliche Bindungsstellen für die anschließende  $\text{SiO}_x$ -Beschichtung.

In der Literatur wurde gezeigt, dass durch die Verwendung einer pp-TVS Beschichtung die Adhäsion zwischen verschiedenen Garnen und Fasern und Polyester-Kompositen verbessert werden konnte<sup>[93,251–253]</sup>. Zusätzlich haben Cech et al. gezeigt, dass die Adhäsion zwischen Glasfasern und Polyesterharz durch eine Beschichtung mit pp-TVS gesteigert werden konnte<sup>[93]</sup>. Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass durch die Verwendung einer geringeren Plasmaleistung während des PE-CVD-Prozesses mehr Vinylgruppen im pp-TVS-Film verblieben sind und diese für die Haftung zum Polyesterharz verantwortlich sind. Im Gegensatz dazu wurde dargelegt, dass bei höherer Leistung weniger Vinylgruppen in der plasmapolymersierten Schicht vorhanden waren und so die Bindung zur Glasfaser verstärkt worden ist. Dies zeigt die Variabilität dieses Monomers. Da in den vorangegangenen Tests die Adhäsion an der Polypropylen-SiOCH Grenzschicht versagt hat, sollte die pp-TVS-Schicht mit einem höheren Gehalt an Vinylgruppen, also mit geringerer Plasmaleistung abgeschieden werden.

Für die Abscheidungen wurde eine Plasmaleistung von 0,8 W gewählt. Diese ist vergleichbar mit den Abscheidebedingungen der SiOCH-Zwischenschicht. Die Abscheidung wurde unter Ausschluss von Sauerstoff und mit Argon als Trägergas durchgeführt. Als Probe wurde zunächst ein goldbeschichteter Siliziumwafer verwendet. Die abgeschiedene Schicht wurde zunächst mittels FTIR untersucht. Die Messung wurde unter einem Winkel von 70° durchgeführt. Das Spektrum ist in Abbildung 54 dargestellt.

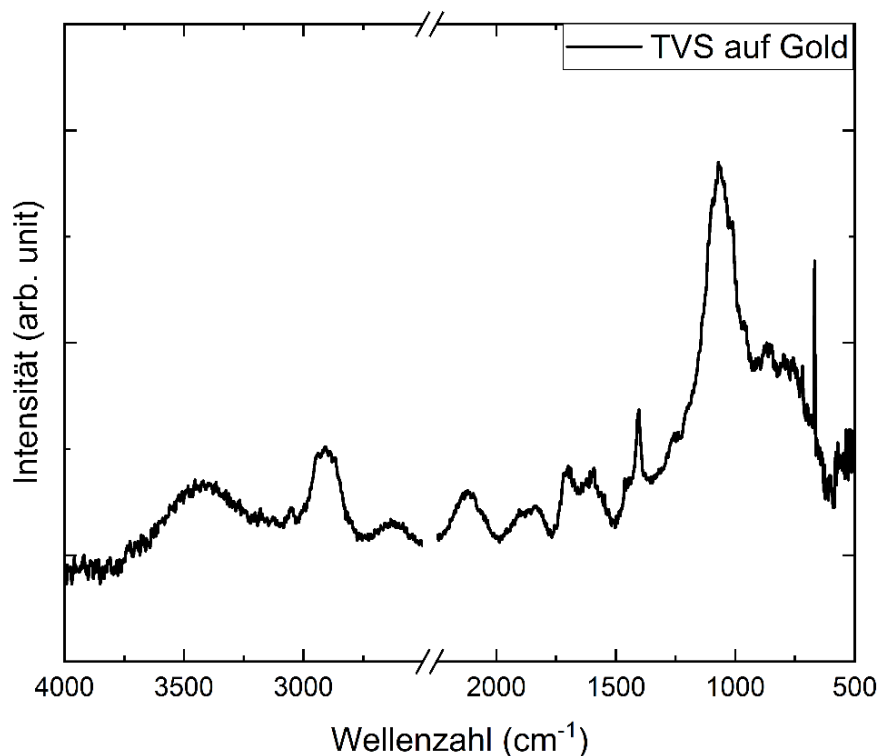


Abbildung 54 FT-IR Spektrum der TVS-Abscheidung auf einem goldbeschichteten Siliziumwafer

Das FT-IR Spektrum zeigt die intensive Si-O-C Bande im Bereich von  $1067\text{--}1056\text{ cm}^{-1}$ <sup>[254]</sup>. An dieser Bande sind zwei Schultern, die bei  $1010\text{ cm}^{-1}$  und  $950\text{ cm}^{-1}$  auftreten, zu erkennen. Diese resultieren aus den CH bzw. CH<sub>2</sub> Schaukelschwingungen der Vinylfunktion. Zudem können die CH<sub>2</sub> Deformationsschwingungen der Vinylfunktion bei  $1408\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden<sup>[254]</sup>. Bei  $1608\text{ cm}^{-1}$  ist die C=C Streckschwingung zu erkennen. Die Bande zwischen  $2194\text{--}2116\text{ cm}^{-1}$  resultiert aus den Si-H Streckschwingungen und im Bereich zwischen  $2921\text{--}2894\text{ cm}^{-1}$  liegen die CH<sub>2</sub> Streckschwingungen<sup>[254]</sup>.

Dieses FT-IR Spektrum zeigt die erfolgreiche Abscheidung des pp-TVS Films mittels PECVD. Die Vinylfunktionen, die für die Stärkung der Bindung zur Polypropylenoberfläche sorgen sollen, können in dieser Beschichtung nachgewiesen werden.

Die Schichtdicke wurde mittels Ellipsometrie bestimmt. Hierbei wurde ein Modell mit der Cauchy-Funktion zur Modellierung der pp-TVS-Schicht verwendet. Der Cauchyparameter

A und die Schichtdicke  $d$  wurden gefittet. Für dieses System wurde für einen Wert von 1,405 für den Cauchyparameter eine Schichtdicke von 22,7 nm ermittelt.

Diese Schicht wurde auf die Polypropylensubstrate als Zwischenschicht zur  $\text{SiO}_x$ -Barrierschicht abgeschieden. Im Gegensatz zu der Abscheidung der  $\text{SiOCH}$ -Zwischenschicht wurde vor dieser Abscheidung keine Plasmavorbehandlung der Probe durchgeführt. Die Schichtdicke ist analog zur gemessenen Schichtdicke auf dem goldbeschichteten Substrat. Dies wurde über die in beiden Fällen verwendete QCM (Quarzkristall-Mikrowaage) während des PE-CVD Prozesses kontrolliert. Nach der Abscheidung der Zwischenschicht wurde die 40 nm starke Barrierschicht mittels PE-CVD aufgetragen. Als Monomer kam HMDSO zum Einsatz. Die Proben wurden, analog zu den vorherigen Peel-Test-Proben, auf eine Metallplatte geklebt. Der Peel-Test zeigte für beide Polypropylenarten, dass die Barrierschicht nicht entfernt werden konnte. Während des Tests trat keine Delamination zwischen der Beschichtung und der Polypropylenoberfläche auf, wie es bei den vorherigen Schichtsystemen der Fall war. Stattdessen erfolgte die Delamination zwischen dem Klebstoff und der Metallplatte.

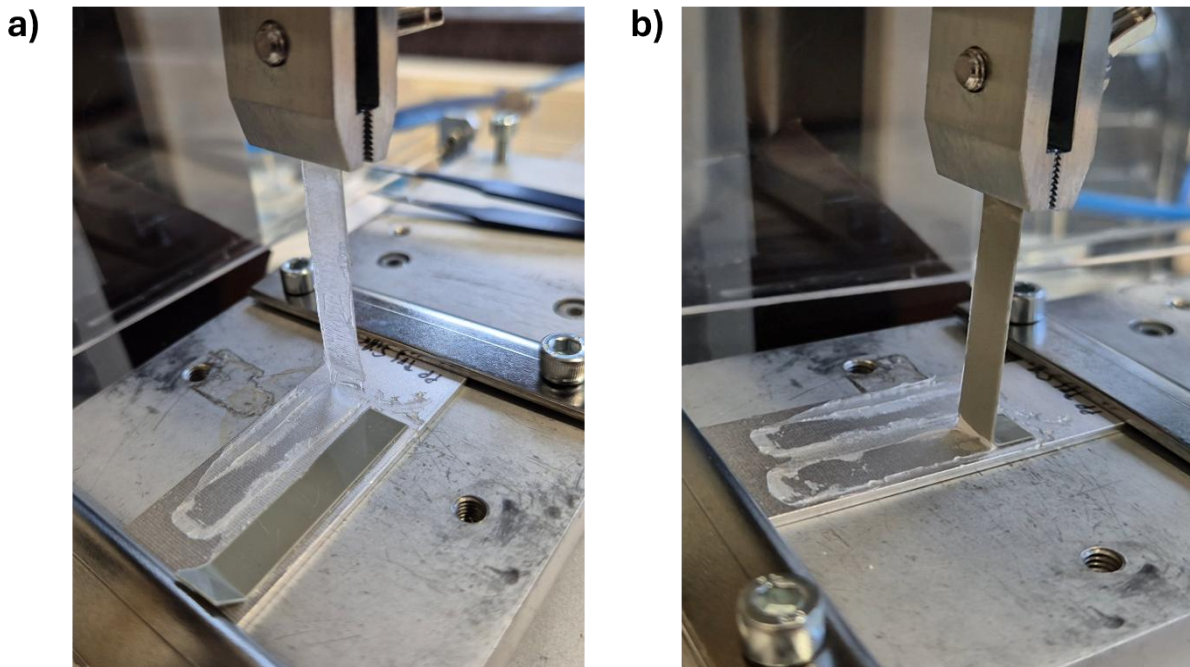


Abbildung 55 Bilder aufgenommen während des Peel-Tests der vPP-Probe (a) und rPP-Probe (b) mit der TVS/ $\text{SiO}_x$ -Barriere

In Abbildung 55 sind die die Peel-Tests fotografisch festgehalten. In a) ist die vPP-Probe dargestellt und in b) die rPP-Probe. Bei beiden Proben kann eindeutig erkannt werden,

dass sich der Klebstoff von der Metallplatte gelöst hat. Bei diesen Proben konnte nicht die Barrierschicht abgelöst werden. Die gemessenen Kräfte entsprechen in diesen Messungen also nicht der Haftkraft der Barrierschicht auf dem Polypropylen.

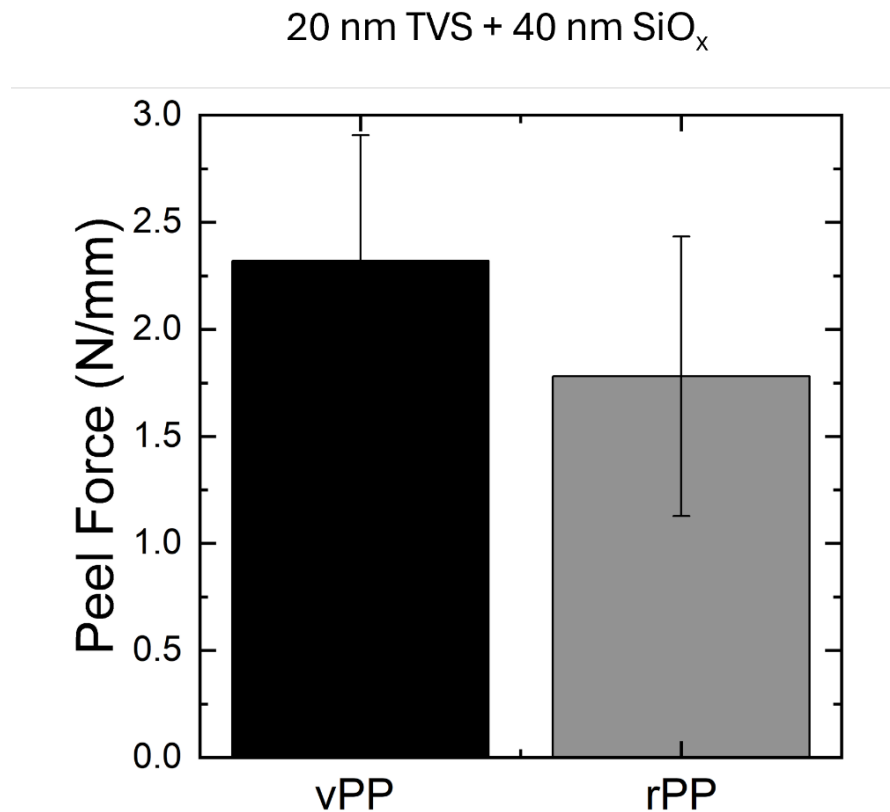


Abbildung 56 Ergebnisse des Peel-Tests für die Proben mit neuer Barrierschicht aus 20 nm TVS und 40 nm SiO<sub>x</sub>

In Abbildung 56 sind die gemessenen Schälkräfte der beiden Proben angegeben. Die hier angegebenen Kräfte liegen unter der realen Haftkraft der Barrierschicht. Im Umkehrschluss heißt dies, dass die Adhäsion der Barrierschicht signifikant verbessert worden ist. Insbesondere die Tatsache, dass die Haftung der Barrierschicht auch auf der rPP-Probe im Peel-Test nicht gelöst werden konnte, zeigt dass durch dieses Schichtsystem kein weak boundary layer entsteht.

#### 5.4.2. Schlussfolgerungen

Die Modifikation des Barrierschicht-Aufbaus durch den Einsatz einer Zwischenschicht mit stärkerer kovalenter Bindung zum Polypropylen führt zu einer signifikanten Verbesserung der Haftung der Barrierschicht. Die FTIR-Analyse der pp-TVS-Schicht auf einen

goldbeschichteten Siliziumwafer konnte das Vorhandensein von Vinylgruppen in der Schicht nachweisen. Dies ist essenziell für die stärkere Bindung an die Polymeroberfläche. Die Vinylgruppen konnten die kovalente Bindung zwischen der Polymeroberfläche und der Barrierschicht ausbilden und somit die Adhäsion stärken. In den ersten Haftungstests konnte dieses Schichtsystem enorme Haftungsverbesserungen im Gegensatz zum vorherig verwendeten  $\text{SiOCH/SiO}_x$  Schichtsystem aufweisen. Die Barrierschicht konnte mit dem verwendeten Klebstoff nicht abgeschält werden, wodurch die genaue Haftkraft nicht ermittelt werden konnte. Die gemessene Haftkraft war allerdings um mehrere Faktoren höher als die des  $\text{SiOCH/SiO}_x$ -Schichtsystems. Für eine detailliertere Analyse muss der in den Peel-Tests verwendete Klebstoff angepasst werden. Die vorhandenen Ergebnisse zeigen das Potential dieser optimierten Schichtzusammensetzung. Für die Eignung als Barrierebeschichtung müssen mit diesen neuen Schichtsystemen zukünftig Tests zur Untersuchung der Barriereigenschaften durchgeführt werden. Zusätzlich muss auch hier die Stabilität gegenüber Lebensmittelsimulanten und mechanischer Belastung getestet werden.

## 6. Übergreifende Schlussfolgerungen

Diese Arbeit hat sich auf die Weiterentwicklung funktioneller plasmapolymerer Barrierschichten für den Einsatz auf Lebensmittelverpackungen, die aus recyceltem Polypropylen bestehen, fokussiert. Hierbei wurden die Eigenschaften des Rezyklats sowie die Unterschiede zum konventionellen virgin Polypropylen untersucht. Insbesondere die Stabilität und Haftung der aufgetragenen Barrierschichten wurden analysiert. Durch die Verwendung verschiedener bildgebender Analysemethoden konnten vorhandene Defekte detektiert werden. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen die Zusammensetzungen der Polymermaterialien und der Barrierschicht. Hierdurch können Rückschlüsse auf die Haftungsmechanismen gezogen werden. Die gewonnenen Erkenntnisse konnten zur Optimierung der Haftung der Barrierschicht eingesetzt werden.

Die AFM-IR Analyse konnte das Schichtwachstum im Initialstatus abbilden. Hierfür wurde der Surface-Sensitive Messmodus im Vergleich zum Resonance-Enhanced Kontakt Modus getestet. Eine graphische Gegenüberstellung ist in Abbildung 57 zu sehen.

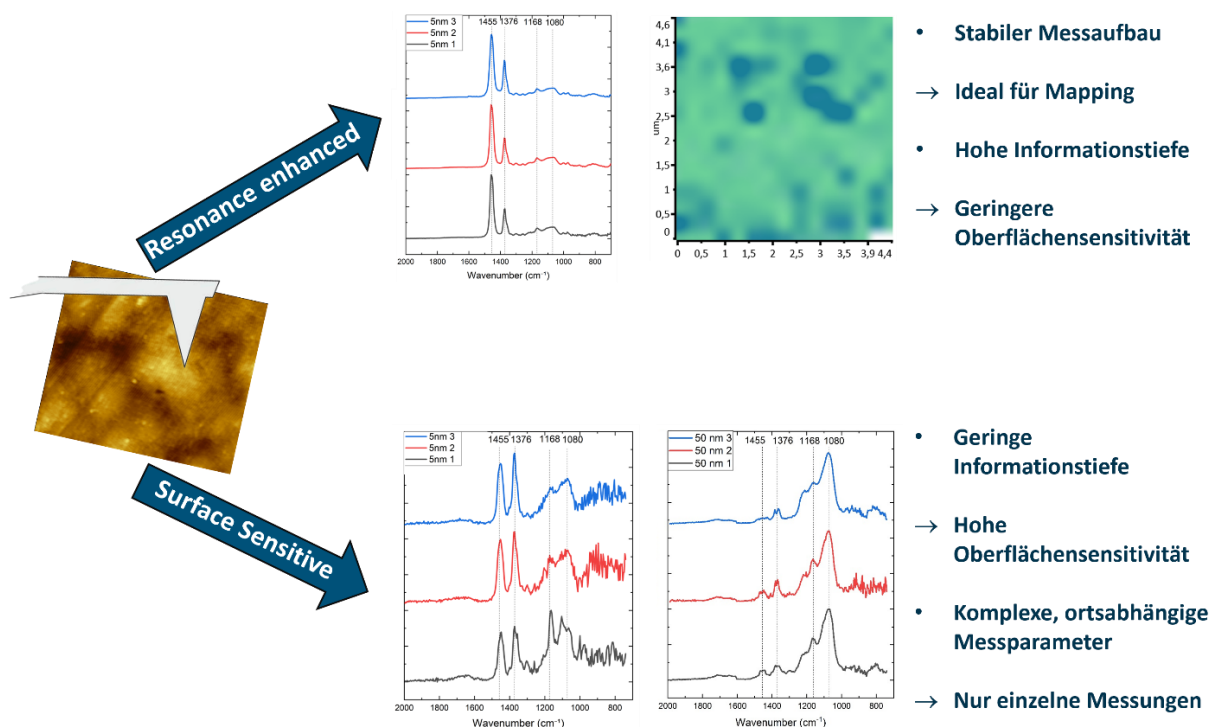


Abbildung 57 Gegenüberstellung der verwendeten AFM-IR Messmodi. In der Abbildung oben der Resonance-enhanced-Contact Modus und unten der Surface-Sensitive Modus

Der Surface-Sensitive Modus zeigt eine deutlich höhere Oberflächenempfindlichkeit, wodurch auch sehr dünne SiO<sub>x</sub>-Plasmapolymer Filme mit einer Dicke von 5 nm analysiert werden konnten. Weiterhin konnte das inselartige Wachstum der SiO<sub>x</sub>-Schicht auf der Polypropylenoberfläche gezeigt und AFM-IR Spektren aufgenommen werden. In den Surface-Sensitive AFM-IR-Messungen war die Si-O-Si Schwingung bei 1068 cm<sup>-1</sup> stark ausgeprägt. Zusätzlich konnten im Resonance-Enhanced Kontakt Modus ein Hyperspektral Bild aufgenommen werden, um den Initialstatus des Schichtwachstums über den Messbereich darzustellen. Hierdurch konnte das inhomogene, inselartige Wachstum der dünnen PECVD-Schicht auf der Polymeroberfläche nachgewiesen werden.

Bei der Charakterisierung des Rezyklats konnte mit ATR-FTIR-Messungen die Verunreinigung der recycelten Polypropylenfolie mit Fragmenten von Polyethylen gezeigt werden. In den XPS-Messungen wurden keine Kontaminationen mit Fremdatomen und keine Unterschiede zur virgin Polypropylenfolie festgestellt. Dies lag an dem Einbau polarer funktioneller Gruppen durch die Plasmaaktivierung der Proben. Dadurch hat sich die Benetzbarkeit beider Materialien erhöht. Die hydrophobe Erholung war bei der recycelten Probe stärker ausgeprägt. Dies kann auf die Polyethylen-Verunreinigungen und das allgemein geringere Molekulargewicht von Rezyklaten zurückgeführt werden. Sowohl die niedermolekulargewichtigen PE-Fragmente als auch PP-Polymerketten mit geringerem Molekulargewicht sind durch geringere Quervernetzungen mobiler und können an die Oberfläche migrieren. Hierdurch wird die hydrophobe Erholung beschleunigt und die Anhaftung der PECVD-Beschichtungen wird durch die schlechtere Benetzbarkeit negativ beeinflusst.

Die Haftung der SiOCH/SiO<sub>x</sub>-Barrierschicht auf dem Rezyklat wurde mit der Haftung auf der virgin Polypropylenfolie verglichen. Hierzu wurden 90°-Peel-Tests durchgeführt, welche eine signifikant schwächere Haftung der Barrierschicht auf dem Rezyklat aufzeigen. Die Analyse der Bruchstellen mittels XPS und AFM-IR konnte nachweisen, dass die Enthaftung zwischen der plasmaaktivierten Polypropylenoberfläche und dem Bulkmaterial stattfindet. Dies kann damit begründet werden, dass in den XPS-Messungen die polaren Gruppen an der Polymeroberfläche, die durch die Plasmaaktivierung entstanden sind, nicht mehr nachgewiesen werden konnten. Außerdem konnte in den AFM-IR Spektren dargelegt werden, dass die Barrierschicht durch den Peel-Test entfernt wurde. Die Auswertung der Bilder des Digitalmikroskops zeigte, dass die Barrierebeschichtung nur

teilweise entfernt wurde und es Bereiche gab, an denen der Klebstoff kohäsiv brach. Dies führt zu der Hypothese, dass die Plasmaaktivierung die Bildung eines weak boundary layers verursacht, da hierdurch die langen Polymerketten gebrochen werden und sich die Bindung zum Bulkmaterial verringert. Dieser Effekt ist für die recycelte Folie stärker ausgeprägt, da die Kettenlänge des Polypropylens bereits geringer ist und die Anwesenheit von PE-Verunreinigungen die Ausbildung einer schwachen Grenzschicht unterstützt. Zudem konnte in den Peel-Tests nachgewiesen werden, dass eine dickere SiOCH-Zwischenschicht zu einer besseren Haftung der Barrierschicht führt. Die höhere Schichtdicke der flexiblen Zwischenschicht stellt eine verbesserte mechanische Belastbarkeit dar. Dieser Zusammenhang wurde mittels Dehnungsversuchen bewiesen. Zudem führte eine dünnere Zwischenschicht vermehrt zu einer Instabilität der Barrierschicht. Im Gegensatz dazu kann eine dickere Zwischenschicht mechanische Belastungen besser abfangen und damit die Stabilität der Barrierschicht signifikant verbessern.

Zusätzlich zu den Haftuntersuchungen unter trockenen Bedingungen wurde der Einfluss von Auslagerungen in wässrigen Lebensmittelsimulanten auf die Barrierschicht untersucht. In den Auslagerungsversuchen ist es zur Delamination der Barrierschicht gekommen. Insbesondere wenn die Lebensmittelsimulanten durch Defekte in der Barrierschicht an die Grenzfläche migrieren, können diese an den Bindungsstellen angreifen. Bedingt durch das Lebensmittelsimulans kann es zur Hydrolyse der Bindungen zwischen der Polymeroberfläche und der Barrierschicht kommen, welches die vorhandenen Defekte noch vergrößert. Die unzureichende Beständigkeit gegenüber Lebensmittelsimulanten sowie die mangelnde Haftung, insbesondere auf recyceltem Polypropylen, machen eine Optimierung des Schichtsystems erforderlich.

Zur Verbesserung der Haftung wird eine Zwischenschicht aus einem plasmapolymersierten Organosilan verwendet, das über kovalente C–C-Bindungen direkt an die Polymerketten des Polypropylens bindet. Eine vorherige Plasmaaktivierung ist dabei nicht erforderlich. Es wurde eine Zwischenschicht aus plasmapolymersiertem Tetravinylsilan (pp-TVS) gewählt, da die enthaltenen Vinylgruppen die Haftung an der Polymeroberfläche verbessern. Zusätzlich ermöglichen die Siliziumatome eine effektive Anbindung der nachfolgenden SiO<sub>x</sub>-Barrierschicht. In den ATR-FTIR Messungen konnten die Vinyl-Gruppen in der pp-TVS-Schicht nachgewiesen werden. Die Peel-Tests zeigen die signifikante



Verbesserung der Haftung. In diesem Fall konnte keine Delamination der Barrierschicht beobachtet werden. Die erfolgreiche Optimierung der Haftung der Barrierschicht insbesondere auf dem Rezyklat ist sehr vielversprechend für die weitere Entwicklung von Barrierebeschichtungen auf post-consumer recycelten Kunststofflebensmittelverpackungen.

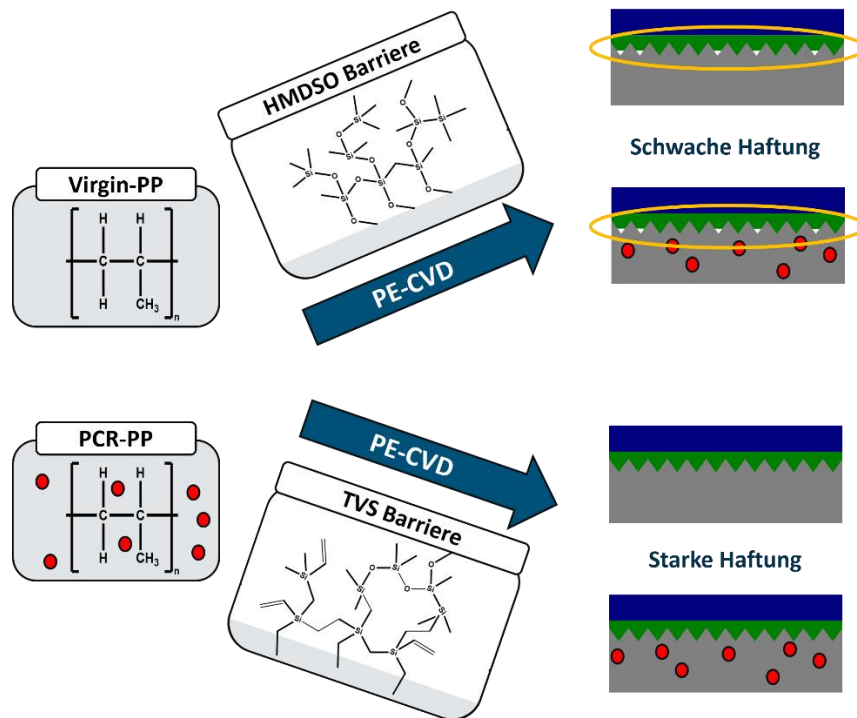


Abbildung 58 Graphische Darstellung der beiden in dieser Arbeit verwendeten Barrierschichtsystemen. Im oberen Bild ist die Ausbildung der schwachen Grenzschicht bei der Abscheidung der Barrierschicht über HMDSO dargestellt. Im unteren Bild ist die Abscheidung mit einer TVS-Zwischenschicht dargestellt, die zu einer starken Haftung zwischen Polypropylen und der Barrierebeschichtung führt.

## 7. Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine Barrierebeschichtung für den Einsatz auf Lebensmittelverpackungen aus PCR-Polypropylen untersucht. Die erprobte Barrierschicht, die aus einer SiOCH Zwischenschicht und einer Barrierschicht aus SiO<sub>x</sub> zusammengesetzt ist, zeigte Schwächen bei der Anhaftung und Stabilität auf den recycelten Folien. Die für die Verbesserung der Anhaftung variierte Zwischenschicht aus plasmapolymerisiertem Tetravinylsilan zeigte in den ersten Haftungstests eine signifikante Verbesserung sowohl für die recycelte als auch für die virgin Polypropylenfolie. Bei der adaptierten Barrierschicht stehen die Auslagerungsversuche jedoch noch aus. Ebenso sollte auch der Einfluss der Dehnung auf die Stabilität der Barrierschicht getestet werden.

Nach erfolgreich abgeschlossener Prüfung der Stabilität der Barrierschicht, können Performancetests durchgeführt werden. Um die Barrierewirkung der aufgetragenen Schichten gegenüber Kontaminationen in den recycelten Folien zu testen, ist eine Zelle entwickelt worden, welche in das NAP-XPS System eingesetzt wird. In dieses System ist zusätzlich ein Massenspektrometer installiert worden. Zur Überprüfung der Barrierewirkung der aufgetragenen Schichten werden die Proben in die Messzelle eingesetzt. In das unterhalb der Probe befindliche Reservoir wird eine Lösung mit Modellkontaminanten eingefüllt. Die Zelle ist im eingebauten Zustand in Abbildung 59 dargestellt.

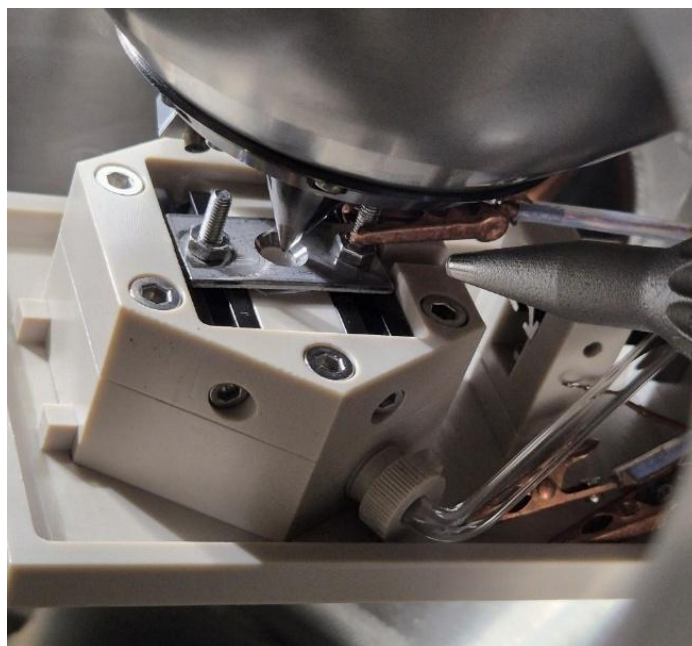


Abbildung 59 Zelle zur Untersuchung der Migrationskinetik von Modellkontaminanten. Die Zelle ist eingebaut in das NAP-XPS-System.

Die Probe verschließt das Reservoir und aus der Lösung können die Kontaminanten durch die Polypropylenfolie migrieren. Dabei ist zu beachten, dass bei diesem Aufbau die Barrierschicht nicht das Eindringen der Kontaminanten in die Polypropylenfolie verhindern soll, sondern den Austritt dieser Kontaminanten in die Umgebung. Über der Probe befindet sich die Nozzel des NAP-XPS-Systems. In den differentiell gepumpten Bereich hinter der Nozzel befindet sich das Massenspektrometer in der zweiten Pumpebene. Dieser Aufbau ist nötig, da das Massenspektrometer einen möglichst geringen Umgebungsdruck für die sensitiven Messungen benötigt. Beim Einlassen der Zelle steigt der Druck in der Messkammer stark an und könnte das Massenspektrometer schädigen. Jedoch ist bei diesem Aufbau ein großer Abstand sowie eine weitere Pumpebene zwischen Probe und Massenspektrometer. Dies muss beachtet werden, wenn nur geringste Mengen an Kontaminanten eingesetzt werden.

Für erste Tests wurden 200 µl Chloroform für die Kinetik-Messungen in das Reservoir eingefüllt. Die Zelle wurde eingebaut und Massenspektren wurden kontinuierlich aufgezeichnet. Die Aufnahme eines Massenspektrum benötigt 3,5 Minuten, sodass dies der zeitlichen Auflösung entspricht. Die Einlasskammer muss nach dem Einsetzen der befüllten Zelle zunächst evakuiert werden, bevor die Zelle in die Analysekommer transferiert werden kann. Die Ergebnisse des ersten Tests sind in Abbildung 60 gezeigt.

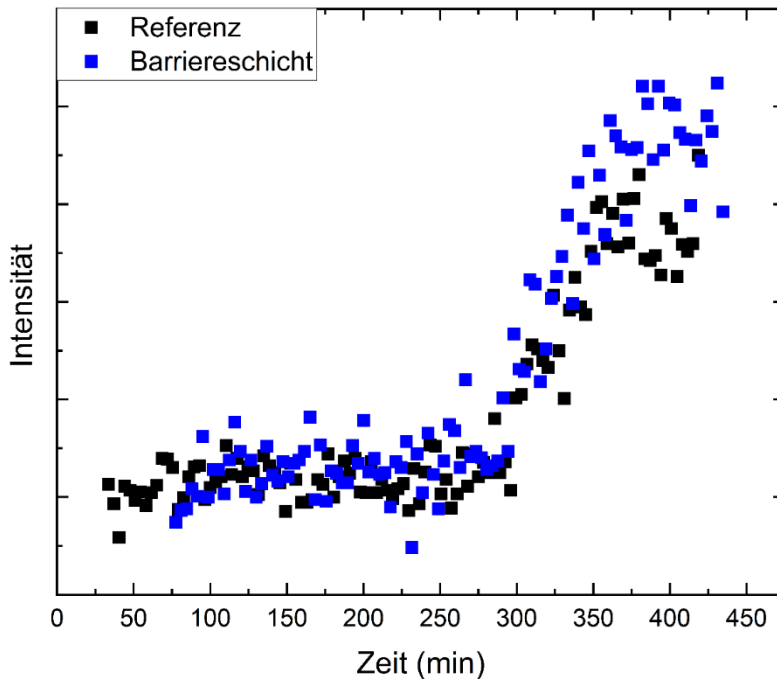


Abbildung 60 Auftragung der gemessenen Intensität des Massepeaks des Chloroformfragments ( $\text{Cl}_2\text{CH}^+$ ) bei 83 m/z gegen die Zeit.

Die Messungen der Referenz und der Probe mit Barriereschicht, zeigen dass die Intensität des Chloroform Fragments mit einer 83 m/z, das dem  $\text{Cl}_2\text{CH}^+$  Fragment entspricht, nach 250-300 Minuten ansteigt. Hier kann die Durchtrittszeit, die das Chloroform benötigt, um durch die Probe zu diffundieren, abgelesen werden.

Auch wenn diese Messungen eine geringfügig geringere Durchtrittszeit für die Probe mit der Barriereschicht zeigen, kann sie als Erfolg gewertet werden. Es kann gezeigt werden, dass der Messaufbau funktionsbereit ist. Es können Migrationskinetik-Messungen durchgeführt werden. Durch das vorhandene Reservoir können verschiedene Kontaminanten eingesetzt werden. Auch Gemische aus mehreren, unterschiedlichen Stoffen können verwendet werden. Der Messbereich des Massenspektrometers ist individuell einstellbar und kann somit die verschiedenen Stoffe in der gleichen Messung detektieren.

Es wurde mit diesen Messungen gezeigt, dass auch die Position des Massenspektrometers geeignet ist, um diese Messungen aufzunehmen. Dieser Messaufbau birgt großes Potential zur zukünftigen Überprüfung von Barrierewirkungen.

## **8. Erklärung zu generativer KI und KI-gestützten Technologien im Schreibprozess**

Bei der Erstellung dieser Arbeit habe ich, Hendrik Müller, als Autor DeepL (DeepL SE) und ChatGPT (Open AI) verwendet, um den sprachlichen Ausdruck zu verbessern und um nach geeigneter wissenschaftlicher Fachliteratur online zu suchen. Nach der Verwendung dieser Tools/Dienste habe ich den Inhalt überprüft, bei Bedarf überarbeitet und übernehme die volle Verantwortung für den Inhalt in dieser Dissertation.

## 9. Referenzen

- [1] R. Geyer, in *Plastic waste and recycling: Environmental impact, societal issues, prevention, and solutions* (Ed.: T. M. Letcher), Academic Press. London, San Diego, CA, Cambridge, MA, Oxford **2020**, p. 13.
- [2] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, 208, 281.
- [3] J. U. Lee, J.-Y. Hong, *Polymers* **2021**, 13, 3956.
- [4] L. Körner, A. Sonnenfeld, P. R. von Rohr, *Thin Solid Films* **2010**, 518, 4840.
- [5] Europäisches Parlament - [www.europarl.europa.eu](http://www.europarl.europa.eu) **2018**, 05.07.2025.
- [6] L. Kleines, T. Blasius, R. Dahlmann, *Surface Engineering* **2022**, 38, 968.
- [7] R. Franz, *Food Additives & Contaminants* **2005**, 22, 920.
- [8] A. Cetin, R. Dahlmann, *Recyclates for sustainable food contact method development for the validation of migration barriers*, Universidad de los Andes **2024**.
- [9] J. Aurrekoetxea, M. A. Sarrionandia, I. Urrutibeascoa, M. L. MasPOCH, *J Mater Sci* **2001**, 36, 2607.
- [10] J. Aurrekoetxea, M. A. Sarrionandia, I. Urrutibeascoa, M. L. MasPOCH, *Journal of Materials Science* **2001**, 36, 5073.
- [11] P. Brachet, L. T. Høydal, E. L. Hinrichsen, F. Melum, *Waste Management* **2008**, 28, 2456.
- [12] B. Geueke, K. Groh, J. Muncke, *Journal of Cleaner Production* **2018**, 193, 491.
- [13] R. Franz, F. Welle, *Sustainability* **2022**, 14, 824.
- [14] F. Welle, *Recycling* **2023**, 8, 26.
- [15] R. Franz, F. Welle, in *Novel food packaging techniques* (Ed.: R. Ahvenainen), Woodhead; CRC Press. Cambridge, Boca Raton, Fla. **2003**, p. 497.
- [16] O. Piringer, R. Franz, M. Huber, T. H. Begley, T. P. McNeal, *J. Agric. Food Chem.* **1998**, 46, 1532.
- [17] N. V. Bhat, D. J. Upadhyay, *J of Applied Polymer Sci* **2002**, 86, 925.
- [18] L. Körner, A. Sonnenfeld, R. Heuberger, J. H. Waller, Y. Leterrier, J. A. E. Månson, P. Rudolf von Rohr, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, 43, 115301.
- [19] F. Dogan (Ed.), *Polypropylene*, IntechOpen, Erscheinungsort nicht ermittelbar **2012**.

- [20] P. Elsner, *DOMININGHAUS - Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, Springer, Dordrecht **2011**.
- [21] *Practical guide to polypropylene*, Rapra Technology Ltd, Shawbury, U.K **2002**.
- [22] G. Song, D. Q. Tan, *Macromolecular Materials and Engineering* **2020**, 305, 2000127.
- [23] H. Domininghaus (Ed.), *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer, Berlin **2005**.
- [24] T. Bárány, J. Karger-Kocsis (Eds.), *Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites*, Springer International Publishing; Imprint: Springer, Cham **2019**.
- [25] *Attribution: How, when and where?* 07.02.2025, [https://support.flaticon.com/s/article/Attribution-How-when-and-where-FI?language=en\\_US&\\_ga=2.231253078.852067097.1738853905-426302972.1738853905&\\_gl=1\\*1w2ttz0\\*test\\_ga\\*NDI2MzAyOTcyLjE3Mzg4NTM5MDU.\\*test\\_ga\\_523JXC6VL7\\*MTczODkxNzE1MS4yLjEuMTczODkxNzE4NS4yNi4wLjA.\\*fp\\_ga\\*NDI2MzAyOTcyLjE3Mzg4NTM5MDU.\\*fp\\_ga\\_1ZY8468CQB\\*MTczODkxNzE1MS4yLjEuMTczODkxNzE4NS4yNi4wLjA](https://support.flaticon.com/s/article/Attribution-How-when-and-where-FI?language=en_US&_ga=2.231253078.852067097.1738853905-426302972.1738853905&_gl=1*1w2ttz0*test_ga*NDI2MzAyOTcyLjE3Mzg4NTM5MDU.*test_ga_523JXC6VL7*MTczODkxNzE1MS4yLjEuMTczODkxNzE4NS4yNi4wLjA.*fp_ga*NDI2MzAyOTcyLjE3Mzg4NTM5MDU.*fp_ga_1ZY8468CQB*MTczODkxNzE1MS4yLjEuMTczODkxNzE4NS4yNi4wLjA).
- [26] Å. G. Larsen, K. Olafsen, B. Alcock, *Polymer Testing* **2021**, 96, 107058.
- [27] V. S. Cecon, P. F. Da Silva, G. W. Curtzwiler, K. L. Vorst, *Resources, Conservation and Recycling* **2021**, 167, 105422.
- [28] G. W. Curtzwiler, M. Schweitzer, Y. Li, S. Jiang, K. L. Vorst, *Journal of Cleaner Production* **2019**, 239, 117978.
- [29] M. Kisiel, B. Mossety-Leszczak, A. Frańczak, D. Szczęch, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* **2019**, 35, 75.
- [30] C. S. Castro Issasi, M. Sasaki, A. T. Quitain, T. Kida, N. Taniyama, *The Journal of Supercritical Fluids* **2019**, 146, 23.
- [31] S. Serranti, G. Bonifazi, *TOWMJ* **2010**, 3, 35.
- [32] G. Bonifazi, L. Fiore, C. Pelosi, S. Serranti, *Polymer Degradation and Stability* **2023**, 207, 110215.
- [33] F. Welle, *Recycling* **2023**, 8, 39.
- [34] M. Grigore, *Recycling* **2017**, 2, 24.
- [35] J. Hopewell, R. Dvorak, E. Kosior, *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences* **2009**, 364, 2115.
- [36] P. Tyagi, K. S. Salem, M. A. Hubbe, L. Pal, *Trends in Food Science & Technology* **2021**, 115, 461.

- [37] A. Fridman (Ed.), *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge **2008**.
- [38] C. M. G. Carlsson, K. S. Johansson, *Surface & Interface Analysis* **1993**, 20, 441.
- [39] T. de los Arcos, P. Awakowicz, J. Benedikt, B. Biskup, M. Böke, N. Boysen, R. Buschhaus, R. Dahlmann, A. Devi, T. Gergs, J. Jenderny, A. von Keudell, T. D. Kühne, S. Kusmierz, H. Müller, T. Mussenbrock, J. Trieschmann, D. Zanders, F. Zysk, G. Grundmeier, *Plasma Processes & Polymers* **2024**, 21.
- [40] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg (Eds.), *Principles of plasma discharges and materials processing*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ **2005**.
- [41] C. Corbella, S. Große-Kreul, A. von Keudell, *Plasma Processes & Polymers* **2015**, 12, 564.
- [42] M. Jaritz, H. Behm, C. Hopmann, D. Kirchheim, F. Mitschker, P. Awakowicz, R. Dahlmann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2017**, 50, 15201.
- [43] C. Zhang, Y. Bai, W. Liu, *Journal of Adhesion Science and Technology* **2014**, 28, 454.
- [44] E. M. Liston, L. Martinu, M. R. Wertheimer, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1993**, 7, 1091.
- [45] N. Encinas, M. Pantoja, J. Abenojar, M. A. Martínez, *Journal of Adhesion Science and Technology* **2010**, 24, 1869.
- [46] N. Sellin, Campos, João Sinézio de C., *Mat. Res.* **2003**, 6, 163.
- [47] A. S. Grenadyorov, A. Solovyev, N. M. Ivanova, M. O. Zhulkov, A. M. Chernyavskiy, V. V. Malashchenko, I. A. Khlusov, *Surface and Coatings Technology* **2020**, 399, 126132.
- [48] C. Hoppe, F. Mitschker, P. Awakowicz, D. Kirchheim, R. Dahlmann, T. de los Arcos, G. Grundmeier, *Surface and Coatings Technology* **2018**, 335, 25.
- [49] D. Hegemann, B. Nisol, S. Watson, M. R. Wertheimer, *Plasma Chem Plasma Process* **2017**, 37, 257.
- [50] X. Xie, T. de los Arcos, G. Grundmeier, *Plasma Processes and Polymers* **2022**, 19, 2200052.
- [51] R. Morent, N. de Geyter, S. van Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, L. Gengembre, E. Schacht, E. Payen, *Progress in Organic Coatings* **2009**, 64, 304.
- [52] K. N. Pandiyaraj, A. Arun Kumar, M. C. Ramkumar, S. U. Kumar, P. Gopinath, P. Cools, N. de Geyter, R. Morent, M. Bah, S. I. Shah, P.-G. Su, R. R. Deshmukh, *Vacuum* **2017**, 143, 412.



- [53] H. Nagasawa, T. Minamizawa, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, *Journal of Membrane Science* **2015**, 489, 11.
- [54] F. Mitschker, L. Schücke, C. Hoppe, M. Jaritz, R. Dahlmann, T. de los Arcos, C. Hopmann, G. Grundmeier, P. Awakowicz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2018**, 51, 235201.
- [55] H. Müller, A. Cetin, R. Dahlmann, T. de los Arcos, G. Grundmeier, *Surface and Coatings Technology* **2025**, 512, 132392.
- [56] D. Hegemann, E. Bülbül, B. Hanselmann, U. Schütz, M. Amberg, S. Gaiser, *Plasma Processes & Polymers* **2021**, 18, 2000176.
- [57] P. Navascués, M. Buchtelová, L. Zajíčková, P. Rupper, D. Hegemann, *Applied Surface Science* **2024**, 645, 158824.
- [58] N. E. Blanchard, B. Hanselmann, J. Drosten, M. Heuberger, D. Hegemann, *Plasma Process. Polym.* **2015**, 12, 32.
- [59] M. Domonkos, P. Tichá, J. Trejbal, P. Demo, *Applied Sciences* **2021**, 11, 4809.
- [60] D. Ben Salem, D. Pappas, M. Buske, *Plasma Processes & Polymers* **2023**, 20, 2200211.
- [61] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, N. Gherardi, *Plasma Processes & Polymers* **2012**, 9, 1041.
- [62] A. Anagri, A. Baitukha, J. Pulpytel, S. Mori, F. Arefi-Khonsari, *Chemical Engineering Research and Design* **2024**, 210, 445.
- [63] O. Goossens, E. Dekempeneer, D. Vangeneugden, R. van de Leest, C. Leys, *Surface and Coatings Technology* **2001**, 142-144, 474.
- [64] R. A. Siliprandi, S. Zanini, E. Grimoldi, F. S. Fumagalli, R. Barni, C. Riccardi, *Plasma Chem Plasma Process* **2011**, 31, 353.
- [65] M. Narimisa, Y. Onyshchenko, R. Morent, N. de Geyter, *Polymer* **2021**, 215, 123421.
- [66] J. Pulpytel, V. Kumar, P. Peng, V. Micheli, N. Laidani, F. Arefi-Khonsari, *Plasma Processes & Polymers* **2011**, 8, 664.
- [67] U. Lommatzsch, J. Ihde, *Plasma Processes & Polymers* **2009**, 6, 642.
- [68] G. Wulf, B. Mayer, U. Lommatzsch, *Plasma* **2022**, 5, 44.
- [69] F. Fei, Z. Wang, Q. Chen, Z. Liu, L. Sang, *Surface and Coatings Technology* **2013**, 228, S61-S66.
- [70] G. Czeremuszkin, M. Latrèche, M. R. Wertheimer, A. S. Da Silva Sobrinho, *Plasmas and Polymers* **2001**, 6, 107.

- [71] A. Feigenbaum, P. Dole, S. Aucejo, D. Dainelli, C. de La Cruz Garcia, T. Hankemeier, Y. N'gono, C. D. Papaspyrides, P. Paseiro, S. Pastorelli, S. Pavlidou, P. Y. Pennarun, P. Saillard, L. Vidal, O. Vitrac, Y. Voulzatis, *Food Additives & Contaminants* **2005**, *22*, 956.
- [72] K. Bahroun, H. Behm, F. Mitschker, P. Awakowicz, R. Dahlmann, C. Hopmann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, *47*, 15201.
- [73] C. Johansson, in *Multifunctional and nanoreinforced polymers for food packaging* (Eds.: J.-M. Lagarón, J. M. Lagarón), WP Woodhead Publ. Oxford **2011**, p. 316.
- [74] S. K. Bhatia, M. R. Bonilla, D. Nicholson, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2011**, *13*, 15350.
- [75] M. Knudsen, *Annalen der Physik* **1909**, *333*, 75.
- [76] M. v. Smoluchowski, *Annalen der Physik* **1910**, *338*, 1559.
- [77] C. Hoppe, *Grundlegende Untersuchungen zu Haftungsmechanismen, Permeabilität und Dehnbarkeit von nanostrukturierten Plasmabeschichtungen auf polymeren Substraten: Department Chemie, Paderborn* **2020**.
- [78] A. P. Roberts, B. M. Henry, A. P. Sutton, C. Grovenor, G. Briggs, T. Miyamoto, M. Kano, Y. Tsukahara, M. Yanaka, *Journal of Membrane Science* **2002**, *208*, 75.
- [79] J. Alin, M. Hakkarainen, *J of Applied Polymer Sci* **2010**, *118*, 1084.
- [80] C. Huang, X. Dang, R. Bei, Y. Zhao, C. Li, Q. Chen, S. Wang, *Iran Polym J* **2019**, *28*, 173.
- [81] S. Pastorelli, A. Sanches-Silva, J. M. Cruz, C. Simoneau, P. P. Losada, *Eur Food Res Technol* **2008**, *227*, 1585.
- [82] M. S. Dopico-García, J. M. López-Vilariño, M. V. González-Rodríguez, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2007**, *55*, 3225.
- [83] T. V. Duncan, *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *363*, 1.
- [84] F. Fei, C. Qiang, L. Zhongwei, L. Fuping, A. Solodovnyk, *Plasma Chem Plasma Process* **2012**, *32*, 755.
- [85] A. O'Brien, L. Cooper, *Food Additives & Contaminants* **2001**, *18*, 343.
- [86] F. Welle, R. Franz, *Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment* **2008**, *25*, 788.
- [87] C. Huang, Y. Zhao, H. Su, R. Bei, *Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment* **2018**, *35*, 366.

- [88] T. de los Arcos, P. Awakowicz, M. Böke, N. Boysen, R. P. Brinkmann, R. Dahlmann, A. Devi, D. Eremin, J. Franke, T. Gergs, J. Jenderny, E. Kemaneci, T. D. Kühne, S. Kusmierz, T. Mussenbrock, J. Rubner, J. Trieschmann, M. Wessling, X. Xie, D. Zanders, F. Zysk, G. Grundmeier, *Plasma Processes & Polymers* **2024**, 21.
- [89] H. Behm, K. Bahroun, H. Bahre, D. Kirchheim, F. Mitschker, N. Bibinov, M. Böke, R. Dahlmann, P. Awakowicz, C. Hopmann, J. Winter, *Plasma Process. Polym.* **2014**, 11, 418.
- [90] J. J. Bikerman, *Ind. Eng. Chem.* **1967**, 59, 40.
- [91] D. M. Brewis, D. Briggs, *Polymer* **1981**, 22, 7.
- [92] D. M. Brewis, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **1993**, 13, 251.
- [93] V. Cech, A. Knob, H.-A. Hosein, A. Babik, P. Lepcio, F. Ondreas, L. T. Drzal, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2014**, 58, 84.
- [94] M. C. Seghini, F. Touchard, F. Sarasini, L. Chocinski-Arnault, J. Tirillò, M. P. Bracciale, M. Zvonek, V. Cech, *Cellulose* **2020**, 27, 511.
- [95] V. Cech, M. Branecky, *Plasma Processes and Polymers* **2022**, 19, 2100192.
- [96] M. Branecky, N. Aboualigaedari, V. Cech, *Materials Today Communications* **2020**, 24, 101234.
- [97] A. A. Griffith, G. I. Taylor, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1997**, 221, 163.
- [98] P. H. WOJCIECHOWSKI, M. S. MENDOLIA, in *Thin Films for Emerging Applications: Volume 16*, Vol. 16 (Eds.: M. H. Francombe, J. L. Vossen), Elsevier Science. Burlington **1992**, p. 271.
- [99] T. S. Chow, C. A. Liu, R. C. Penwell, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1976**, 14, 1305.
- [100] P. Alizadeh, J. Franke, R. Dahlmann, *Plasma Processes & Polymers* **2024**, 21, e2400018.
- [101] J. T. Felts, *Journal of Plastic Film & Sheeting* **1993**, 9, 139.
- [102] D. G. Howells, B. M. Henry, Y. Leterrier, J.-A. Manson, J. Madocks, H. E. Assender, *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202, 3529.
- [103] Z. Liu, Z. Sun, X. Ma, C. L. Yang, *Packag. Technol. Sci.* **2013**, 26, 70.
- [104] N. Kim, S. Graham, *Thin Solid Films* **2013**, 547, 57.
- [105] M. Jaritz, P. Alizadeh, S. Wilski, L. Kleines, R. Dahlmann, *Plasma Processes & Polymers* **2021**, 18, 2100018.

- [106] M. Jaritz, C. Hopmann, S. Wilski, L. Kleines, L. Banko, D. Grochla, A. Ludwig, R. Dahlmann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2020**, 53, 345203.
- [107] A. Mathur, R. Kaushik, A. Halder, in *Modern Techniques of Spectroscopy: Basics, Instrumentation, and Applications* (Eds.: D. K. Singh, M. Pradhan, A. Materny), Springer Singapore. Singapore **2021**, p. 411.
- [108] F. A. Stevie, C. L. Donley, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2020**, 38, 63204.
- [109] D. K. Singh, M. Pradhan, A. Materny (Eds.), *Modern Techniques of Spectroscopy: Basics, Instrumentation, and Applications*, Springer Singapore, Singapore **2021**.
- [110] T. de los Arcos, C. Weinberger, F. Zysk, V. Raj Damerla, S. Kollmann, P. Vieth, M. Tiemann, T. D. Kühne, G. Grundmeier, *Applied Surface Science* **2022**, 604, 154525.
- [111] B. J. Tielsch, J. E. Fulghum, *Surface & Interface Analysis* **1996**, 24, 422.
- [112] Tanuma, S., C. J. Powell, D. R. Penn, *Surface & Interface Analysis* **2011**, 43, 689.
- [113] M. C. Biesinger, *Applied Surface Science* **2022**, 597, 153681.
- [114] C. Hoppe, F. Mitschker, M. Butterling, M. O. Liedke, T. de los Arcos, P. Awakowicz, A. Wagner, G. Grundmeier, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2020**, 53, 475205.
- [115] C. S. Hemminger, T. A. Land, A. Christie, J. C. Hemminger, *Surface and Interface Analysis* **1990**, 15, 323.
- [116] G. Greczynski, L. Hultman, *Progress in Materials Science* **2020**, 107, 100591.
- [117] B. R. Strohmeier, *Surface and Interface Analysis* **1990**, 15, 51.
- [118] R. Dupuy, C. Richter, B. Winter, G. Meijer, R. Schlögl, H. Bluhm, *J. Chem. Phys.* **2021**, 154, 60901.
- [119] E. J. Crumlin, H. Bluhm, Z. Liu, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2013**, 190, 84.
- [120] H. Bluhm, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2010**, 177, 71.
- [121] D. F. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev, C. S. Fadley, Z. Hussain, M. Salmeron, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, 73, 3872.
- [122] T. d. l. Arcos, H. Müller, C. Weinberger, G. Grundmeier, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2023**, 264, 147317.
- [123] D. R. Baer, K. Artyushkova, H. Cohen, C. D. Easton, M. Engelhard, T. R. Gengenbach, G. Greczynski, P. Mack, D. J. Morgan, A. Roberts, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2020**, 38, 31204.

- [124] X.-R. Yu, H. Hantsche, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1990**, 50, 19.
- [125] P. M. Dietrich, S. Bahr, T. Yamamoto, M. Meyer, A. Thissen, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2019**, 231, 118.
- [126] T. L. Barr, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1989**, 7, 1677.
- [127] J. Kurreck, J. W. Engels, F. Lottspeich (Eds.), *Bioanalytik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2022**.
- [128] B. P. Ismail, S. S. Nielsen (Eds.), *Nielsen's Food Analysis*, Springer International Publishing, Cham **2024**.
- [129] L. Rodriguez-Saona, H. Ayvaz, in *Nielsen's Food Analysis* (Eds.: B. P. Ismail, S. S. Nielsen), Springer International Publishing. Cham **2024**, p. 95.
- [130] W. Mäntele, in *Bioanalytik* (Eds.: J. Kurreck, J. W. Engels, F. Lottspeich), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2022**, p. 145.
- [131] T. de los Arcos, H. Müller, F. Wang, V. R. Damerla, C. Hoppe, C. Weinberger, M. Tie-  
mann, G. Grundmeier, *Vibrational Spectroscopy* **2021**, 114, 103256.
- [132] P. Kurzweil, L. Kurzweil, in *Chemische Analytik und Bioanalytik in Theorie und Pra-  
xis: Instrumentelle Untersuchung von Umwelt-, Lebensmittel-, Material- und Medi-  
zinproben* (Eds.: P. Kurzweil, L. Kurzweil), Springer Fachmedien Wiesbaden. Wiesba-  
den **2023**, p. 125.
- [133] P. Kurzweil, L. Kurzweil (Eds.), *Chemische Analytik und Bioanalytik in Theorie und  
Praxis: Instrumentelle Untersuchung von Umwelt-, Lebensmittel-, Material- und Me-  
dizinproben*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden **2023**.
- [134] H. Kaur, B. Rana, D. Tomar, S. Kaur, K. C. Jena, in *Modern Techniques of  
Spectroscopy: Basics, Instrumentation, and Applications* (Eds.: D. K. Singh, M. Prad-  
han, A. Materny), Springer Singapore. Singapore **2021**, p. 3.
- [135] D. K. Singh, M. Pradhan, A. Materny (Eds.), *Modern Techniques of Spectroscopy:  
Basics, Instrumentation, and Applications*, Springer Singapore, Singapore **2021**.
- [136] W. W. Parson, C. Burda, in *Moderne optische Spektroskopie: Von den Grundlagen  
bis zu Anwendungen in Chemie, Biochemie und Biophysik* (Eds.: W. W. Parson, C.  
Burda), Springer Nature Switzerland. Cham **2025**, p. 357.
- [137] aprentas (Ed.), *Laborpraxis Band 4*, Springer International Publishing, Cham **2016**.

- [138] in *Laborpraxis Band 4* (Ed.: aprentas), Springer International Publishing. Cham **2016**, p. 157.
- [139] B. Smith, *The Infrared Spectra of Polymers II: Polyethylene*, MJH Life Sciences **2021**.
- [140] B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, Bica de Moraes, Mário A., *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 10699.
- [141] C. Hoppe, F. Mitschker, L. Mai, M. O. Liedke, T. de los Arcos, P. Awakowicz, A. Devi, A. G. Attallah, M. Butterling, A. Wagner, G. Grundmeier, *Plasma Processes & Polymers* **2022**, 19.
- [142] K. Hinrichs, in *Surface and Thin Film Analysis* **2011**, p. 367.
- [143] C. M. Pradier, M. Salmain, S. Boujday, in *Biointerface Characterization by Advanced IR Spectroscopy* (Eds.: C. M. Pradier, Y. J. Chabal), Elsevier. Amsterdam **2011**, p. 167.
- [144] C. M. Pradier, Y. J. Chabal (Eds.), *Biointerface Characterization by Advanced IR Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam **2011**.
- [145] B. E. Hayden, in *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces* (Eds.: J. T. Yates, T. E. Madey), Springer US. Boston, MA **1987**, p. 267.
- [146] J. T. Yates, T. E. Madey (Eds.), *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*, Springer US, Boston, MA **1987**.
- [147] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 310.
- [148] G. Grundmeier, A. von Keudell, T. de los Arcos, *Plasma Process. Polym.* **2015**, 12, 926.
- [149] A. Tinazli, J. Tang, R. Valiokas, S. Picuric, S. Lata, J. Piehler, B. Liedberg, R. Tampé, *Chemistry – A European Journal* **2005**, 11, 5249.
- [150] D. H. J. Lopes, A. Meister, A. Gohlke, A. Hauser, A. Blume, R. Winter, *Biophysical journal* **2007**, 93, 3132.
- [151] A. Meister, C. Nicolini, H. Waldmann, J. Kuhlmann, A. Kerth, R. Winter, A. Blume, *Biophysical journal* **2006**, 91, 1388.
- [152] C. Sammon, J. Yarwood, N. Everall, *Polymer Degradation and Stability* **2000**, 67, 149.
- [153] J. Dietrich, C. Hoppe, T. de los Arcos, G. Grundmeier, *Contributions to Plasma Physics* **2018**, 58, 377.

- [154] C. Hoppe, F. Mitschker, I. Giner, T. de los Arcos, P. Awakowicz, G. Grundmeier, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2017**, 50, 204002.
- [155] Peter R. Griffiths, James A. de Haseth, in *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (Ed.: Peter R. Griffiths, James A. de Haseth) **2007**, p. 321.
- [156] D. K. Singh, M. Pradhan, A. Materny (Eds.), *Modern Techniques of Spectroscopy: Basics, Instrumentation, and Applications*, Springer Singapore, Singapore **2021**.
- [157] H. Kaur, B. Rana, D. Tomar, S. Kaur, K. C. Jena, in *Modern Techniques of Spectroscopy: Basics, Instrumentation, and Applications* (Eds.: D. K. Singh, M. Pradhan, A. Materny), Springer Singapore. Singapore **2021**, p. 3.
- [158] *ATR-FTIR spectroscopy: Its advantage and limitations* **2002**.
- [159] M.-M. Blum, H. John, *Drug Test. Analysis* **2012**, 4, 298.
- [160] J. D. Schuttlefield, V. H. Grassian, *Journal of Chemical Education* **2008**, 85, 279.
- [161] Peter R. Griffiths, James A. de Haseth (Ed.), *Fourier Transform Infrared Spectrometry* **2007**.
- [162] N. de Geyter, R. Morent, C. Leys, *Surface & Interface Analysis* **2008**, 40, 608.
- [163] S. Guruvenket, G. Rao, M. Komath, A. M. Raichur, *Applied Surface Science* **2004**, 236, 278.
- [164] J. Grdadolnik, *Acta Chimica Slovenica* **2002**, 49, 631.
- [165] in *Atomic Force Microscopy* **2012**, p. 1.
- [166] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930.
- [167] D. P. Allison, N. P. Mortensen, C. J. Sullivan, M. J. Doktycz, *WIREs Nanomed Nanobiotechnol* **2010**, 2, 618.
- [168] P. Kurzweil, L. Kurzweil, in *Chemische Analytik und Bioanalytik in Theorie und Praxis: Instrumentelle Untersuchung von Umwelt-, Lebensmittel-, Material- und Medizinproben* (Eds.: P. Kurzweil, L. Kurzweil), Springer Fachmedien Wiesbaden. Wiesbaden **2023**, p. 84.
- [169] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. B. Elings, *Surface Science* **1993**, 290, L688-L692.
- [170] M. Hanke, *Biophysical investigations of different DNA origami nanostructures in various molecular and ionic environments: Department Chemie*, Paderborn **2025**.
- [171] S. Liu, Y. Wang, *Scanning* **2010**, 32, 61.
- [172] N. Jalili, K. Laxminarayana, *Mechatronics* **2004**, 14, 907.

- [173] X. Yu, N. A. Burnham, M. Tao, *Advances in Colloid and Interface Science* **2015**, 218, 17.
- [174] S. Maghsoudy-Louyeh, M. Kropf, B. R. Tittmann, *TONIJ* **2018**, 12, 86.
- [175] A. Dazzi, R. Prazeres, F. Glotin, J. M. Ortega, *Optics Letters* **2005**, 30, 2388.
- [176] A. Dazzi, J. Saunier, K. Kjoller, N. Yagoubi, *International journal of pharmaceutics* **2015**, 484, 109.
- [177] J. J. Schwartz, D. S. Jakob, A. Centrone, *Chemical Society Reviews* **2022**, 51, 5248.
- [178] J. Mathurin, A. Deniset-Besseau, D. Bazin, E. Dartois, M. Wagner, A. Dazzi, *Journal of Applied Physics* **2022**, 131, 10901.
- [179] D. Kurouski, A. Dazzi, R. Zenobi, A. Centrone, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 3315.
- [180] H. Müller, H. Stadler, T. de los Arcos, A. Keller, G. Grundmeier, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2024**, 15, 603.
- [181] A. Dazzi, C. B. Prater, *Chemical reviews* **2017**, 117, 5146.
- [182] J. Mathurin, E. Pancani, A. Deniset-Besseau, K. Kjoller, C. B. Prater, R. Gref, A. Dazzi, *Analyst* **2018**, 143, 5940.
- [183] K. Wieland, G. Ramer, V. U. Weiss, G. Allmaier, B. Lendl, A. Centrone, *Nano Research* **2019**, 12, 197.
- [184] M. Hanke, G. Grundmeier, A. Keller, *Nanoscale* **2022**, 14, 11552.
- [185] T. Dou, Z. Li, J. Zhang, A. Evilevitch, D. Kurouski, *Analytical chemistry* **2020**, 92, 11297.
- [186] S. He, H. Stadler, X. Huang, X. Zheng, G. Yuan, M. Kuball, M. Unger, C. Ward, I. Hamerton, *Applied Surface Science* **2023**, 607, 154925.
- [187] I. Leppänen, S. Arola, A. W. T. King, M. Unger, H. Stadler, G. S. Nissen, C. Zborowski, T. Virtanen, J. Salmela, H. Setälä, S. Lésage, M. Österberg, T. Tammelin, *Adv Materials Inter* **2023**, 10.
- [188] J. Su, A. González Orive, G. Grundmeier, *Applied Surface Science* **2023**, 609, 155355.
- [189] A. Dazzi, C. B. Prater, Q. Hu, D. B. Chase, J. F. Rabolt, C. Marcott, *Applied spectroscopy* **2012**, 66, 1365.
- [190] M. Sato, M. Konomi, R. Tamochi, T. Ishikawa, in *Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy* **2019**, p. 25.



- [191] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, in *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Eds.: J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy), Springer New York. New York, NY **2018**, p. 65.
- [192] R. F. Egerton, in *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM* (Ed.: R. F. Egerton), Springer US. Boston, MA **2005**, p. 125.
- [193] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy (Eds.), *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer New York, New York, NY **2018**.
- [194] *Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy* **2019**.
- [195] D. Y. Kwok, A. W. Neumann, *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, 81, 167.
- [196] T. Young, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1805**, 95, 65.
- [197] J. Nestler, J. Frank, F. Bier, in *Immunoassays: ergänzende Methoden, Troubleshooting, regulatorische Anforderungen* (Eds.: A. M. Raem, P. Rauch), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2023**, p. 211.
- [198] M. Strobel, C. S. Lyons, *Plasma Process. Polym.* **2011**, 8, 8.
- [199] C. J. van Oss, in *Interface Science and Technology The Properties of Water and their Role in Colloidal and Biological Systems*, Vol. 16 (Ed.: C. J. van Oss), Elsevier **2008**, p. 13.
- [200] N. A. Patankar, *Langmuir* **2003**, 19, 1249.
- [201] M. R. Sanchis, V. Blanes, M. Blanes, D. Garcia, R. Balart, *European Polymer Journal* **2006**, 42, 1558.
- [202] O.-J. Kwon, S. Tang, S.-W. Myung, N. Lu, H.-S. Choi, *Surface and Coatings Technology* **2005**, 192, 1.
- [203] C. Mandolino, E. Lertora, C. Gambaro, M. Pizzorni, *Polymers* **2019**, 11.
- [204] K. N. Pandiyaraj, V. Selvarajan, R. R. Deshmukh, C. Gao, *Applied Surface Science* **2009**, 255, 3965.
- [205] N. Aravas, K.-S. Kim, M. J. Loukis, *Materials Science and Engineering: A* **1989**, 107, 159.
- [206] A. V. Pocius, D. A. Dillard, *Adhesion Science and Engineering: Surfaces, Chemistry and Applications*, Elsevier Science **2002**.

- [207] K. L. Mittal, *Active and Passiv Elect Comp* **1976**, 3, 936912.
- [208] W. Brockmann, P. L. Geiß, J. von Czarnecki, in *Klebtechnik* **2005**, p. 125.
- [209] A. D. Crocombe, R. D. and Adams, *The Journal of Adhesion* **1982**, 13, 241.
- [210] M. Rezaee, L.-C. Tsai, M. I. Haider, A. Yazdi, E. Sanatizadeh, N. P. Salowitz, *Sci Rep* **2019**, 9, 19805.
- [211] G. Habenicht, in *Kleben - erfolgreich und fehlerfrei: Handwerk, Praktiker, Ausbildung, Industrie* (Ed.: G. Habenicht), Springer Fachmedien Wiesbaden. Wiesbaden **2016**, p. 149.
- [212] R. S. Rivlin, in *Collected Papers of R.S. Rivlin: Volume I and II* (Eds.: G. I. Barenblatt, D. D. Joseph), Springer New York. New York, NY **1997**, p. 2611.
- [213] in *Plasma Chemistry* (Ed.: A. Fridman), Cambridge University Press. Cambridge **2008**, p. 499.
- [214] Fatema Tuz Zohora Toma, Md. Sharifur Rahman, Kazi Md. Amjad Hussain, Syed Ahmed, *J Mod Nanotechnol* **2024**, <https://article.innovationforever.com/JMN/20240268.html>.
- [215] Pietro Favia, Riccardo d'Agostino.
- [216] T. Neubert, M. Vergöhl, in *Optical Thin Films and Coatings Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials* (Eds.: A. Piegari, F. Flory), Woodhead Publishing **2013**, p. 427.
- [217] in *Principles of plasma discharges and materials processing* (Eds.: M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg), Wiley-Interscience. Hoboken, NJ **2005**, p. 387.
- [218] K. Ruda, in *60th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters **2018**.
- [219] M. Amberg, M. Höhener, P. Rupper, B. Hanselmann, R. Hufenus, S. Lehner, E. Perret, D. Hegemann, *Plasma Processes and Polymers* **2022**, 19, 2200068.
- [220] G. Grundmeier, E. Matheisen, M. Stratmann, *Journal of Adhesion Science and Technology* **1996**, 10, 573.
- [221] G. Grundmeier, M. Stratmann, *Ber Bunsenges Phys Chem* **1995**, 99, 1387.
- [222] *Unifit Scientific Software: Universal Spectrum Processing* **2019**.
- [223] J. Finster, D. Schulze, F. Bechstedt, A. Meisel, *Surface Science* **1985**, 152-153, 1063.
- [224] G. Greczynski, L. Hultman, *Sci Rep* **2021**, 11, 11195.

- [225] C. Y. Liang, F. G. Pearson, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1961**, 5, 290.
- [226] C.-N. Liu, B. Ozkaya, S. Steves, P. Awakowicz, G. Grundmeier, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, 46, 84015.
- [227] S. C. Deshmukh, E. S. Aydil, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **1996**, 14, 738.
- [228] A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, B. Gallas, G. Vuye, J. Rivory, *Thin Solid Films* **2000**, 377-378, 57.
- [229] S. Serranti, A. Gargiulo, G. Bonifazi, *Waste management (New York, N.Y.)* **2011**, 31, 2217.
- [230] K. Holland-Moritz, I. Holland-Moritz, K. van Werden, *Colloid & Polymer Sci* **1981**, 259, 156.
- [231] R. Morent, N. de Geyter, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, *Surface and Interface Analysis* **2008**, 40, 597.
- [232] T. G. Volova, N. O. Zhila, E. I. Shishatskaya, P. V. Mironov, A. D. Vasil'ev, A. G. Sukovatyi, A. J. Sinsky, *Polym. Sci. Ser. A* **2013**, 55, 427.
- [233] E. M. Lee, H. M. Jeong, B. K. Kim, *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2010**, 49, 854.
- [234] F. Darvish, N. Mostofi Sarkari, M. Khani, E. Eslami, B. Shokri, M. Mohseni, M. Ebrahimi, M. Alizadeh, C. F. Dee, *Applied Surface Science* **2020**, 509, 144815.
- [235] J. Behnisch, A. Holländer, H. Zimmermann, *Surface and Coatings Technology* **1993**, 59, 356.
- [236] M. Mortazavi, M. Nosonovsky, *Applied Surface Science* **2012**, 258, 6876.
- [237] M. Vandenbossche, D. Hegemann, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2018**, 22, 26.
- [238] M. Mozetič, *Polymers* **2023**, 15, 4668.
- [239] G. Beamson, D. Briggs **1992**, <https://www.semanticscholar.org/paper/High-Resolution-XPS-of-Organic-Polymers%3A-The-Beamson-Briggs/31dbfb575ef802a89a5c08e632f42265bcf30684>.
- [240] M. Jaritz, C. Hopmann, H. Behm, D. Kirchheim, S. Wilski, D. Grochla, L. Banko, A. Ludwig, M. Böke, J. Winter, H. Bahre, R. Dahlmann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2017**, 50, 445301.

- [241] C. Mühlhan, St. Weidner, J. Friedrich, H. Nowack, *Surface and Coatings Technology* **1999**, 116-119, 783.
- [242] Z. O. G. Schyns, M. P. Shaver, *Macromolecular rapid communications* **2021**, 42, e2000415.
- [243] K. Polášková, M. Klíma, Z. Jeníková, L. Blahová, L. Zajíčková, *Polymers* **2021**, 13, 4396.
- [244] G. Gryn'ova, J. L. Hodgson, M. L. Coote, *Organic & biomolecular chemistry* **2011**, 9, 480.
- [245] M. K. Eriksen, J. D. Christiansen, A. E. Daugaard, T. F. Astrup, *Waste management (New York, N.Y.)* **2019**, 96, 75.
- [246] A. Baldan, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2012**, 38, 95.
- [247] DIE EUROPÄISCHE KOMMISSION, *VERORDNUNG (EU) 2016/1416 DER KOMMISSION:* 05.05.2025 **2016**, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32016R1416>.
- [248] C. J. Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 100, 31.
- [249] J. P. Matinlinna, C. Y. K. Lung, J. K. H. Tsoi, *Dental materials official publication of the Academy of Dental Materials* **2018**, 34, 13.
- [250] H. Jiang, Z. Zheng, X. Wang, *Vibrational Spectroscopy* **2008**, 46, 1.
- [251] V. Cech, A. Marek, A. Knob, J. Valter, M. Branecky, P. Plihal, J. Vyskocil, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2019**, 121, 244.
- [252] R. Trivedi, L. Hoferek, V. Cech, *Surface and Coatings Technology* **2011**, 205, S470-S474.
- [253] M. Lilli, M. Jurko, V. Sirjovova, M. Zvonek, V. Cech, C. Scheffler, C. Rogero, M. Ilyn, J. Tirillò, F. Sarasini, *Materials Chemistry and Physics* **2021**, 274, 125106.
- [254] V. Cech, J. Studynka, F. Janos, V. Perina, *Plasma Processes & Polymers* **2007**, 4, S776-S780.