

**Erprobung von Edelstahlbehandlungen zur Vorbereitung  
der Oberflächenbeschichtung mit silanmodifiziertem EPM-  
Polymer für den Einsatz als Dichtungsmaterial in PEM-  
Brennstoffzellen**

**Dissertation**

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Dustin O'Neil Quinones M.Sc.  
aus Sindelfingen

Tübingen  
2023

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

13.07.2023

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Thomas Chassé

2. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Marc Brecht

**Meiner Familie**  
**In ewiger Dankbarkeit**

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	iii
<b>1. Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Edelstahl und Edelstahloberflächen.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Polyolefinische Polymere und Silikone.....</b>	<b>7</b>
<b>2.3. Plasma-Oberflächen Wechselwirkung.....</b>	<b>8</b>
2.3.1 Plasmabehandlung, -bildung und -eigenschaften .....	8
2.3.2 Plasmareinigung und -modifizierung von Oberflächen.....	11
<b>2.4 Spin coating.....</b>	<b>13</b>
<b>2.5. Methoden .....</b>	<b>14</b>
2.5.1. Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS).....	14
2.5.2. Raman-Spektroskopie .....	19
2.5.3. Mikroskopie.....	21
2.5.3.1. Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....	21
2.5.3.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM), Augerelektronenspektroskopie (AES) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) .....	22
<b>3. Experimentelle Methoden und Datenbehandlung.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1. Edelstahl-Dünnschicht-Präparation und Probenreinigung.....</b>	<b>24</b>
<b>3.2. Oberflächenmodifizierung .....</b>	<b>25</b>
3.2.1. O <sub>2</sub> -Plasmabehandlung.....	25
3.2.2. Ozonbehandlung.....	25
3.2.3. NaOH-Behandlung.....	25
<b>3.3. Haftvermittler- und Polymerfilm-Herstellung auf modifizierter Edelstahloberfläche .....</b>	<b>26</b>
<b>3.4. Statistische Versuchsplanung (DoE).....</b>	<b>28</b>
<b>3.5. AES-Messungen .....</b>	<b>30</b>

<b>3.6. XPS-Messungen</b> .....	31
<b>3.7. AFM-Messungen</b> .....	36
<b>3.8. REM-Messungen</b> .....	37
<b>3.9. SERS-Messungen</b> .....	38
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	39
<b>4.1. Oberflächen- und Elementanalyse oberflächenbehandelter Proben</b> .....	39
<b>4.1.1. EDX-, AFM- und REM-Analyse</b> .....	39
<b>4.1.2. XPS-Analyse nach Behandlung in Gas</b> .....	45
<b>4.1.3. XPS-Analyse nach Behandlung in NaOH-Lösung</b> .....	50
<b>4.2. Analyse des Haftvermittlersystems VTMS auf Edelstahl</b> .....	62
<b>4.3. Analyse der Polymeranbindung auf Edelstahl mit Haftvermittler VTMS Beschichtung</b> .....	73
<b>5. Zusammenfassung</b> .....	95
<b>Abstract</b> .....	98
<b>Literaturverzeichnis</b> .....	101
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	113
<b>Danksagung</b> .....	128

## Abkürzungsverzeichnis

<b>° C</b>	Grad Celsius
<b>2FI-Modell</b>	Zwei-Faktoren-Interaktionsmodell
<b>Å</b>	Angström
<b>Abb.</b>	Abbildung
<b>AC</b>	Wechselstrom
<b>AES</b>	Augerelektronenspektroskopie
<b>AES-TPA</b>	Augerelektronenspektroskopie-Tiefenprofilanalyse
<b>AFM</b>	Atomic force microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
<b>Ag</b>	Silber
<b>Al</b>	Aluminium
<b>ANOVA</b>	Analysis of variance (Varianzanalyse)
<b>Ar</b>	Argon
<b>at. %</b>	Atomprozent
<b>Au</b>	Gold
<b>B</b>	Bor
<b>Be</b>	Beryllium
<b>BSE</b>	Back-scattered electrons (Rückstreuelektronen)
<b>C</b>	Kohlenstoff
<b>CCD</b>	Central Composite Design oder charged-coupled device (zentral zusammengesetzter Versuchsplan oder ladungsgespeistes Halbleiterelement)
<b>CCF</b>	Central Composite Face Centered (zentral zusammengesetzt flächenzentriert)
<b>CCP</b>	Capacitively coupled plasma (kapazitiv erzeugtes Plasma)
<b>Cl<sub>2</sub></b>	Chlor
<b>cm</b>	Zentimeter
<b>CO<sub>2</sub></b>	Kohlenstoffdioxid
<b>CP</b>	Centerpoint (Zentrierpunkt)
<b>cps</b>	Counts per second (Zählimpulse pro Sekunde)
<b>Cr</b>	Chrom
<b>CT</b>	Charge-Transfer (Ladungstransfer)
<b>Cu</b>	Kupfer

<b>CW</b>	Continuous wave (kontinuierlich betriebene Plasmen)
<b>DC</b>	Direct current (Gleichstrom)
<b>E<sub>B</sub>, E<sub>kin</sub>, E<sub>f</sub> und E<sub>i</sub></b>	Bindungsenergie, kinetische Energie, Energien des End- und Anfangszustands
<b>EDX</b>	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<b>EPM</b>	Ethylen-Propylen-Copolymer
<b>EPM-g-VTMDs</b>	EPM gefropft mit VTMDs
<b>eV</b>	Elektronenvolt
<b>F</b>	Fluor oder Fläche
<b>Fe</b>	Eisen
<b>FWHM</b>	Full width at half maximum (Halbwertsbreite)
<b>gew. %</b>	Gewichtsprozent
<b>ħ</b>	Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
<b>h</b>	Planck'sches Wirkungsquantum
<b>H'</b>	Ortsteil des Störoperators durch elektromagnetischer Felder
<b>H<sub>2</sub> oder H</b>	Wasserstoff
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Wasser
<b>He</b>	Helium
<b>HOMO</b>	Highest occupied molecular orbital (höchste besetzte Orbital eines Moleküls)
<b>Hz</b>	Hertz
<b>ICP</b>	Inductively coupled plasma (induktiv erzeugtes Plasma)
<b>IMFP oder λ</b>	Inelastic Mean Free Path (mittlere freie Weglänge)
<b>in.</b>	Inch (Zoll)
<b>j</b>	Gesamtdrehimpuls
<b>k</b>	Federkonstante
<b>K</b>	Kelvin
<b>Kat</b>	Katalysator
<b>l</b>	Nebenquantenzahl
<b>La</b>	Lanthan
<b>LF</b>	Low frequency (Niederfrequenz)
<b>LUMO</b>	Lowest unoccupied molecular orbital (niedrigste unbesetzte Orbital eines Moleküls)
<b>PES</b>	Photoelektronen Spektroskopie

<b>PEM- Brennstoffzelle</b>	Polymerelektrolytbrennstoffzelle
<b>P</b>	Pulsed wave (gepulste betriebene Plasmen) oder Phosphor
<b>pH</b>	Potential des Wasserstoffs
<b>pm</b>	Pikometer
<b>Poly</b>	Polymer
<b>m</b>	Meter
<b>mbar</b>	Millibar
<b>Me</b>	Metall
<b>Mg</b>	Magnesium
<b>min</b>	Minute
<b>mm</b>	Millimeter
<b>Mn</b>	Mangan
<b>Mo</b>	Molybdän
<b>mol/l</b>	Mol pro Liter
<b>MW</b>	Microwave (Mikrowelle)
<b>N oder N<sub>2</sub></b>	Stickstoff
<b>Na</b>	Natrium
<b>NaOH</b>	Natronlauge
<b>Nb</b>	Niob
<b>Nd:YAG-Laser</b>	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
<b>Ne</b>	Neon
<b>nm</b>	Nanometer
<b>O oder O<sub>2</sub></b>	Sauerstoff bzw. Oxid
<b>OH</b>	Hydroxid
<b>R</b>	Rest (hier eine weitere funktionelle Gruppe)
<b>RF</b>	Radio frequency (Radiofrequenz)
<b>Rel.</b>	Relativ
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>RGB</b>	Rot, Grün und Blau
<b>RMS</b>	Root mean square (quadratisches Mittel)
<b>rpm</b>	Revolutions per minute (Umdrehungen pro Minute)
<b>RSA</b>	Response-Surface Analyse
<b>s</b>	Sekunde oder Spinquantenzahl

<b>S</b>	Schwefel
<b>SE</b>	Sekundärelektronen
<b>SE(U)</b>	Upper secondary electron detector (obere Sekundärelektronendetektor)
<b>SERS</b>	Surface Enhanced Raman Spectroscopy
<b>Si</b>	Silizium
<b>SDD</b>	Siliziumdriftdetektor
<b>T</b>	Temperatur
<b>Ti</b>	Titan
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>V</b>	Vanadium oder Volt
<b>Vern</b>	Vernetzer
<b>VTMDS</b>	Vinyltetramethylsiloxan
<b>VTMS</b>	Vinyltrimethoxysilan
<b>W</b>	Wolfram oder Watt
<b>willk. Einh.</b>	Willkürliche Einheiten
<b>XPS</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
<b>μl, μm</b>	Mikroliter,-meter
<b>ν</b>	Frequenz der Anregungsquelle
<b>Φ</b>	Austrittsarbeit
<b>ψ<sub>f</sub>, ψ<sub>i</sub></b>	Wellenfunktionen des End-, Anfangszustands
<b>ω</b>	Kreisfrequenz des Lichts

# 1. Einleitung

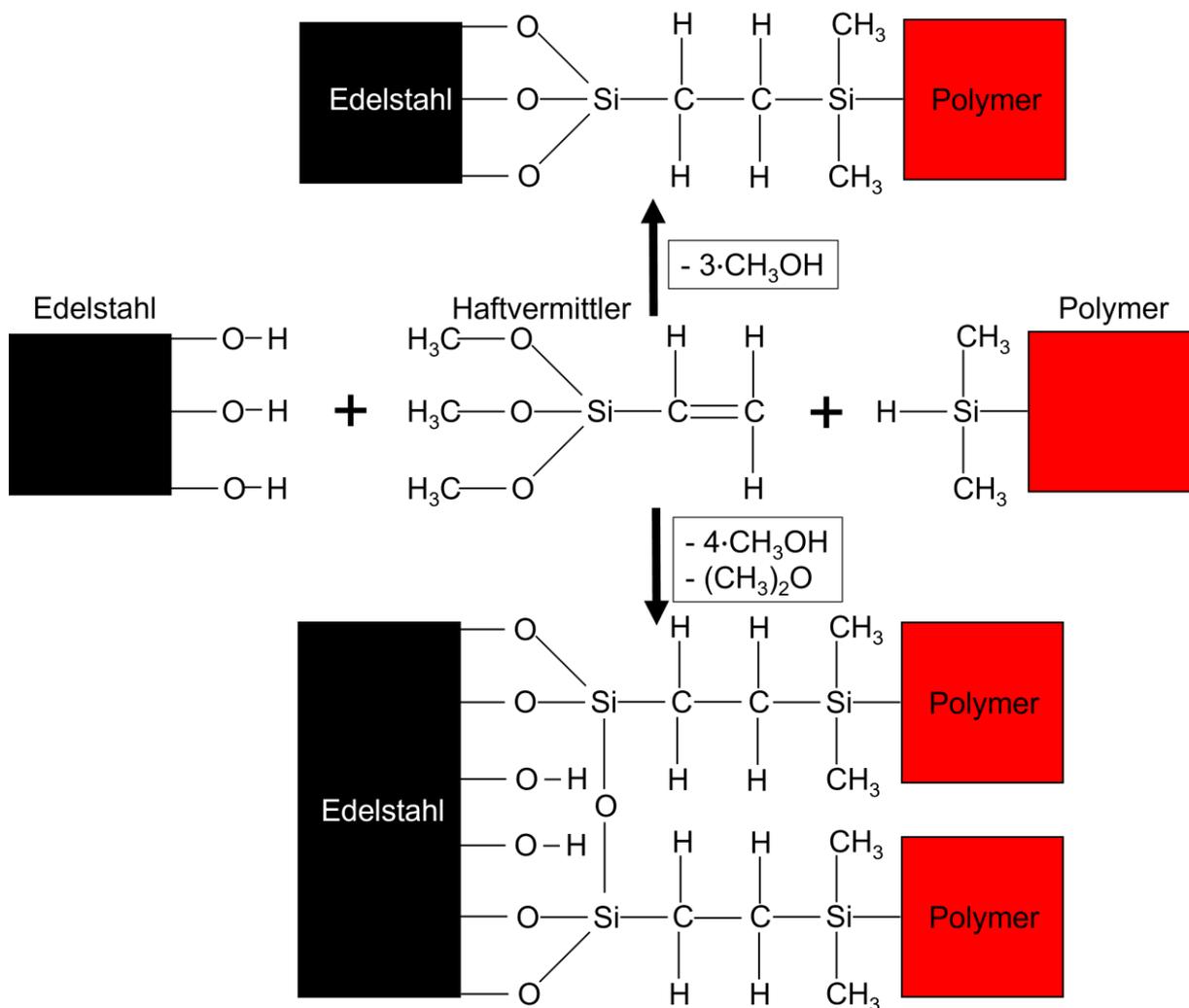
Hohe Treibhausgasemissionen, zu denen vor allem die energiebedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen zählen, sind eine zunehmende Belastung für unsere Umwelt. Nach dem Energiekonzept der Bundesregierung sollte im Vergleich zum Jahr 1990 die CO<sub>2</sub>-Abgabe bis 2050 um 80 % abgesenkt werden [1]. Es gilt, dieses Vorhaben mit einer verbesserten Energieeffizienz in allen Bereichen und unter der Nutzung erneuerbarer Energien zu erreichen. Technologien für elektrisch betriebene Motoren, wie Brennstoffzellen-Fahrzeuge, die zur nachhaltigen Mobilität einen erheblichen Beitrag leisten, müssen hierfür entwickelt und optimiert werden. Die weltweite Zulassung von hunderttausenden Fahrzeugen ist ein zeitnahes Ziel [2]. Eine vollständige Umstellung der Automobilindustrie von Verbrennungsmotoren zu nachhaltiger Mobilität soll erfolgen. Die Nachfrage für Brennstoffzellen wird innerhalb weniger Jahre stark zunehmen. Die notwendigen metallischen Bipolarplatten lassen sich in einer Serienproduktion mit Taktzeiten < 1,5 s produzieren [3].

Durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit und die Möglichkeit einer guten chemischen Anbindung für Haftvermittlersysteme bietet Edelstahl ideale Voraussetzungen als Material für metallische Stackelemente. Die Oxidschicht kann durch unterschiedliche Behandlungen, wie z.B. durch einen Beizprozess, im Strukturaufbau und der Schichtdicke des Materials reproduzierbar beeinflusst werden [4].

Ein wesentlicher Faktor für die Verwendung der hergestellten Brennstoffzellen über viele tausend Betriebsstunden ist die Dichtung. Die Entwicklung und Optimierung der Dichtungssysteme und deren Applikationsprozess für die Abdichtung nach außen sowie der Medienräume untereinander in Brennstoffzellen sind ein wichtiger Bestandteil. Die bisherigen verwendeten Systeme müssen weiterentwickelt werden. Die Beständigkeit der Materialien [5], die hohen Materialkosten und Prozesszeiten haben Optimierungsbedarf.

Hierfür wurden von den Projektpartnern ein neuartiges Dichtungsmaterial für den potenziellen Einsatz in Brennstoffzellen entwickelt. Dieser elastomere Dichtwerkstoff sollte ein verbessertes technisches Eigenschaftsprofil und somit eine höhere chemische Beständigkeit und längere Lebensdauer im Dichtverhalten bieten. In dieser Arbeit ist die Durchführung einer oberflächenanalytischen Untersuchung eines neuartigen Hybrid-Polymers, das von der Hochschule Reutlingen entwickelt wurde,

ein zentraler Bestandteil [6]. Dieses Polymer für PEM-Brennstoffzellen-Dichtungen, das sowohl polyolefinischen als auch Silikon Charakter vereint, beinhaltet die Eigenschaften einer Hydrolyse Beständigkeit im sauren Milieu und entwickelt keine Nebenprodukte bei der Additionsvernetzung. Ein flüssiges Elastomer aus Ethylen-Propylen-Copolymer (EPM) Basis wurde hierbei durch peroxidisch initiierte Pfropfungsreaktion mit Vinyltetramethyldisiloxan (VTMDS) hydridfunktionalisiert. Die Vernetzung der Hydrid-Polyolefin-Polymer erfolgte durch ein Silikon-Vernetzungssystem. Über den Haftvermittler Vinyltrimethoxysilan (VTMS) kann eine chemische Bindung an Edelstahl realisiert werden (siehe Abb. 1).



**Abb. 1:** Modell für die Anbindung eines hydridfunktionalisierten Polymers an eine Edelstahloberfläche mittels Haftvermittler. Über eine Kondensationsreaktion wird eine Haftvermittler/Metall Bindung erzeugt, wobei Methanol abgespalten wird. Die Anbindung von Haftvermittler/Polymer erfolgt über eine Additionsreaktion [7].

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Edelstahl und Edelstahloberflächen

Nichtrostender Stahl ist eine Gruppe von Eisenlegierungen mit einem Mindestanteil von 10,5 % Chrom (Cr). Der Hauptbestandteil von Edelstahl ist das Element Eisen (Fe) und somit gehört Stahl zu den Eisenbasislegierungen. Da sich das Gefüge entscheidend auf die Eigenschaften auswirkt, werden nichtrostende Stähle nach ihrem Mikrogefüge bei Raumtemperatur in unterschiedliche Kategorien eingeteilt. Eine grobe Einteilung der nichtrostenden Stähle hinsichtlich der Zusammensetzung als auch der Eigenschaften erfolgte in vier Gruppen: austenitische, ferritische, duplexe (ferritisch-austenitische) und martensitische Stähle. Die Namen der Gruppen beziehen sich auf die vorherrschenden Bestandteile des Gefüges. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Zusammensetzungen innerhalb dieser verschiedenen Kategorien [4]. Die am häufigsten verwendeten nichtrostenden Stähle sind die austenitischen Stähle 1.4301 und 1.4306, die mehr als 50 % der weltweiten Produktion nichtrostenden Stahls ausmachen.

Austenitische Edelstähle haben eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit mit steigendem Legierungsgehalt (insbesondere Cr, Molybdän (Mo)), eine sehr gute Warm- und Kaltumformbarkeit bedingt durch das hohe Verformungsvermögen (Duktilität, Dehnung), eine sehr gute Schweißbarkeit, niedrige Wärmeleitfähigkeit und sind kaltzäh (hohe Kerbschlagarbeitswerte auch bei tiefen Temperaturen). Dagegen sind diese Edelstähle anfällig für Spannungsrisskorrosion und nicht härtbar. Jedoch lässt sich eine Steigerung der Festigkeitswerte durch eine Kaltverfestigung erzielen. Zusätzlich haben sie einen hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten und einen hohen Preis.

Ferritische Edelstähle haben gute Warm- und Kaltumformbarkeit, sind preiswert, eine hohe Beständigkeit gegen chloridinduzierte Spannungsrisskorrosion und eine gute Korrosionsbeständigkeit. Bei der Verarbeitung der ferritischen Edelstähle kann die geringe Festigkeit, Grobkorngefahr, bedingte Zerspanbarkeit und dass sie nicht härt- und vergutbar sind, problematisch sein.

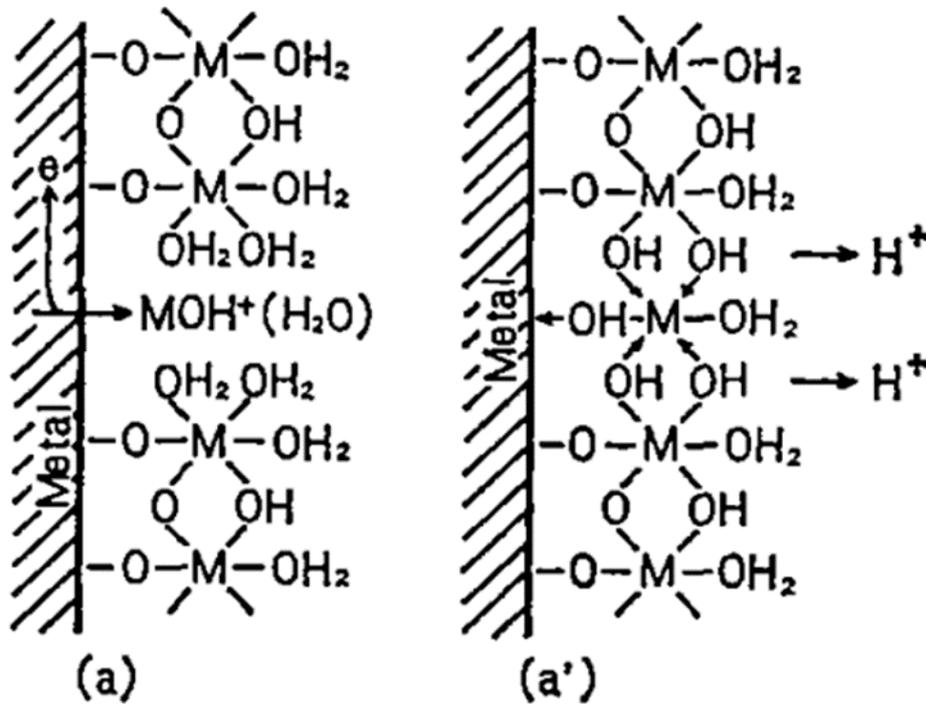
**Tab. 1:** Zusammensetzung und Eigenschaften der verschiedenen Kategorien nichtrostender Stähle [4]:

Kategorie	Elementzusammensetzung (Massengehalte in %):					
	C	Cr	Ni	Mo	sonstige Elemente	
Austenit	0,02-0,10	16-19	4-15	0,0-3,0	N, S, Cu, Mn, Ti, Nb	nicht magnetisch
Ferrit	0,02-0,05	11-19	0-2	0,0-2,0	Ti, Nb	magnetisch
Duplex	0,02-0,03	20-26	1-7	0,5-4,0	N, Cu, Mn, Si, B, W	magnetisch
Martensit	0,08-0,50	12-17	4-8	0,0-2,0	Al, S, Cu, Nb, V	magnetisch

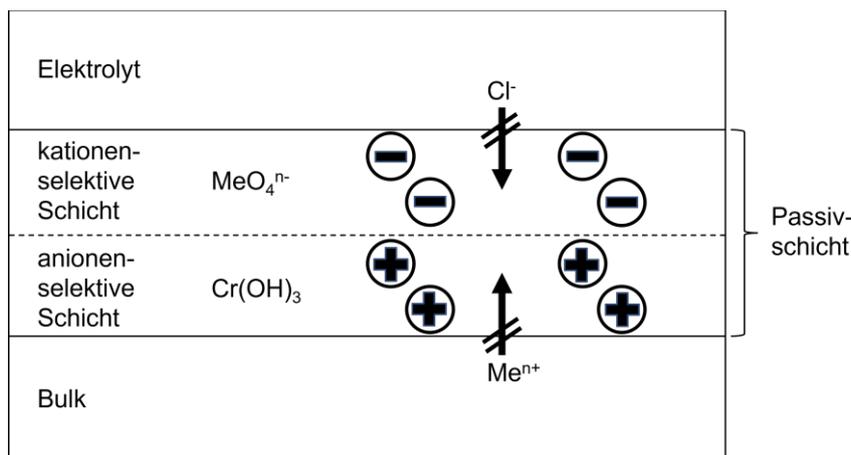
Eisen in der metallischen Form ist an Luft instabil und unter atmosphärischen Bedingungen erfolgt innerhalb kürzester Zeit, thermodynamisch begünstigt, eine Reaktion zu Oxiden, Halogeniden und Sulfiden. Bei Edelstahl entsteht spontan an Luft durch chemische oder elektrochemische Reaktionen von Metall und der Umgebung bei niedrigen Temperaturen eine sehr dünne Schicht, die als Passivschicht bezeichnet wird. Im 18. Jahrhundert wurde durch Keir [8] die passivierende Wirkung von Säure, wie Salpetersäure bei Eisen, beschrieben. Schönbein [9] formulierte im 19. Jahrhundert die Materialeigenschaft Passivität. Faraday [10] entwickelte die Theorie zur Bildung einer Oxidhaut zur gleichen Zeit, die als Grundlage für die heutige Betrachtung dient. Die Beimischung des Legierungselements Cr in Edelstahl fördert die Ausbildung einer stabilen Passivschicht. Bethier [11] beschrieb: „Je mehr Chrom er – der Stahl enthält, desto härter ist er, und desto weniger leicht wird er von Säuren angegriffen.“ Erste Untersuchungen wurden an Legierungen (55 – 65 % Cr, 30 – 40 % Fe, 4,5 – 6,5 % C) durch Monnartz [12] durchgeführt, dieser Stahl hatten einen sehr hohen Kohlenstoffgehalt und war somit zu spröde für die industrielle Anwendung. Monnartz entdeckte 1911 für kohlenstofffreie Legierungen mit 6 % Cr-Anteil eine verbesserte Salpetersäure-Beständigkeit und bei 20 % vergleichbare Beständigkeit mit reinem Cr. Die Firma Krupp AG patentierte 1912 einen rost- und säurebeständigen austenitischen Stahl. Das Element Chrom ist sauerstoffaffiner als Eisen und bildet auf der Oberfläche eine dichte und festhaftende Oxidschicht aus, die eine chemisch stabile und diffusionshemmende Eigenschaft hat und daher als Passivschicht

bezeichnet wird. Bereits bei etwa 10 % Cr in Legierung und einem Cr-Gehalt im Oxid von min 50 %, kommt es zur Beobachtung dieser Eigenschaft und zur Ausbildung einer stabilen Passivschicht. Zu Beginn wurde die Passivschicht als eine statische Passivschicht angenommen. Im Jahr 1960 beschrieb Schwabe [13] die Passivität durch einen Chemisorptionsfilm ( $O_2$  bzw.  $OH^-$ ) sowie das kinetische Verhalten über die beiden Prozesse Materialauflösung und Passivierung. Diese Prozesse finden bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten (potential und pH-abhängig) parallel statt. Mittlerweile wird bei Passivschichten von einem dynamischen Gleichgewicht ausgegangen. Hierbei kommt es zu einer ständigen Anpassung der Passivschichtstruktur an die Umgebung. Anfänglich wurde dieses dynamische Verhalten von Videm [14] bei oxidiertem Aluminium beobachtet. Shibata [15] erkannte ein dynamisches Verhalten auch bei Passivschichten korrosionsbeständiger Edelstähle [16]. Chromstähle besitzen in der Oxidschicht einen erhöhten Chromgehalt und liegen überwiegend in Form von  $Cr^{3+}$  vor. Olefjord [17] erbrachte einen Nachweis von bis zu 70 % Chromkonzentration. Strehblow [18] gab eine typische Schichtdicke im Bereich von 2 – 10 nm für die Passivschicht an. Eine hohe Nickelkonzentration in der Legierung ist direkt unterhalb der Oxidschicht zu finden. Zum Aufbau der Schicht gibt es in der Literatur unterschiedliche Meinungen. Mischler et al. [19] beschreiben, dass die Passivschicht ausschließlich aus oxidischen Verbindungen besteht, wohingegen Olefjord et al. [20] und Marcus et al. [21] ein Zweischichtmodell in Betracht ziehen. Bei diesem Modell besteht die äußere Schicht aus  $Cr(OH)_3$ , die andere aus einer oxidischen Schicht mit metallischen Eisen und Chrom-Bestandteilen. Nach dem Schichtmodell von Okamoto [22] für austenitische Edelstähle reagieren Metall-Ionen aus dem Bulk Material mit Wasser zum  $Me(OH)^+$ , durch Deprotonierung (Abspaltung des  $H^+$ -Ions) erfolgt der Einbau des oxidierten Metalls in die Passivschicht (siehe Abb. 2). Knote et al. [23] stellten nach Sputtern der äußersten Atomlage einen stark reduzierten  $Cr^{3+}$  und  $OH^-$ -Anteil mit Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)/Augerelektronenspektroskopie (AES)-Untersuchungen fest und konnten somit auf das Bestehen einer sehr dünnen Chromhydroxidschicht an der Edelstahloberfläche schließen. Durch Transmissionselektronenbeugung gelang es McBee et al. [24] und Revesz et al. [25], an gleich passivierten Fe-Cr-Legierungen, die Kristallinität der Passivschicht im Zusammenhang mit dem Chromgehalt (Gew. %) in der Legierung (bzw. Schichtdicke) zu bestimmen. Bei einem Chromgehalt von 0 und 5 % wurde eine

geordnete Spinell-Struktur beobachtet, deren Ordnung bei einem Gehalt 12 % abnahm und ab 19 % hauptsächlich amorph wurde. Clayton et al. [26] trennte die



**Abb. 2:** Passivschichtmodell nach Okamoto [22]: Metallionen, die durch den unentwickelten Teil im Film gelöst sind (a), werden eingefangen und bilden den Film (a') über die Verknüpfung der OH-Bindungen.

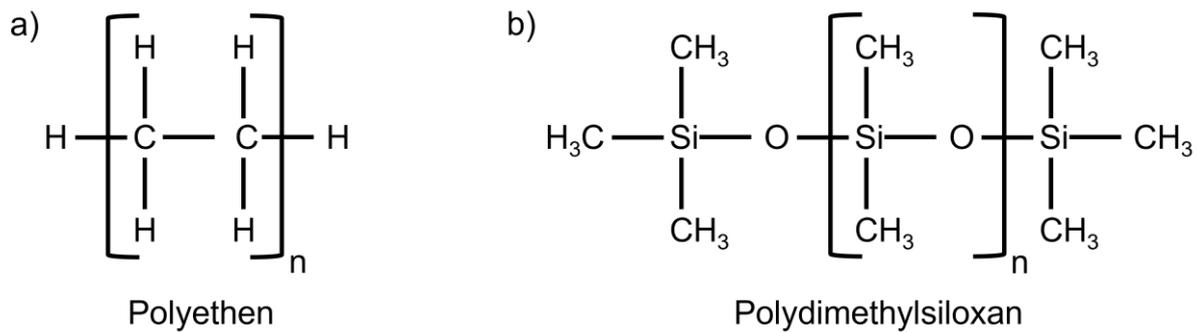


**Abb. 3:** Bipolares Passivschichtmodell nach Clayton et al. [26]: Hydroxide bilden eine anionenselektive-Schicht aus, die eine weitere Metallauflösung hemmt und kationenselektive-Schicht verhindert eine Diffusion der Cl<sup>-</sup>-Ionen.

Passivschicht in eine äußere kationenselektive Schicht und eine innere anionenselektive Schicht. Die innere Schicht besteht aus hydroxidischen Verbindungen und hemmt die Metallauflösung. Die äußere Schicht wirkt als eine Barriere für Ionen aus der Umgebung (siehe Abb. 3).

## **2.2. Polyolefinische Polymere und Silikone**

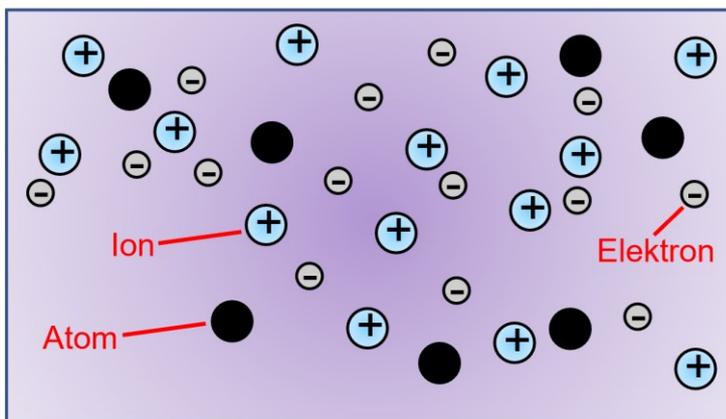
Polyolefinische Polymere und Silikone (siehe Abb. 4) werden auch in PEM-Brennstoffzellen zum Einsatz gebracht. Für die Anwendung dieser Polymere als Dichtungsmaterial ist es essenziell, einen hohen Anspruch am Material zu erfüllen. Eine hohe Medienbeständigkeit ist hierbei erforderlich. Es sollten keine Fremdmoleküle aus dem Polymer in die Brennstoffzelle gelangen. Hierfür werden weiterhin Untersuchungen zu diesen Polymermaterialien durchgeführt [27-30]. Bei der Vernetzung der Polyolefine gibt es unterschiedliche Vernetzungsarten wie z.B. die Schwefel- und Peroxidvernetzung. Es entstehen bei diesen Vernetzungsreaktionen viele Nebenprodukte [31-36], wie Alkohole, Ketone [37] oder Peroxide. Die gebildeten Nebenprodukte wirken sich auf die chemische und mechanische Stabilität und somit auf die Lebensdauer der Brennstoffzelle [27-29] aus. Im Vergleich dazu bilden sich bei der Vernetzung additionsvernetzender Polymere, wie Silikone [30, 38], keine Nebenprodukte [39]. Die Additionsvernetzung erfolgt über eine Hydrosilylierung durch einen Metallkomplekxkatalysator [40-42] vorwiegend auf Basis von Platin [43-46] oder Rhodium [45, 47]. Neu entwickelte Katalysatoren mit einer Verbindung aus Eisen, Iridium, Mangan oder Borane versprechen, preiswerter zu sein [48]. Bei der Vernetzung additionsvernetzender Systeme werden Si-O-Si Gruppen gebildet, die aus einer Reaktion zweier Si-OH-Gruppen mit H<sub>2</sub>O Abspaltung hervorgehen. Für die Peroxidvernetzung ist im Vergleich zur Additionsvernetzung eine höhere Temperatur erforderlich und benötigt eine längere Zeit für die Vernetzungsreaktion [49]. Bei den additionsvernetzenden Systemen besteht in der Anwendung die Gefahr des Angriffs und der Zerstörung des Silikon-Gerüsts („de cross-linking“) [50, 51] durch das meist saure Milieu [52] der PEM-Brennstoffzellen. Im Herstellungsprozess werden daher Silikone [39] und bei der späteren Anwendung Polyolefine [27, 29] bevorzugt.



**Abb. 4:** Beispielhafte Polymerstrukturen: a) Polyethen für Polyolefinsche Polymere und b) Polydimethylsiloxan für Silikone.

## 2.3. Plasma-Oberflächen Wechselwirkung

### 2.3.1 Plasmabehandlung, -bildung und -eigenschaften



**Abb. 5:** Schematische Darstellung eines Plasmas.

Die Bezeichnung Plasma ist auf Irving Langmuir zurückzuführen. Seine Untersuchungen vor hundert Jahren lieferten die wichtigen Grundlagen zur Beschreibung dieses Zustands [53-55]. Heutzutage existiert eine Vielzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Lehrbüchern über das Thema Plasmaphysik/-chemie. Als Plasma wird Materie im hoch angeregten Zustand bezeichnet und besteht aus Ladungsträgern wie Ionen oder Elektronen und Neutralteilchen wie Atome oder Moleküle [56] (siehe Abb. 5). Langmuir beschreibt mit seinem Konzept der Quasineutralität das Verhalten der Ladungsträger. Makroskopisch gesehen zeigt sich Plasma als fast elektrisch neutralen Raum, wobei die Summe der positiven und negativen Ladungen aus dem Ladungsbeitrag der Ionen- und Elektronendichte entsteht. Heute jedoch ist bekannt, dass auch Verfahren

und Vorrichtungen zur Plasma-Erzeugung existieren, bei denen diese Neutralität keine Gültigkeit hat. Ein-Komponenten-Plasmen wie zum Beispiel bei einer Penning-Malmberg-Falle, folgen nicht der Quasineutralität und sind überwiegend Gegenstand der quantenmechanischen Grundlagenforschung [57, 58]. Der Phasenübergang vom gasförmigen in den Plasmazustand wird, wie beim Übergang der drei allgemein bekannten Aggregatzustände (fest, flüssig und gasförmig) durch Energiezufuhr begünstigt. Jede Form der Energiezufuhr, wenn sie hoch genug ist, kann den Plasmazustand hervorrufen. Für die Plasmaaktivierung oder Abscheidung dünner Beschichtungsfilme auf der Oberfläche werden die Plasmen üblicherweise mittels elektromagnetischer Felder erzeugt. Im Allgemeinen wird zwischen Plasma, das durch Naturphänomene (Polarlichter, Blitze, Sonnenwind usw.) entsteht und technisch verwendbarem Plasma differenziert.

Es wird weiters zwischen thermischen und nicht-thermischen Plasmen unterschieden. Die Trennung erfolgt nach der Temperatur bzw. Energie der Elektronen, neutralen Teilchen und Ionen. Bei den thermischen Plasmen ist die Ionen- ( $T_i$ ) und Elektronentemperatur ( $T_e$ ) fast gleich bzw. befinden sich im thermischen Gleichgewicht und sind z. B. Gegenstand der Kernfusionsforschung [58, 59]. Hierbei haben diese Plasmen eine hohe Dichte und viele Stoßprozesse finden statt. Für die industrielle Anwendungen sind solche Energiezustände nicht geeignet. Bei den nicht-thermischen Plasmen liegt die Temperatur der Ionen- und des Neutralgases ( $T_g$ ) im Raumtemperaturbereich und übersteigen diese maximal um einige 100 K; sie werden in der Fachliteratur oft als „kaltes Plasma“ bezeichnet. Nicht-thermische Plasmen sind nicht im thermischen Gleichgewicht (siehe Gleichung 1) und in der Literatur als „non-equilibrium plasma“ bekannt [60]. Im Vergleich zu den thermischen Plasmen finden weniger Stöße statt und die Dichte ist geringer.

$$T_g \approx T_i \ll T_e \quad (1)$$

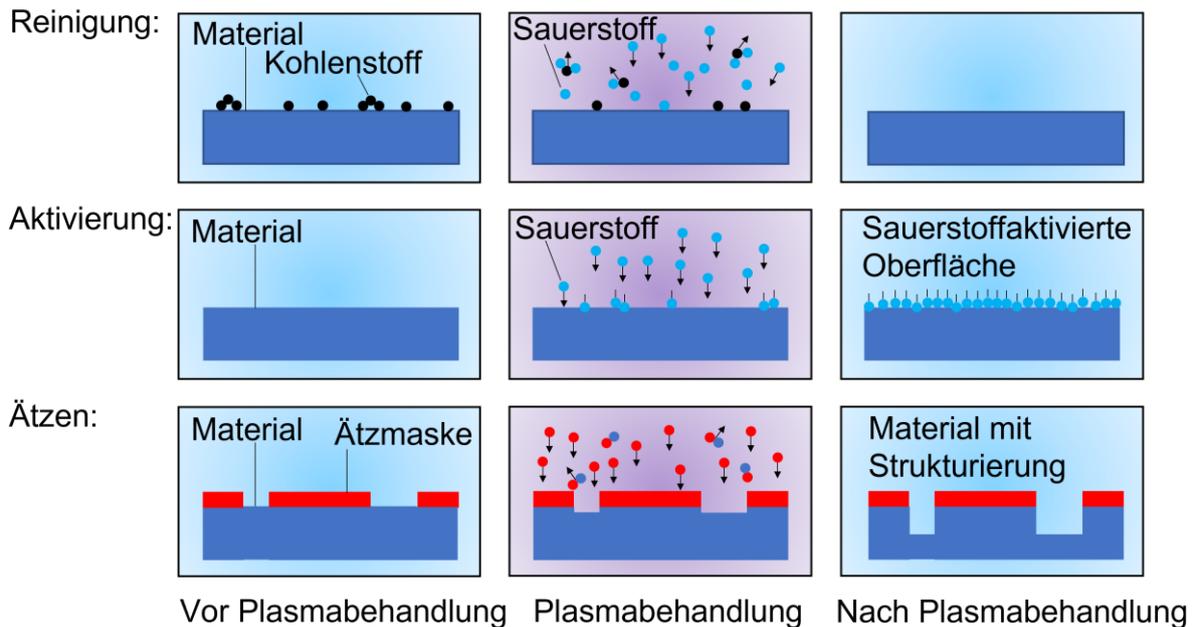
Niederdruck ermöglicht Gastemperaturen unter 100 °C und somit eine Oberflächenbehandlung bzw. Beschichtung temperaturempfindlicher Substrate im Plasma.

Die heute etablierte und industriell angewandten Plasmatechniken lassen sich durch die Art der Plasmaerzeugung und spezifische Eigenschaft einteilen:

- Nieder- und Atmosphärendruck- Plasmen,
- nicht-schichtbildende und schichtbildende Plasmen [61, 62]
- Nieder-, Mikrowellen- und Radiofrequenz angeregt (engl.: low & radio frequency & microwave; LF, RF & MW)
- induktiv und kapazitiv erzeugtes Plasma (engl.: inductively & capacitively coupled plasma; ICP & CCP)
- gepulste und kontinuierlich betriebene Plasmen (engl.: pulsed & continuous wave; P & CW).
- Wechsel- und Gleichstromplasmen (engl.: alternating & direct current; AC & DC)

Ein ausführliches Review mit genaueren Informationen zu diesen Niedertemperatur-Plasmaverfahren veröffentlichte das Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie (INP Greifswald) [60]. Die Herstellung eines Dünnschichtfilms durch Abscheidung im Plasma wird als Plasmabeschichtung bezeichnet. Eine spezielle Art dieser Beschichtung ist die Plasmapolymersation. Gewöhnlich erfolgt die Plasmapolymersation im System mit Niederdruck, daher wird es auch Niederdruck-Plasmapolymersation genannt. Unter anderen Druckbedingungen (Atmosphäre und Hochdruck) ist auch eine Ionisation der Gasphase durchführbar [63, 64].

### 2.3.2 Plasmareinigung und -modifizierung von Oberflächen



**Abb. 6:** Anwendungen Niederdruckplasmatechnik.

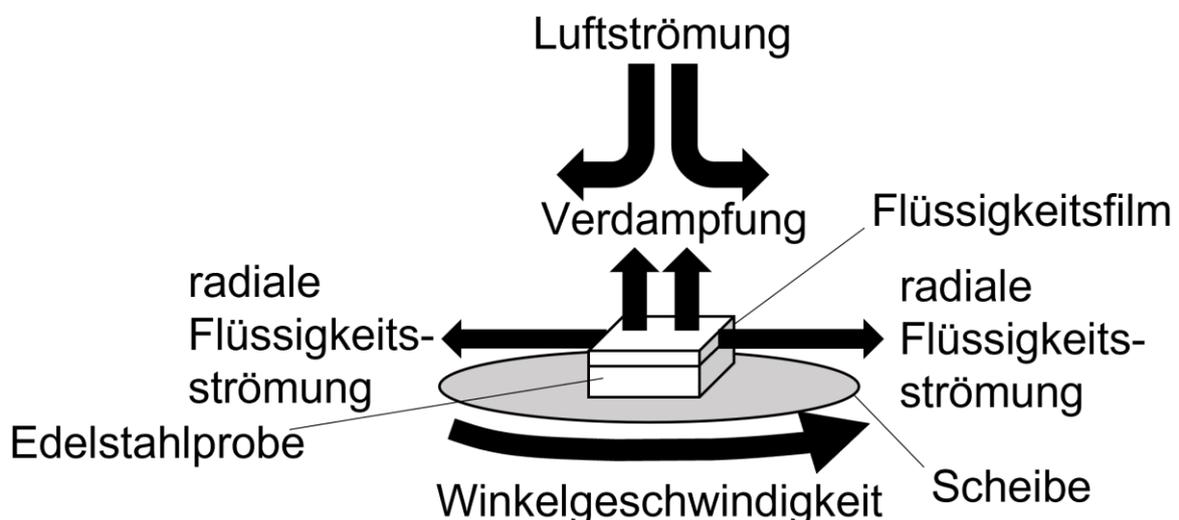
Die Niederdruck-Plasmabehandlung wird neben der Beschichtung auch zum Reinigen, Ätzen, Modifizieren und Aktivieren von Materialien verwendet (siehe Abb. 6). Früher wurde das sogenannte trockene Ätzverfahren in der Halbleiterindustrie angewendet. Heutzutage ist dieses Ätzverfahren auch ein wichtiger Bestandteil im Fertigungsprozesse im Bereich der Mikroelektronik. Wird dieses Verfahren mit Maskierungs- und Beschichtungstechniken verknüpft, hat man ein strukturgebendes Ätzverfahren, z.B. für das Silizium-Strukturätzen, welches ein wichtiger Bestandteil der Mikro-Chip Herstellung ist [65]. Chemisch hochreaktive meist halogenierte Gase wie z.B.  $\text{CF}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{SF}_6$  sind für diese Ätzreaktion erforderlich. Diese Gase benötigen nach dem Plasmaprozess eine Abgasbehandlung. In der Publikation von Economou und Quirk et al. wird über dieses Verfahren ausführlich berichtet [65, 66]. Neben der oberflächlichen Strukturierung kann der Ätzmechanismus auch absorbierte Verunreinigungen auf Oberflächen abtragen. Dazu gehören schwach gebundene Molekülstrukturen und stärkere Verunreinigungen wie Rückstände aus einem Vorbehandlungsprozess auf Probenoberflächen [67]. Durch plasmaphysikalische Effekte des Reinigungsverfahren können anorganische Stoffe wie Basen und Säuren entfernt werden. Hierbei findet ein Ionenbeschuss der verunreinigten Probenoberfläche statt,

mit der wegen der Impulsübertragung durch auftreffende Ionen die Verunreinigungen abgetragen werden. Dieser nicht selektive und stark anisotrope Mechanismus wird als physikalisches Ätzen beschrieben und häufig werden hierbei Edelgase verwendet. Durch reaktive Gase wie  $O_2$  oder  $H_2$  können hingegen chemische Ätzworgänge durch eine selektive und isotrope Ätzwirkung erreicht werden. Fette und Öle, die zu den organischen Adsorbate zählen, werden mittels plasmachemischer Reaktionen (Oxidation und Reduktion im Plasma) in flüchtige Bestandteile wie z.B. Wasserdampf oder  $CO_2$  umgewandelt, die durch einen kontinuierlichen Gasaustausch im Niederdruck-Reaktor entfernt werden. Das reaktives Ionenätzen (engl.: reactive ion etching) ist eine Kombination aus chemischen und physikalischen Ätzworgängen im Plasma, um die Ätzrate (Materialabtrag zu einer gewissen Zeit) zu steigern [67, 68]. Leicht flüchtige Adsorbate können auch durch erhöhte Ionen- und Gastemperatur (thermische Einwirkung), durch energiereiche UV-Strahlung (elektromagnetische Strahlungsemission) sowie Niederdruck entfernt werden. Erste fundamentale Erkenntnisse zur optimalen Oberflächenreinigung mittels Niederdruck-Plasmavorbereitung sind in der Publikation von Schöpe zu finden [67]. Optimierte Prozessparameter einer Plasmavorbereitung für eine darauffolgende  $Si-O_xC_yH_z$ -Plasmabeschichtung. Es ist gelungen, Verunreinigungen wie Flussmittel Rückstände durch Stickstoff-, Argon-, und Sauerstoffplasma auf Modellsubstraten zu entfernen. Die Plasmaaktivierung erfolgt durch sehr ähnliche Plasmaspezies wie bei den Ätzworgängen im Plasma. Die Aktivierung wird jedoch bei geringerer Intensität nur für die Modifikation der Oberflächenenergie bei minimalen Materialabtrag durchgeführt. Es werden durch diesen Vorgang reaktive und funktionelle Oberflächengruppen wie z.B. OH-Gruppen nach Behandlung mit einem chemisch reaktiven Gas wie  $O_2$  gebildet oder Radikalstellen erzeugt. Dies führt zu einer Veränderung der Benetzbarkeit der Oberfläche und ermöglicht neue Anwendungen für Materialien wie z.B. stoffschlüssige Verbindungen (Beschichten aus Flüssig- und Gasphasen oder Kleben). Eine industrielle Anwendung hat diese Haftvermittlungsart in der Fertigungspraxis von Halbzeug-Verarbeitung und Füge-Verbindungstechnik. Die Plasmatechnik bietet eine einfache Integration in bewährte Prozessabläufe und ist ein kostengünstiges Plasmaverfahren [69, 70]. Die Publikation von Behm et al. zeigt Methoden, die für die Untersuchung der haftvermittelten Wirkung durch Plasmaaktivierung geeignet sind [62]. Zu intensive Vorbehandlungen mit sehr hohen Werten der Einsatzparameter führen möglicherweise zur Bildung einer sogenannten

schwachen Grenzschicht (engl.: weak boundary layer), wodurch eine Schichthftung auf einem Substrat merklich geschwächt wird [62]. Für das Erzielen einer optimalen Haftvermittlung sollte somit die Behandlungsintensität passend zur angewendeten Plasmatechnik sowie dem Charakter der Schicht und des Substrats gewählt werden.

## 2.4 Spin coating

Das Aufbringen des Haftvermittlers und Polymermaterials auf die Edelstahloberfläche erfolgte mit einem Rotationsbeschichtungsverfahren. Rotationsbeschichtung (engl.: spin coating) ermöglicht eine reproduzierbare Herstellung dünner, großflächiger und gleichmäßiger Schichten von einer Submonolage bis zu mehreren hundert Mikrometern auf ebenen Materialien. Bei Verwendung höherer Polymerkonzentrationen oder Viskositäten der Polymerlösungen resultieren dickere Filme, höhere Winkelgeschwindigkeiten führen zu dünneren Filmen. Auch die Art des Lösemittels spielt hierbei eine wichtige Rolle. Mittels eines Lösungsmittels mit einer höheren Flüchtigkeit können auch dickere Filme gebildet werden. Weitere Parameter wie Temperatur, Luftstrom, Luftströmungsgeschwindigkeit (siehe Abb. 7), die relative Luftfeuchtigkeit und die thermische Umgebung für das verdampfende Lösungsmittel sind entscheidend, um Polymerschichten reproduzierbar herzustellen.



**Abb. 7:** Schematische Darstellung der wichtigsten Rotationsbeschichtungsverfahren.

Beim spin coating-Verfahren wird eine radiale Strömung erzeugt, die den größten Teil der Polymerlösung schnell aus der Probenoberfläche herausgeschleudert (siehe

Abb. 7). Nach anschließender Verdampfung des Lösungsmittels bleibt ein gleichmäßiger, praktisch fester Polymerfilm zurück. Mehrere Publikationen beschäftigen sich mit der Abhängigkeit der experimentellen Parameter und der Schichtdicke [71-81].

## 2.5. Methoden

### 2.5.1. Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) ist eine der Methoden der Photoelektronenspektroskopie. Sie beruht auf der Entdeckung des äußeren photoelektrischen Effekts von Heinrich Hertz und Wilhelm Hellwachs im Jahre 1887. Albert Einstein gelang es 1905, mit der Lichtquantentheorie diesen Effekt zu beschreiben [82, 83]. Bei der Bestrahlung einer Metalloberfläche mittels elektromagnetischer Strahlung mit der Energie  $h\nu$  kann ein gebundenes Elektron entfernt werden. Um den Austritt des Elektrons zu ermöglichen, muss die Energie des Lichts höher als die Bindungsenergie des Elektrons ( $E_B$ ) sein und die Austrittsarbeit des Spektrometers  $\Phi_s$  überwunden werden, mit dem die Probe im elektrischen Kontakt steht. Nach der Energieerhaltung wird die übriggebliebene Energie als kinetische Energie ( $E_{kin}$ ) auf das Elektron übertragen. Dieser Zusammenhang wird in Gleichung 2 beschrieben:

$$h\nu = E_{kin} + E_B + \Phi_s \quad (2)$$

$h$ : Planck'sches Wirkungsquantum

$\nu$ : Frequenz der Anregungsquelle

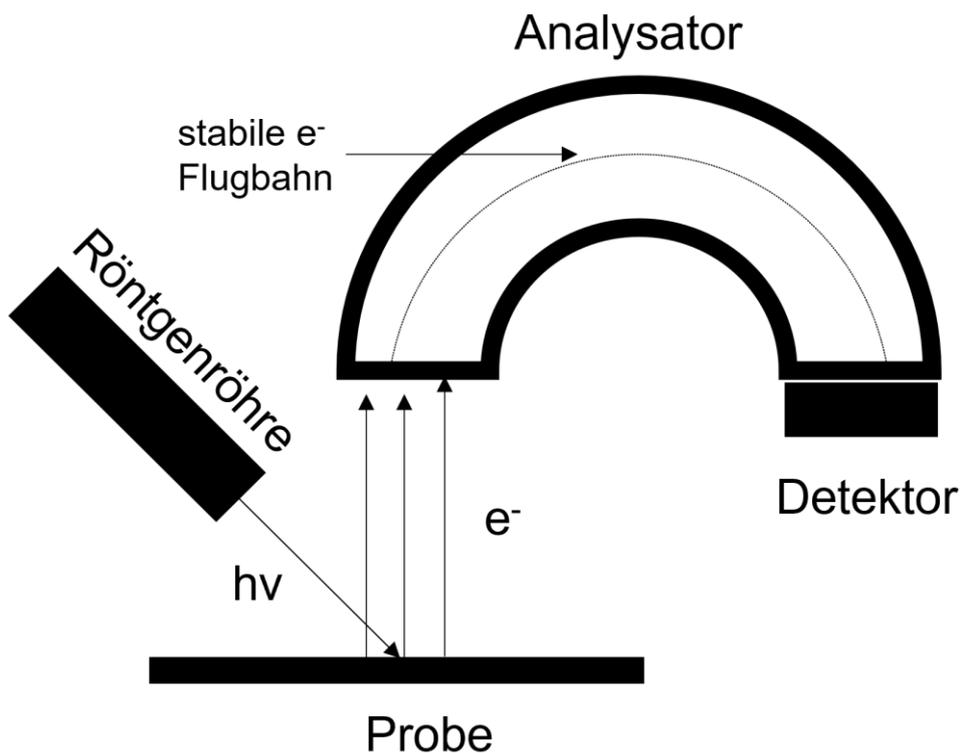
$E_{kin}$ : kinetische Energie

$E_B$ : Bindungsenergie von Elektronen

$\Phi_s$ : Austrittsarbeit des Spektrometers

Mit XPS wird die Oberflächenanalyse von Feststoffen hinsichtlich chemischer Bindungszustände und elektronischer Eigenschaften ermöglicht, ohne dabei die Proben zu beschädigen. Siegbahn et al. gelang es, ein hochauflösendes Spektrometer zu entwickeln, um oberflächenempfindliche Untersuchungen

chemischer Elemente durchzuführen und XPS als eine Analysemethode zu etablieren [84]. Aus den XPS-Messergebnissen lassen sich Aussagen zur chemischen Umgebung, Oxidationsstufe und Bindungsverhältnis des untersuchten Materials treffen. Die Interpretation dieser Messergebnisse wird genutzt, um eine qualitative und quantitative Analyse des Probenmaterials durchzuführen. Der schematische Ablauf eines Photoemissionsexperimentes ist in Abb. 8 zu sehen. Für XPS wird in der Regel charakteristische Röntgenstrahlung als Anregungsquelle verwendet, meist Al-K $\alpha$ - (1486,6 eV) und Mg-K $\alpha$ -Strahlung (1253,6 eV). Die hohe Energie der Röntgenstrahlung ermöglicht die Photoemission kernnaher Elektronen (Rumpfelektronen), die als Photoelektronen bezeichnet werden. Durch einen Analysator erfolgt eine Trennung der herausgelösten Photoelektronen anhand der kinetischen Energien, mit Hilfe eines Detektors die quantitative Bestimmung. Die gemessene Signalintensität wird unter anderem von der Anregungsintensität der Strahlungsquelle, dem Photoionisationsquerschnitt und der mittleren freien Weglänge der Elektronen des untersuchten Elements festgelegt.



**Abb. 8:** Schematischer Aufbau eines Photoelektronen-Spektrometers.

Im semi-klassischen Modell nach Berglund und Spicer wird der gesamte Prozess in drei Stufen unterteilt, dazu gehören Photoanregung, Transport zur Oberfläche und Emission der Photoelektronen ins Vakuum [85].

Beim Photonenanregungsprozess erfolgt das Absorbieren der elektromagnetischen Strahlung mit der Energie  $h\nu$  durch die gebundenen Elektronen im Festkörper. Es resultiert eine Anregung vom Anfangszustand  $\psi_i$  in den Endzustand  $\psi_f$ . Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs lässt sich quantenmechanisch mit Fermis-Goldener-Regel beschreiben (siehe Gleichung 3):

$$w_{fi} = \frac{2\omega}{\hbar} |\langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3)$$

$\omega$ : Kreisfrequenz des Lichts

$\hbar$ : reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum

$\psi_f$  und  $\psi_i$ : Wellenfunktionen des End- und Anfangszustands

$E_f$  und  $E_i$ : Energien des End- und Anfangszustands

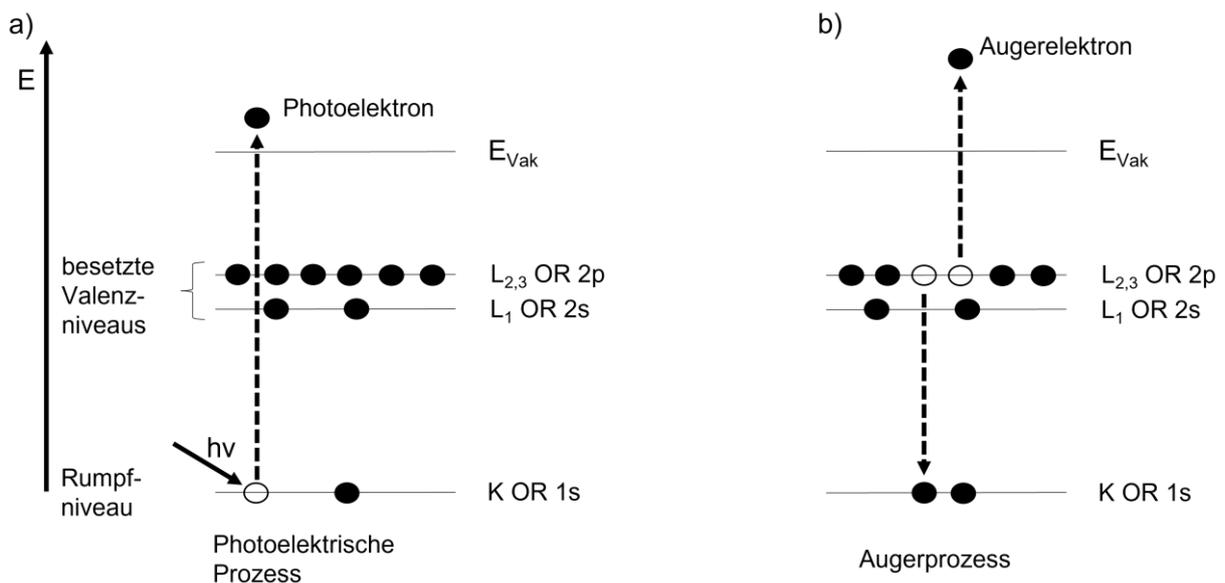
$\hat{H}'$ : Ortsteil des Störoperators durch elektromagnetischer Felder.

Beim Transport zur Oberfläche diffundiert das Photoelektron vom Bulk Material zur Oberfläche. Hierbei kommt es zu Streuprozessen durch elastische und inelastische Stöße. Diese inelastischen Streuprozesse sind im Spektrum durch einen Anstieg vom Untergrundsignal erkennbar und liefern Tiefeninformation der Elemente. Für die Emission ins Vakuum müssen die Photoelektronen die Bindungsenergie aufbringen und zusätzlich muss die Austrittsarbeitsschwelle überwunden werden; die Probe und das Spektrometer stehen im elektrischen Kontakt.

Beim Auftreffen der hochenergetischen Anregungsstrahlung auf die Probe werden neben den Rumpfelektronen auch Valenzelektronen emittiert und  $E_{kin}$  dieser Elektronen gemessen. Aus  $E_{kin}$  wird  $E_B$  mit der Grundgleichung berechnet. Eine Bestimmung der chemischen Elemente auf der Probenoberfläche ist durch die Analyse dieser Elektronen möglich. Aufgrund zu kleiner Photoionisationsquerschnitte ist es jedoch nicht möglich, Wasserstoff und Helium mit XPS zu identifizieren. Wegen der Kopplung von Spin- und Bahndrehimpulsen kommt es bei den Spektren der Elektronen, die aus Niveaus mit Nebenquantenzahl  $l \geq 1$  ihren Ursprung haben, zu einer Aufspaltung. Diese Spin-Bahn-Aufspaltung nimmt bei gleicher Hauptquantenzahl mit der Ordnungszahl zu und bei gleicher Ordnungszahl ist sie für die niedrigere Hauptquantenzahl größer. Zum Beispiel ist diese Aufspaltung bei

Fe 2p 13-14 eV groß und für Fe 3p liegt sie bei ungefähr 1 eV [86, 87]. Die relativen Intensitäten unter den einzelnen Spin-Bahn-Komponenten lassen sich aus dem Gesamtdrehimpuls  $j = l \pm s$  ( $s = \frac{1}{2}$ ) bestimmen und sie verhalten sich proportional zu  $2j + 1$ . Beispielsweise tritt bei p Niveaus ( $l = 1$ ) eine Aufspaltung in einem Dublett mit den Komponenten  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  im Intensitätsverhältnis 2:1 auf.

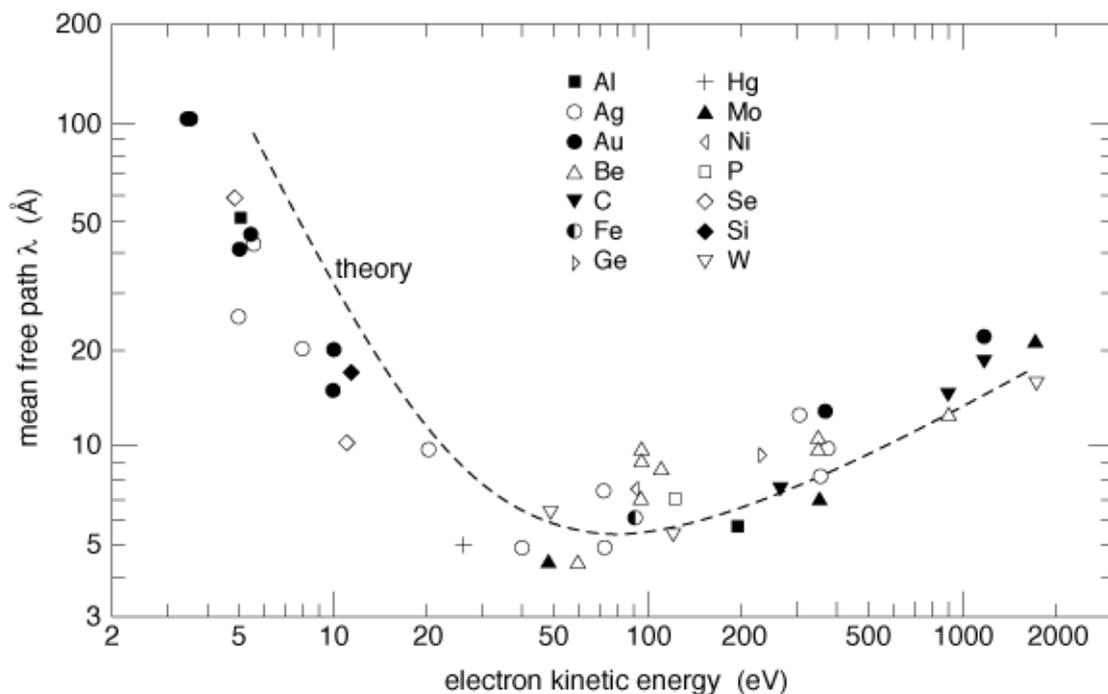
Nicht nur XPS-Rumpfniveau-Linien sind zu beobachten, sondern es entstehen auch durch Energieverlustprozesse während der Emission shake-off oder shake-up Satellitensignale (HOMO-LUMO Satelliten) und Plasmonensignale aus Gitterschwingungen. Als Folge des Photoemissionsprozess entstehen auch Augerelektronen, die ebenfalls miterfasst werden und als Augerpeaks im Spektrum sichtbar sind. Abbildung 9 zeigt schematisch den Photoionisations- und den Augerprozess. Strukturen ursprünglich aus der Photoemission des Valenzbandes, sind im Spektralbereich niedriger Bindungsenergien zu erkennen. Streuprozesse der Elektronen (elastisch oder inelastisch) können einen Untergrundanstieg hervorrufen. Bei einer XPS-Messung mit nicht-monochromatischer Röntgenstrahlung können außerdem Röntgensatelliten auftreten.



**Abb. 9:** Schematische Darstellung Photoionisations- und Augerprozess.

Die inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP oder  $\lambda$ ) ist definiert als die durchschnittliche Entfernung, die ein Photoelektronen auf einer Flugbahn zwischen inelastischen Zusammenstößen in einem Festkörper zurücklegen kann. In Abb. 10 ist der IMFP verschiedener Elemente (Ag, Au, Mo, Be, P, C, W) in Å-Einheiten

angegeben. Ein breites Minimum der IMFP ist bei 4-10 Å zu beobachten, was einer kinetischen Elektronenenergie von 10-500 eV entspricht. Je größer der IMFP, desto größer ist die kinetische Energie bzw. die Anregungsenergie. Während die Photoionisation, abhängig von der Absorption der Röntgenstrahlung, bis zu einigen Mikrometern unter der Oberfläche stattfindet, verlassen nur die Elektronen in der Tiefe weniger Angström den Festkörper ohne Energieverlust und liefern den Großteil der Intensität für XPS. Die Informationstiefe der Methode ist dadurch definiert, dass etwa 95 % des XPS-Signals aus Tiefen stammen, die kleiner oder gleich dem 3-fachen des IMFP entspricht [88]. Für Photoelektronen mit einer Energie bis 2000 eV ist die Informationstiefe deutlich geringer als 10 nm.



**Abb. 10:** Universelles Kurvendiagramm der IMFP der Elektronen verschiedener Elemente [88].

## 2.5.2. Raman-Spektroskopie

Die erstmalige Entdeckung des Raman-Effekts der inelastischen Streuung wurde durch Smekal 1923 theoretisch beschrieben [89]. Die experimentelle Bestätigung erfolgte durch C.V. Raman. Wichtig für die technisch praktikable Anwendung war die Erfindung des Lasers als monochromatische Lichtquelle. Der Raman-Effekt beruht hauptsächlich darauf, dass die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes bei zeitgleicher Schwingung zu einer Änderung der Polarisierbarkeit führt, wodurch ein induziertes Dipolmoment hervorgerufen wird [90]. Die Polarisierbarkeit lässt sich mit einem Tensor zweiter Ordnung beschreiben [91]:

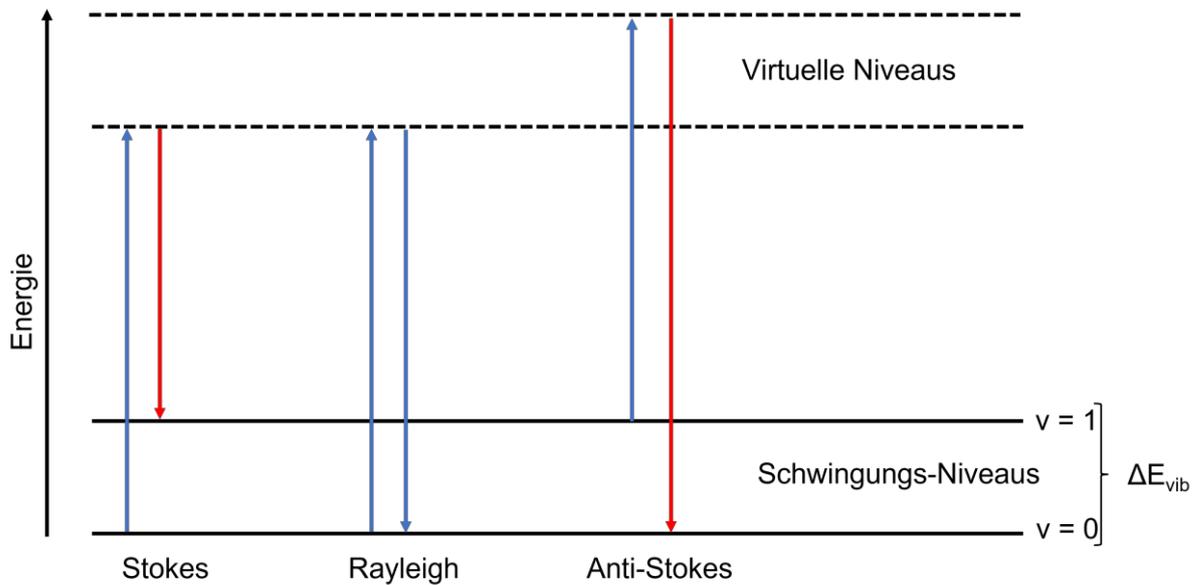
$$\mu_i = \alpha_i^{3 \times 3} E_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (4)$$

$\mu_i$ : induziertes Dipolmoment innerhalb einer Schwingung  $i$   
 $\alpha_i^{3 \times 3}$ : Polarisierbarkeit (3x3 Matrix) innerhalb einer Schwingung  $i$   
 $E_0 \sin(2\pi\nu t)$ : äußere elektrische Feld.

Zur Vereinfachung der Gleichung des induzierten Dipols erfolgt die Entwicklung zur Beschreibung der Änderung der Polarisierbarkeit während der Schwingung mit einer Taylor-Reihe:

$$\mu_i = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q_i} q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu - \nu_{vib})t) + \cos(2\pi(\nu + \nu_{vib})t)] \quad (5)$$

Der erste Teil der Gleichung für die Beschreibung des Raman-Prozesses ist die Rayleigh-Streuung. Sie beschreibt die elastische Streuung ohne Energieaustausch. Der hintere Teil ist Stokes- und Anti-Stokes-Streuung. Verliert ein gestreutes Photon an Schwingungs-Energie, wird es als Stokes-Streuung bezeichnet. Kommt es bei diesem Streuprozess zu einem Energiegewinn spricht man von einer Anti-Stokes-Streuung.



**Abb. 11:** Raman Prozess.

Die Intensität der Streuung ist unter anderem von der vierten Potenz der Frequenz, den Komponenten des Raman-Tensors und der molekularen Orientierung abhängig [91]:

$$I_{mn} = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4} I_0 (v_0 - v_{vib})^4 \sum_{ij} |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad (6)$$

Für aktive Raman Schwingungen gelten Auswahlregeln. Die Polarisierbarkeit muss sich bei der Schwingung ändern  $\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \neq 0$ , die Resonanzbedingung muss erfüllt sein  $\Delta E = h \cdot v$ , das Übergangsmoment muss ungleich null sein und es gilt die Energie- und Wellenvektorerhaltung.

Intensitätssteigerung und Resonanz in Anregung kann durch Oberflächenverstärkung (SERS) hervorgerufen werden [92]. Die Wechselwirkung mit Oberflächen-Plasmonen ist hierfür zentraler Bestandteil. Es kann eine chemische Verstärkung auftreten, in dem das gemessene Molekül zum SERS-Substrat eine kovalente Bindung bildet und eine Verstärkung aus einem Charge-Transfer (CT) vom SERS-Substrat zum Molekül stattfindet. Die Rückstreuintensität erhöht sich durch die zunehmende Polarisierbarkeit, die aus der zunehmende Elektronendichte durch den CT resultiert.

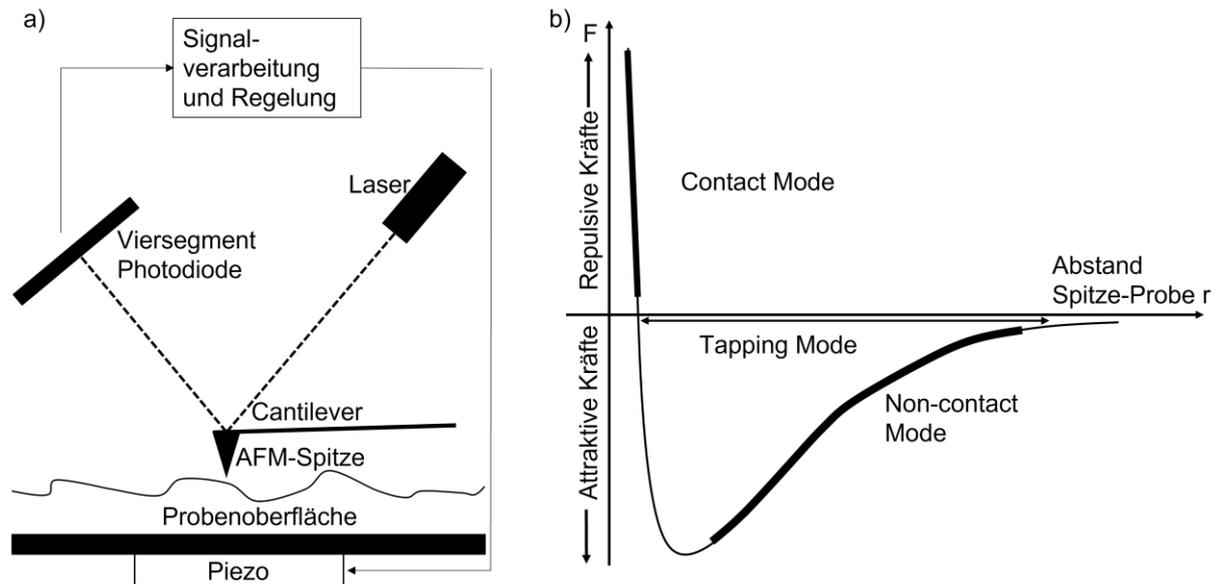
Außerdem kann eine elektromagnetische Verstärkung entstehen. An Krümmungen und Kanten können sich große elektrische Felder bilden, die einfallende elektrische Felder des Lasers verstärken können.

## 2.5.3. Mikroskopie

### 2.5.3.1. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) gehört zu den Rastersonden-Methoden. Rasterkraftmikroskopie ist in vielen Umgebungen wie z.B. an Luft oder in Flüssigkeiten, anwendbar. Eine elektrische Leitfähigkeit der Probe ist gleichfalls nicht erforderlich und somit lassen sich auch unter anderem Isolatoren, biologische Makromoleküle und Polymere messen. Abbildung 12 a zeigt den schematischen Aufbau eines AFM. Die wichtigsten Bestandteile beim AFM sind ein Laser, Federbalken (engl. Cantilever) mit Spitze und Viersegmentdetektor. Bei der Messung trifft der Laser auf die Cantilever-Rückseite, wird reflektiert und trifft auf den Detektor. Kräfte, die zwischen Spitze und Oberfläche der Probe wirken, werden durch die Messung der Auslenkung des Cantilevers ermittelt. Es wird hierbei eine Verbiegung des Cantilevers und dessen Verdrehung (vertikale bzw. laterale Veränderungen) gemessen. Eine Piezo-Einheit ermöglicht eine Auflösung im sub-nanometer Bereich. Die Spitze wird in einem festgelegten Raster über die Oberfläche geführt und durch das detektierte Differenzsignal der oberen und unteren bzw. der linken und rechten Diode wird die Topografie der Probe auf atomarer Skala abgebildet. Es wird in drei unterschiedliche AFM-Typen unterteilt: non-contact, tapping und contact Mode, bei denen verschiedene Kräfte untersucht werden. Beim non-contact Mode wird beim Rastern ein Abstand von  $\geq 1\text{nm}$  eingehalten, die Spitze hat somit nie einen direkten Kontakt zur Probe. Überwiegend elektrostatische, magnetische, Kapillar- und van-der-Waals-Kräfte wirken beim non-contact Mode. Beim contact Mode oder Peak-Force-Mode ist die Spitze während der Messung mit der Oberfläche der Probe im unmittelbaren Kontakt und man erhält neben den topografischen Messergebnissen auch Zugriff auf die mechanischen Eigenschaften. Ionisch abstoßende Kräfte sind beim contact Mode dominant (siehe Abb. 12 b). Die Messung im Tapping Mode erfolgt bei einer Oszillation des Cantilevers nahe seiner Resonanzfrequenz im kHz-Bereich. Wird die Spitze an die Oberfläche angenähert, bewirkt die van-der-Waals-Wechselwirkung eine Verbiegung des Cantilevers zur Oberfläche hin (snap-in), was zu einer Veränderung der Federkonstante  $k$  und zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz  $\omega$  zu kleineren Frequenzen ( $\omega = \sqrt{k}$ ,  $k$ : Federkonstante) führt. Wird die Annäherung verstärkt, verbiegt sich die Spitze linear zum Abstand Cantilever-Oberfläche nach oben, schließlich kommt es zu einer

Überlappung der besetzten Orbitale nach dem Pauli-Prinzip und zu repulsiven Kräften, der Cantilever entfernt sich von der Oberfläche und klappt wieder in die parallele Position zurück. Die Regelschleife wird bei einer konstanten Oszillationsamplitude gehalten und es resultiert ein Bild bei konstanter Kraft.

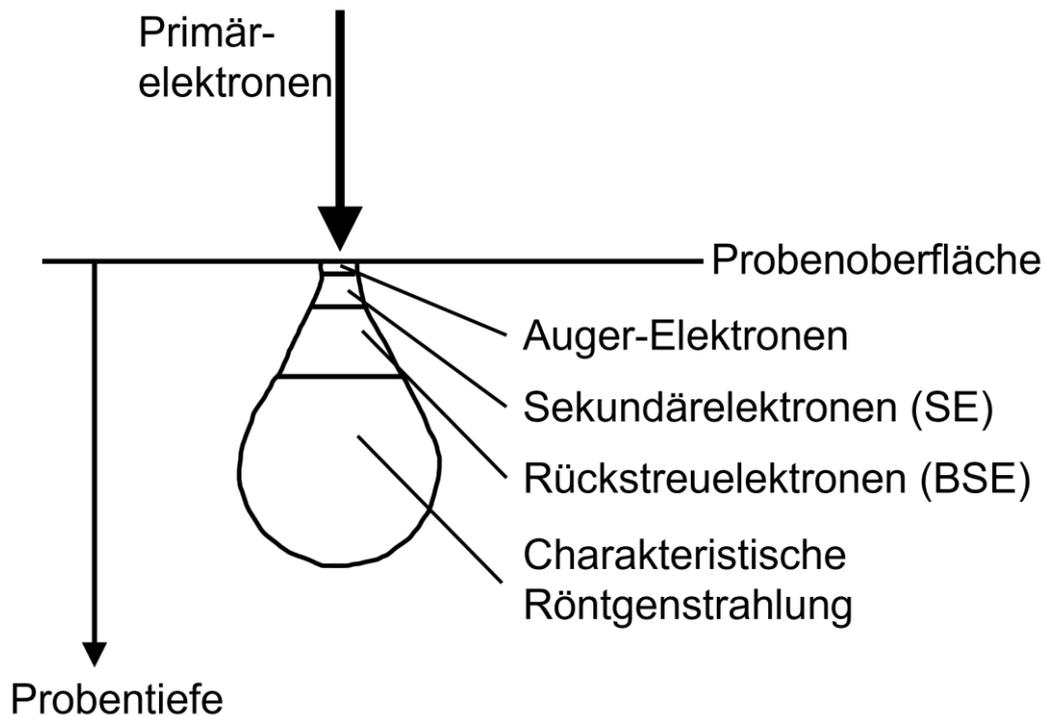


**Abb. 12:** a) Schema der AFM mit Detektion durch Laser-Reflektion, b) Lennard-Jones-Potential: Zusammenhang Kraft und Abstand von Probe und Spitze.

### 2.5.3.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM), Augerelektronenspektroskopie (AES) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) werden Elektronen durch eine Elektronenquelle erzeugt, über ein elektromagnetisches Linsensystem als Elektronenstrahl fokussiert und diese als Elektronensonde mit nm-Abmessungen mittels Ablenkspulen über die Oberfläche des untersuchenden Materials gerastert. Die Messung der elastisch und inelastisch gestreuten Elektronen, die rückgestreute Elektronen (BSE) und Sekundärelektronen (SE) beinhalten, erfolgt über Detektoren. Der Messprozess muss im Hochvakuum ablaufen, damit die Wechselwirkung zwischen Restgas und Elektronenstrahl drastisch reduziert bzw. völlig eliminiert wird. Elektronen werden in der Elektronenquelle durch Erhitzen eines Filaments (z.B. Wolfram) erzeugt und mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 1 und 30 eV angeregt. Die Eindringtiefe der Elektronen in die Probe ist beschleunigungsspannungs- und materialabhängig, durch Feldemission lässt sich dieser Effekt unterdrücken. Der Verlauf der Trajektorien, die in das Material in die

Probe eindringen, wird in der Literatur über eine Monte-Carlo-Simulation beschreiben [93]. Eine anschauliche Darstellung des typischen Wechselwirkungsvolumens der Elektronenanregung ist in Form einer Streubirne möglich (siehe Abb. 13). Bei der Wechselwirkung von Elektronenstrahl und Probe entstehen sowohl SE mit  $< 50$  eV und zusätzliche inelastisch und elastisch gestreute Elektronen als BSE mit höherer Energie als auch Auger-Elektronen und Röntgenstrahlung.



**Abb. 13:** Anschauliche Darstellung einer Elektronendiffusionswolke entstanden aus einer Elektronenstrahl-Probenoberfläche Wechselwirkung im REM.

Je höher die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls gewählt wird, desto tiefer dringen die Elektronen in das Material ein. Bei einer Messung mit höherer Beschleunigungsspannung nimmt folglich die Oberflächensensitivität ab und mehr Tiefeninformation über die Probe wird erlangt. Entstehen rückgestreuten Elektronen mit kinetischen Energieverlust aufgrund von meist plasmonischen Anregungen im Festkörper, wird die Rückstreuung als inelastisch bezeichnet. Die Rückstreuungen sind materialspezifisch und nehmen mit der Kernladungszahl der Elemente zu. Für die topografische Darstellung der Probenoberfläche werden Sekundärelektronen verwendet, da sie eine geringe Austrittstiefe haben. Sie ermöglichen die Entstehung von Topographiekontrast sowie Neigungs- und Kanteneffekte. Durch die inelastisch gestreute Elektronen und damit verbundenem Rausschlagen der Elektronen aus

inneren Schalen entstehen auch Röntgen-Photonen und Auger-Elektronen aus dem Probenmaterial. Mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) bzw. AES kann beim Rasterbetrieb ein materialspezifisches Linienspektrum generiert werden und quantitativ die Elementzusammensetzung im Volumen (bei EDX) bzw. der Oberfläche (bei AES) des Probenmaterials bestimmt werden. EDX und AES sind spektroskopische Methoden zur zerstörungsfreien Analyse.

### **3. Experimentelle Methoden und Datenbehandlung**

#### **3.1. Edelstahl-Dünnschicht-Präparation und Probenreinigung**

Durch einen Magnetonsputtering-Prozess wurden V2A Proben hergestellt. Mit Hilfe eines Leybold Univex 300 Sputtersystems, welches eine 2 in. Sputterquelle (Onyx-II IC, Angstrom Sciences) und ein V2A Sputtertarget (18/10 Chrom/Nickel-Stahl) beinhaltet, wurde auf einem kommerziell erhältlichen Si-Wafer (Siegert Wafer; grade: dummy, growth: Czochralski (CZ), diameter: 4 in., orientation: (100), type/dopant: p-type (Boron), resistivity: 0,001 – 100 Ohm × cm) eine ungefähr 450 nm dünne und geschlossene V2A-Schicht erzeugt. Durch Abpumpen wurde zunächst eine Atmosphäre von  $6,0 \times 10^{-5}$  mbar generiert. Die Sputter-Ablagerung unter Argon-Atmosphäre fand für 90 min bei einer Leistung von 50 W und einem Druck von  $3,0 \times 10^{-3}$  mbar statt. Ein Schutzlack (AR-P 3540, Allresist GmbH) wurde auf den V2A beschichteten Wafer durch einen spin coating-Prozess (2000 rpm, 1 s) aufgebracht und im Anschluss wurde dieser in quadratische Proben (14 mm × 14 mm) geschnitten.

Vor der chemischen und physikalischen Vorbehandlung sowie der anschließenden Beschichtung erfolgte das Entfernen des Schutzlacks auf der Oberfläche der quadratischen V2A-Proben. Die Schutzschicht wurde im Ultraschallbad für 30 s mit Aceton und durch Abspülen der Oberfläche mit Chloroform entfernt. Die bereitgestellten Edelstahl-Proben B037 und B058 der Firma ElringKlinger wurden im Ultraschallbad für 5 min in Aceton und darauffolgend für 5 min in Isopropanol gereinigt.

## **3.2. Oberflächenmodifizierung**

### **3.2.1. O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung**

Plasmabehandlungen wurden in einer FEMTO Niederdruckplasmaanlage (Diener Electronic) mit runder Vakuumkammer aus Borosilikat (ungefähr 95 mm Durchmesser und 280 mm Länge) und einem Niederfrequenz-Generator (40 Hz), ausgeführt. Jede Plasmabehandlung wurde mit einem O<sub>2</sub>-Plasma-Reinigungsprozess (70 W, 0,4 mbar, 30 min) mit einem O<sub>2</sub> Prozessgas (Westfalen AG) von einer leeren Plasmakammer gestartet. Für die jeweilige Behandlung wurde eine Probe in der Mitte eines Objektträgers platziert (Thermo Scientific, Menzel-Gläser, cut edges 76 × 26 × 1 mm) und im vorderen Bereich der runden Plasmakammer positioniert. Der Einfluss des Plasma-Prozesses auf die Aktivierung von Edelstahl bei 30 °C Ausgangstemperatur wurde mit einer statistischen Versuchsplanung analysiert (Design of Experiment, DoE). Es erfolgte eine Variation der eingestellten Plasma-Leistung (20 W - 100 W), des Drucks in der Kammer (0,2 – 0,8 mbar) und der Behandlungszeit (10 – 50 min). In dieser Weise wurde der verfügbare Bereich der Niederdruckplasmaanlage durch diese Untersuchung abgedeckt.

### **3.2.2. Ozonbehandlung**

Die Ozonbehandlungen wurde in einer Ozonanlage (Table top UV/ozone surface processor SSP16–110CE1) von SenLights, mit Stromversorgung (UB1101AR–1), Lichteinheit (PL16–110B–1), Gebläse (MB1255–B) und Kanalschläuche (75 mm Durchmesser × 2,5 m und 100 mm Durchmesser × 2,5 m) bei einer Behandlungszeit für 5 min durchgeführt.

### **3.2.3. NaOH-Behandlung**

Bei der NaOH-Behandlung wurden die Edelstahlproben in einer 30°C warmen NaOH-Lösung mit unterschiedlicher Konzentration und Behandlungsdauer eingetaucht. Die Variation erfolgte systematisch nach einem DoE. Hierbei wurde eine Eintauchzeit von 2 – 10 min und eine Konzentration der NaOH-Lösung von 1 – 10 mol/l gewählt. Für die Herstellung der verwendeten NaOH-Lösungen wurden

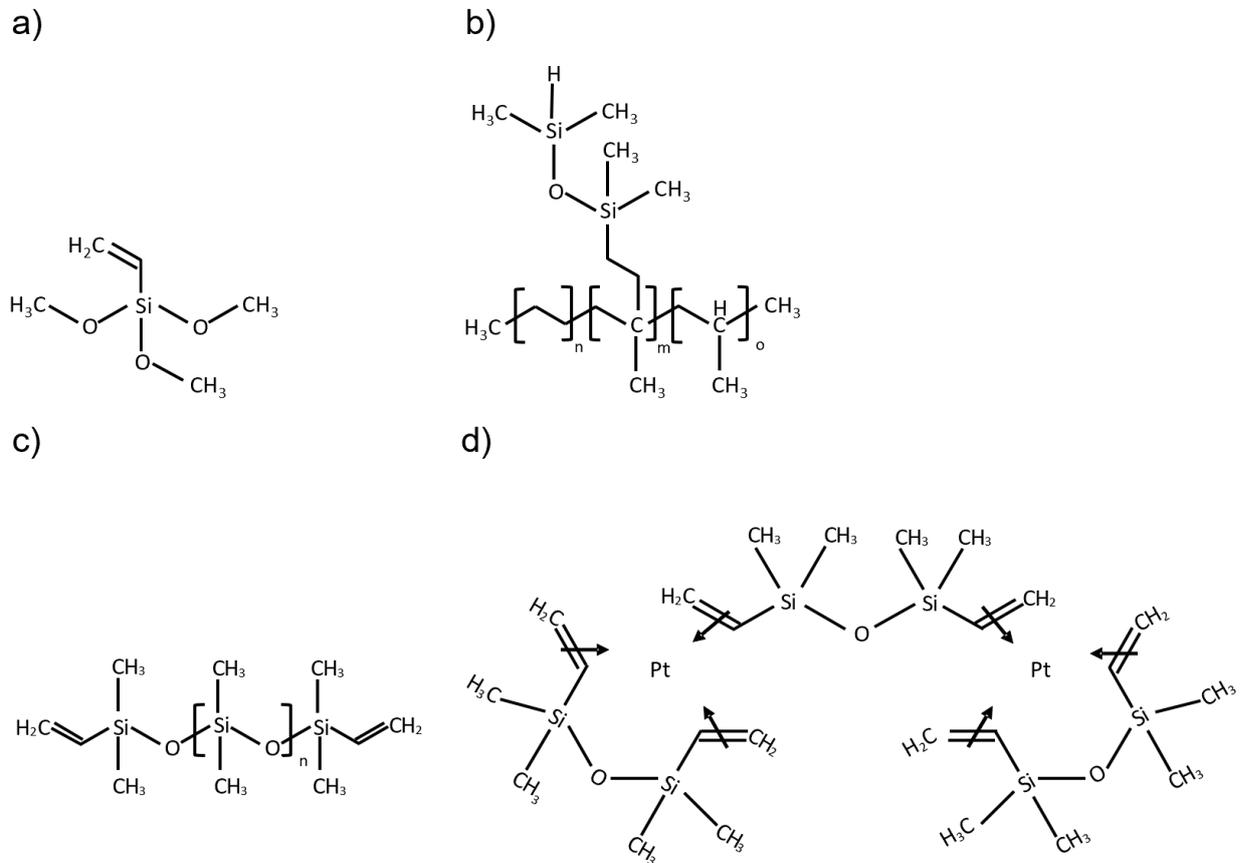
jeweils 1,2, 6,6 und 12 g NaOH-Granulat in 30 mL VE-Wasser gelöst, um eine 1, 5,5 und 10 mol/l konzentrierte NaOH-Lösung zu erhalten. Nach der NaOH-Behandlung wurden die NaOH-Reste auf der Probenoberfläche durch Abspülen für 1 min mit VE-Wasser entfernt und anschließend die Probe mit Stickstoff (N<sub>2</sub>) trockengeblasen.

### **3.3. Haftvermittler- und Polymerfilm-Herstellung auf modifizierter Edelstahloberfläche**

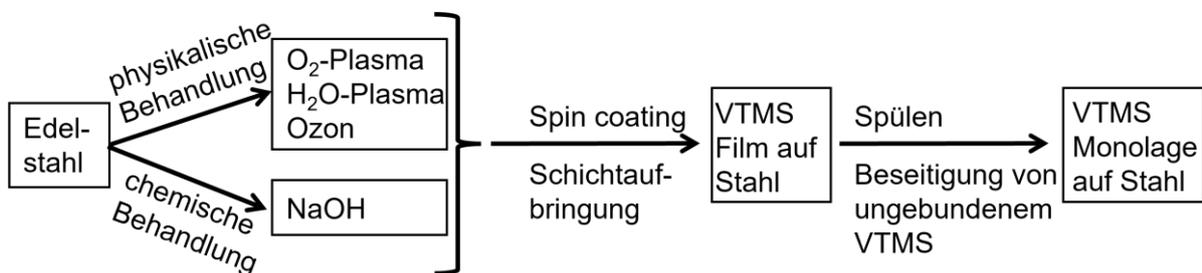
Das Aufbringen einer dünnen Haftvermittlerbeschichtung auf Plasma-, Ozon- oder NaOH-vorbehandelte Edelstahloberflächen erfolgte durch einen spin coating-Prozess mit darauffolgender Temperaturbehandlung. Der verwendete Haftvermittler VTMS (siehe Abb. 14 a) wurde freundlicherweise von der CHT GmbH aus Tübingen gespendet. Die modifizierte Edelstahloberfläche wurde vollständig mit VTMS bedeckt und bei 2500 rpm für 1 min mittels spin coating aufgetragen. Es folgte eine Lagerung in einem Trockenschrank bei 50 °C für 30 min und direkt danach in einem Trockenschrank bei 120 °C für die gleiche Zeit. Nach den Temperaturbehandlungen wurden die Proben für 1 min mit Ethanol (CHROMASOLV™, Honeywell Riedel-de Häen™, USA) abgespült, um das ungebundene VTMS zu entfernen, und schließlich mit N<sub>2</sub> trockengepustet.

Für die Herstellung der Polymerfilme wurden drei unterschiedliche Polymerlösungen verwendet. Die Lösungen beinhalteten einen kommerziell erhältlichen Vernetzer (Vern) HANSA SFA 42100 und Katalysator (Kat) ALPA-KAT 1 (beides von der CHT GmbH) sowie ein Polymer (Poly) EPM-g-VTMDS (siehe Abb. 14 b – d), welches durch die Hochschule Reutlingen synthetisiert und bereitgestellt wurde. Es wurden Lösungen bestehend aus Poly/Kat, Poly/Vern und Poly/Vern/Kat gebildet. Für die Herstellung der Lösungen wurde zuerst EPM-g-VTMDS sowie gegebenenfalls Katalysator (0,2 gew. % vom Polymer) und Vernetzer (30,2 gew. % vom Polymer) eingewogen und anschließend in Chloroform (Uvasol® for spectroscopy, Merck Millipore) gelöst, bis eine 0,04 gew. % Polymerlösung erhalten wurde. Für eine homogene Durchmischung wurde die Lösung 25 min bei niedriger Geschwindigkeit (ohne Blasenbildung) verrührt und anschließend 5 min (ohne rühren) stehengelassen. Für die Polymerfilm-Herstellung auf Edelstahlproben mit VTMS-Beschichtung wurde 200 µl der jeweiligen Polymerlösung auf die Oberfläche pipettiert und ein spin coating für 30 s bei 4000 rpm durchgeführt. Es folgte eine Temperaturbehandlung für 30 min bei 150 °C auf einer Heizplatte. In Abb. 15 ist das

Verfahren zur Oberflächenmodifizierung schematisch dargestellt.



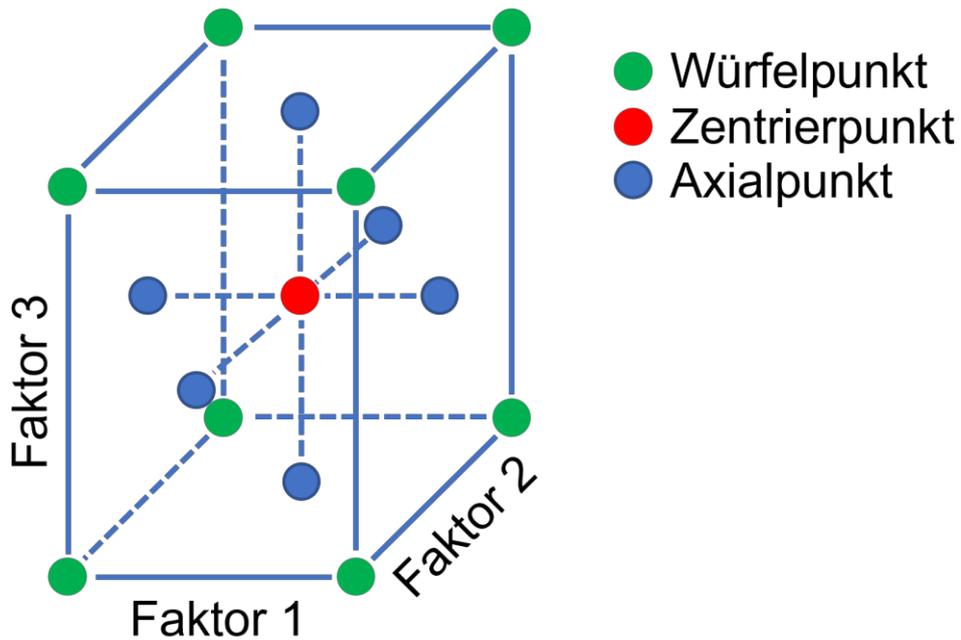
**Abb. 14:** Strukturformel: a) Haftvermittler Vinyltrimethoxysilan (VTMS), b) Polymer (Poly) EPM-g-VTMDS, c) Vernetzer (Vern) HANSA SFA 42100 und d) Katalysator (Kat) ALPA-KAT 1.



**Abb. 15:** Schematische Darstellung des Oberflächenmodifikationsprozesses.

### 3.4. Statistische Versuchsplanung (DoE)

Mit einem statistischen Versuchsplanungsmodell erhält man, durch Herausarbeiten signifikanter Faktoren. Ein DoE ermöglicht mit möglichst wenigen Versuchen, eine größtmögliche Aussagekraft zu Wechselwirkungen und Effekten auf die Oberflächenmodifizierung, die durch Plasma- oder NaOH-Behandlung entstanden sind. Aus den XPS-Übersichtsspektren wurden sechs Response Variablen ausgewählt (C-, O-, Fe- und Cr-, O<sub>2</sub>- and OH-Anteil) mit welchen jeweils eine Response-Surface Analyse (RSA) durchgeführt wurde. Der Fokus wurde auf oberflächenbezogene Responses gelegt, da durch die angewendeten Modifizierungen chemische Oberflächenspezies erzeugt werden, die sich auf die Adsorption und Anbindung der Haftvermittler-Moleküle essenziell auswirken. Zunächst wurde ein zentral zusammengesetzter voll-faktorieller Versuchsplan (Central Composite Design, CCD) gewählt. Um sowohl die hauptsächlichen Effekte, die Effekte der Wechselwirkungen der Faktoren als auch ihrer linearen oder nichtlinearen Effekte festzustellen, wurde jeder von diesen Parametern über zwei Stufen (höchste Einstellung: +1, niedrigste Einstellung: -1) variiert, mit dem Hinzufügen von Zentrierpunkten (engl.: Centerpoints, CPs; alle Faktoren auf 0) im voll-faktoriellen Versuchsplan. Die Abschätzung der Standardabweichung der Versuchsläufe wurde mit der fünfmaligen Wiederholung der Messung der Zentrierpunkte durchgeführt. Auf der Grundlage von nichtlinearen Effekten der Faktoren auf die Responses musste das Modell mit axialen Punkten mit „face centered“ (flächenzentrierten; CCF) Versuchsplänen erweitert werden (siehe Abb. 16). Ein Faktor wurden über zwei Stufen variiert, wobei die anderen zum Mittelpunkt (0) eingestellt wurden. Die Implementierung des DoE wurde mit der Software Design Expert Version 11.1.2.0 (Stat-Ease, Inc.), die anschließenden Daten und Modell-Analyse der Varianz (ANOVA) durchgeführt. Das DoE wurde entwickelt, um so viele beeinflussende Prozessparameter wie möglich einzubeziehen und Entscheidungen auf der Grundlage einer angemessenen Reihe angemessener Antworten zu ermöglichen. Während der Untersuchungen generierten wir eine riesige Menge an Daten in mehreren DoEs. Tabelle 2 und 3 zeigen die Variation der Parameter vom DoE für die Plasma- bzw. NaOH-Behandlung.



**Abb. 16** Anschauliche Darstellung CCF-Versuchsplan mit drei Faktoren.

**Tab. 2:** DoE-Parameter für die Plasma-Behandlung der Edelstahl-Proben:

Stufe	Zeit, min	Druck, mbar	Leistung, W
Niedrig (-1)	10	0.2	20
Mittel (0)	30	0.5	60
Hoch (+1)	50	0.8	100

**Tab. 3:** DoE-Parameter für die NaOH-Behandlung der Edelstahl-Proben:

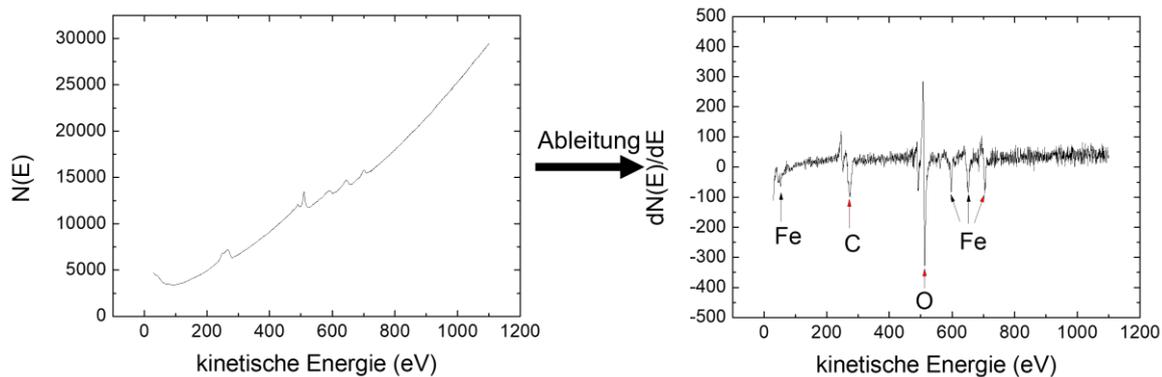
Stufe	Zeit, min	Konzentration, mol/l
Niedrig (-1)	2	1
Mittel (0)	6	5,5
Hoch (+1)	10	10

### 3.5. AES-Messungen

Die Messungen der AES-Spektren, aus denen Tiefenprofile entstanden sind, erfolgte mittels einem Perkin Elmer PHI-600 Scanning-Auger-Spektrometer, das mit einer Perkin Elmer 04-303 differential-Ionenkanone ausgestattet ist. Der Elektronenstrahl wurde mit einer LaB<sub>6</sub> Strahlungsquelle erzeugt und für alle Messungen wurde eine Elektronenenergie von 3,0 keV für die Erzeugung des Elektronenstrahls gewählt. Der Kammerdruck betrug während der Messungen in der Regel  $2 \times 10^{-9}$  mbar. Für die Augerelektronenspektroskopie–Tiefenprofilanalyse (AES-TPA) wurden die intensivsten Auger-Hauptsignale von C, O, Fe, Cr und Ni verwendet. Die Bestimmung des C- und O-Gehalts erfolgte über das Hauptsignal des KL<sub>1</sub>L<sub>2</sub> (KLL) AES-Übergangs, der Fe-, Cr- und Ni-Gehalt wurde über das Signal des L<sub>3</sub>M<sub>23</sub>M<sub>23</sub> (LMM)-Übergangs erfasst. In Tabelle 4 sind die Bindungsenergien der verwendeten Auger-Hauptsignale zusammengefasst [94, 95]. Abbildung 17 zeigt ein beispielhaftes AES vor und nach der Ableitung. Bei der Auswertung der AES wurden die gemessenen Spektren zunächst abgeleitet, die Intensität des Signals der jeweiligen Elemente über die Peak-zu-Peak-Intensität bestimmt. Diese ermittelte Intensität wurde mit einem tabellierten Sensitivitätsfaktor [94] verrechnet, um damit die nominelle Zusammensetzung der Probe zu bestimmen. Dies wurde nach jedem Sputterprozess durchgeführt und dadurch entstand ein Tiefenprofil. Das Argon-Sputtern erfolgte schrittweise bei einem konstanten Kammerdruck von  $1,8 \times 10^{-9}$  mbar, sodass die Sputterzeit in min bei allen gemessenen Spektren vergleichbar ist und als Maß für die Sputtertiefe gesehen werden kann. Aufgrund der dünnen Oxidationsschicht war es jedoch nicht möglich, die Sputterzeit direkt in eine genaue Sputtertiefe in nm umzuwandeln, da keine geeignete Eichprobe zur Verfügung stand. Die relativen Änderungen aus der Analyse der Proben werden jedoch mit dieser Methode zuverlässig erfasst, was für unsere Aussage ausreichend ist.

**Tab. 4:** Übersicht der Bindungsenergien der intensivsten Auger-Hauptsignale mit dazugehörigem AES-Übergang von C, O, Fe, Cr und Ni für die AES-TPA:

Auger-Hauptsignal	C-KLL	O-KLL	Cr-LMM	Fe-LMM	Ni-LMM
Elektronenenergie (eV)	272	510	531	705	848



**Abb. 17:** Spektrum und differenziertes AES. Rote Pfeile zeigen die Hauptsignale der AES-Übergänge von C, O und Fe.

### 3.6. XPS-Messungen

XPS-Messungen wurden an einem Spektrometer am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Tübingen durchgeführt. Dieses UHV-System besteht aus drei Kammern (Schleuse, Präparations- und Analysenkammer), die über Plattenventile manuell verbunden oder getrennt werden können. Die Analysenkammer beinhaltet einen Phoibos 100 Analysator, einen 1d-Delay Line Detektor und eine XR-50-Röntgenquelle mit konventioneller Al/Mg-Zwillingsanode der Firma SPECS GmbH. Für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wurde eine Anregung von 1486,6 eV (Al-K $\alpha$  Strahlung) verwendet. Die Messungen erfolgten bei einem Basisdruck von  $8 \times 10^{-10}$  mbar in der Analysenkammer. Alle Spektren wurden mit dem Computerprogramm Specs-Lab Prodigy von SPECS GmbH erfasst. Alle Übersichtsspektren wurden in einem Messbereich zwischen -5 und 1100 eV Bindungsenergie, mit einer Schrittweite von 0,5 eV, einer Verweildauer von 0,2 s und einer Passenergie von 50 eV aufgenommen. Die Rumpfniveau-Spektren der einzelnen Elemente (C 1s, Cr 2p $_{3/2}$ , Fe 2p $_{3/2}$ , O 1s und Si 2s) wurden mit einer Schrittweite von 0,05 eV, einer Verweildauer von 0,2 s und einer Passenergie von 10 eV (O 1s, Fe 2p $_{3/2}$  und Cr 2p $_{3/2}$ ), 20 eV (C 1s) oder 30 eV (Si 2s) aufgenommen. Bei der Kalibrierung des Analysators wird der Nullpunkt der Bindungsenergie auf die Fermi-Kante referenziert. Über die Bindungsenergien von drei charakteristischen Übergängen, die über die Breite des Spektrums verteilt sind, kann sowohl die Lage der Fermi-Kante als auch die korrekte Spreizung des Spektrums überprüft werden. Die Kalibrierung des Spektrums erfolgte dabei mit folgenden Referenzproben: Au-

Folie: Au  $4f_{7/2}$  84,0 eV, Ag-Folie: Ag  $3d_{5/2}$  368,28 eV, Cu-Folie: Cu  $2p_{3/2}$  932,67 eV. Die Spektren Intensität wurde in Counts/s aufgenommen. Die Spektren sind entweder [0,1] normiert zur maximalen Intensität und dem Untergrund dargestellt oder mit absoluter Intensität verschoben auf den Untergrund höherer Bindungsenergie. Die Auswertung der spektralen Daten wurde mit der Unifit-Version 2018 (Unifit Scientific Software GmbH) ausgeführt. Die Atomprozentanteile der nominellen Oberflächenszusammensetzung wurden mit der Verwendung von Yeh und Lindau-Sensitivitätsfaktoren und Shirley- oder linearem Untergrundabzug bestimmt.

Bei der XPS-Messung sind einzelne scharfe Linien als Spektrenform zu erwarten, da die Zustandsdichte bei einer gegebenen Energie gemessen wird. Tatsächlich kommt es aufgrund mehrerer Faktoren zu einer Verbreiterung dieser Spektren. Zum einen können sie von der Auflösung des Gerätes und der Linienbreite der anregenden Strahlung abhängen und zum anderen haben physikalische Effekte wie die Lebensdauer der angeregten Zustände einen entscheidenden Einfluss auf die Verbreiterung der Peaks. Ein weiterer Grund für die Verbreiterung des gemessenen Spektrums kann auch die Überlagerung mehrerer Signale von Elektronen eines gleichen Elements sein, die aber in unterschiedlicher chemischer Umgebung ihren Ursprung haben. Für die Peakfit-Analyse wurden Modelle entwickelt, um die Form der einzelnen Komponenten möglichst genau wiederzugeben. Es stellte sich heraus, dass Voigt-Profile als mathematische Funktion genau diese Anforderung erfüllen können. Dieses Profil besteht aus einer Faltung eines Gauss- mit einem Lorentz-Profil. Der Gauss-Anteil beschreibt die Geräteparameter, wie die Auflösung der Energie durch den Analysator. Der Lorentz-Anteil gibt die Linienbreite wieder, die durch die Lebensdauer des Photoelektronenlochzustandes beeinflusst ist. Mit der Computersoftware Unifit lassen sich die Halbwertsbreiten (FWHM) der beiden Profile jeweils einzeln variieren und in Kombination als Faltung darstellen, um so geeignete Profile möglichst genau reproduzierbar abzubilden. Für die metallischen Elemente gilt zusätzlich, dass die verschiedenen Komponenten in der Realität komplexe Multipletts sind [96]. Diese Multipletts werden durch Verwendung einzelner Peaks analog zur Literatur vereinfacht [97-101]. Asymmetrische Doniach–Sunjic–Peakform wurde bei den metallischen Komponenten berücksichtigt. Neben der Spektrenform spielt auch der Untergrund der Spektren eine wichtige Rolle bei der Peakfit-Analyse. Hat ein Elektron, das auf den Analysator trifft, seinen Ursprung aus der obersten Schicht so erfährt dieses Elektron weniger inelastische Streuung, im Gegensatz zu

einem Elektron, das aus einer tieferen Schicht stammt und auf dem Weg zum Analysator stärker inelastisch streut. Hierdurch lassen sich die Elemente direkt auf der Oberfläche von jenen unterscheiden, die tiefer liegen. Durch die inelastische Streuung entstehen Sekundärelektronen, was in den Spektren als ein Anstieg des Untergrunds zu beobachten ist. Bei den Spektren von den Elektronen aus der obersten Schicht ist ein flacher Untergrund zu beobachten. Flache Untergründe bei den Spektren lassen sich linear und Untergründe mit Anstieg lassen sich mit einem Shirley-Untergrund beschreiben. Die Peakfit-Analyse wurde für die fünf Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Chrom, Eisen und Silizium durchgeführt. Hierbei wurden die C 1s-, O 1s-, Cr 2p<sub>3/2</sub>-, Fe 2p<sub>3/2</sub>- und Si 2s-Spektren analysiert.

Für die Interpretation der Oberflächenbedeckung ist es notwendig, ein Modell zu erstellen, dass die gemessene Menge an Si- mit der Oberflächenbedeckung des VTMS zu korreliert. Zunächst wird eine Monolage SiO<sub>2</sub> (α-Quarz) auf der Oberfläche betrachtet. SiO<sub>2</sub> liegt in der trigonalen Symmetrie vor. Drei SiO<sub>2</sub>-Einheiten befinden sich in einer Elementarzelle, die Gitterparameter sind a = b = 0,49 nm und c = 0,54 nm [102]. Somit ergibt sich pro SiO<sub>2</sub>-Einheit:

$$d = \sqrt[3]{\frac{a \cdot b \cdot c}{3}} = \sqrt[3]{\frac{0,49 \text{ nm} \cdot 0,49 \text{ nm} \cdot 0,54 \text{ nm}}{3}} = \sqrt[3]{0,04} \text{ nm} = 0,34 \text{ nm} \quad (7)$$

Die Abschätzung einer Monolagen-Schichtdicke liegt bei 0,34 nm. Für die Bestimmung der mittleren freien Weglänge von SiO<sub>2</sub> muss zunächst die kinetische Energie der Elektronen bestimmt werden.

Aus Gleichung 2 in Abschnitt 2.4.1 resultiert:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi = 1328 \text{ eV} \quad (8)$$

$h\nu = 1487 \text{ eV}$  (Al-K $\alpha$  Strahlung)

$E_B = 155 \text{ eV}$  (Elektron aus Si 2s Orbital) [103]

$\Phi = 4 \text{ eV}$  (Austrittsarbeit SiO<sub>2</sub>) [104]

Die mittlere freie Weglänge von Si bei einer kinetischen Energie der Elektronen von 1328 eV beträgt 3,63 nm [105].

Nach Seah und Dench verläuft der Intensitätsverlust der Elektronen exponentiell [106]:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (9)$$

I: die übrig gebliebene Intensität nach der Abschwächung

I<sub>0</sub>: Intensität vor Abschwächung

d: die Schichtdicke

λ: die mittlere freie Weglänge der Elektronen

Es ergibt sich mit Hilfe dieser Gleichung 9 für die SiO<sub>2</sub>-Monolage:

$$\frac{I}{I_0} = 1 - e^{-\frac{0,35}{3,63}} = 0,092 \quad (10)$$

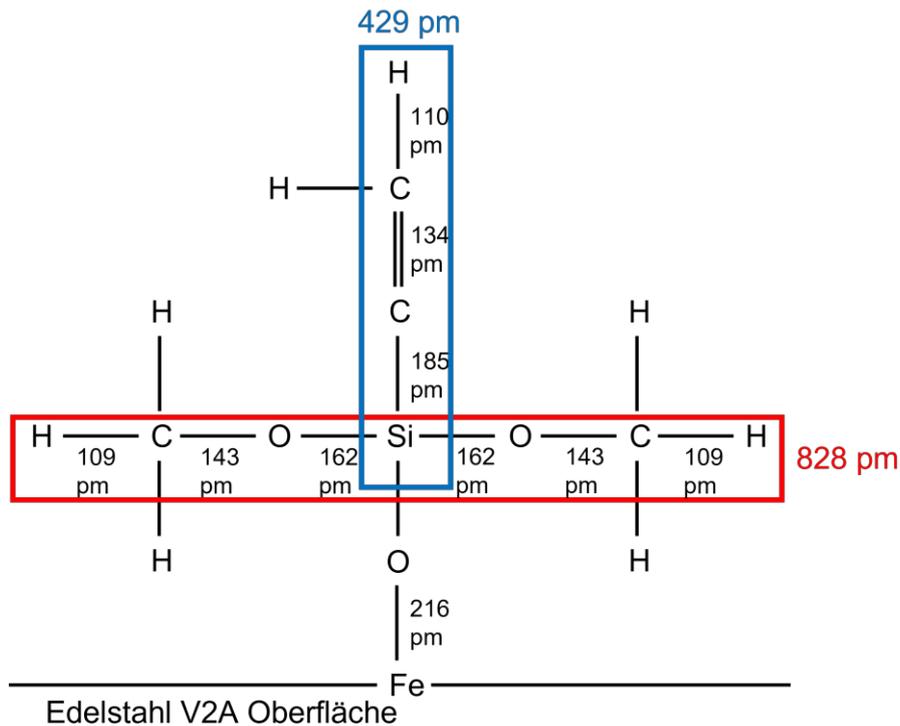
9,2 % des gemessenen Si-Signals im Übersichtsspektrum ist somit plausibel für eine SiO<sub>2</sub>-Monolage auf einer Oberfläche. Als nächstes wird die Atomdichte/cm<sup>2</sup> von Si bestimmt. Die Fläche pro Si-Atom ist dann:

$$F = \frac{1}{2} \cdot a^2 = \frac{1}{2} \cdot (350 \text{ pm})^2 = 61,3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (11)$$

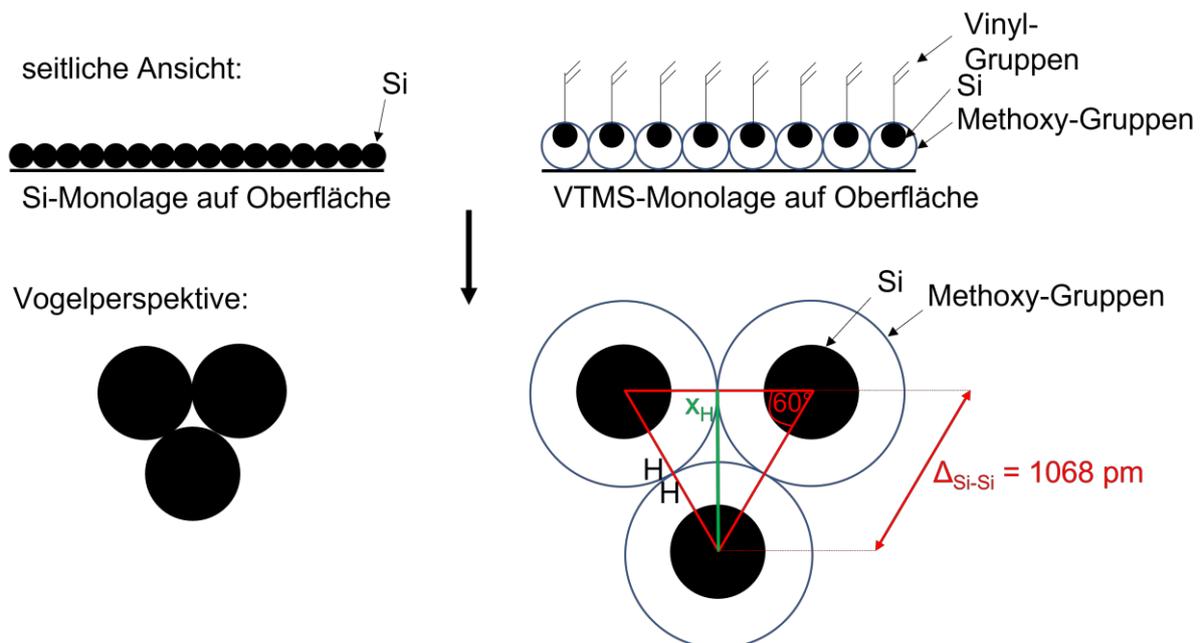
und für die Atomdichte pro cm<sup>2</sup> ist dann:

$$\frac{1}{F} = \frac{1}{61,3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2} = \frac{100}{61,6} \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} = 1,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \quad (12)$$

Um die Atomdichte/cm<sup>2</sup> von VTMS zu ermitteln, betrachten wir zunächst die H-C-O-Si-Gruppe und erhalten eine Bindungslänge von 414 pm (siehe Abb. 18) [107, 108]. Betrachtet man zwei VTMS-Moleküle direkt nebeneinander, begegnen sich zwei dieser Gruppen und man erhält einen Abstand von 828 pm. Für die beiden Wasserstoffatome ist es noch notwendig, den van-der-Waals-Radius von jeweils 120 pm [109] hinzuzuaddieren und schließlich bekommt man einen Abstand von Δ<sub>Si-Si</sub> = 1068 pm. Bei dieser Näherung wird nur die lineare Anordnung (180°-Bindungen) der Atome berücksichtigt. Verbindet man drei VTMS-Moleküle, können wir über die Mittelpunkte ein gleichseitiges Dreieck mit einer Seitenlänge von 1068 pm bilden (siehe Abb. 19).



**Abb. 18:** VTMS-Molekül gebunden auf Edelstahloberfläche mit Bindungslängen der verschiedenen Bindungen (in pm). Gesamtlänge der Bindungen in horizontaler Richtung (rot) und der Si-gebundenen Vinylgruppe (blau). Der Bindungswinkel wurden in dieser Abbildung nicht berücksichtigt.



**Abb. 19:** Skizze VTMS Monolage aus seitlicher Ansicht und der Aufsicht.

Zur Berechnung der Fläche pro Si-Atom muss die Höhe des Dreiecks  $x_H$  bestimmt werden:

$$x_H = \sin 60^\circ \cdot 1068 \text{ pm} = 925 \text{ pm} \quad (13)$$

Die Fläche pro Si-Atom ist dann:

$$F = \frac{1}{2} \cdot 925 \text{ pm} \cdot 1068 \text{ pm} = 49,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (14)$$

Die Atomdichte pro  $\text{cm}^2$  berechnet sich dann wie folgt:

$$\frac{1}{F} = \frac{1}{49,4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2} = \frac{100}{49,4} \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} = 2,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \quad (15)$$

Bei VTMS liegen über den jeweiligen Si-Atomen eine Vinylgruppe, wodurch es beim gemessenen Signal zu einem Intensitätsverlust der Elektronen kommt. Die mittlere freie Weglänge von C bei der kinetischen Energie der Elektronen von 1328 eV beträgt 3,6 nm [105]. Der Abstand des oberen H-Atoms der Vinylgruppe zum Si-Atom von VTMS liegt bei 429 pm (siehe Abb. 18, blauer Kasten). Der Schwächungsfaktor für Si in der VTMS-Schicht ist somit:

$$I_{\text{Vinyl}} = e^{-\frac{429 \text{ pm}}{3600 \text{ pm}}} \approx 0,89. \quad (16)$$

Es ergibt sich somit für die Monolagenintensität von VTMS:

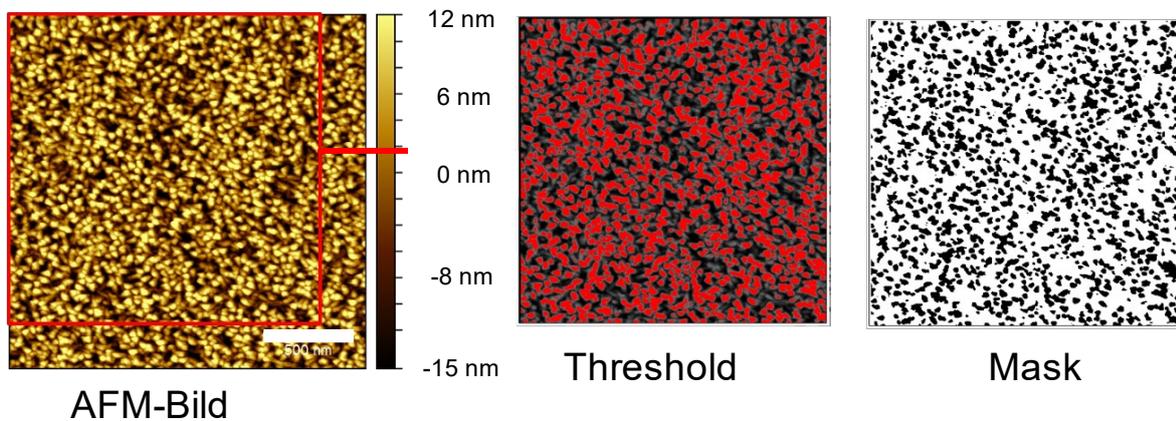
$$\frac{1,6}{2,0} \cdot 0,89 = 0,71. \quad (17)$$

Wir erwarten also 71 % des Signals im Vergleich zur  $\text{SiO}_2$ -Atomlage. Für die  $\text{SiO}_2$ -Monolage war ein Si-Signal bei 9,2 % zu erwarten. Eine VTMS Monolage sollte somit bei einem 6,5 % Si-Anteil vorliegen.

### 3.7. AFM-Messungen

Alle AFM-Aufnahmen wurden mit einem MultiMode 8 AFM-System der Firma Bruker erstellt. Die Messungen der unterschiedlich behandelten und beschichteten Edelstahlproben erfolgten im „SCANASYST-AIR Mode“ mit einer SCANASYST-AIR-HR-Spitze der Firma Bruker aus Silizium und Nitrid Lever (Cantilever ( $0,5 \times 60 \times 30 \mu\text{m}$ , 130 kHz, 0,4 M/m), Beschichtung (Vorderseite: keine, Rückseite: reflektives Al). Für die Erzeugung der AFM-Abbildungen wurde eine  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  Scan Size, 0,75 Hz Scan Rate und 512 samples/line verwendet. Die Auswertung erfolgte mittels der AFM-Software Gwyddion. Ein Angleichen der Reihen wurde mit einem Polynom 2. Grades und anschließend ein polynomischer Untergrundabzug 3. Grades (horizontal und vertikal) durchgeführt. Für eine einheitliche Darstellung wurde ein Farbbereich zwischen -15 nm und 12 nm bzw. -6 nm und 8 nm festgelegt.

Die quantitativen Ergebnisse der AFM-Bilder für die Oberflächenabdeckung durch Inseln und der durchschnittlichen Inselgröße wurden mit Hilfe des Programms ImageJ erzielt. Ein Beispiel für die mit ImageJ durchgeführte Analyse zur Bestimmung der Inseloberflächenbedeckung und der durchschnittlichen Inselgröße des Polymermaterials befindet sich in Abb. 20. Zunächst erfolgte ein Zuschchnitt auf 450 x 450 Pixel. Jedes AFM-Bild in RGB-Farbe wurde in ein Bild mit Graustufen und einem 8 bit-Format umgewandelt, eine Schwelle (Thershold) im Bereich von 120-220 festgelegt, die Pixel analysiert und somit die Inseloberflächenbedeckung und die durchschnittliche Inselgröße bestimmt.



**Abb. 20:** Ein Beispiel für die Auswertung mit ImageJ. Inselstrukturen sind in Rot (Threshold) und Schwarz (Mask) dargestellt. Für die Analyse wurde für alle AFM-Bilder der gleiche Graufilterwert verwendet. Der horizontale Skalenbalken in den AFM-Bildern entspricht 500 nm.

### 3.8. REM-Messungen

Das Hitachi SU8030 Rasterelektronenmikroskop wurde für alle REM-Messungen verwendet. Für die REM-Aufnahmen wurde eine Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls bei 1,0 kV, eine Vergrößerung von 50,0 k und der obere Sekundärelektronen-Detektor (SE(U)) verwendet. EDX wurde als eine elementare Untersuchung für die Edelstahlproben verwendet. Durch einen SDD wurden die elementspezifischen Signale erfasst und in einem Spektrum dargestellt. Die EDX-Spektren wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV aufgenommen und die quantitative Auswertung erfolgte Programm Quantax 200 (Version 1.9.4, Bruker Nano GmbH).

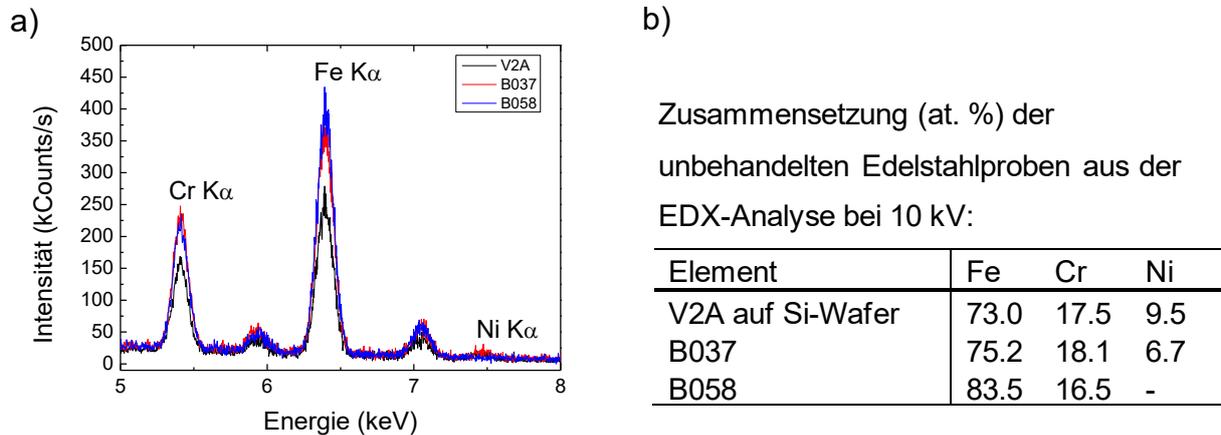
### 3.9. SERS-Messungen

SERS-Messungen wurden an einem konfokalem Jobin-Yvon LabRam HR800 (Horiba) Raman-Spektrometer durchgeführt. Das Spektrometer besitzt zwei im TEM<sub>00</sub>-Mode arbeitende Lichtquellen, einen frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (532,1 nm, 14 mW) und einen HeNe-Laser (632,8 nm, 20 mW) sowie ein Lichtmikroskop BX 41 (Olympus) mit einem Objektivlinsen-System für die Fokussierung des Laserstrahls. Bei ca. 120 cm<sup>-1</sup> wird durch Kantenfilter die Anregungslinie abgeschnitten. Das konfokale Loch lässt einen Durchmesser zwischen 10 µm und 1100 µm zu und für den Eintrittsschlitz sind Größen zwischen 10 µm und 400 µm wählbar. Ein optisches Gitter mit einer Auflösung von 3 cm<sup>-1</sup> mit 600 l×mm<sup>-1</sup> wird für Übersichtsspektren und ein Gitter mit einer Auflösung von 1,5 cm<sup>-1</sup> mit 1800 l×mm<sup>-1</sup> für Detailspektren verwendet. Der Detektor ist eine -70 °C Peltier-gekühlten CCD-Kamera mit 1024 × 256 Pixel Auflösung mit einer 26 µm Größe. Es wurden bei den Messungen in dieser Arbeit der Nd:YAG-Laser und die Objektivlinse NPlanFL N 50X/0.50 MPLFN50X (Olympus) verwendet. Jede Messung wurde mit der Kalibrierung des Spektrometers begonnen. Diese erfolgte mit einem Si-Wafer, da die Oxidschicht des Wafers bei 520 cm<sup>-1</sup> ein intensives Signal vorweist. Für die Probenvorbereitung der SERS-Messungen wurde Silber (Ag) mit einem Elektronenstrahl-Verdampfer in einer selbst gebaute Vakuumkammer (Pumpanlage von Edwards) durch ein Athene old 300 TEM-Netzchen (Plano GmbH) aufgedampft, um kleine Ag Inseln auf der Oberfläche der Probe zu erhalten. Ungefähr 8 nm Ag wurde bei einem 10<sup>-7</sup> mbar Basisdruck mit einer Rate von 0,2 nm/s aufgedampft.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Oberflächen- und Elementanalyse oberflächenbehandelter Proben

#### 4.1.1. EDX-, AFM- und REM-Analyse



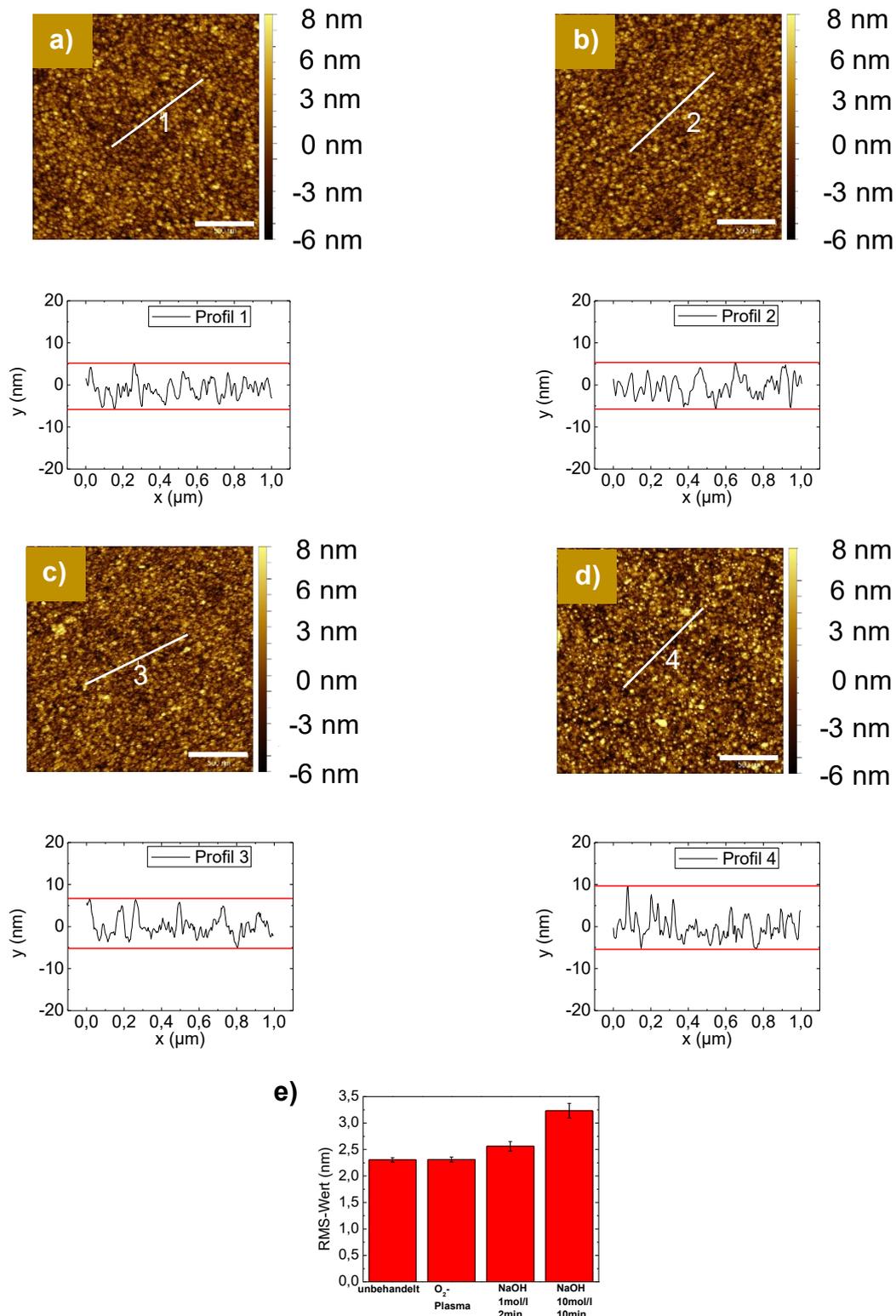
**Abb. 21:** a) EDX-Spektrum von V2A-Schicht, B037- und B058-Edelstahl unbehandelt (aufgenommen bei 10 kV). b) Tabelle mit der Zusammensetzung der metallischen Elemente von der unbehandelten V2A-, B037- und B058-Probe. Aufgrund der begrenzten Auflösung des EDX-Analysators im auftretenden Gehalt der niedrigen Z-Elemente C, N und O der unbehandelten Probe wurden nur die Metallelemente Fe, Cr und Ni berücksichtigt.

Zur Charakterisierung der Edelstähle wurde zunächst eine EDX-Analyse durchgeführt, um die Zusammensetzung der Edelstahlproben zu überprüfen. Die EDX-Messung wurde bei einer Anregungsenergie von 10 kV ausgeführt. B037 und V2A gehören zu den Fe-Cr-Ni-Edelstählen und B058 zu den Fe-Cr-Edelstählen. In der Bestellnorm von EtringKlinger wird bei den Edelstählen B037 und B058 einen Cr-Anteil von 16 – 18 % und bei B037 zusätzlich ein Ni-Anteil von 6 – 8 % angegeben. V2A-Edelstahl hat typischerweise einen Cr-Anteil von 18 % und einen Ni-Anteil von 9 – 10 %. In Abb. 21 a ist ein Bereich der gemessenen EDX-Spektren von Edelstahlprobe V2A (schwarz), B037 (rot) und B058 (blau) zu finden, die Zusammensetzung wurde über die Fe-, Cr- und Ni-K $\alpha$  Linien bestimmt. Die dazugehörige Tabelle in Abb. 21 b visualisiert die Zusammensetzung für die Elemente der Stahllegierungen, bestimmt aus diesen EDX-Spektren. Die Zusammensetzung aller Edelstahlproben entspricht den Erwartungen und alle Proben haben einen sehr ähnlichen Cr-Anteil. Der Ni-Anteil bei der V2A und B037-

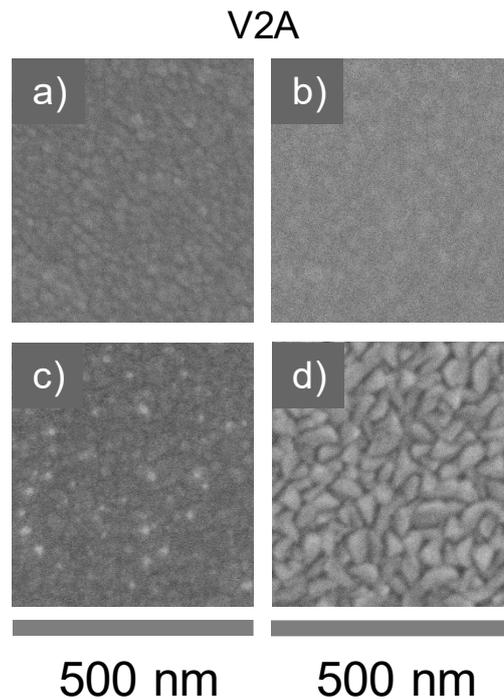
Probe ist jedoch leicht unterschiedlich. Aus der Literatur ist jedoch gut bekannt, dass sich Ni größtenteils unter der Passivschicht befindet, somit hat dieser Unterschied nur einen geringen Einfluss und es lassen sich Auswirkungen unterschiedlicher Behandlungsmethoden auf die Oberflächenaktivierung der Edelstahlproben miteinander vergleichen.

Untersucht wurden die Auswirkungen der Ozon-, Plasmabehandlung ( $O_2$  und  $H_2O$ ) und der Behandlung in NaOH-Lösung auf die Oberflächenaktivierung. Die Durchführung der Experimente erfolgte nach einem statistischem Versuchsplan (DoE). Die Untersuchung der Oberflächentopografie vor und nach der Behandlung erfolgte mit dem Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskop. Die bereitgestellten Edelstahlproben B037 und B058 der Firma ElringKlinger wurden aufgrund der Heterogenität der Oberfläche nur mit dem REM untersucht. Nach Behandlung zeigten die EDX-Spektren keine Unterschiede.

Abbildung 22 zeigt AFM-Abbildungen einer a) unbehandelten, b) mit  $O_2$ -Plasma behandelten, c) bzw. d) mit NaOH-behandelten V2A-Probe mit den jeweiligen Linienprofile, die sich direkt unterhalb der AFM-Bilder befinden und e) ein Balkendiagramm zur Veranschaulichung der dazugehörigen RMS-Werte. Eine zusätzliche eingezeichnete weiße, diagonale Linie ist auf den AFM-Bildern erkennbar und entlang dieser Linie wurde jeweils das Linienprofil extrahiert. Durch die Linienprofile bekommt man eine zusätzliche Darstellung der Topografie. Die Oberflächenbeschaffenheit der jeweiligen Probe in vertikaler und horizontaler Richtung ist im Vergleich zu den AFM-Aufnahmen schneller ersichtlich. Die zwei horizontalen roten Linien verdeutlichen die Lage der Tief- und Hochpunkte des Linienprofils in vertikaler Richtung. In der Publikation von Bharat Bhushan werden Analysemethoden und Messtechniken zur Bestimmung von Oberflächenrauigkeiten vorgestellt [110]. Die Topografie (Abb. 22 a und b) und die RMS-Werte sind nahezu identisch. Die unbehandelte V2A-Probe zeigt im Vergleich zur  $O_2$ -Plasma behandelten Probe kaum einen Unterschied. Deutlich größere RMS-Werte werden nach der NaOH-Behandlung gemessen. Bei den NaOH behandelten V2A-Proben (Abb. 22 c und d) sind kleine Strukturen erkennbar, die bei Behandlung mit steigender NaOH-Konzentration verstärkt werden. Diese verstärkten Strukturen lassen, zusammen mit der erhöhten Rauigkeit auf der Oberfläche, auf eine stärkere Oberflächenreaktion bei dieser Behandlung schlussfolgern.

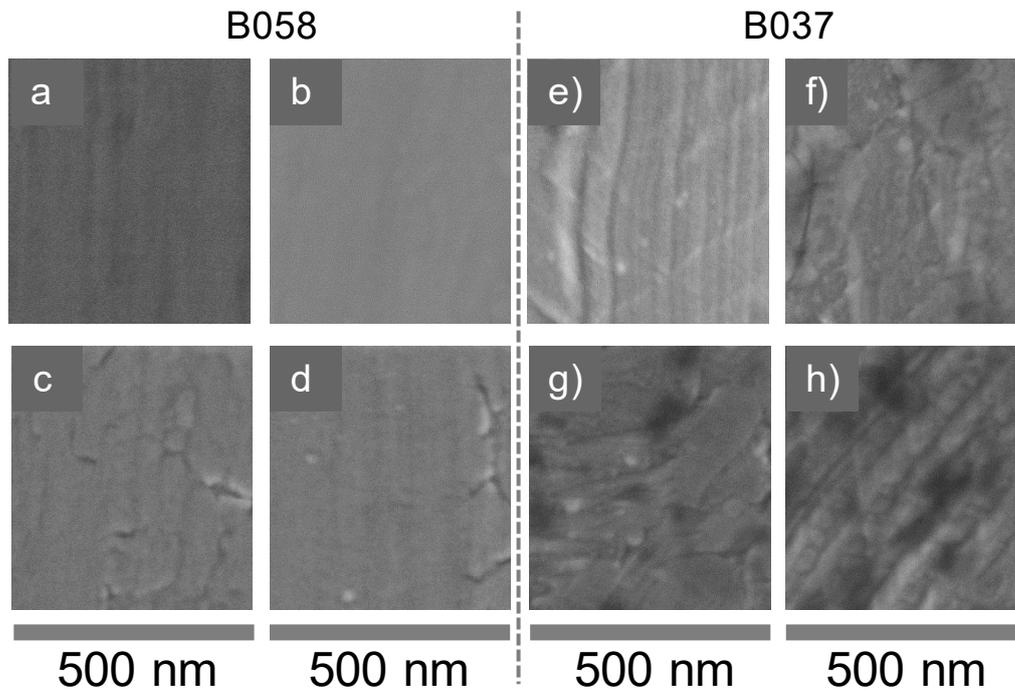


**Abb. 22:** AFM-Abbildungen a) V2A unbehandelt; b) V2A O<sub>2</sub>-Plasma behandelt; c) V2A NaOH-behandelt (1 mol/l, 2min, 30°C); d) V2A NaOH-behandelt (10 mol/l, 10min, 30°C) mit zusätzlichen weißen diagonalen Linien, horizontale Maßstabsleiste in den Abbildungen entsprechen 500 nm mit zugehörigen AFM-Linienprofilen (jeweils unter der AFM-Abbildung); e) RMS-Rauigkeit.



**Abb. 23:** REM-Abbildungen (aufgenommen mit SE(U) bei 1,0 kV und 100k fachen Vergrößerung): a) V2A unbehandelt; b) V2A O<sub>2</sub>-Plasma behandelt; c) V2A NaOH-behandelt (1 mol/l, 2 min, 30 °C); d) V2A NaOH-behandelt (10 mol/l, 10 min, 30 °C).

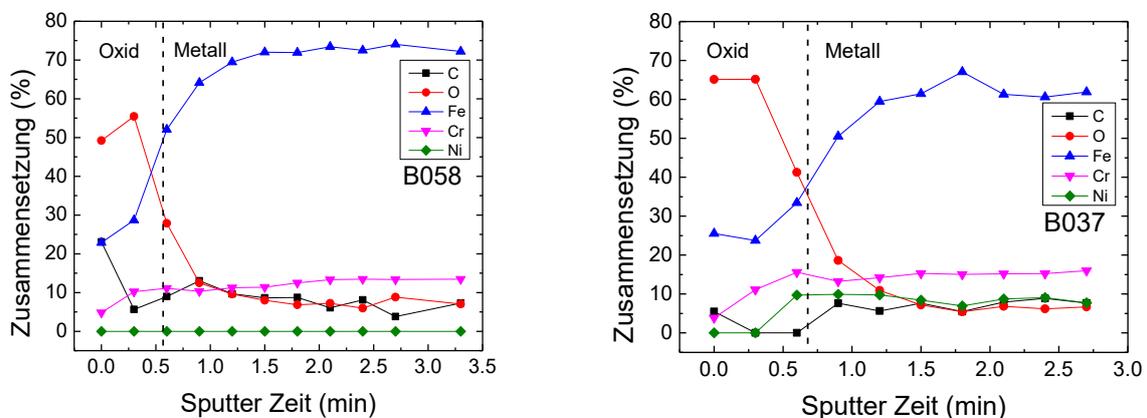
Abb. 23 und 24 zeigen REM-Abbildungen einer a) unbehandelten, b) mit O<sub>2</sub>-Plasma behandelten, c) bzw. d) mit NaOH-behandelten Edelstahlprobe. Die REM-Aufnahmen der V2A-Proben (Abb. 23) sind komplementär zu den AFM-Messergebnissen (Abb. 22). Mehr Kontrast ist bei allen NaOH-behandelten (V2A, B037 und B058) Edelstahlproben (c und d) erkennbar, was vermutlich auf eine stärkere Oberflächenrauigkeit in Folge der stärkeren Oberflächenreaktion mit NaOH schließen lässt.



**Abb. 24:** REM-Abbildungen von B058 (a – d) und B037 (e – h) sind aufgenommen mit dem SE(U)-Detektor bei 1,0 kV und 100k fachen Vergrößerung: a) B058 unbehandelt; b) und f) O<sub>2</sub>-Plasma behandelt; c) und g) NaOH-behandelt (1 mol/l 2min 30°C); d) und h) NaOH-behandelt (10 mol/l, 10min, 30°C); e) B037 unbehandelt.

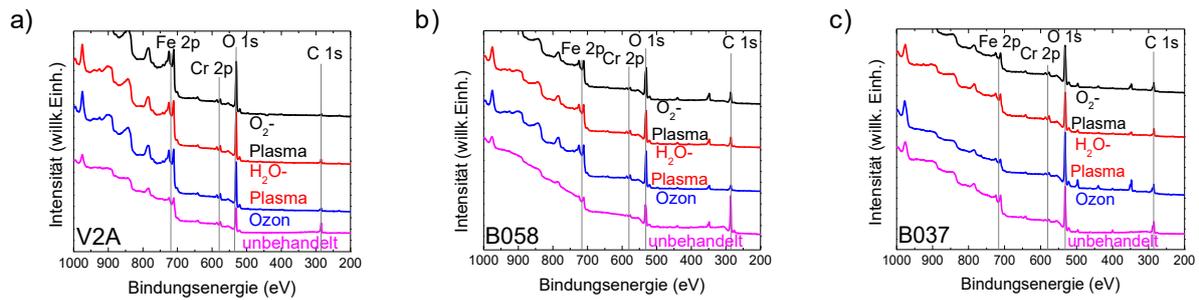
Durch AES-TPA ist die Zusammensetzung der Oxidschichten sowie die Oxidschichtdicke bestimmbar. Abbildung 25 zeigt die AES-Tiefenprofile von B037 und B058 gemessen bei einer Anregungsenergie von 3 kV. Eine Abnahme des O-Anteils in der Tiefe des Probenmaterials ist deutlich erkennbar, durch den Sputterprozess erfolgt ein Abtrag der Oxidschicht (siehe Abb. 25). Bestimmt wird der Mittelpunkt der Zusammensetzung zwischen Start- und Endpunkt auf der Kurve für den O-Anteil (rote Linie). Durch diesen Mittelpunkt wird eine senkrechte Linie gezogen, die eine scharfe Kante darstellt und das Oxid- und Bulk Material voneinander abgrenzt. Die gestrichelten vertikalen Linien der abfallenden roten Kurve wird als Maß für die Bestimmung der Oxidschichtdicke herangezogen. Die untersuchten B058-Proben haben somit eine leicht geringere Oxidschichtdicke als B037. Nach dem Oxid-Abtrag wird eine konstante Elementzusammensetzung erreicht, wie es für Bulk Material zu erwarten ist. Beim Vergleich der metallischen Signale (Fe und Cr) ist auffällig, dass im oberflächennahen Bereich des Profils ein erhöhter relativer Cr-Anteil und ein niedrigerer Fe-Anteil zu beobachten ist. Direkt an der Oberfläche und nach dem ersten Sputterzyklus ist bei der B037-Probe kein Ni messbar. Erst in der Nähe der Oxid-Metall Grenzfläche ist ein Ni-Anteil nachweisbar.

Der C-Anteil reduziert sich durch den Sputterprozess deutlich. Das bestätigt, dass C als Oberflächenverunreinigung vorliegt. Bei der Erstellung der Tiefenprofile kommt es zu Abweichungen im Vergleich zum tatsächlichen Aufbau der Oxidschicht. Zum Beispiel wurde das bevorzugte Sputtern der unterschiedlichen Metalloxide vernachlässigt, da dieser Effekt nur sehr gering ist [111]. Die AES-TPA von Edelstahl wird durch die leichte Überlagerung des O- und Cr-Signale der Edelstähle erschwert [112]. Außerdem liegt ein Signal für Fe bei ungefähr 90 eV, das Si-Hauptsignal für den LMM-Übergang ist bei 96 eV. Aufgrund der energetischen Nähe dieser Signale konnte der Si-Anteil nicht exakt quantitativ bestimmt werden. Dieser Anteil ist aber auch alternativ durch EDX zugänglich. Bei allen Edelstahlproben konnte mit EDX ein Si-Anteil von maximal 1 at. % festgestellt werden. Vor allem zwei Effekte beim Sputtern müssen bei der Analyse des C- und O-Signals berücksichtigt werden, da das Bulk Material sauerstofffrei erwartet wird. Zum einen kann ein Eintreiben von Atomen durch Ar („Knock on“-Effekte) auftreten und zum anderen kann durch das Sputtern und die damit verbundene strukturelle Störung, die Oberfläche reaktiver werden und durch Restgaskontakt schneller rekontaminieren.

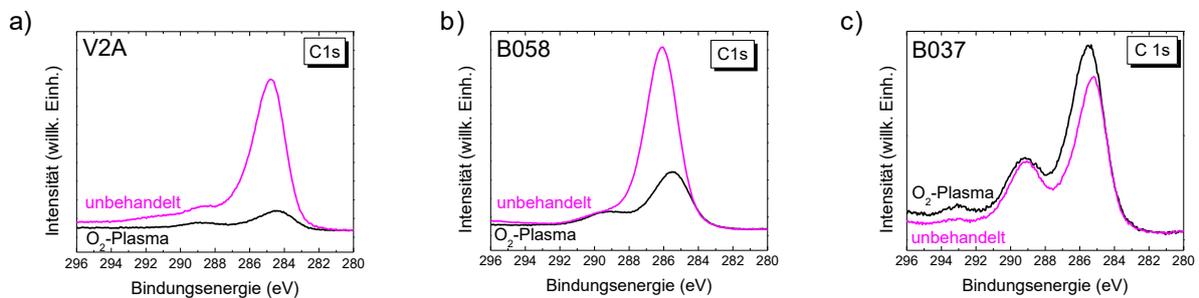


**Abb. 25:** AES-Tiefenprofil unbehandelte a) Fe-Cr-Stahlprobe (B058) und b) Fe-Cr-Ni-Stahlprobe (B037). Senkrechte gestrichelte Linie kennzeichnet die mittlere Lage der Grenzfläche zwischen Oxid und Metall (Bulk Material).

#### 4.1.2. XPS-Analyse nach Behandlung in Gas



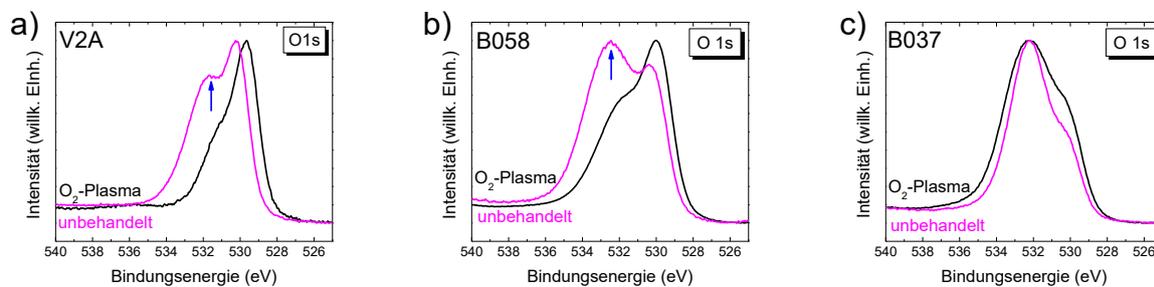
**Abb. 26:** XPS-Übersichtsspektren der unbehandelten a) V2A-, b) B058- und c) B037-Probe im Vergleich zu Proben nach Behandlung mit O<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O-Plasma und Ozon.



**Abb. 27:** XPS-Rumpfniveauspektren (C 1s) der a) V2A Stahl-, b) B058- und c) B037-Proben vor und nach O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung. Übersichtsspektren wurden unter der Verwendung absoluter Intensitäten verglichen und C 1s-Rumpfniveau Spektren wurden zusätzlich auf den Untergrund der niedrigen Bindungsenergie normiert.

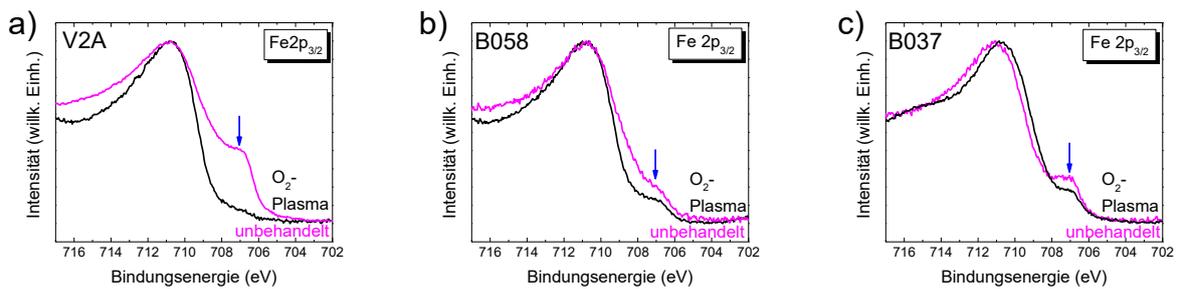
Änderungen infolge der Plasma- und Ozon-Behandlungen in Elementzusammensetzung, Oxidationsstufen und chemischer Bindungsverhältnisse auf der Oberfläche wurden zuerst mittels XPS untersucht. XPS-Übersichtsspektren der a) V2A-, b) B058- und c) B037-Proben (plasma-, ozon- und unbehandelt) sind in Abb. 26 und ein Vergleich der XPS C 1s-Rumpfniveau-Spektren von a) V2A-, b) B037- und c) B037-Edelstahl vor und nach der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung (20 W, 0,8 mbar, 10 min und 30 °C Ausgangstemperatur) in Abb. 27 dargestellt. Alle weiteren Proben (V2A, B037 und B058), die mit Ozon, H<sub>2</sub>O- und O<sub>2</sub>-Plasma behandelt wurden, liefern sehr ähnliche Ergebnisse bezüglich der elementaren Peaks, Peak Intensitäten, chemischer Zusammensetzung und des Untergrundverlaufs. Aufgrund der geringfügigen Unterschiede wird der Fokus auf die O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung der verschiedenen Edelstähle gelegt. Eine detaillierte Peak-Analyse der Detailspektren gibt Aufschluss über entstandene bzw. abgebaute

chemischen Komponenten auf der Oberfläche. Der hohe Kohlenstoffgehalt bei der unbehandelten B058- und V2A- Probe wird nach der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung drastisch reduziert (Abb. 26 und 27 a bzw. b). Gleichzeitig ist eine stärker ausgeprägte Nebenpeak-Schulterstruktur im Bereich höherer Bindungsenergie bei den plasmagereinigten Oberflächen erkennbar. Dieser Energiebereich wird stärker oxidierten Kohlenstoffspezies zugeordnet. Bei den B037-Proben konnte keine Abnahme des C-Gehalts nach der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung beobachtet werden. Offenbar war der hier genutzte Bereich der O<sub>2</sub>-Plasma Parameter nicht ausreichend, um den C einer unbekannt Substanz in einer Bindung auf der Oberfläche, die vermutlich ursprünglich aus der Vorbehandlung stammt, in gasförmige Bestandteile zu überführen.



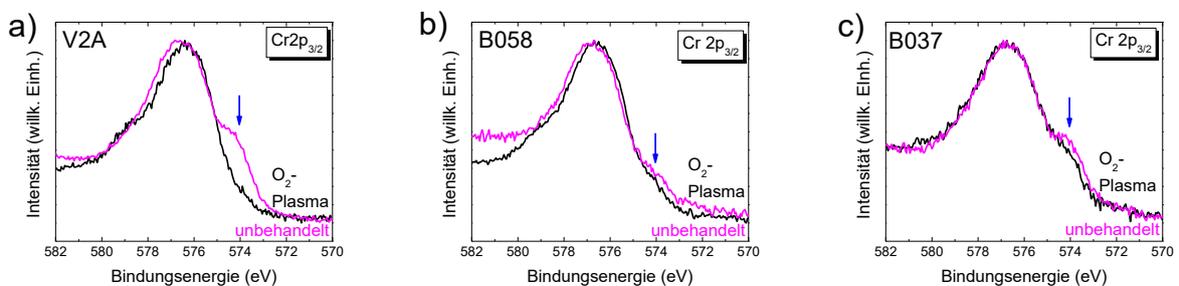
**Abb. 28:** XPS-O 1s-Rumpfniveau-Spektren der a) V2A-, b) B058- und c) B037 Stahl-Proben vor und nach O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung. Die Spektren wurden unter der Verwendung relativer Intensitäten verglichen. Hierbei sind die Spektren [0,1] normiert zur maximalen Intensität und dem Untergrund dargestellt und relative Änderungen lassen sich abbilden. Senkrechte blaue Pfeile zeigen auf eine Veränderung der Spektrenform.

Bei den O 1s-Rumpfniveau-Spektren (Abb. 28) ist nach O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung eine Veränderung der Spektrenform zu erkennen. Insbesondere sind höhere Intensitäten der Peakschultern bei niedriger Bindungsenergie zu beobachten (siehe Abb. 28 a –b, blauer Pfeil).



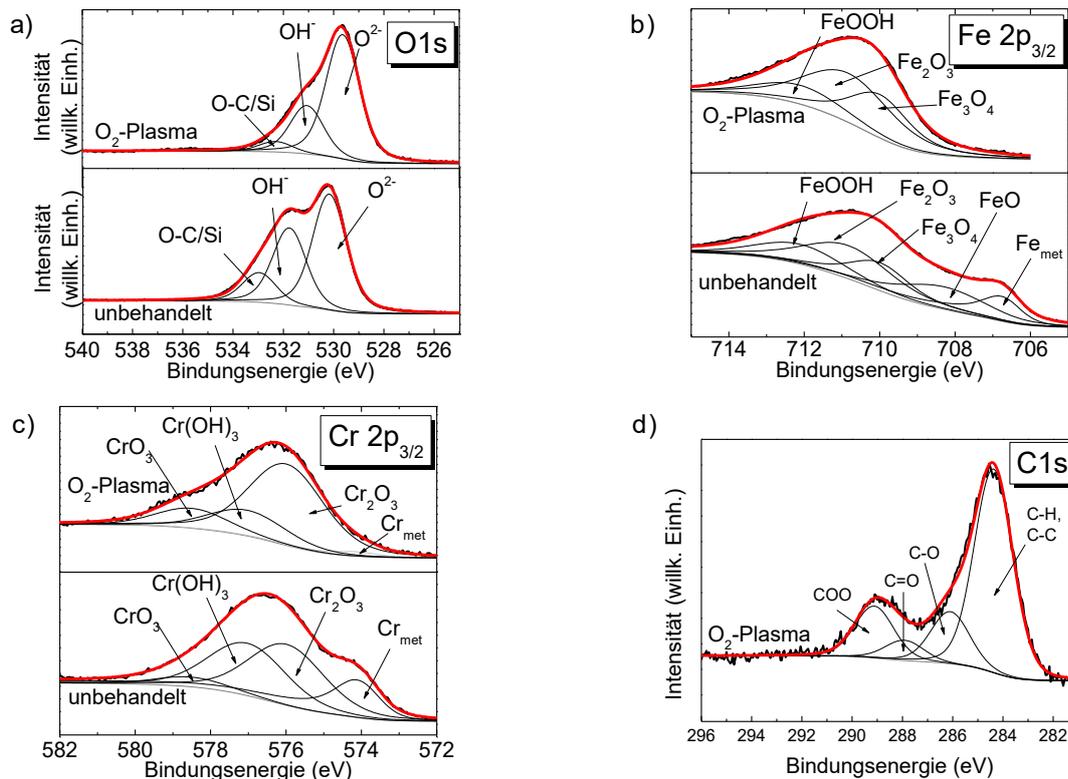
**Abb. 29:** XPS-Fe  $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau-Spektren der a) V2A-, b) B058- und c) B037 Stahl-Proben vor und nach  $O_2$ -Plasmabehandlung. Die Spektren wurden unter der Verwendung relativer Intensitäten verglichen. Hierbei sind die Spektren [0,1] normiert zur maximalen Intensität und dem Untergrund dargestellt und relative Änderungen lassen sich abbilden. Senkrechte blaue Pfeile zeigen auf eine Veränderung der Spektrenform.

Beim Vergleich der Fe  $2p_{3/2}$ - und Cr  $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau-Spektren (Abb. 29 und 30) vor und nach der  $O_2$ -Plasmabehandlung (20 W, 0,8 mbar, 10 min und 30 °C) wird die Intensität der Peakschultern bei niedriger Bindungsenergie, die den metallischen Komponenten zugeordnet werden können, geringer oder verschwinden nach der Plasmabehandlung (siehe Abb. 29 und 30, blauer Pfeil).



**Abb. 30:** XPS-Cr  $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau-Spektren der a) V2A-, b) B058- und c) B037 Stahl-Proben vor und nach  $O_2$ -Plasmabehandlung. Die Spektren wurden unter der Verwendung relativer Intensitäten verglichen. Hierbei sind die Spektren [0,1] normiert zur maximalen Intensität und dem Untergrund dargestellt und relative Änderungen lassen sich abbilden. Senkrechte blaue Pfeile zeigen auf eine Veränderung der Spektrenform.

Detaillierte Informationen über die chemische Bindung an der Oberfläche werden aus der XPS-Peakfit-Analyse (C 1s, O 1s, Fe 2p<sub>3/2</sub> und Cr 2p<sub>3/2</sub>) erlangt.



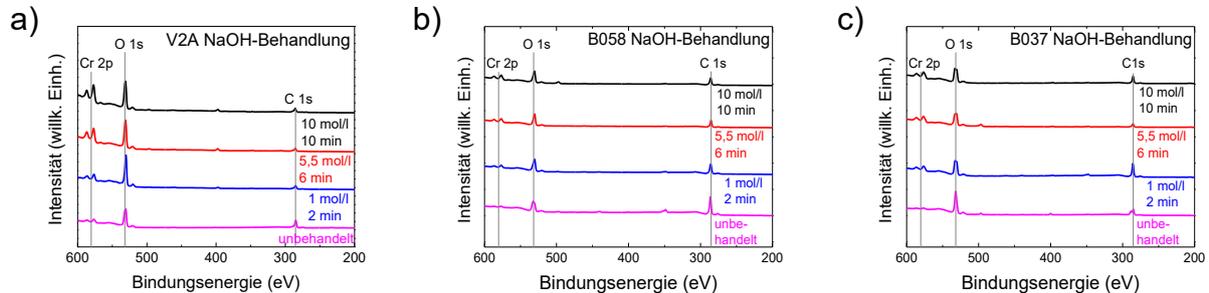
**Abb. 31:** a) O 1s-, b) Fe 2p<sub>3/2</sub>-, c) Cr 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfniveau-Spektren der unbehandelten (unten) und O<sub>2</sub>-plasmabehandelten V2A Stahl-Proben (oben) und d) C 1s-Rumpfniveau-Spektrum der O<sub>2</sub>-plasmabehandelten V2A Stahl-Probe. O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung wurde mit 20 W, 0,8 mbar, 10 min, 30 °C durchgeführt. Gemessene Spektren werden mit Komponenten verglichen, die aus Peakfits (schwarz) und entsprechenden Summenkurven (rot) gewonnen werden, und es werden Zuordnungen für die Peak-Komponenten bereitgestellt.

Abbildung 31 zeigt Peakfits der Rumpfniveau-Spektren a) O 1s, b) Fe 2p<sub>3/2</sub> und c) Cr 2p<sub>3/2</sub> einer unbehandelten und einer mit O<sub>2</sub>-Plasma behandelten (20 W, 0,8 mbar, 10 min, 30 °C) V2A Probe und d) C 1s-Rumpfniveau-Spektrum nach O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung. Die Zuordnung der Fitkomponenten zu den unterschiedlich gebundenen Spezies wurden in Anlehnung an die vorhandene Literatur gewählt. Im Fitprozess wurden die relativen Abstände und die Peakbreiten der Komponenten festgehalten. In einem Peakfitting-Verfahren kann das O 1s Rumpfniveau-Spektrum (Abb. 31 a) durch drei Komponenten beschrieben werden, die sich über ihre Bindungsenergie zuordnen lassen. Der erste Peak bei einer Bindungsenergie von 530,2 eV repräsentiert die Oxide (O<sup>2-</sup>), der zweite die Hydroxide (OH<sup>-</sup>) bei 531,8 eV

und der dritte O-C bei 533,0 eV, der sich kaum von der Position der O-Si-Komponente unterscheidet [113-116]. Nach der Plasmabehandlung sind alle Fit-Komponenten des O 1s-Spektrums um 0,6 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Eine Ursache hierfür könnte eine Fermi-niveau-Verschiebung für Oxide sein. Die Fe  $2p_{3/2}$  und Cr  $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau-Spektren (Abb. 31 b – c) wurden in einem Peakfitting-Verfahren mit mehreren Komponenten modelliert, die verschiedene Oxide und Metallspezies repräsentieren. Die unterschiedlichen Spezies sind genau genommen durch komplexe Multipletts zu repräsentieren [96]. Um die Analyse einfach und zuverlässig zu halten, wurden diese Multipletts, wie in der Literatur, durch Verwendung von Einzelpeaks ersetzt [97-101]. Bei Anwendung dieses Modells entsteht durch die vereinfachte Annahme wahrscheinlich ein systematischer Fehler. Da dieser Fehler bezüglich aller Trends konsistent ist, kann man trotzdem zuverlässige Aussagen für die Analyse treffen. Für die Peakfit-Analyse der Fe  $2p_{3/2}$ -Spektren wurden fünf Komponenten und für die Cr  $2p_{3/2}$ -Spektren vier Komponenten verwendet. Die Komponenten bei den entsprechenden niedrigsten Bindungsenergien von 706,8 eV und 574,0 eV wurden dem metallischen Fe ( $Fe_{met}$ ) und Cr ( $Cr_{met}$ ) zugeordnet. Bei den metallischen Komponenten wurden zusätzlich die asymmetrische Doniach-Sunjić-Peakform verwendet. Für die Fe-Oxid-Komponenten wurden, in guter Übereinstimmung mit der Literatur, bei 708,3 eV (FeO), 710,0 eV ( $Fe_3O_4$ ), 710,8 eV ( $Fe_2O_3$ ) und 712,1 eV (FeOOH) gewählt [96, 97, 99, 117]. Die Cr-Oxid-Komponenten wurden bei 576,0 eV ( $Cr_2O_3$ ), 577,0 eV ( $Cr(OH)_3$ ) und 578,5 eV ( $CrO_3$ ) festgelegt [97, 100, 101, 118]. Die vier Komponenten des C 1s-Peaks (siehe Abb. 31 d), die den Bindungsenergien von 285,0 eV, 286,7 eV, 288,5 eV und 289,7 eV entsprechen, wurden C-C/C-H, C-O, C=O bzw. COO zugeschrieben [119, 120]. Bei den O1s-Spektren ist vor allem eine Zunahme der  $O^{2-}$ -Komponente der Metalloxide nach der Plasmabehandlung erkennbar. Das metallische Fe und Cr verschwindet fast vollständig nach der Plasmabehandlung und eine Verschiebung der Intensitäten zu höher oxidierten Spezies ist nach Plasmabehandlung erkennbar. Diese verschwindenden Intensitäten der metallbezogenen Fe- und Cr-Komponenten deuten auf eine stärkere Oxidation der Edelstahloberfläche hin, begleitet von einer Zunahme der Oxidschichtdicke. Des Weiteren kann die Veränderung des Untergrunds der Spektren beobachtet werden, das mit der Veränderung des Schichtaufbaus in die Tiefe im Zusammenhang steht. Die Fe  $2p_{3/2}$  und Cr  $2p_{3/2}$  Peak-Positionen bleiben vor und nach Plasmabehandlung nahezu identisch.

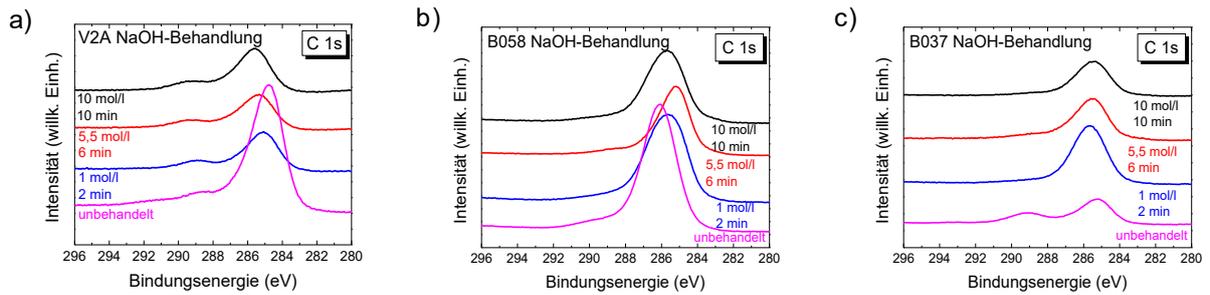
### 4.1.3. XPS-Analyse nach Behandlung in NaOH-Lösung

Eine Alternative der Oberflächenbehandlung ist die nasschemische Behandlung in Lösung.



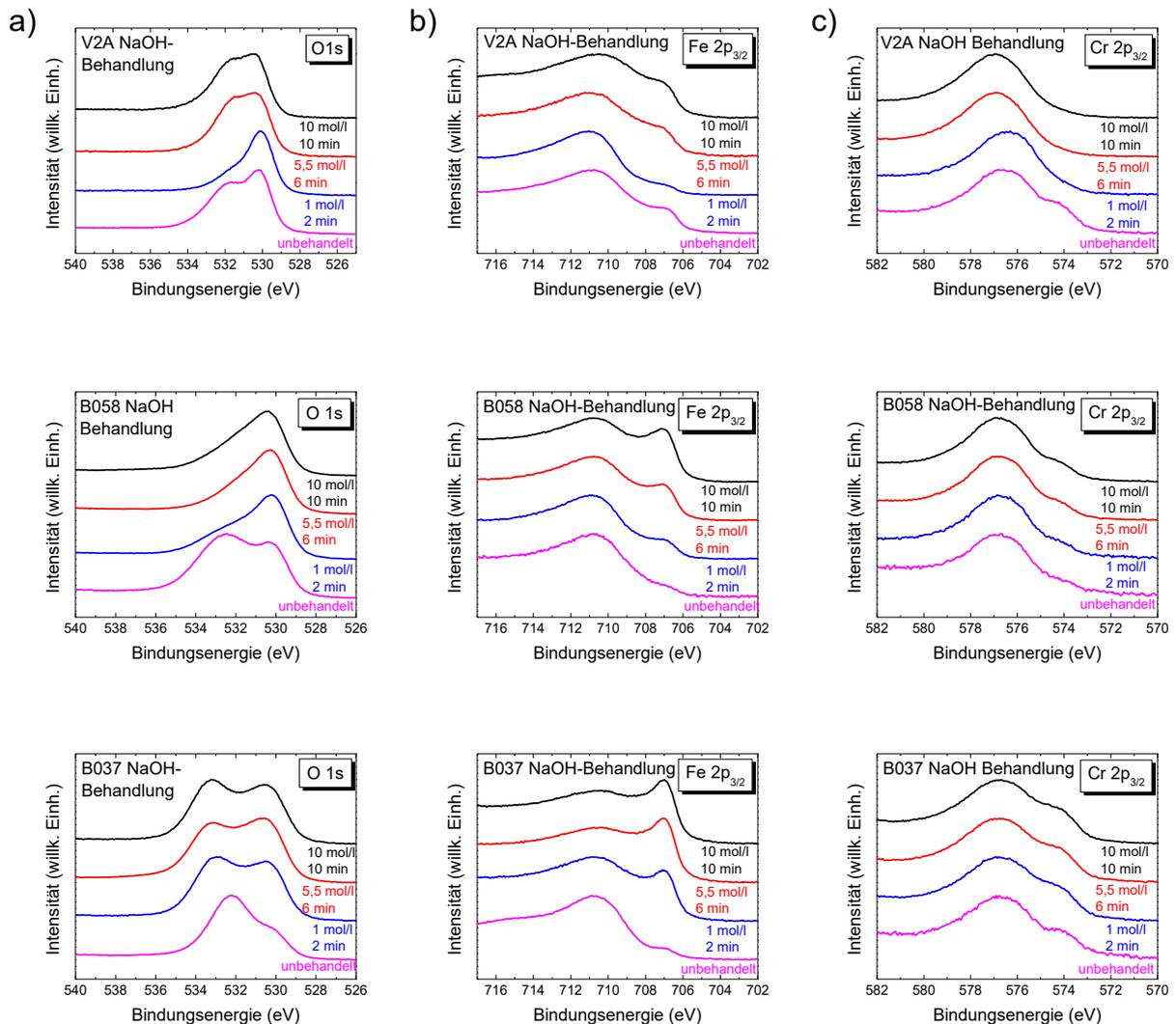
**Abb. 32:** XPS-Übersichtsspektren der a) V2A-, b) B058- und c) B037-Proben vor und nach Behandlung mit NaOH. Unterschiedliche Konzentrationen und Dauer der NaOH-Behandlungen wurde verwendet wie in den Legenden angegeben. Die Spektren wurden unter der Verwendung absoluter Intensitäten verglichen.

Änderungen durch NaOH-Behandlungen (10 mol/l NaOH-Lösungskonzentration, 10 min Eintauchzeit, bei einer Temperatur von 30 °C; 5,5 mol/l, 6 min, 30 °C; 2 mol/l, 2 min, 30 °C) in der Elementzusammensetzung, der Oxidationsstufen und der chemischen Bindung auf der Oberfläche wurden mit XPS analysiert. XPS-Übersichtsspektren der a) V2A-, b) B058- und c) B037-Proben (unterschiedlich mit NaOH vorbehandelt und unbehandelt) sind in Abb. 32 und ein Vergleich der XPS C 1s-Rumpfniveau-Spektren von a) V2A-, b) B058- und c) B037-Edelstahl vor und nach den NaOH-Behandlungen in Abb. 33 dargestellt. Die C1s-Spektren von V2A und B058 zeigen, dass die Kohlenstoffverunreinigungen nach dem NaOH-Ätzen weitestgehend von den Proben entfernt wurden. Im Vergleich zu den Plasmabehandlungen ist bei dieser Behandlungsmethode die Abnahme des Kohlenstoff-Anteils etwas schwächer. Wie nach der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung konnte bei den B037-Proben nach der NaOH-Behandlung keine nennenswerte Abnahme des C-Gehalts beobachtet werden.



**Abb. 33:** XPS-Rumpfniveau-Spektren (C 1s) der a) V2A-, b) B037- und c) B058-Proben vor und nach Behandlung mit NaOH. Unterschiedliche Konzentrationen und Dauer der NaOH-Behandlungen wurden verwendet wie in den Legenden angegeben. Die Spektren wurden unter der Verwendung absoluter Intensitäten verglichen.

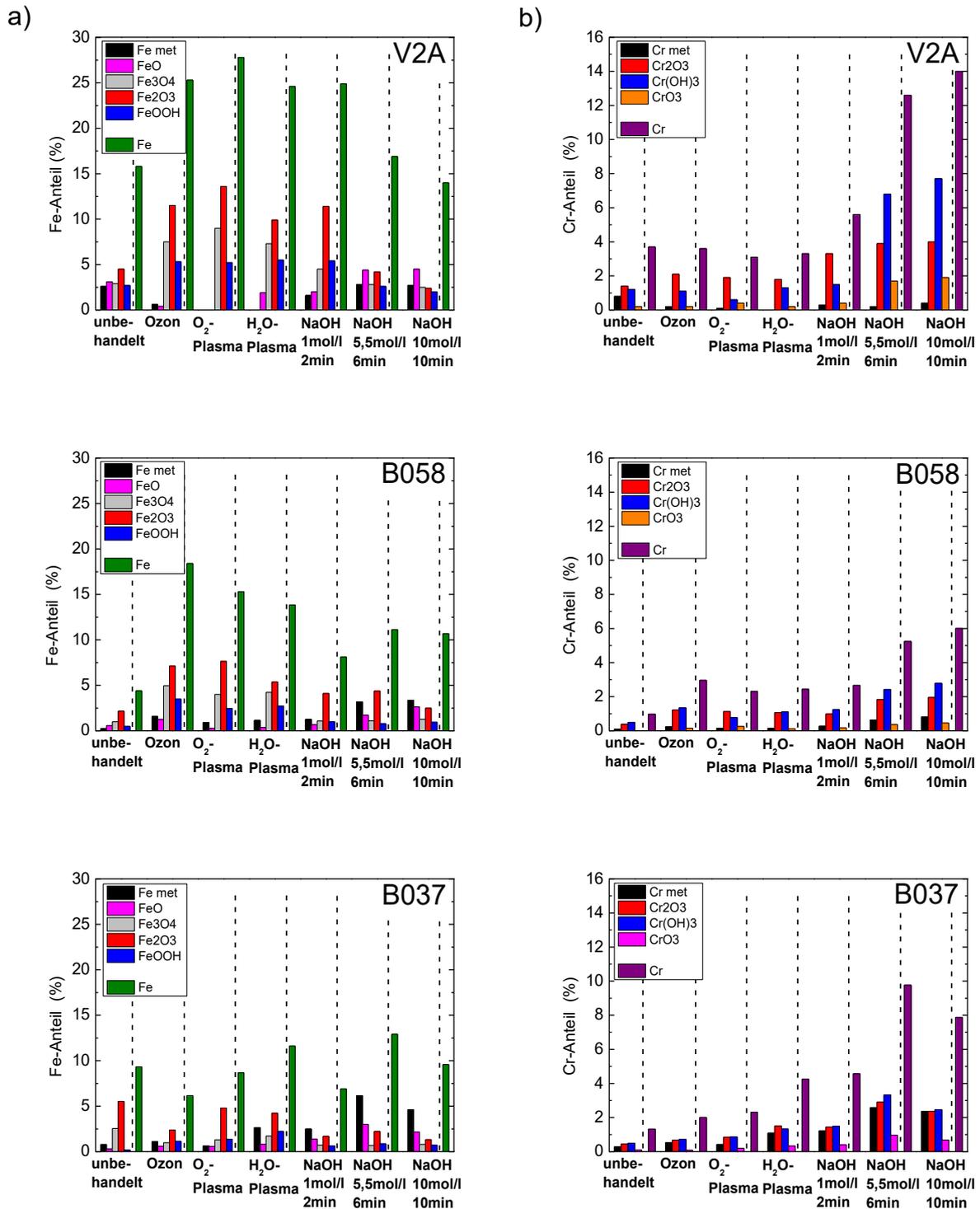
XPS-Rumpfniveau-Spektren (O 1s, Fe 2p<sub>3/2</sub> und Cr 2p<sub>3/2</sub>) vor und nach NaOH-Behandlung (1 mol/l, 2 min, 30 °C; 5,5 mol/l, 6 min, 30 °C; 10 mol/l, 10 min, 30 °C) sind in Abb. 34 a – c zu sehen. Alle O 1s-, Fe 2p<sub>3/2</sub>- und Cr 2p<sub>3/2</sub>-Spektren werden hinsichtlich ihrer absoluten Intensitäten verglichen. Beim ersten Betrachten unterscheiden sich die Fe 2p<sub>3/2</sub>- und Cr 2p<sub>3/2</sub>-Spektren hinsichtlich der Peakformen und Intensitäten der Proben mit der schwächsten NaOH-Behandlung nur geringfügig vom unbehandelten Edelstahl, besonders bei V2A bzw. B058 in Abb. 34 b – c. Die Metallspektren bei den anderen NaOH-Behandlungen der Proben entwickeln sich recht unterschiedlich. Die Cr 2p<sub>3/2</sub>-Spektren erscheinen intensiver und verschieben sich zu höheren Bindungsenergien, was auf einen erhöhten Cr-Gehalt an der Oberfläche infolge einer längeren NaOH-Behandlung hinweist. Die Peakintensitäten der Fe 2p<sub>3/2</sub>-Spektren verhalten sich im Vergleich zu den Cr 2p<sub>3/2</sub>-Spektren unterschiedlich. Bei intensiveren NaOH-Behandlungen kommt es zu einer Verringerung des oberflächennahen Fe-Gehalts. Das Fortbestehen der Fe 2p-Schulter bei niedriger Bindungsenergie, die auf das metallische Fe zurückzuführen ist, deutet darauf hin, dass die Fe-Oxiddicke im Gegensatz zur Oberflächenbehandlung mit O<sub>2</sub>-Plasma nicht zunimmt. Dies könnte auf eine partielle Ablösung des Fe-Oxids von der Oberfläche aufgrund der Wechselwirkung mit der NaOH-Lösung zurückzuführen sein [121], insbesondere bei höheren NaOH-Konzentrationen und besonders bei B058 und B037 ist dies zu beobachten. Die in Abb. 34 a. gezeigten O 1s-Spektren weisen ebenfalls Unterschiede auf, die auf die nasschemische NaOH-Behandlung beruhen.



**Abb. 34:** a) – c) XPS-Rumpfniveau-Spektren (O 1s, Fe 2p<sub>3/2</sub> und Cr 2p<sub>3/2</sub>) der V2A-, B058- und B037-Edelstahl-Proben vor und nach Behandlung mit NaOH. Die Spektren wurden unter der Verwendung relativer Intensitäten verglichen. Hierbei sind die Spektren [0,1] normiert zur maximalen Intensität und dem Untergrund dargestellt und relative Änderungen lassen sich zeigen.

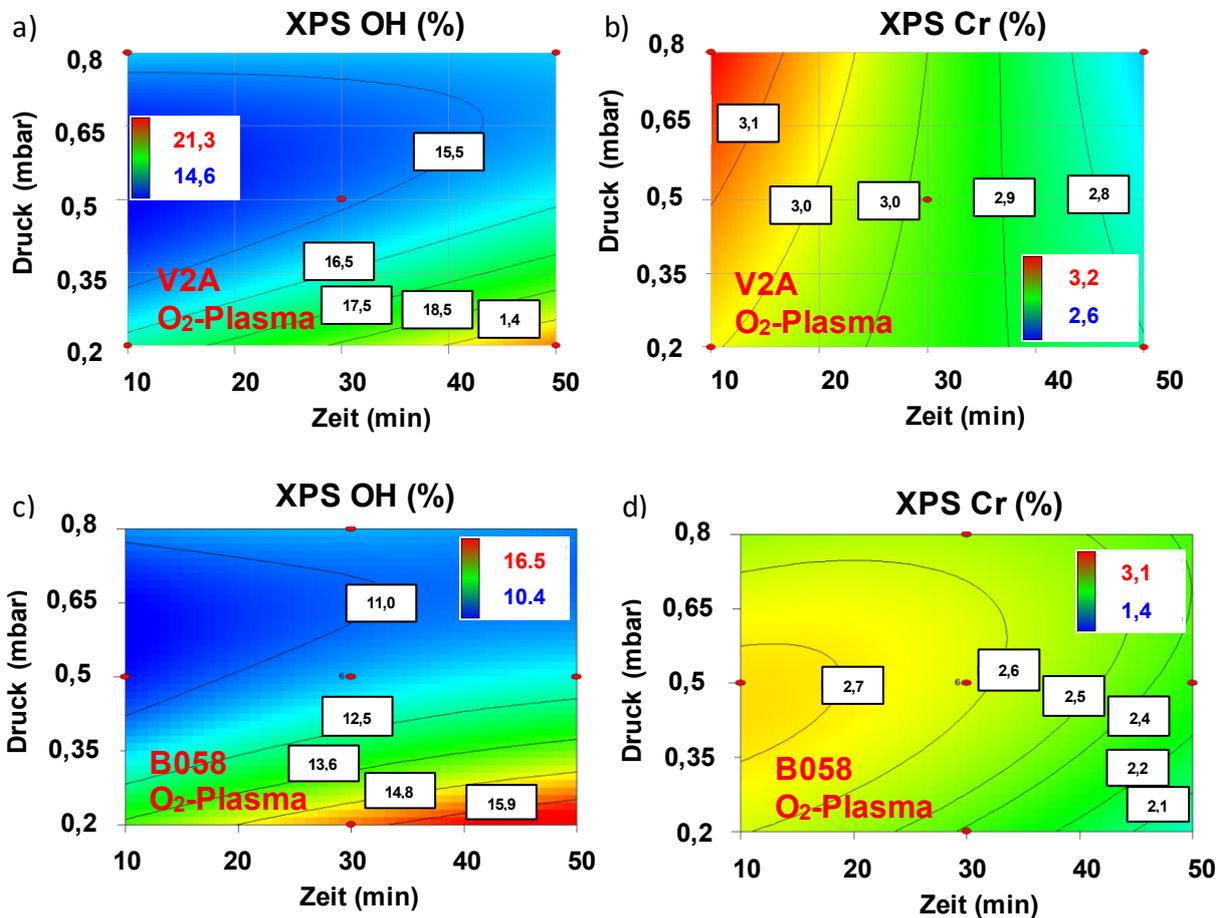
Die Beiträge der von den Metallen abgeleiteten chemischen Spezies zur oberflächennahen Zusammensetzung, aus den Peakfit-Komponenten der Fe 2p<sub>3/2</sub>- und Cr 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfniveau-Spektren für die unbehandelte, mit Ozon, mit O<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>O-Plasma und NaOH behandelten V2A-, B058- und B037-Proben, sind in Abb. 35 zusammengefasst. Der Vergleich aller untersuchten Edelmetalltypen (V2A, B058 und B037) zeigt gemeinsame Trends. Eine deutliche Erhöhung der Beiträge der höheren Oxidationsstufen von Fe sowie Cr nach den Oberflächenbehandlungen ist zu erkennen. Nach der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung sind ganz verstärkt Fe-Oxide zu beobachten, besonders in Form von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Im Falle der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung und

der Anwendung von 1 mol/l NaOH auf die Edelstahl-Oberflächen wird der Fe (III)-Oxidationszustand ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , aber auch  $\text{FeOOH}$ ) dominant. Bei den NaOH-behandelten Proben gibt es weniger Fe-Oxide auf der Oberfläche und die metallischen Komponenten treten verstärkt auf. Die Proben nach Ozon- und  $\text{H}_2\text{O}$ -Plasmabehandlung sind ähnlich zu den Proben nach der  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung. Die Verstärkung der Fe-Oxid Komponenten und die Dominanz der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Komponente sind auch nach der  $\text{H}_2\text{O}$ -Plasmabehandlung zu erkennen. Bei B037 sind diese Beobachtung für die Fe-Anteile am deutlichsten erkennbar. Cr-Oxide sind vor und nach der  $\text{O}_2$ -Plasmabehandlung ähnlich, und bei den Proben nach NaOH-Behandlung sind die Signale für die Cr-Oxide verstärkt. Die Behandlungen in 5,5 mol/l- und 10 mol/l-NaOH-Lösungen führen zu erhöhten Beiträgen von hoch oxidiertem Cr (III)-Oxidationszustand ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) auf den Edelstahlproben und der Cr(VI)-Oxidationszustand ( $\text{CrO}_3$ ) hat zugenommen. Bei V2A ist die Verstärkung der Cr-Oxide am deutlichsten erkennbar. Bei der Behandlung in NaOH-Lösung werden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  weitgehend entfernt und  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  nimmt stark zu. Es scheint, dass insbesondere  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durch die nasschemische Behandlung bei höheren NaOH-Konzentrationen von der Oberfläche weg gelöst wird. Die NaOH-Behandlung führt zu einer Reduzierung der C-Verunreinigung mit Abnahme der Fe-Oxidschichtdicke, aber auch Aktivierung der Oberfläche mit OH-Gruppen.

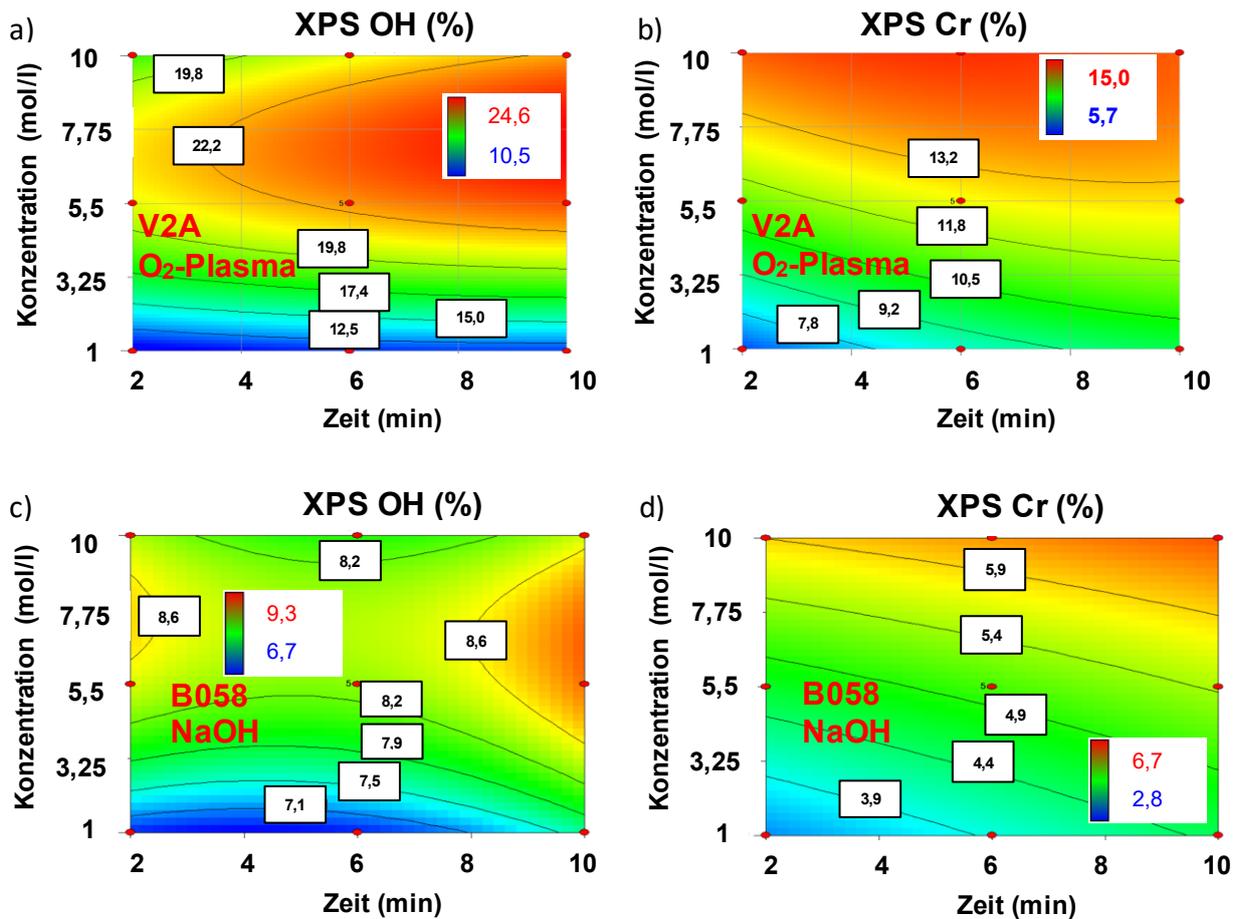


**Abb. 35:** a) + b) Beiträge verschiedener chemischer Metallspezies auf unterschiedlich behandelten V2A-, B058- und B037-Proben zur oberflächennahen Zusammensetzung, die aus Peakfits von XPS-Rumpfniveau-Spektren von Fe 2p<sub>3/2</sub> und Cr 2p<sub>3/2</sub> erhalten wurden. Verschiedene chemischen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden (siehe Legenden). Der komplette Fe- und Cr-Anteil (grüner und violetter Balken, neben gestrichelter Linie) stammt aus der Zusammensetzung der Oberfläche von den XPS-Übersichtsspektren.

Aufgrund der Vielzahl von Faktoren, die bei der Oberflächenmodifikation von O<sub>2</sub>-Plasma- bzw. dem NaOH-Ätzprozessen eine Rolle spielen, ist eine Analyse der Auswirkungen von Variationen der gewählten Prozessparameter komplex. Für die Prozessoptimierung ist ein DoE mit einer ANOVA der Daten eine weit verbreitete



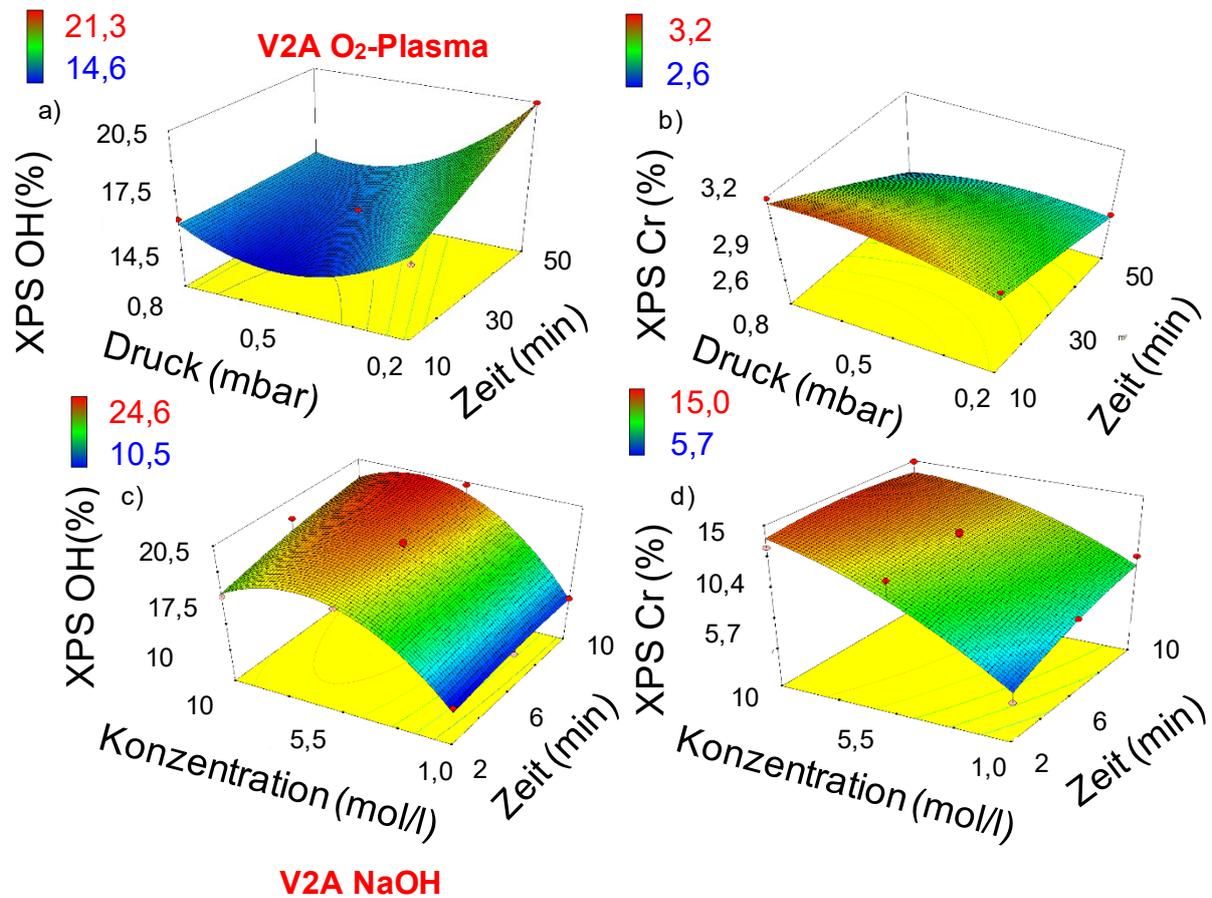
**Abb. 36:** Vergleich von DoE-Konturdiagramme für OH- und Cr-Gehalte auf a) + b) V2A und c) + d) B058 nach O<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen. Alle Skalen werden relativ angegeben, die Werte variieren von den niedrigsten (dunkelblau) bis zu den höchsten (dunkelbraun) im Bereich der Parameter. Probenpunkte werden durch kleine rote Punkte angezeigt.



**Abb. 37:** Vergleich von DoE-Konturdiagramme für OH- und Cr-Gehalte auf a) + b) V2A und c) + d) B058 nach NaOH-Behandlungen. Alle Skalen werden relativ angegeben, die Werte variieren von den niedrigsten (dunkelblau) bis zu den höchsten (dunkelbraun) im Bereich der Parameter. Probenpunkte werden durch kleine rote Punkte angezeigt.

Methode, um einen Zugang zu empirischen Interpretationen verschiedener Versuchsbedingungen zu erhalten [122]. Aus diesem Grund wurde ein DoE durchgeführt, um die Auswirkungen und Zusammenhänge ausgewählter Parameter (Plasma: Prozesszeit, Gasdruck und Generatorleistung; NaOH: Behandlungszeit und Lösungskonzentration) auf die beobachtete Response (C-, O-, Fe- und Cr-, O<sup>2-</sup>- und OH-Gehalt, abgeleitet aus den XPS-Spektren) zu analysieren. Die Bestimmung der Beiträge der O<sup>2-</sup>- und OH-Komponenten erfolgte über die Peakfitanalyse des O 1s-Rumpfniveau-Spektrums (siehe Abb. 31 a) und über den gesamten O-Anteil der oberflächennahen Zusammensetzung. Die wichtigsten Effekte lassen sich an den Trends, die wir auf Cr und OH gefunden haben, gut darstellen und sind ausreichend. Die Analyse dieser Responses ist zur Charakterisierung der Veränderungen in der

Zusammensetzung der Edelstahloberfläche und der Menge der gebildeten OH-Oberflächengruppen nützlich.



**Abb. 38:** Vergleich der DoE-Responseflächen für die OH- und Cr-Gehalte auf V2A-Stahl. a) + b) O<sub>2</sub>-Plasma und c) + d) NaOH-Behandlung. Probenpunkte werden durch kleine rote Punkte angezeigt.

Die Konturdiagramme der Responseflächen beider Größen nach O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung sind in Abb. 36 und nach NaOH-Behandlung in Abb. 37 dargestellt, und die Responseflächen für V2A in Abb. 38. Die zugehörigen Statistiken der Modelle für V2A sind in den Tabellen 5 und 7 und für B058 in den Tabellen 6 und 8 zusammengefasst. Wie dort ersichtlich, sind bis auf das Modell für die OH-Response beim NaOH-behandelten B058 Edelstahl (siehe Tabelle 8) alle ausgewählten Modelle signifikant mit einem nicht-signifikanten Lack of Fit. Das nicht signifikante quadratische Modell kann dennoch als gute Orientierung für die Interpretation der Daten dienen. Für die Response des Cr-Gehalts (XPS Cr) aus dem mit O<sub>2</sub>-Plasma behandelten V2A- und NaOH-behandelten B058 war das quadratische Modell nicht signifikant, sodass alternativ das Zwei-Faktoren-Interaktionsmodell (2FI) gewählt wurde. Wegen eines hohen C- und Si-Anteils vor

und nach der Behandlung waren die B037-Proben für die Durchführung eines DoE nicht geeignet. Beides hat einen zu großen Einfluss auf das verwendete Modell.

**Tab. 5:** O<sub>2</sub>-Plasma behandelte V2A – zusammenfassende Statistiken der ANOVA für Responsefläche quadratisches Modell von XPS OH und 2FI-Modell von XPS Cr (Std. dev. – Standardabweichung; C.V.% – Variationskoeffizient; Adj. R<sup>2</sup> – angepasstes R<sup>2</sup>; Pred. R<sup>2</sup> – vorhergesagtes R<sup>2</sup>):

XPS OH				XPS Cr			
p-value of model	0.0008 significant	p-value of lack of fit	0.3243 not significant	p-value of model	0.0496 significant	p-value of lack of fit	0.8911 not significant
Mean	16.90	R <sup>2</sup>	0.8953	Mean	2.88	R <sup>2</sup>	0.5743
Std.Dev	0.81	Adj R <sup>2</sup>	0.8011	Std.Dev	0.14	Adj R <sup>2</sup>	0.3778
C.V.%	4.79	Pred R <sup>2</sup>	0.5267	C.V.%	4.96	Pred R <sup>2</sup>	-0.1322

**Tab. 6:** O<sub>2</sub>-Plasma behandelte B058 – zusammenfassende Statistiken der ANOVA für Responsefläche quadratisches Modell von XPS OH und XPS Cr (Std. dev. – Standardabweichung; C.V.% – Variationskoeffizient; Adj. R<sup>2</sup> – angepasstes R<sup>2</sup>; Pred. R<sup>2</sup> – vorhergesagtes R<sup>2</sup>):

XPS OH				XPS Cr			
p-value of model	0.0002 significant	p-value of lack of fit	0.4364 not significant	p-value of model	0.0307 significant	p-value of lack of fit	0.0920 not significant
Mean	12.18	R <sup>2</sup>	0.9185	Mean	2.43	R <sup>2</sup>	0.7613
Std.Dev	0.80	Adj R <sup>2</sup>	0.8452	Std.Dev	0.24	Adj R <sup>2</sup>	0.5464
C.V.%	6.59	Pred R <sup>2</sup>	0.2133	C.V.%	9.93	Pred R <sup>2</sup>	-0.2969

Die Konturdiagramme in Abb. 36 zeigen die Abhängigkeiten der Änderungen des OH- bzw. Cr-Gehalts nach der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung von der Bearbeitungszeit und dem Sauerstoffpartialdruck bei konstanter Ausgangstemperatur (30 °C) und Generatorleistung (20 W). Bei den O<sub>2</sub>-Plasma behandelten Proben sind die hervorgerufenen Schwankungen für den Cr-Gehalt sehr gering. Die Werte schwanken im gewählten Parameterbereich für V2A um etwa 3 % und für B058 um etwa 6 %. Die Veränderungen des OH-Anteils bleiben ebenfalls moderat und schwanken um 16 %. Es treten Artefakte bei einer Kombination aus niedrigstem

gewählten Plasmadruck von 0,2 mbar und einer Behandlungszeit bei 50 min (V2A) bzw. ab 30 min (B058) auf, erkennbar vor allem an der hohen Abweichung der Schwankung im Vergleich zu den restlichen Datenpunkten. Im Diagramm sind diese sichtbar als hoher OH-Gehalt (rot) und sind vermutlich aus Si-Verunreinigungen ursprünglich vom Plasmarohr entstanden. An den anderen Stützpunkten für die Verarbeitungsparameter wurden keine signifikant erhöhten Si-Konzentrationen durch XPS festgestellt.

**Tab. 7:** NaOH behandelte V2A – zusammenfassende Statistiken der ANOVA für Responsefläche quadratisches Modell von XPS OH und XPS Cr (Std. dev. – Standardabweichung; C.V.% – Variationskoeffizient; Adj. R<sup>2</sup> – angepasstes R<sup>2</sup>; Pred. R<sup>2</sup> – vorhergesagtes R<sup>2</sup>):

XPS OH				XPS Cr			
p-value of model	<0.0001 significant	p-value of lack of fit	0.0458 not significant	p-value of model	0.0008 significant	p-value of lack of fit	0.1291 not significant
Mean	19.35	R <sup>2</sup>	0.9753	Mean	11.87	R <sup>2</sup>	0.8526
Std.Dev	1.03	Adj R <sup>2</sup>	0.9577	Std.Dev	1.28	Adj R <sup>2</sup>	0.7473
C.V.%	5.34	Pred R <sup>2</sup>	0.7946	C.V.%	10.75	Pred R <sup>2</sup>	0.0139

**Tab. 8:** NaOH behandelte V2A – zusammenfassende Statistiken der ANOVA für Responsefläche quadratisches Modell von XPS OH und 2FI Modell von XPS Cr (Std. dev. – Standardabweichung; C.V.% – Variationskoeffizient; Adj. R<sup>2</sup> – angepasstes R<sup>2</sup>; Pred. R<sup>2</sup> – vorhergesagtes R<sup>2</sup>):

XPS OH				XPS Cr			
p-value of model	0.1114 not significant	p-value of lack of fit	0.5635 not significant	p-value of model	0.0488 significant	p-value of lack of fit	0.4747 not significant
Mean	8.10	R <sup>2</sup>	0.6611	Mean	5.06	R <sup>2</sup>	0.5654
Std.Dev	0.61	Adj R <sup>2</sup>	0.4190	Std.Dev	0.84	Adj R <sup>2</sup>	0.4205
C.V.%	7.50	Pred R <sup>2</sup>	-0.3713	C.V.%	16.60	Pred R <sup>2</sup>	0.0793

Veränderungen des OH- und Cr-Gehalts der NaOH-behandelten V2A- und B058-Proben bei konstanter Temperatur von 30 °C in Abhängigkeit von Behandlungszeit und Konzentration der NaOH-Lösung sind durch die Kontourdiagramme in Abb. 37

veranschaulicht. Bei der Reaktion von V2A und B058 mit NaOH werden im Vergleich zur O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung in den untersuchten Bereichen stärkere Änderungen beobachtet. Der Cr-Gehalt steigt um den Faktor 2,5 bzw. OH um den Faktor 2 bei den V2A-Proben und Cr steigt bzw. OH um den Faktor 2 bei B058 innerhalb des untersuchten Parameterbereichs. Die Plots der Daten für die NaOH-behandelten Proben zeigen einen starken Anstieg der OH- und Cr-Gehalte bei den höheren NaOH-Konzentrationen, der zu einem scheinbaren Plateau bei etwa 6 mol/l (XPS: OH) und 8 mol/l (XPS: Cr) führt. Beim Plasmaprozess wird das Plasma durch regelmäßiges Abpumpen und Nachliefern von frischem Prozessgas ständig erneuert. Im Gegensatz zur Plasmabehandlung findet bei der NaOH-Behandlung eine zeitlich längere Wechselwirkung mit dem gleichen reaktiven Medium statt, das eine Ablösung des Fe-Oxids hervorrufen könnte. Bei den V2A- und B058-Proben, die in höheren NaOH-Konzentrationen behandelt wurden (ab 5,5 mol/l), zeigte sich eine besonders starke Abnahme der Fe-Oxide (siehe Abb. 34) bzw. des Fe-Anteils, wodurch eine Erhöhung des Cr-Anteils auf der Oberfläche resultierte. Der beobachtete Verlauf der DoE Reponseflächen für die OH-Gehalte korreliert mit den Ergebnissen für die Cr 2p<sub>3/2</sub>-Peakfitanalyse, aus der ein dominierender Beitrag der Cr(OH)<sub>3</sub>-Komponente hervorging (siehe Abb. 35). Aus dem DoE lässt sich schlussfolgern, dass für eine starke Oberflächenmodifikation des Edelstahl wie das Metallverhältnis (Fe/Cr) sich vor allem eine NaOH-Behandlung in hochkonzentrierter Lösung und für die Aktivierung der Oberfläche mit OH-Gruppen sowohl die NaOH-Behandlung als auch die O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung eignet.

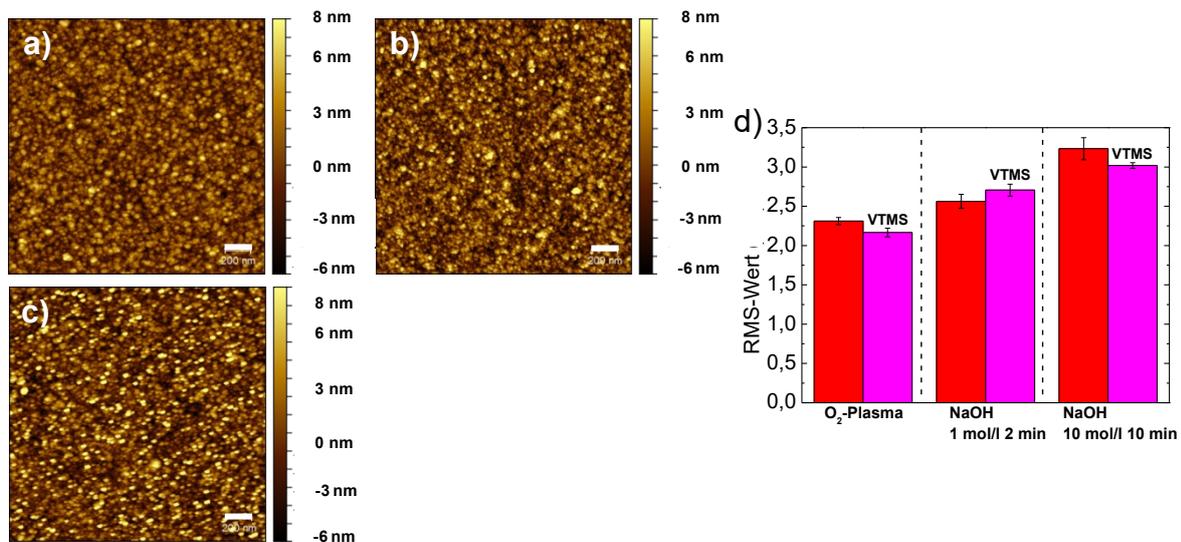
Durch EDX wurde die Zusammensetzung aller Edelstähle untersucht. Da die EDX-Spektren vor und nach der Oberflächenbehandlung der Edelstahlproben keine Unterschiede zeigten, wurde durch diese Methode hauptsächlich das Bulk Material untersucht. Es zeigte sich, dass bei allen Edelstählen ein ähnlicher Chromgehalt vorlag, jedoch der Ni-Anteil bei den Fe-Cr-Ni Edelstählen leicht unterschiedlich war. Durch AFM und REM wurde die Oberflächentopografie der Stähle analysiert. Aufgrund der Inhomogenität der B037 und B058 Oberfläche erfolgte die Charakterisierung der Topografie nur mit dem REM. Es stellte sich heraus, dass nach den O<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen kaum ein Unterschied ersichtlich war. Die AFM-bzw. REM-Bilder und die RMS-Werte waren nahezu identisch. Nach den NaOH-Behandlungen zeigten sich größere Unterschiede. Es wurden deutlich größere RMS-

Werte gemessen und kleiner Strukturen waren auf der Oberfläche erkennbar. Bei Behandlung in Lösungen mit steigenden NaOH-Konzentrationen waren diese beiden Unterschiede verstärkt messbar. Diese Beobachtungen ließen im Vergleich zu den O<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen auf eine stärkere Oberflächenreaktion bei den NaOH-Behandlungen schließen.

AES diente zur Analyse der Zusammensetzung der Oxidschichten. Ein erhöhter relativer Cr- und niedriger Fe-Anteil wurde im oberflächennahen Bereich gemessen. Kein Ni-Anteil war direkt an der Oberfläche nachweisbar und erst bei der Oxid-Metall Grenzfläche messbar.

Die Elementzusammensetzung, Oxidationsstufen und chemischer Bindungsverhältnisse auf der Oberfläche wurden durch XPS untersucht. Durch alle Behandlungsmethoden wurde eine Reinigung der Oberfläche erzielt. Der hohe C-Gehalt wurde nach den Behandlungen stark reduziert. Im Vergleich zu den NaOH-Behandlungen war bei den O<sub>2</sub>-Plasmabehandlungen die C-Abnahme stärker. Nach diesen Plasmabehandlungen war ein höherer O<sup>2-</sup>-Anteil auf der Oberfläche und eine Zunahme der Oxidschichtdicke zu beobachten, was auf eine starke Oxidation der Oberfläche durch die Behandlung schließen ließ. Nach den NaOH-Behandlungen war ein höherer OH-Anteil auf der Oberfläche zu beobachten und das Fe/Cr-Verhältnis auf der Oberfläche verändert sich drastisch. Ein höherer Cr-Gehalt, bei gleichzeitiger Abnahme des Fe-Gehalts war zu beobachten. Dies trat womöglich wegen einer partiellen Ablösung des Fe-Oxids durch Wechselwirkung mit der NaOH-Lösung auf.

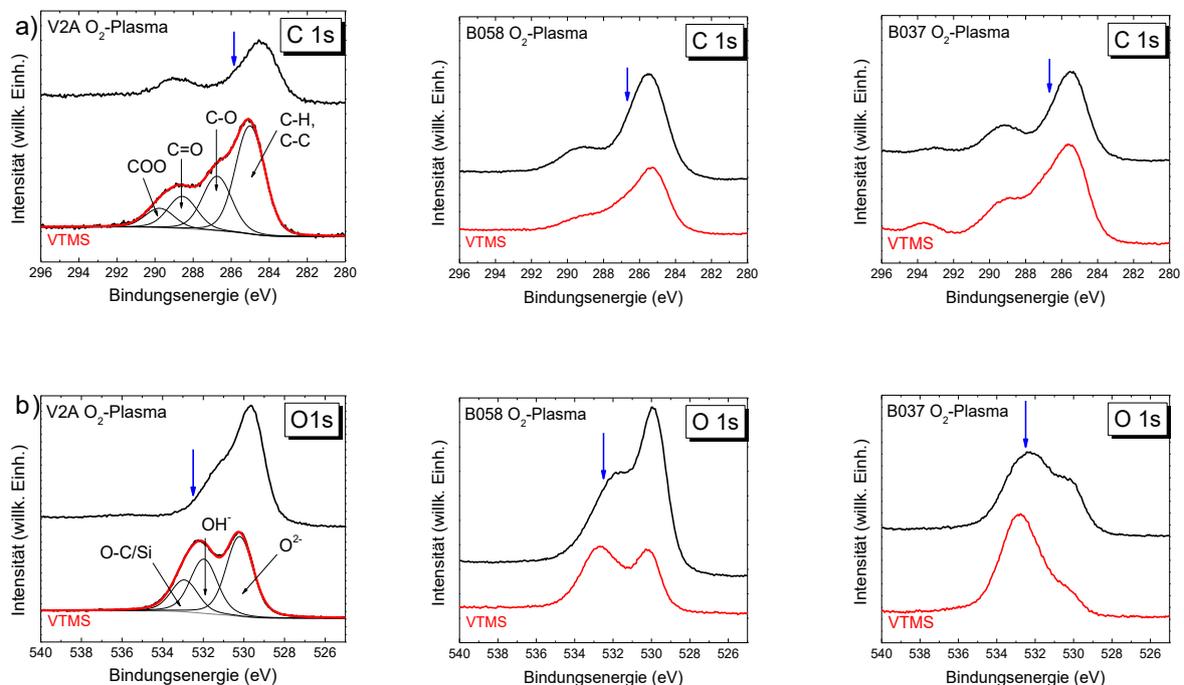
## 4.2. Analyse des Haftvermittlersystems VTMS auf Edelstahl



**Abb. 39:** AFM-Abbildungen V2A mit VTMS a) V2A O<sub>2</sub>-Plasma behandelt; b) V2A NaOH-behandelt (1 mol/l, 2min, 30°C); c) V2A NaOH-behandelt (10 mol/l, 10min, 30°C), horizontale Maßstableisten in den Abbildungen entsprechen 200nm und d) RMS-Rauigkeit vor und nach dem VTMS-Beschichtungsprozess.

AFM ist eine geeignete Methode, um die Topografie dünner Filme auf der Oberfläche zu untersuchen [123]. Die AFM-Aufnahmen der V2A-Proben nach der a) O<sub>2</sub>-Plasma- und b) + c) NaOH-Behandlung mit VTMS und c) die dazugehörigen RMS-Werte sind in Abb. 39 dargestellt. Durch den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Herstellungsprozess befindet sich das adsorbierte VTMS gebunden auf der Oberfläche. Der in diesem Abschnitt beschriebene Spülprozess stellte sicher, dass das ungebundene VTMS von der Oberfläche entfernt wurde. Die zusätzliche VTMS-Schicht auf der Oberfläche hat keine signifikante Auswirkung auf den RMS-Wert und im Vergleich zu den AFM-Aufnahmen der Proben ohne VTMS mit identischer Vorbehandlung war kein signifikanter Unterschied erkennbar. Durch AFM lässt sich die VTMS-Beschichtung nicht zeigen. Die Wechselwirkung bzw. chemische Anbindung von VTMS an aktivierte Edelstahloberflächen wurde mittels XPS analysiert. Mit Hilfe des in Abschnitt 3.6 vorgestellten Modells lässt sich der gemessene Si-Anteil für die Interpretation der Oberflächenbedeckung von VTMS auf Edelstahl nutzen. Es ist nach erfolgreicher Anbindung von VTMS zu erwarten, dass sich der Charakter der C 1s- und O 1s-Spektren durch eine vollzogene Kondensationsreaktion geringfügig ändert. Die Spektrenformen von Fe 2p und Cr 2p

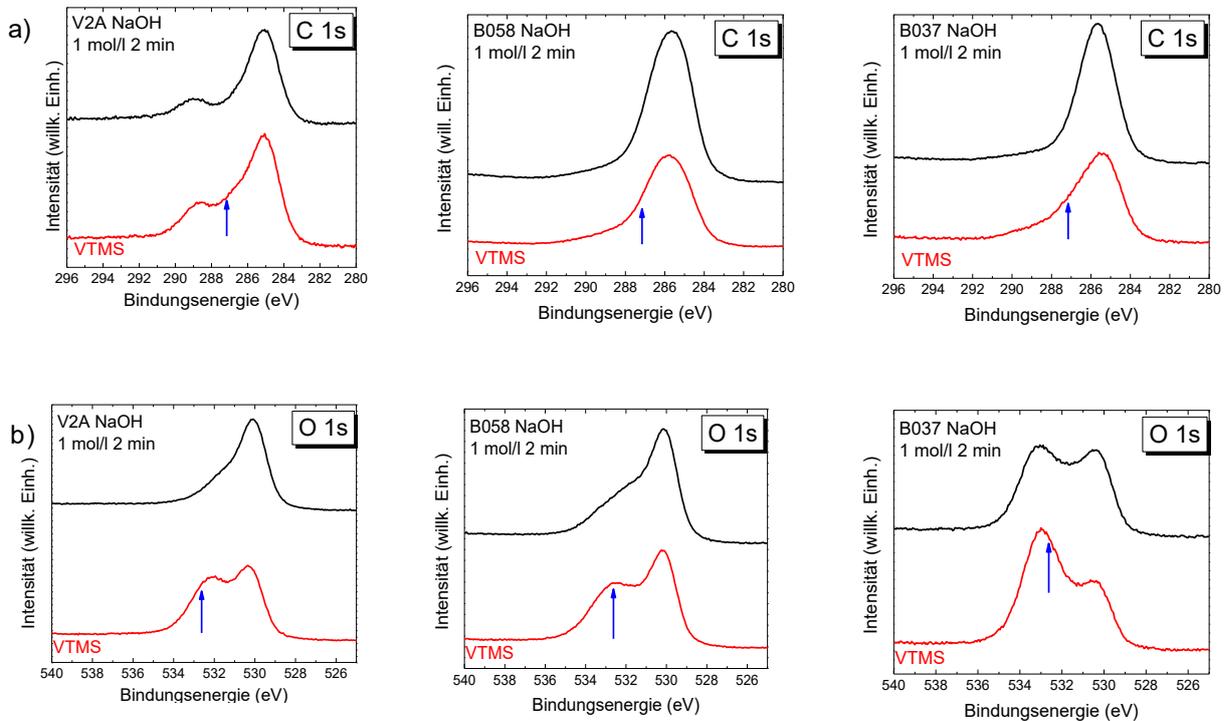
sollten sich auch verändern, da die Anbindung über die Metalloxyde des Edelstahls erfolgt. C 1s- und O 1s-Spektren von Edelstahlproben vor und nach VTMS-Anbindung mit O<sub>2</sub>-Plasmavorbehandlung (20 W, 0,8 mbar, 10 min, 30 °C) sind in Abb. 40, mit schwacher NaOH-Behandlung (1 mol/l, 2 min, 30 °C) in Abb. 41 und mit starker NaOH-Behandlung (10 mol/l, 10 min, 30 °C) in Abb. 42 dargestellt. In allen Abbildungen sind Spektren von V2A-Proben (links) mit repräsentativen Peakfits von C 1s- und O 1s-, B058-Proben (Mitte) und B037-Proben (rechts) zu sehen. Die Form des C 1s- und des O 1s-Spektrums ändert sich durch die Einwirkung der dünnen VTMS-Lage auf den Proben erheblich, was als ein Beweis für die erfolgreiche Anbindung von VTMS an das Edelstahlsubstrat gesehen werden kann.



**Abb. 40:** a) XPS C 1s- und b) O 1s-Rumpfniveau-Spektren der O<sub>2</sub>-Plasma (20 W, 0,8 mbar, 10 min, 30 °C) V2A- (links), B058- (Mitte), B037-Probe (rechts) ohne (schwarz) und mit VTMS (rot). Die gemessenen Spektren werden mit den Komponenten verglichen, die sich aus den Peakfits (schwarz) der Proben mit VTMS ergeben, einschließlich der Summenkurven (rot) und Zuordnungen für die Peak-Komponenten. Die Spektren wurden unter Verwendung absoluter Intensitäten verglichen. Senkrechte blaue Pfeile zeigen spektrale Bereiche an, die eindeutig durch VTMS-Adsorption beeinflusst werden.

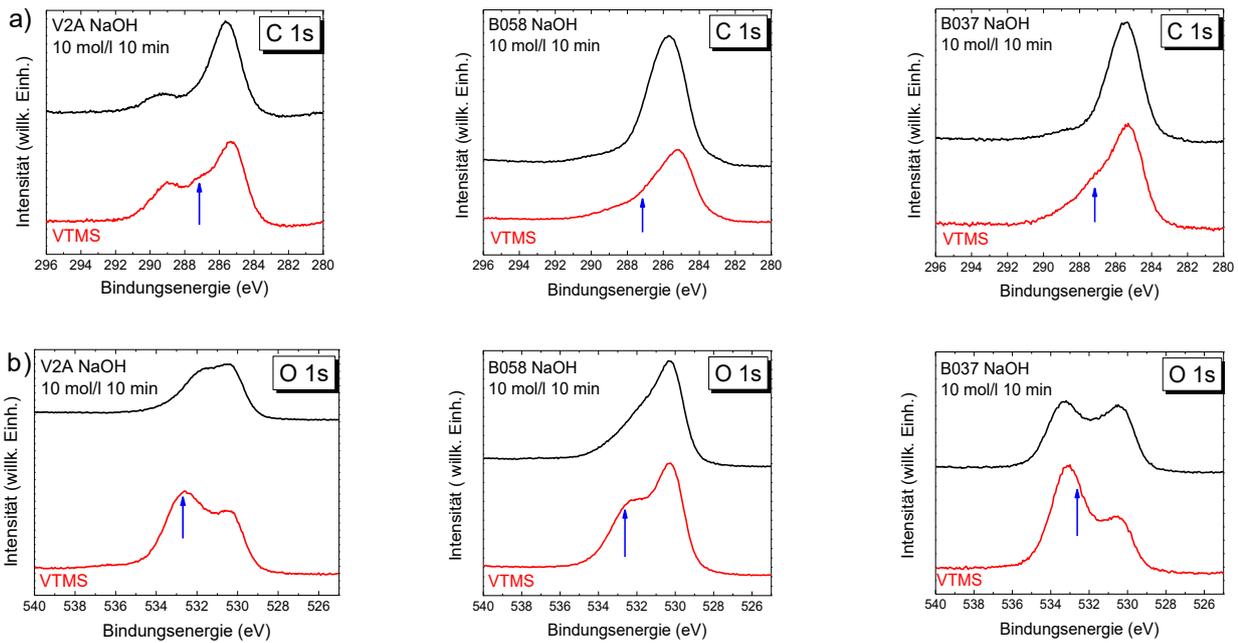
Eine deutliche Zunahme der Komponenten ist in den mit blauen Pfeilen gekennzeichneten Bereichen auf den Proben mit adsorbiertem VTMS erkennbar. Die Schultern in diesen Bereichen könnten durch das VTMS auf der Oberfläche

entstanden sein. Das zusätzliche Signal im C 1s-Spektrum könnte die Methoxy-Gruppen und im O 1s-Spektrum die Siloxangruppen auf der Oberfläche repräsentieren. Im Vergleich zu der mit O<sub>2</sub>-Plasma behandelten Probe vor der VTMS-Adsorption nahmen die OH- und O-C/Si-Komponenten in den O 1s-Spektren deutlich zu (siehe Abb. 40).

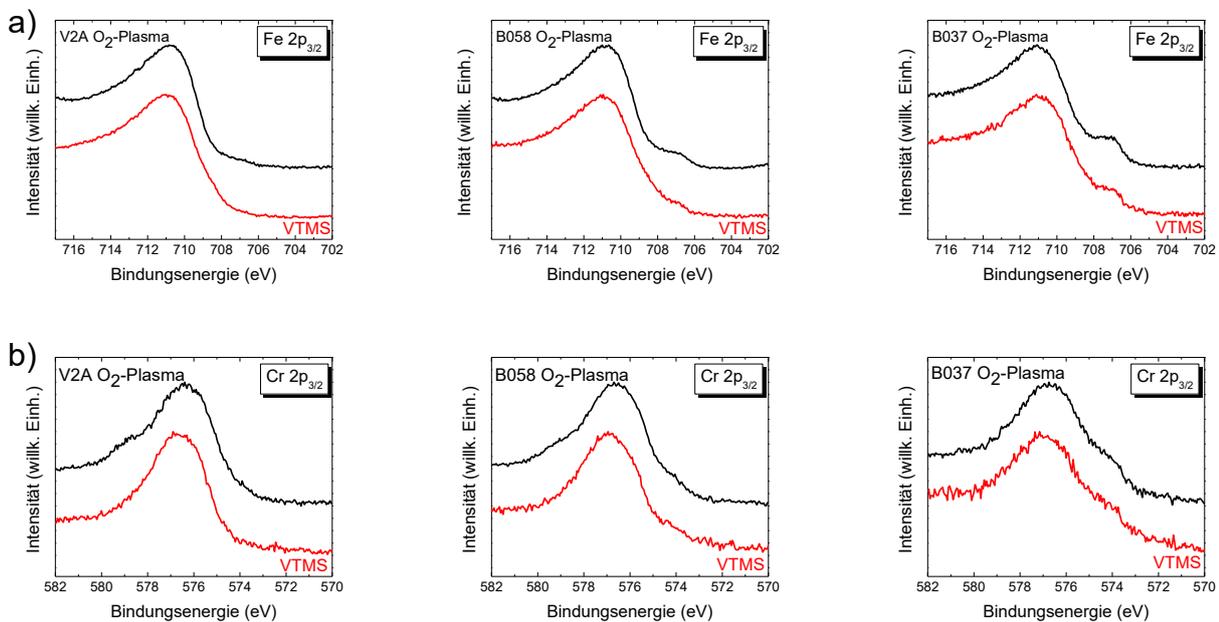


**Abb. 41:** a) XPS C 1s- und b) O 1s-Rumpfniveau-Spektren der NaOH-behandelten (1 mol/l, 2 min, 30 °C) V2A- (links), B058- (Mitte), B037-Probe (rechts) ohne (schwarz) und mit VTMS (rot). Die Spektren wurden unter Verwendung absoluter Intensitäten verglichen. Senkrechte blaue Pfeile zeigen spektrale Bereiche an, die eindeutig durch VTMS-Adsorption beeinflusst werden.

Die Intensität der Peaks, die den Methoxy- und Siloxangruppen zugeordnet werden können, nahm bei Vorbehandlung mit steigender NaOH-Konzentration und Behandlungsdauer zu (siehe Abb. 41 und 42). Möglicherweise könnte eine höhere Menge an VTMS auf der Oberfläche diesen Effekt erklären. Der ähnlich bleibende C-O-Gehalt und der variierende C-H- bzw. C-C-Gehalt ist auf die Aussetzung der Probenoberfläche an Luft nach bestimmten Behandlungen, zurückzuführen.



**Abb. 42:** a) XPS C 1s- und b) O 1s-Rumpfniveau-Spektren der NaOH-behandelten (10 mol/l, 10 min, 30 °C) V2A- (links), B058- (Mitte), B037-Probe (rechts) ohne (schwarz) und mit VTMS (rot). Die Spektren wurden unter Verwendung absoluter Intensitäten verglichen. Senkrechte blaue Pfeile zeigen spektrale Bereiche an, die eindeutig durch VTMS-Adsorption beeinflusst werden.

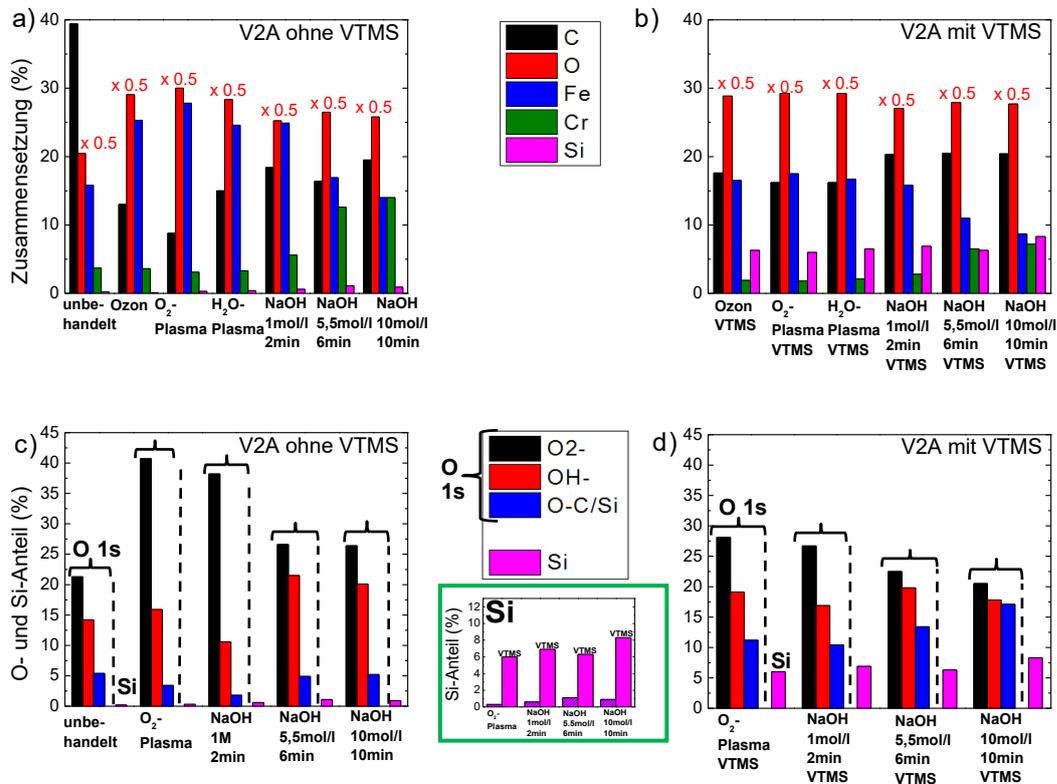


**Abb. 43:** XPS- a) Fe 2p<sub>3/2</sub> und b) Cr 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfniveau-Spektren der O<sub>2</sub>-Plasma (20 W, 0,8 mbar, 10 min, 30 °C) V2A- (links), B058- (Mitte), B037-Probe (rechts) ohne (schwarz) und mit VTMS (rot). Die Spektren wurden unter Verwendung relativer Intensitäten verglichen. Hierbei sind die Spektren [0,1] normiert zur maximalen Intensität und dem Untergrund dargestellt.

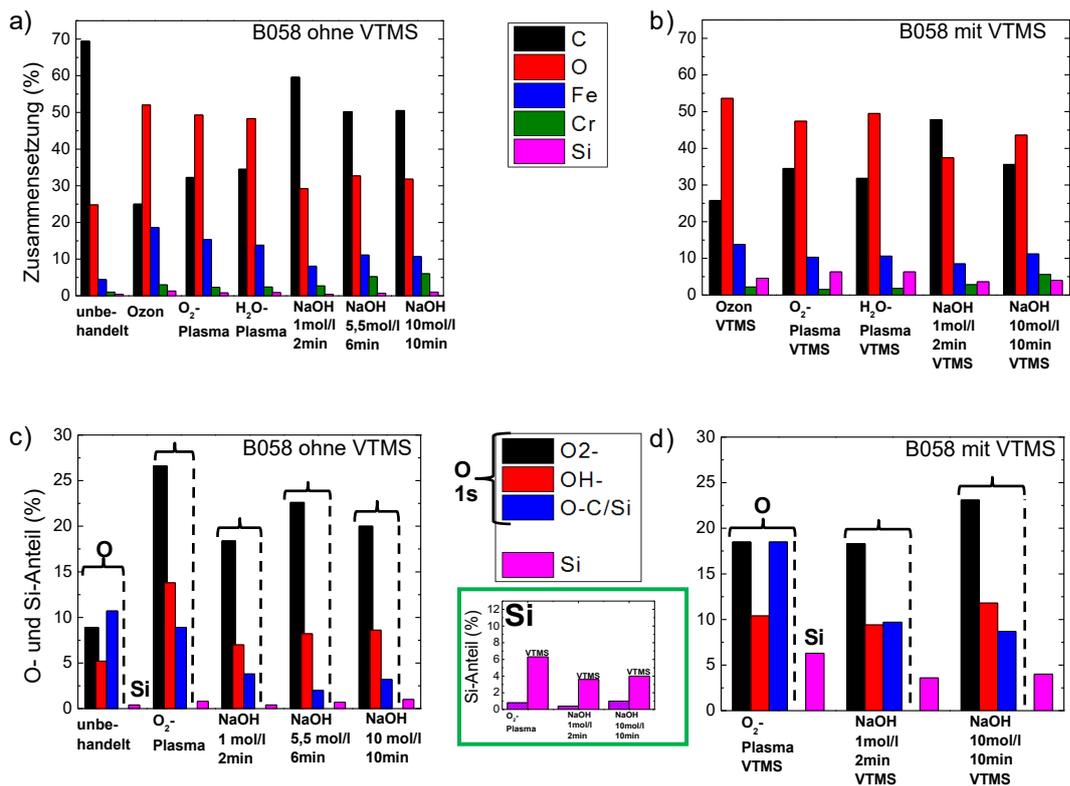
Fe 2p<sub>3/2</sub>- und Cr 2p<sub>3/2</sub>-Spektren von Edelstahlproben vor und nach VTMS-Anbindung mit O<sub>2</sub>-Plasmavorbehandlung (20 W, 0,8 mbar, 10 min, 30 °C) sind in Abb. 43 dargestellt. In der Abbildung sind die V2A-Proben (links), B058-Proben (Mitte) und B037-Proben (rechts) zu sehen. Die Fe 2p<sub>3/2</sub>- und Cr 2p<sub>3/2</sub>-Peakformen zeigen nach der VTMS-Adsorption kaum sichtbare Veränderungen. Das gleiche trifft auch auf die Fe 2p<sub>3/2</sub>- und Cr 2p<sub>3/2</sub>-Spektren der Edelstahlproben mit schwacher NaOH-Vorbehandlung (1 mol/l, 2 min, 30 °C) und mit starker NaOH-Vorbehandlung (10 mol/l, 10 min, 30 °C) zu.

Abb. 44 – 46 a und b zeigen die chemische Zusammensetzung der unbehandelten, plasmabehandelten, ozonbehandelten und NaOH-behandelten V2A- (siehe Abb. 44), B058- (siehe Abb. 45) und B037-Proben (siehe Abb. 46) mit und ohne VTMS, ermittelt aus den XPS-Übersichtsspektren. Abb. 44 – 46 c und d geben einen Überblick über die quantitativen Beiträge zu den O 1s-Rumpfniveau-Spektren, die für die resultierenden Peakfit-Komponenten O<sup>2-</sup>, OH- und O-C/Si von mit O<sub>2</sub>-Plasma und NaOH-behandelten V2A-Proben mit (links) und ohne VTMS (rechts) abgeleitet wurden. Zusätzlich wird ein Vergleich mit dem Gesamt-Si-Gehalt auf der Oberfläche dargestellt, der aus XPS-Übersichtsspektren unter Verwendung von Si 2s-Rumpfniveau-Spektren berechnet wurde. Ein Vergleich der Komponenten aus quantitativen Peakfits der C 1s-Rumpfniveau Spektren von behandelten V2A-, B058- und B037-Edelstahlproben vor und nach VTMS-Adsorption sind im Anhang in A. 1 zu finden. Eine erfolgreiche Reinigung und Aktivierung durch alle Behandlungen der Edelstahloberflächen, erkannte man an den stark reduzierten Oberflächenkohlenstoffgehalten (siehe Abb. 44 – 46 a) und an hohen Sauerstoff- und OH-Gehalten (siehe Abb. 44 – 46 c). Vor allem der hohe Anteil der C-C- bzw. C-H-Gehalt wird nach den verschiedenen Behandlungen drastisch reduziert (siehe A. 1). Im Vergleich zu allen angewandten Behandlungsmethoden war die Reinigung der C-Kontamination durch O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung am effektivsten. Alle Proben nach VTMS-Adsorption haben einen Signifikant erhöhten und quantitativ vergleichbaren Kohlenstoffgehalt (siehe Abb. 44 – 46 b). Insbesondere kann bei den V2A-Proben (siehe A. 1 a) eine fast identische Zusammensetzung der unterschiedlichen Komponenten und bei den B037- bzw. B058-Proben (A. 1 b – c) der ähnliche Trend als ein Beleg für eine erfolgreiche Adsorption von VTMS-Molekülen in einer Schicht auf allen unterschiedlich aktivierten V2A-Oberflächen gesehen werden. Der C-Gehalt auf den B058-Proben ist höher als bei den V2A-Proben und kleiner nach VTMS-

Adsorption. Möglicherweise stört bei diesen B058-Proben die C-Restkontamination die VTMS-Adsorption.



**Abb. 44:** a) + b) Zusammensetzung der Oberfläche aus den XPS-Übersichtsspektren auf unterschiedlich behandelten V2A-Edelstahlproben. c) + d) Beiträge verschiedener chemischer Oxidarten zur oberflächennahen Zusammensetzung, die aus Peakfits der O 1s-Rumpfniveau-Spektren im Vergleich zur gesamten Si-Menge dargestellt wird. Die verschiedenen chemischen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. Zur besseren Veranschaulichung wurde der Si-Gehalt der Proben mit VTMS vergrößert (grüner Kasten) und der rote Balken in a) + b), der für O steht, mit einem Faktor von 0,5 multipliziert.

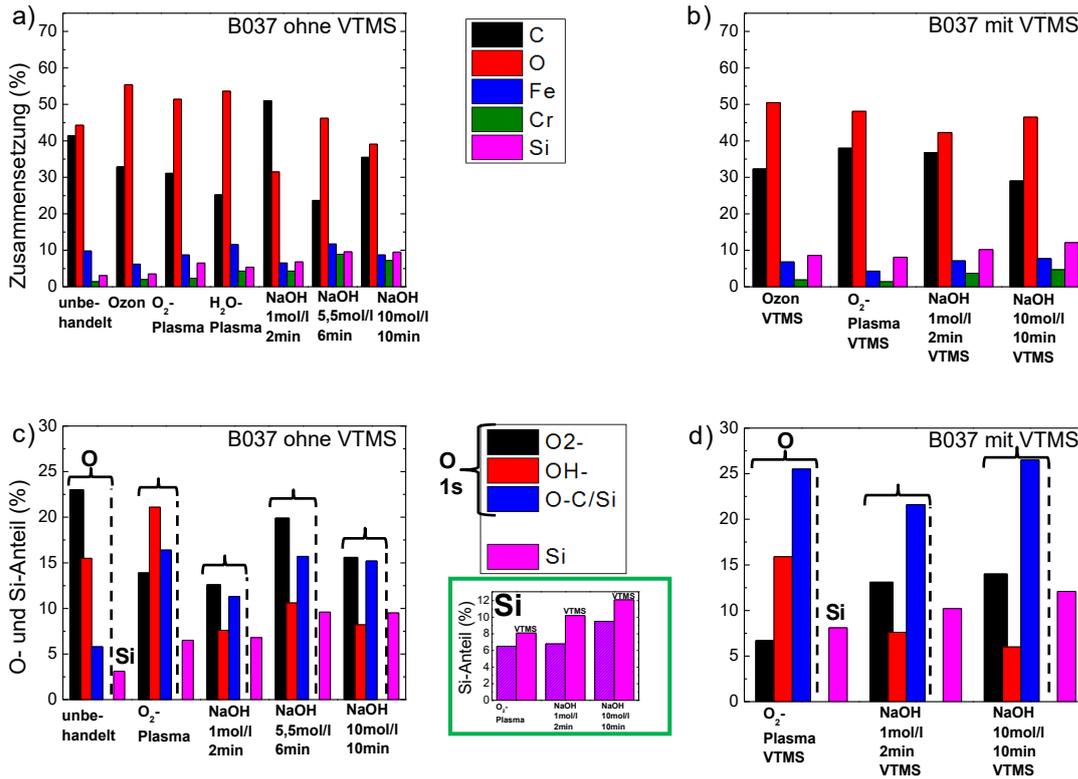


**Abb. 45:** a) + b) Zusammensetzung der Oberfläche aus den XPS-Übersichtsspektren auf unterschiedlich behandelten B058-Edelstahlproben. c) + d) Beiträge verschiedener chemischer Oxidarten zur oberflächennahen Zusammensetzung, die aus Peakfits der O 1s-Rumpfniveau-Spektren im Vergleich zur gesamten Si-Menge dargestellt werden. Die verschiedenen chemischen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. Zur besseren Veranschaulichung wurde der Si-Gehalt der Proben mit VTMS vergrößert (grüner Kasten).

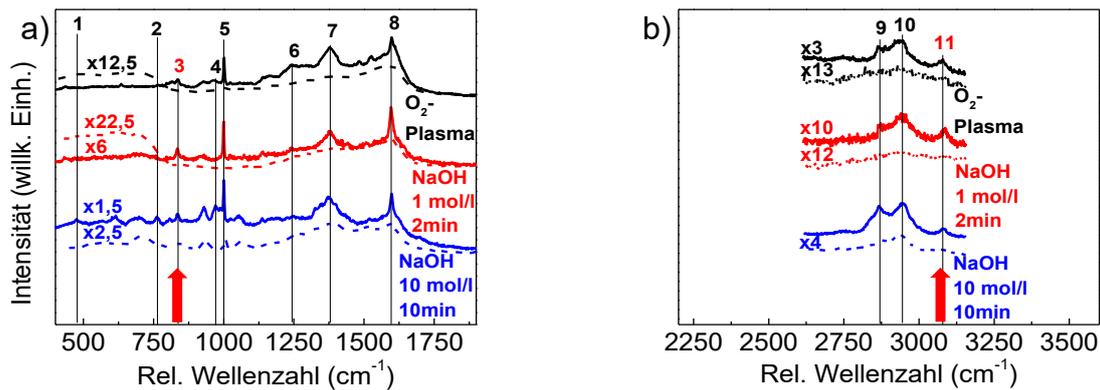
Es besteht ein Zusammenhang zwischen den Unterschieden der O<sup>2-</sup>-Sauerstoffsignale von den modifizierten Probenoberflächen vor der Adsorption von VTMS und den unterschiedlichen Oxidschichtdicken bei allen Edelstahlproben. Die signifikante Verringerung dieser metalloxidbezogenen Beiträge (O<sup>2-</sup>) nach der VTMS-Adsorption (Abb. 44 – 46 d) kann auf eine Schwächung des Oxidsignals durch eine zusätzliche VTMS-Schicht auf der Oberfläche zurückgeführt werden. Die größte Verstärkung des Signals tritt beim O-C/Si-Gehalt der Proben vor und nach der VTMS-Adsorption auf (Abb. 44 – 46 d). Bei den V2A-Proben mit VTMS sind im Vergleich zu den B058-Proben mit VTMS ein höherer O-C/Si-Anteil und gleichzeitig ein niedriger C-Gehalt auffällig.

Der Si-Gehalt bei V2A vor der VTMS-Behandlung betrug weniger als 1,1 % und stieg nach der VTMS-Adsorption deutlich auf etwa 6 % und mehr an. Der Si-Gehalt bei

B058 vor der VTMS-Behandlung war geringer als 1 % und stieg nach der VTMS-Adsorption mit NaOH-Behandlung deutlich auf etwa 4 % und nach der O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung auf etwa 6 %. Durch Behandlung in NaOH mit erhöhter NaOH-Konzentration und Zeit konnte auf den V2A-Proben mit VTMS ein Si-Gehalt von bis zu 8,3 % gemessen werden. Die Si-Gehalte auf den V2A- und B058-Proben korrelierte mit dem Beitrag der O-C/Si-Komponenten und der relativen OH-Beiträge vor der VTMS-Adsorption. Die nominale Bedeckung von VTMS nach allen Vorbehandlungen lag jeweils ungefähr im Bereich einer Monolage. Auf den B058-Proben mit VTMS ist nach O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung ein höherer Si- und O-C/Si-Anteil zu beobachten. Bei den B037-Proben mit VTMS gibt es höhere Si-Werte, die sogar 10 % übersteigen. Jedoch ist der Si-Gehalt bei den B037-Proben ohne VTMS durchaus hoch. Entweder hat B037 einen hohen Si-Gehalt oder es kommt durch Ätzen zu einer Si-Anreicherung an der Oberfläche. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich bereits ein Produkt durch die Vorbehandlung auf der Oberfläche befinden könnte. Die gemessenen C/Si-Verhältnisse zwischen 2:1 und 3:1 liegen deutlich unter dem Verhältnis von 5:1 für freie VTMS-Moleküle. Dies deutet auf eine Abspaltung von Methyl (-CH<sub>3</sub>) aus den Methoxygruppen (-OCH<sub>3</sub>) und eine erfolgreiche VTMS-Adsorption an der Oberfläche sowie vollständige oder zumindest partielle Vernetzung durch Si-O-Si-Gruppen in der Schicht hin. Bei den B037-Proben war der Si-Gehalt vor der VTMS-Behandlung gering und stieg nach der VTMS-Adsorption und NaOH-Behandlung am stärksten an. Der hohe Si-Gehalt auf der unbehandelten B037-Probe erschwert die Analyse der nominalen VTMS-Bedeckung. Trends durch die VTMS-Adsorption sind dennoch bei den B037 Proben erkennbar.



**Abb. 46:** a) + b) Zusammensetzung der Oberfläche aus den XPS-Übersichtsspektren auf unterschiedlich behandelten B037-Edelstahlproben. c) + d) Beiträge verschiedener chemischer Oxidarten zur oberflächennahen Zusammensetzung, die aus Peakfits der O 1s-Rumpfniveau-Spektren im Vergleich zur gesamten Si-Menge dargestellt wird. Die verschiedenen chemischen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. Zur besseren Veranschaulichung wurde der Si-Gehalt der Proben mit VTMS vergrößert (grüner Kasten).



**Abb. 47:** SERS-Spektren der O<sub>2</sub>-Plasma (schwarz) und NaOH-behandelten (rot and blau) V2A-Edelstahlproben ohne (gestrichelte Linie) und mit VTMS (durchgezogenen Linie). Zur besseren Veranschaulichung wurden einige Spektren um einen Faktor vergrößert (x links, oberhalb der Spektren). Wie in den Legenden rechts angegeben, wurden verschiedene Konzentrationen und Behandlungszeiten von NaOH verwendet. Die beobachteten Signale sind in Tab. 9 zugeordnet. Rote Pfeile heben die Spektralsignale hervor, welche die Bindung von VTMS an V2A-Stahl der Vinyl-Doppelbindung anzeigen.

Es bleiben nach der XPS-Analyse von VTMS auf Edelstahl offene Fragen, wie nach dem Vorhandensein von Vinylgruppen mit Doppelbindungen auf der Oberfläche, ob es Hinweise auf eine Fe-Si-Bindung gibt oder eine seitliche Vernetzung durch Si-O-Si-Gruppen stattgefunden hat. SERS ist eine hervorragende Methode, um das Vorhandensein funktioneller Gruppen auf Oberflächen nachzuweisen. Abbildung 47 zeigt die SERS-Spektren für VTMS-Filme, die auf V2A-Substraten nach unterschiedlichen Vorbehandlungen (O<sub>2</sub>-Plasma und NaOH) gebildet wurden. Um die Signale deutlich darzustellen, wurden einige Spektren mit einem Faktor skaliert. Bei allen Filmen wurden ähnliche Banden festgestellt. Die Raman-Banden und ihre jeweiligen Zuordnungen sind in Tab. 9 aufgelistet. Es wurden Signale in den SERS-Spektren gemessen, die als Schwingungsbanden von Si-O-Fe-, Vinyl- und Methoxygruppen interpretiert werden können und die auf mögliche Vernetzungen hindeuteten. Die Banden der Vinyleinheiten liegen bei 1245, 1380 und 1600 cm<sup>-1</sup> und sind auf die Deformationsschwingungen in der Ebene der CH<sub>2</sub>-Gruppen, die C-H-Schaukelschwingung und die C=C-Streckschwingung der Vinylgruppen zurückzuführen [124-126]. Eine weitere Bande der Vinyleinheiten wird bei 3085 cm<sup>-1</sup> entdeckt, die auf die C-H-Streckschwingung der Vinylgruppe zuzuordnen ist [124, 125]. Der Peak im Bereich von 830 – 850 cm<sup>-1</sup> kann als Si-O-Fe-Schwingung

interpretiert werden [127]. Die Signale bei etwa 770 und 970  $\text{cm}^{-1}$  stehen im Zusammenhang mit der Si-O-Streckschwingung, die höchstwahrscheinlich auf die Vernetzung der Methoxysilangruppen von VTMS zurückzuführen ist [126, 128, 129]. Die Bande bei etwa 475  $\text{cm}^{-1}$  ist eine Deformationsschwingung und lässt sich der Schaukelschwingung der Si-O-Si-Gruppen zuordnen [128, 130]. Eine starke Bande bei 1000  $\text{cm}^{-1}$  wurde einer asymmetrischen Si-O-Si- oder Si-O-C-Streckschwingung zugeordnet [125, 126, 128-130]. Die beobachteten Peaks bei etwa 2870 und 2945  $\text{cm}^{-1}$  stehen im Zusammenhang mit der symmetrischen und asymmetrischen C-H-Streckschwingungen der Methoxygruppen [125]. Die Analyse mit SERS liefert die Evidenz für die Existenz der Vinylgruppen mit Doppelbindung und der Si-O-Si-Brücken, die in Korrelation mit den XPS-Ergebnissen stehen. Zusätzlich gibt es Hinweise für Si-O-Fe-Bindungen.

**Tab. 9:** SERS-Signale von VTMS-Lagen auf  $\text{O}_2$ -Plasma-behandelten und unterschiedlich NaOH-behandelten V2A-Proben:

$\nu$  = Streckschwingung;  $\delta$  = Beugeschwingung; ip = in plane; s = symmetrisch; as = asymmetrisch.

Raman Modi								
Signalnummer	1	2	3	4	5	6	7	8
Rel. Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )	<b>475</b>	<b>770</b>	<b>850</b>	<b>970</b>	<b>1000</b>	<b>1245</b>	<b>1380</b>	<b>1600</b>
Zuweisung	$\delta(\text{O-Si-O})$	$\nu(\text{Si-O-Si})$	Si-O-Fe	$\nu(\text{Si-O})\text{H}$	$\nu(\text{Si-O-C})$	$\delta(\text{C-H})$	$\delta(\text{CH}_2)$ ip	$\nu(\text{C=C})$

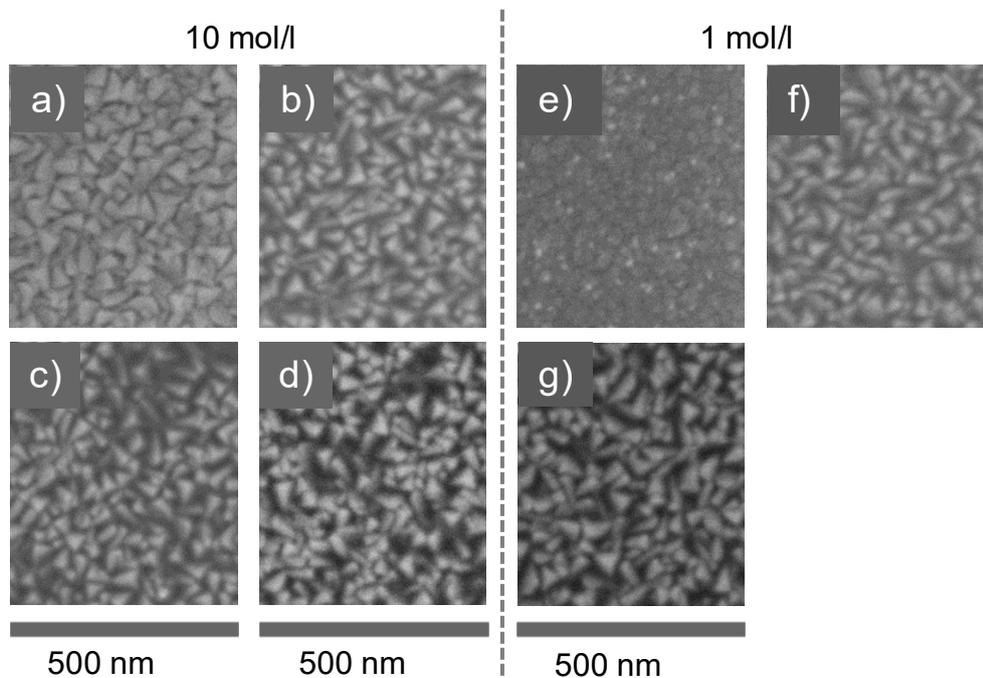
Raman Modi			
Signalnummer	9	10	11
Rel. Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )	<b>2870</b>	<b>2945</b>	<b>3085</b>
Zuweisung	$\nu_s(\text{C-H})$	$\nu_{as}(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-H, C=C})$

Die Informationen aus der XPS-Analyse der adsorbierten Schichten zeigten viele Ähnlichkeiten, sowohl in quantitativen als auch in chemischen Trends und somit auch in den Bindungen. Besonders die C-, Si-, und O-Si/C-Signale deuteten auf eine stärkere Oberflächenbedeckung durch adsorbiertes VTMS auf den mit höher konzentrierter NaOH-behandelten V2A- und B058-Proben hin. Es bestand möglicherweise auch ein Zusammenhang mit der höheren OH-Konzentration an der Oberfläche oder der verstärkten Oberflächenrauheit. Bei allen Proben mit VTMS war es durch SERS möglich, freie Vinylgruppen an der Oberfläche nachzuweisen. Zusätzlich gab es Signale, die für eine Bindung des VTMS auf Edelstahl über Fe-O-Si und eine Vernetzung innerhalb der VTMS-Moleküle sprachen.

#### **4.3. Analyse der Polymeranbindung auf Edelstahl mit Haftvermittler VTMS Beschichtung**

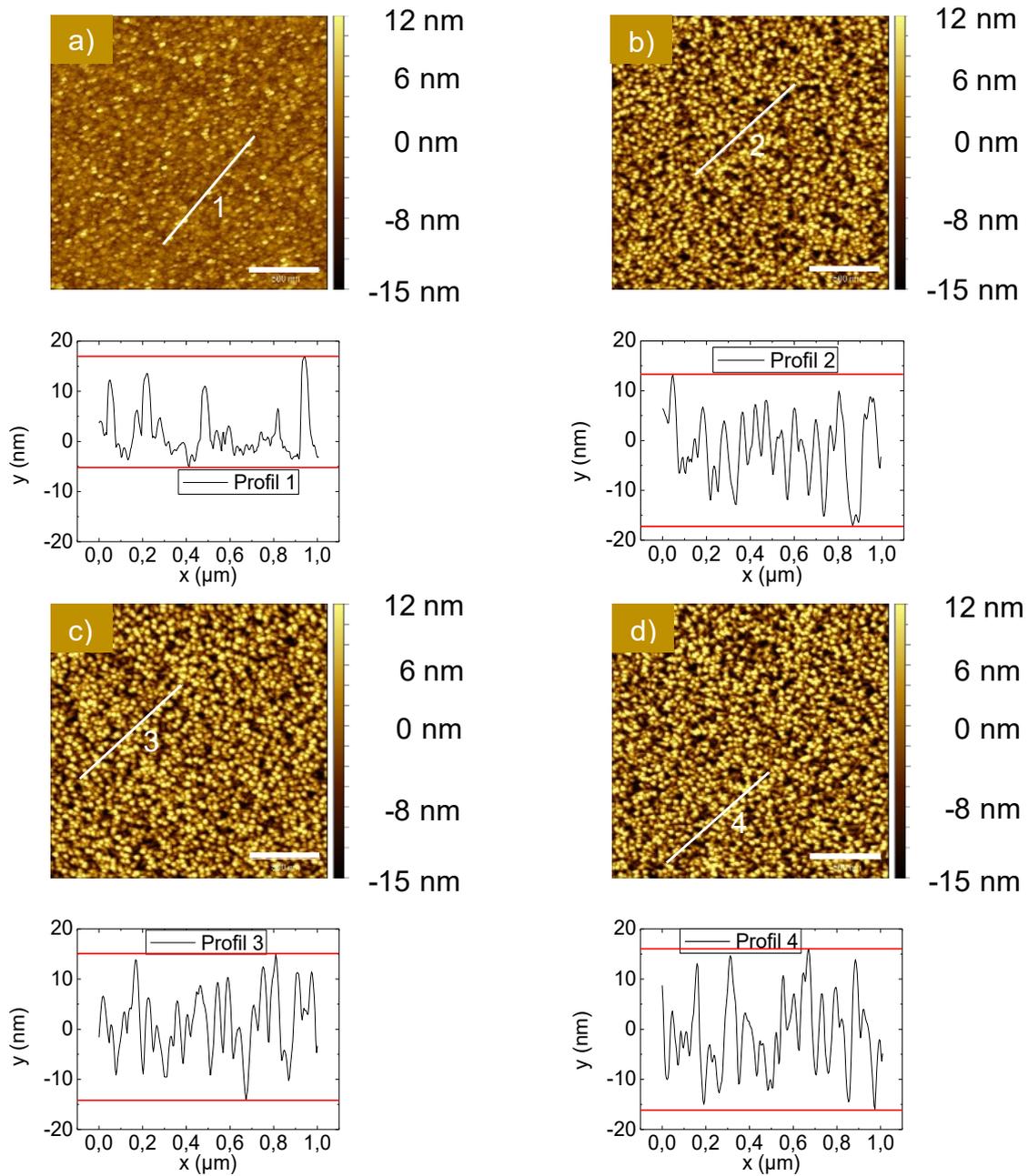
Eine ausführliche Analyse der Polymer-Filmbildung auf Edelstahl mit adsorbierten VTMS, hergestellt aus einer Polymerlösung mit Poly/Kat, Poly/Vern und Poly/Vern/Kat wurde durchgeführt. Für die Bildung von Polymerschichten auf der Oberfläche wird in Abhängigkeit der verwendeten Polymerlösung ein unterschiedliches Verhalten erwartet. Bei der Verwendung der Poly/Kat-Lösung wird anfänglich eine monolagenartige Belegung an der Oberfläche ohne oder sehr geringer Netzwerkbildung erwartet. Für die mit Poly/Vern-Lösung hergestellten Polymerfilme wird bereits anfänglich von einer Netzwerkbildung zwischen Polymersträngen ausgegangen, während die Poly/Vern/Kat-Lösung zu einem vollständig vernetzten Polymerfilm führen sollte.

Der Zugang zu topografischen Informationen kann für die Analyse von Polymerfilmen von entscheidender Bedeutung sein und ermöglicht es, insbesondere Unterschiede in der Filmbildung auf der Oberfläche von V2A-Stahl sichtbar zu machen. Eine erste topografische Untersuchung der hergestellten V2A-Proben mit Polymermaterial wurde mittels REM durchgeführt. Abbildung 48 zeigt beispielhaft die REM-Aufnahmen von NaOH-vorbehandeltem (10 mol/l, 10 min, 30°C) V2A mit adsorbiertem VTMS (Abb. 48 a) und zusätzlichen Polymermaterial (Abb. 48 b – d). Die REM-Bilder mit Polymermaterial auf dem 2 min in NaOH-Lösung behandeltem V2A in 1 mol/l konzentrierter Lösung sehen ähnlich aus und sind in Abb. 48 e – g zu finden. Alle REM-Aufnahmen zeigen eher homogen verteilte Strukturen ohne signifikante Lochstrukturen (Pinholes) oder ähnliche Inhomogenitäten. Es sind dreieckige Strukturen erkennbar, die als Inseln interpretiert werden können. Die Proben mit Polymermaterial (Abb. 48 b – d und f – g) zeigen einen deutlich höheren Kontrast im Vergleich zur Referenzprobe (Abb. 48 a und e), was auf eine verstärkte Inselbildung hinweisen könnte. Eine leichte Zunahme des Kontrasts dieser Strukturen scheint von Abb. 48 b – d bzw. f – g erkennbar zu sein. Diese höheren Inseln könnten mit einer Zunahme des Vernetzungsgrads des Polymermaterials durch den Einfluss des Vernetzers und des Katalysators zusammenhängen.



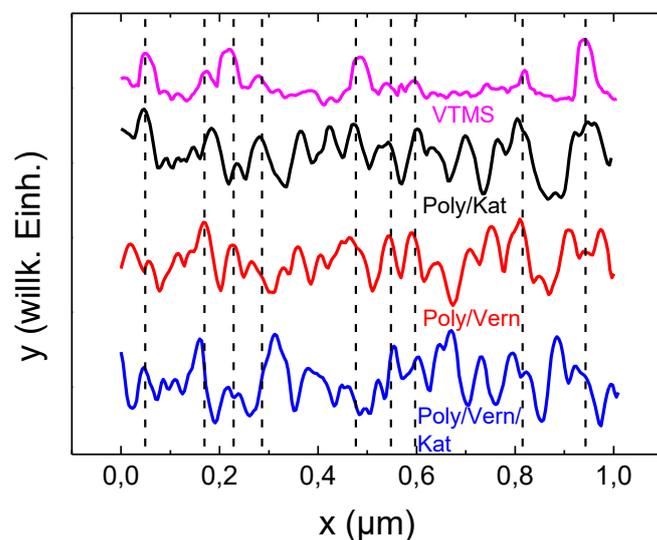
**Abb. 48:** REM-Abbildungen (aufgenommen mit SE(U) bei 1,0 kV und 100k-fachen Vergrößerung) der V2A Filme nach NaOH-Vorbehandlung und Beschichtung mit a) nur VTMS (10 mol/l, 10 min); b) Poly/Kat (10 mol/l, 10 min); c) Poly/Vern (10 mol/l, 10 min); d) Poly/Vern/Kat (10 mol/l, 10 min); e) nur VTMS (1 mol/l, 2 min); f) Poly/Kat (1 mol/l, 2 min); g) Poly/Vern/Kat (1 mol/l, 2 min).

Für Analyse der V2A-Proben mit Polymermaterial wurde auch hier AFM als ergänzende Methode zur REM verwendet, um weitere Informationen für die topographische Oberflächenanalyse zu gewinnen. Abbildung 49 zeigt AFM-Bilder von mit NaOH-vorbehandeltem (10 mol/l, 10 min, 30°C) V2A mit nur adsorbiertem VTMS (Abb. 49 a) und V2A-Proben zusätzlich mit Polymermaterial (Abb. 49 b–d). Die Höhenprofile unter den AFM-Bildern entstanden bei der Messung entlang der diagonalen weißen Linien, die in jedem AFM-Bild zu sehen sind. Die AFM-Aufnahmen der Proben mit Polymermaterial auf V2A mit Vorbehandlung in schwach konzentrierter NaOH-Lösung (1 mol/l, 2 min, 30°C) sehen ähnlich aus und sind im Anhang A. 2 zu finden. Die erkennbaren Strukturen in den AFM- und REM-Bildern sind sehr ähnlich und damit korrelieren die Aussagen gut.



**Abb. 49:** AFM-Abbildungen der V2A-Filme nach NaOH-Vorbehandlung (10 mol/l, 10 min) und Beschichtung des V2A mit a) nur VTMS; b) Poly/Kat; c) Poly/Vern; d) Poly/Vern/Kat, horizontale Maßstableiste in den Abbildungen entsprechen 500 nm. Die den weißen diagonalen Linien zugeordneten Höhenprofile sind unter den entsprechenden AFM-Bildern dargestellt.

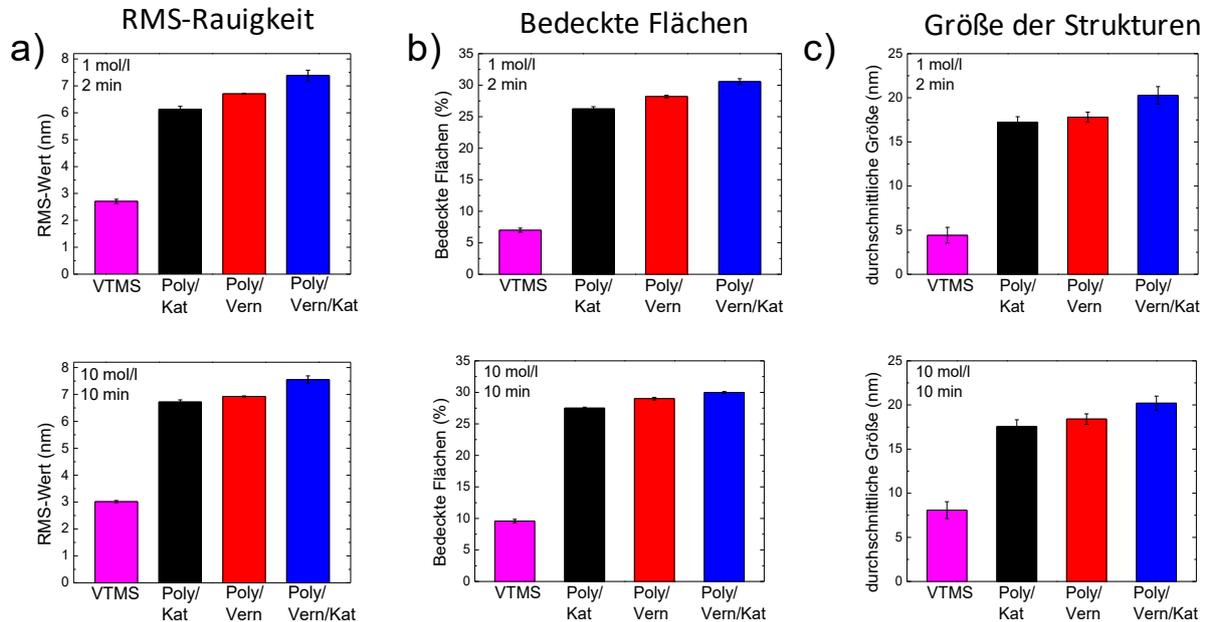
Die Aufnahmen mit den Höhenprofilen belegen die verstärkte Inselbildung durch die Anlagerung des Polymermaterials. Ein anschaulicher Vergleich aller Tiefenprofile aus Abb. 49 ist in Abb. 50 dargestellt. Die Inseln sind lateral ähnlich weit auseinander, optisch ähnlich groß und homogen verteilt und anscheinend zu größeren Strukturen koaguliert. Die größeren Unebenheiten, die aus den Höhenprofilen ersichtlich sind, deuten insbesondere auf große Polymerinseln auf den vorbehandelten V2A-Oberflächen hin (siehe Abb. 49). Die Schätzungen der Anzahl der Inseln pro Fläche auf den polymerbehandelten Oberflächen ergaben recht ähnliche Werte, die auch in auffällender Ähnlichkeit mit der Anzahl der Oberflächenerhebungen stehen (siehe Abb. 50).



**Abb. 50:** Vergleich der Höhenprofile der V2A-Filme mit und ohne Polymeranbindung nach NaOH-Vorbehandlung (10 mol/l, 10 min, 30 °C) und Beschichtung des V2A allein mit VTMS (magenta); Poly/Kat (schwarz); Poly/Vern (rot); Poly/Vern/Kat (blau) aus Abb. 49. Die gestrichelten vertikalen Linien dienen als Orientierungshilfe, es lassen sich so die Positionen der Erhöhungen der Datenpunkte in den jeweiligen Profilen besser untereinander vergleichen.

In Abschnitt 3.7. wurde auf die Analyse der AFM-Bilder für die Ermittlung der Inseloberflächenbedeckung und durchschnittlichen Inselgröße mittels ImageJ eingegangen. Eine Übersicht über die quantitativen Ergebnisse in Form von RMS-Werten (Abb. 51 a), der Oberflächenabdeckung durch Inseln (Abb. 51 b) und der durchschnittlichen Inselgröße (Abb. 51 c) der AFM-Bilder ist in Abb. 51 dargestellt. Die entsprechenden Daten zu Abb. 51 sind in Tab. 10 zu finden. Alle Werte (RMS-Rauigkeit, Inseloberflächenbedeckung und durchschnittliche Größe) sind nach der

Polymeranbindung deutlich erhöht und bei allen Proben mit Polymermaterial tendieren alle Werte dazu, durch die starke NaOH-Vorbehandlung (10mol/l, 10 min) leicht erhöht zu sein.



**Abb. 51:** Analyse der AFM-Abbildungen nach der Ablagerung verschiedener Polymerfilme. a) RMS-Werte; b) bedeckte Flächen mit Inseln; c) durchschnittliche Inselgröße verschiedener Polymerfilme auf unterschiedlich mit NaOH-vorbehandelten V2A-Proben wird durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben.

**Tab. 10:** Analyse der AFM-Abbildungen nach dem Aufbringen verschiedener Polymerfilme (entsprechen der Daten von Abb. 51):

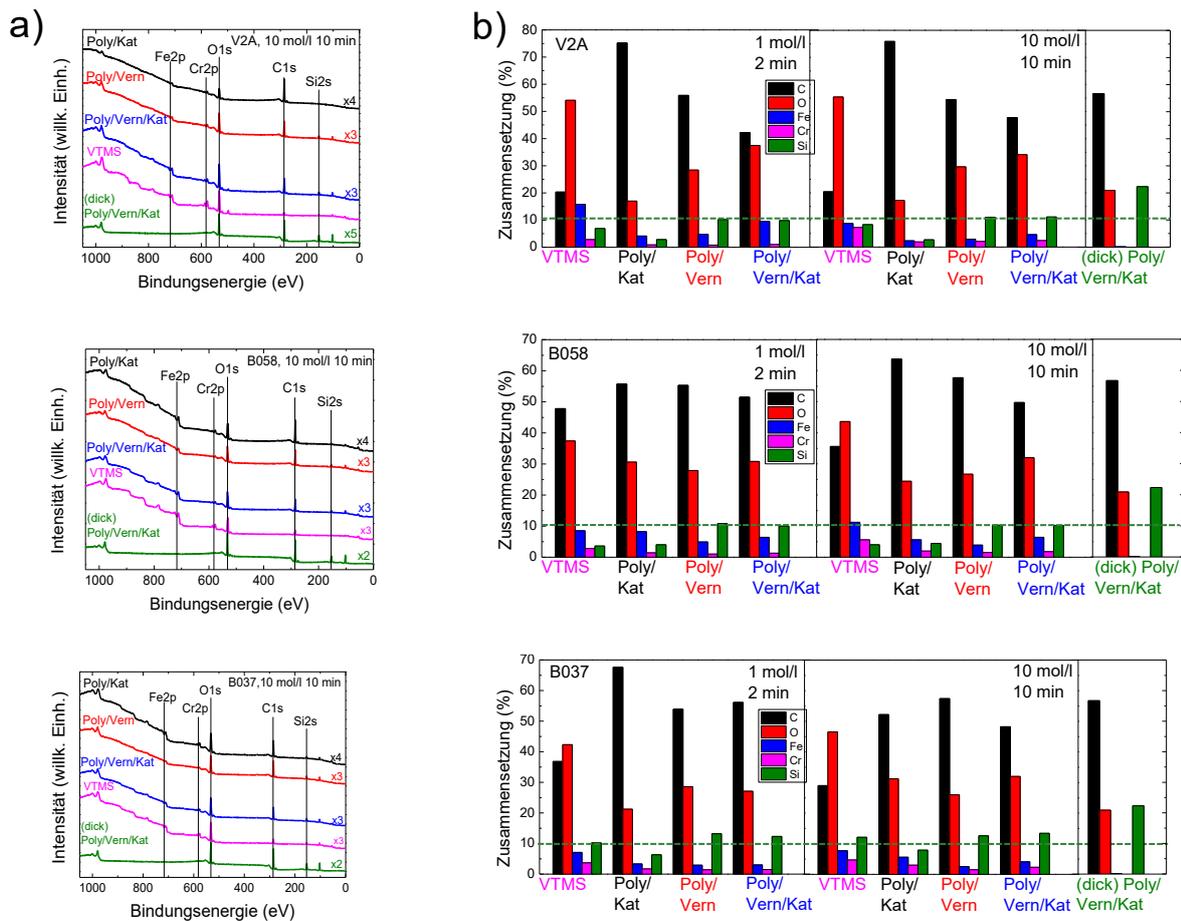
NaOH 1 mol/l 2 min (Abb. 51, oben):

Probe	RMS Rauheit (nm)	bedeckte Flächen (%)	Größe der Strukturen (nm)
VTMS	2,7 ± 0,1	7,0 ± 0,3	4,4 ± 0,9
Poly/Kat	6,1 ± 0,1	26,2 ± 0,4	17,2 ± 0,6
Poly/Vern	6,7 ± 0,1	28,2 ± 0,2	17,8 ± 0,6
Poly/Vern/Kat	7,4 ± 0,2	30,6 ± 0,5	20,3 ± 1,0

NaOH 10 mol/l 10 min (Abb. 51, unten):

Probe	RMS Rauheit (nm)	bedeckte Flächen (%)	Größe der Strukturen (nm)
VTMS	3,0 ± 0,1	9,6 ± 0,3	8,1 ± 0,9
Poly/Kat	6,7 ± 0,1	27,5 ± 0,2	17,6 ± 0,8
Poly/Vern	6,9 ± 0,1	29,0 ± 0,2	18,4 ± 0,6
Poly/Vern/Kat	7,6 ± 0,1	30,0 ± 0,2	20,2 ± 0,8

Ein Anstieg von Poly/Kat (schwarzer Balken) zu Poly/Vern (roter Balken) und Poly/Vern/Kat (blauer Balken) ist erkennbar. Der Inhalt der Polymerlösung hat anscheinend einen entscheidenden Einfluss auf die Inselbeschaffenheit. Der RMS-Wert wurde durch die Polymerablagerungen deutlich erhöht, und zwar bis zu einem Faktor von etwa 2,5 (siehe Abb. 51 a, Balken in Magenta im Vergleich zu den anderen Balken). Moderate Erhöhungen hinsichtlich RMS-Wert, Inselflächenbedeckung und typischer Größe der Inselstrukturen sind auch beim Übergang von Poly/Kat (schwarzer Balken) zu Poly/Vern (roter Balken) und PolyVern/Kat (blauer Balken) zu erkennen. Es bedecken beispielsweise gebildeten Inseln durch die Ablagerung von Poly/Vern/Kat (blauer Balken) auf einer mit NaOH (10 mol/l, 10 min) geätzten und mit VTMS beschichteten V2A-Probe etwa 30 % der Oberfläche und haben eine Größe von etwa 20 nm. Bei einem dicken Polymerfilm auf der V2A, der mit einer höher konzentrierten Lösung hergestellt wurde (1 gew. % anstatt 0,04 gew. % Polymerlösung mit Poly/Vern/Kat), ist die Oberfläche vergleichsweise glatt, es ist keine Inselstruktur erkennbar und der RMS-Wert liegt bei 0,1 nm. Die Analyse des chemischen Zustands insbesondere der vernetzten Strukturen, der Grenzflächen und Dünnschichtbildung polymerbeschichteter V2A-, B058- und B037-Proben erfolgte mittels XPS. Die Übersichtsspektren von Proben mit Polymermaterial auf V2A, B058 und B037 mit VTMS und NaOH-Vorbehandlung (10 mol/l, 10 min), die aus einer 0,04 gewichtsprozentigen Polymerlösung mit Poly/Kat- (schwarze Linie), Poly/Vern- (rote Linie) und Poly/Vern/Kat-Mischung (blaue Linie) und einer Referenzprobe nur mit adsorbiertem VTMS auf V2A, B058 bzw. B037 (magentafarbene Linien) hergestellt wurden, sowie ein Polymerreferenzfilm, der aus einer 1-gewichtsprozentigen-Lösung mit Poly/Vern/Kat (alle grüne Linien) hergestellt wurde, sind in Abb. 52 a dargestellt.



**Abb. 52:** a) XPS-Übersichtsspektren der V2A- (oben), B058- (Mitte) und B037-Proben (unten), die 10 min lang in 10 mol/l NaOH-Lösung behandelt wurden und mit Poly/Kat (schwarz), Poly/Vern (rot), Poly/Vern/Kat (blau), nur VTMS (magenta) und Poly/Vern/Kat (dicker Film, grün) beschichtet sind. Zur besseren Sichtbarkeit wurden einige Übersichtsspektren um einen Faktor vergrößert.

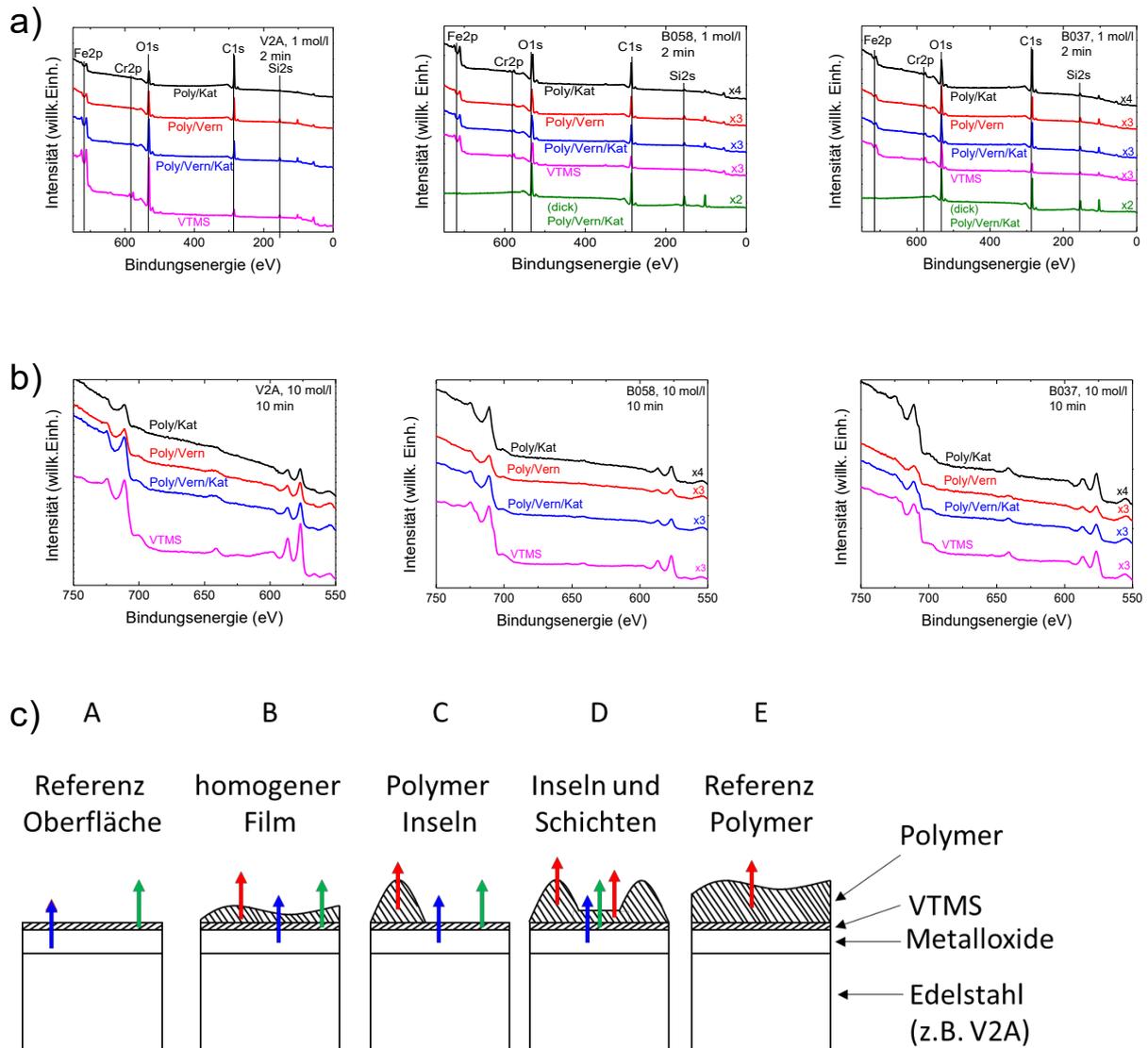
b) Elementare Oberflächenzusammensetzungen der Oberflächen von V2A-Proben mit einer Vorbehandlung in 1 mol/l NaOH-Lösung für 2 min (linke Seite) und von den XPS-Übersichtsspektren in a) (rechte Seite) sowie von einem dicken Polymer-Referenzfilm. Die gestrichelte grüne Linie bei 10 % liefert eine bessere Orientierung für den Vergleich der Si-Zusammensetzungen der Proben.

Die Übersichtsspektren des Polymermaterial auf V2A, B058 und B037 mit Vorbehandlung für 2 min in 1 mol/l NaOH-Lösung sind in Abb. 53 a dargestellt. Abb. 52 b zeigt die chemische Zusammensetzung, die aus den XPS-Übersichtsspektren von Abb. 52 a und aus den Spektren von Proben mit ähnlicher Beschichtung (Poly/Kat, Poly/Vern, Poly/Vern/Kat und nur VTMS) mit verschiedenen

NaOH-vorbehandelten (1 mol/l, 2 min) Proben ermittelt wurde (siehe Abb. 53 a). Die entsprechenden Daten von Abb. 52 b sind in Tab. 11 – 13 zu finden. Alle polymerbeschichteten Proben, hergestellt aus einer 0,04-prozentigen Lösung haben sehr ähnliche Elementpeaks und einen ähnlichen abfallenden spektralen Untergrund in den Spektren. Signale von hauptsächlich der Polymerbestandteile (C, O, Si) und des Edelstahls (Fe, Cr) sind in den Spektren zu erkennen. Die Spektren der Referenzproben nur mit VTMS und ohne Polymermaterial (Magenta) haben eine leicht andere Steigung im Untergrund. Das Spektrum der Referenzprobe von V2A hat ein zusätzliches Signal bei einer Bindungsenergie von 498 eV. Dieser Peak ist der Auger-Linie von Na-KLL zuordenbar und könnte auf NaOH-Reste an der Oberfläche aus der NaOH-Lösung vom Vorbehandlungsprozess zurückgeführt werden. Das Übersichtsspektrum der dickeren Polymerschicht (Grün) zeigt keine auffälligen Metall-Signale und keinen Untergrundanstieg, wie in den anderen Übersichtsspektren zu sehen sind. Wir können daraus schließen, dass der Polymerfilm das Substrat vollständig bedeckt und die Schichtdicke die XPS-Informationstiefe übersteigt. Der dicke Polymerfilm hat eine relativ glatte Oberfläche, was ein niedriger RMS-Wert von 0,1 nm gezeigt hat. Die Schichtdicke der Probe mit dickem Polymerfilm ist vermutlich 10 – 30 nm und eine glatte Schicht. Bei der Polymer-Adsorption folgt vermutlich eine erste Inselbildung an den vorhandenen Rauigkeiten der Stahloberfläche und anschließend erfolgt ein bevorzugtes Auffüllen der Zwischenräume. Hiermit lässt sich der Unterschied der RMS-Werte bzw. der Übergang von rau zu glatt von den dünnen Polymerfilmen im Vergleich zum dicken Polymerfilm erklären. Beim Betrachten der Zusammensetzung der Übersichtsspektren (siehe Abb. 52 und Tab. 11 – 13) ist eine erhebliche Menge an Sauerstoff (O) auf allen Proben mit nur VTMS auffällig. Dieser hohe gemessene Sauerstoffanteil und die deutlich sichtbaren Metallsignale (Fe 2p und Cr 2p) sprechen dafür, dass die Metalloxide auf der V2A-, B058- bzw. B037-Oberfläche in hohem Maße zum O 1s-Signal der Proben mit VTMS beitragen. Die Probe mit dem dicken Polymerfilm hat einen recht hohen Si-Gehalt von über 20 % und das Si/O-Verhältnis liegt bei etwa 1:1 nahe dem stöchiometrischen Verhältnis des Vernetzers. Auf diese Weise weisen die Daten auf einen hohen Beitrag des Vernetzers im Vergleich zum Beitrag des Polymers an der Filmoberfläche hin. Bei allen polymerbeschichteten Proben ist Kohlenstoff (C) die Hauptkomponente, was aufgrund der Vernetzer- bzw. Polymerstruktur auch zu erwarten ist. Zieht man einen Vergleich zwischen allen

polymerbeschichteten Proben, ist der höchste C-Gehalt aber auch der niedrigste Si-Gehalt bei allen Poly/Kat-Proben zu erkennen. Ein niedriger Si- und auch O-Gehalt im Vergleich zu Kohlenstoff lässt sich aufgrund der Dominanz des kohlenstoffbasierten Polymers in der Poly/Kat-Probe erklären. Alle Poly/Vern- und Poly/Vern/Kat-Proben haben einen recht ähnlichen Si-Gehalt. Der höhere Si-Gehalt im Vergleich zu den Proben mit nur adsorbierten VTMS ist ein Beleg für den Einbau des Vernetzers im Polymermaterial. Bei allen Proben mit Polymermaterial ist bei einer stärkeren NaOH-Vorbehandlung (10 mol/l, 10 min) der Si-Gehalt tendenziell etwas höher. Bei allen polymerbeschichteten V2A- und bei den B058-Proben mit stärkerer NaOH-Behandlung ist ein Anstieg des O-Gehalts von Poly/Kat zu Poly/Vern und Poly/Vern/Kat zu beobachten. Entweder könnte dies ein Hinweis auf ein starkes Si-O-Netzwerk sein oder die Metalloxidsignale aus kaum bedeckten Bereichen zwischen den Polymerinseln könnten sichtbar werden. Betrachtet man die an dem Polymermaterial gemessenen Si/O-Intensitätsverhältnisse im Vergleich zu den jeweiligen Atomverhältnissen insbesondere im Vernetzer Material und berücksichtigt die dazugehörigen Metall/Sauerstoff-Intensitätsverhältnisse, so kommt man zum Schluss, dass wahrscheinlich beide der oben genannten Effekte die experimentellen Daten bestimmen. Die XPS-Ergebnisse bestätigen die Bildung des Polymerfilms durch Inselwachstum, wie zuvor aus den AFM-Daten geschlossen. Aus der Verringerung der Metallsignalintensität der Polymer-beschichteten Proben würde man eine mehr als 30 %ige Bedeckung durch Polymerinseln erwarten und damit einen noch höheren Wert als man durch die AFM-Messung erhalten hatte. Wie aus dem AFM geschlossen wurde, ist eine zusätzliche Verringerung der Metallintensität durch Polymerketten, die auf der Oberfläche zwischen den Inseln angeordnet sind, zu erwarten. Die Si-, O- und Metallgehalte belegen eine Teilbedeckung der Oberflächen durch die verschiedenen Polymerfilminseln im direkten Vergleich zu den jeweiligen Werten für die beiden Referenzen mit adsorbiertem VTMS und mit dem dicken Polymerfilm. Unterschiedliche Modelle für die Polymerverteilungen auf der behandelten Oberfläche sind in Abb. 53 c dargestellt. Auf eine Bedeckung von weniger als der Hälfte der Oberflächen durch Inseln deuten die XPS-Daten hin, was zu den AFM-Ergebnissen recht ähnlich ist. Die Untergrundsteigung vor allem bei den polymerbeschichteten V2A- und B058-Proben deuten zusätzlich auf eine gewisse Polymerablagerung zwischen den dicken Inseln. Diese Beobachtung korreliert gut mit der bereits aufgeführten Vermutung für die unterschiedlichen RMS-Werte beim

dicken Polymerfilm im Vergleich zu den dünnen Polymerfilmen. Die Zunahme des XPS-Untergrundstiegs aus den Übersichtsspektren (Abb. 52 a) in



**Abb. 53:** a) XPS Übersichtsspektren der V2A-Proben, die 2 min lang in 1 mol/l NaOH-Lösung behandelt wurden und mit Poly/Kat (schwarz), Poly/Vern (rot), Poly/Vern/Kat (blau), nur VTMS (magenta) und Poly/Vern/Kat (dicker Film, grün) beschichtet sind; b) Veranschaulichung des zunehmenden XPS-Untergrundanstiegs aus den Übersichtsspektren (Abb. 52 a) in Abhängigkeit von der Filmabscheidung; die Spektren wurden auf das Intensitätsmaximum des Cr 2p<sub>3/2</sub>-Signals normiert; c) In A-D sind mehrere wahrscheinliche Oberflächenbedeckungsszenarien dargestellt. Farbige Pfeile zeigen den Weg der Photoelektronen durch die Probe, die von den Metalloxiden (blau), der adsorbierten VTMS-Schicht (grün) und den Polymeren (rot) stammen, während der Messung der XPS-Übersichtsspektren.

Abhängigkeit von der Schichtabscheidung ist in Abb. 53 b zu finden. Eine stärkere Neigung des Untergrunds weist auf eine erhöhte Bedeckung auf der Probe. Eine zumindest teilweise Bedeckung der Oberfläche durch Polymermaterial auch zwischen den hervorstehenden Polymerinseln impliziert eine Konstellation zwischen den Modellen C und D in Abb. 53 c.

**Tab. 11:** Zusammensetzung der Oberfläche aus den XPS-Übersichtsspektren (entsprechende Daten aus Abb. 52 b, V2A):

NaOH 1 mol/l 2 min (linke Seite von Abb. 52 b):

Probe V2A	C (%)	O (%)	Fe (%)	Cr (%)	Si (%)
VTMS	20,3	54,1	15,8	2,8	6,9
Poly/Kat	75,2	17,0	4,1	0,9	2,8
Poly/Vern	55,9	28,4	4,7	0,8	10,2
Poly/Vern/Kat	42,2	37,5	9,5	1,0	9,8

NaOH 10 mol/l 10 min (rechte Seite von Abb. 52 b):

Probe V2A	C (%)	O (%)	Fe (%)	Cr (%)	Si (%)
VTMS	20,4	55,4	8,7	7,2	8,3
Poly/Kat	75,9	17,2	2,3	1,9	2,7
Poly/Vern	54,4	29,6	2,9	2,1	11,0
Poly/Vern/Kat	47,8	34,1	4,6	2,4	11,1
Poly/Vern/Kat (dick)	56,7	20,9	0,1	0,0	22,3

**Tab. 12:** Zusammensetzung der Oberfläche aus den XPS-Übersichtsspektren (entsprechende Daten aus Abb. 52 b, B058):

NaOH 1 mol/l 2 min (linke Seite von Abb. 52 b):

Probe B058	C (%)	O (%)	Fe (%)	Cr (%)	Si (%)
VTMS	47,8	37,4	8,5	2,8	3,6
Poly/Kat	55,7	30,6	8,2	1,4	4,0
Poly/Vern	55,3	27,9	4,9	1,0	10,8
Poly/Vern/Kat	51,5	30,8	6,4	1,3	10,0

NaOH 10 mol/l 10 min (rechte Seite von Abb. 52 b):

Probe B058	C (%)	O (%)	Fe (%)	Cr (%)	Si (%)
VTMS	35,6	43,6	11,2	5,6	4,0
Poly/Kat	63,7	24,4	5,6	2,0	4,4
Poly/Vern	57,7	26,7	3,9	1,5	10,3
Poly/Vern/Kat	49,7	32,0	6,4	1,8	10,2
Poly/Vern/Kat (dick)	56,7	20,9	0,1	0,0	22,3

**Tab. 13:** Zusammensetzung der Oberfläche aus den XPS-Übersichtsspektren (entsprechende Daten aus Abb. 52 b, B037):

NaOH 1 mol/l 2 min (linke Seite von Abb. 52 b):

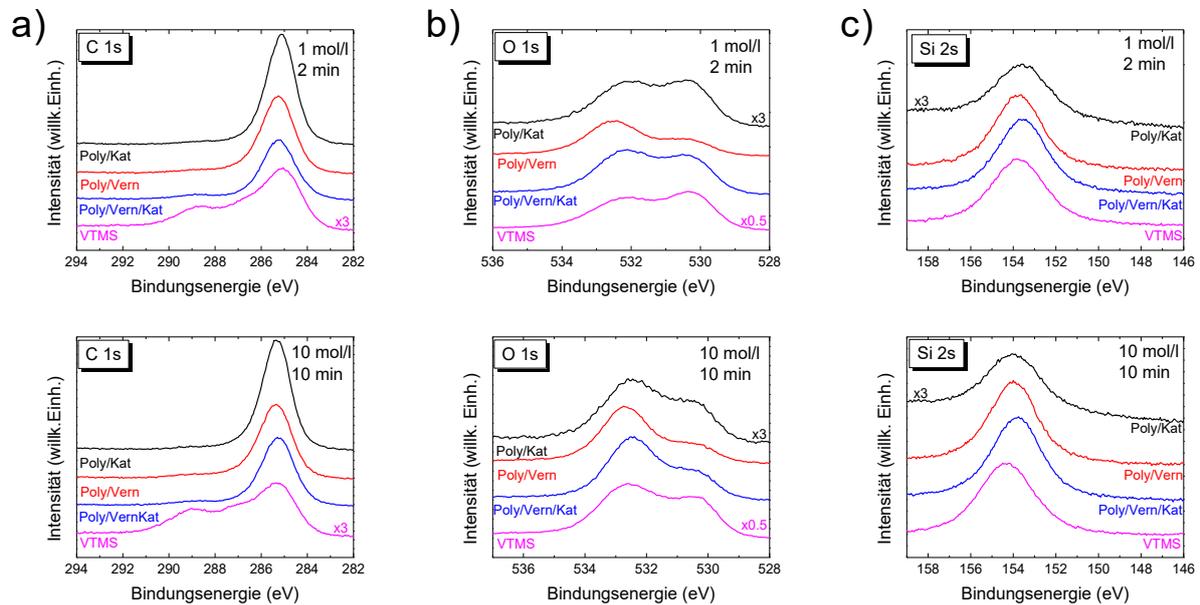
Probe B037	C (%)	O (%)	Fe (%)	Cr (%)	Si (%)
VTMS	36,8	42,3	7,1	3,7	10,2
Poly/Kat	67,6	21,2	3,3	1,7	6,3
Poly/Vern	53,9	28,6	2,9	1,4	13,2
Poly/Vern/Kat	56,1	27,1	3,0	1,5	12,3

NaOH 10 mol/l 10 min (rechte Seite von Abb. 52 b):

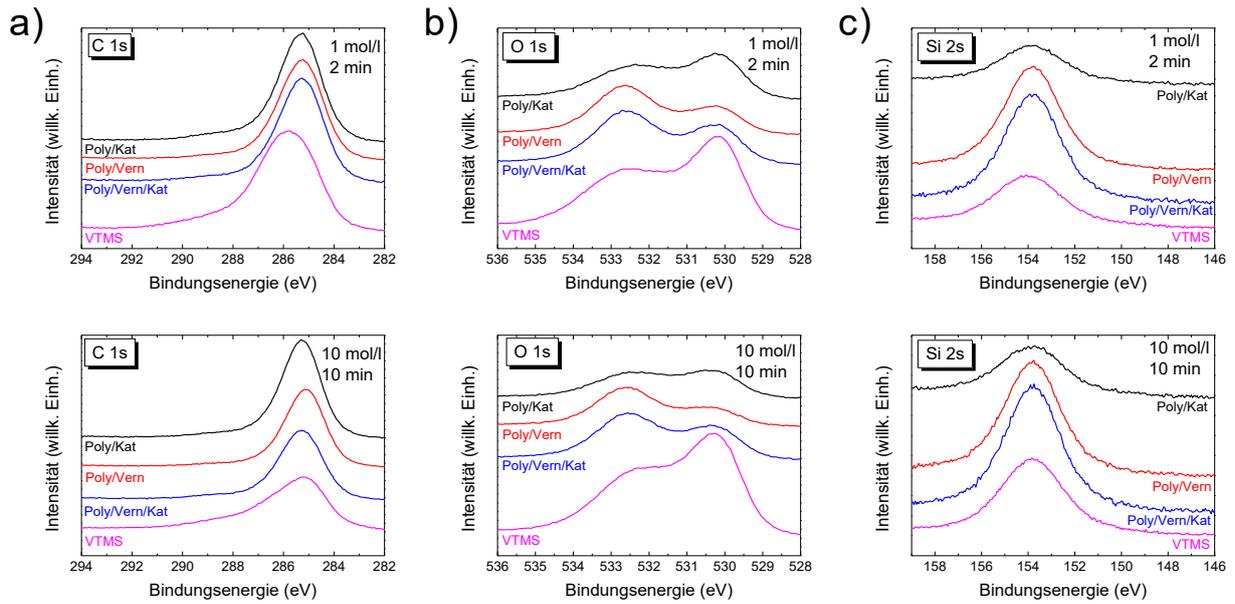
Probe B037	C (%)	O (%)	Fe (%)	Cr (%)	Si (%)
VTMS	29,0	46,5	7,7	4,7	12,1
Poly/Kat	52,2	31,2	5,6	3,0	7,9
Poly/Vern	57,4	26,0	2,5	1,5	12,6
Poly/Vern/Kat	48,2	32,0	4,1	2,3	13,4
Poly/Vern/Kat (dick)	56,7	20,9	0,1	0,0	22,3

Die Zusammensetzung der Oberfläche bei allen Proben nach den unterschiedlichen NaOH-Behandlungen ist recht ähnlich. Es gibt keine Hinweise auf Beeinträchtigung der Molekularstrukturen des Polymers oder VTMS. Ein Vergleich von XPS-Rumpfniveau-Spektren a) C 1s, b) O 1s und c) Si 2s für verschiedene Polymermaterialien, die aus einer Polymerlösung mit Poly/Kat (schwarze Linie), Poly/Vern (rote Linie) und Poly/Vern/Kat (blaue Linie) auf V2A, B058 und B037 mit VTMS-Film und NaOH-Vorbehandlung (1 mol/l, 2 min und 10 mol/l, 10 min) hergestellt wurden und einer Referenzprobe nur mit VTMS (magentafarbene Linie), ist in Abb. 54 – 56 dargestellt. Alle Spektren werden in ihrer absoluten Intensität verglichen, und einige Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung mit einem Faktor multipliziert. Die Peakformen und -intensitäten der C 1s- und Si 2s-Peaks, der Proben mit adsorbiertem VTMS (magenta) unterscheiden sich von den polymerbeschichteten Proben. Die C 1s-Spektren haben intensivere Erscheinungen im Bereich höherer Bindungsenergie (siehe Abb. 54 –56) und die Position der Si 2s-Peaks der polymerbeschichteten Proben sind in Richtung niedriger Bindungsenergie verschoben. Die O 1s-Signale zeigen ebenfalls Unterschiede zwischen den verschiedenen Polymerfilmen, auf die später in der Diskussion der Peak-Komponenten näher eingegangen wird. Um einen besseren Einblick in die chemische Bindung der Polymerbeschichtung zu erhalten, wurde eine Peakfit-Analyse der C 1s-, O 1s- und Si 2s-Spektren (Abb. 54 – 56) durchgeführt. Abbildung 57 zeigt das Ergebnis der Peakfits von a) C 1s-, b) O 1s- und c) Si 2s-Rumpfniveau-Spektren einer V2A-Probe mit Polymermaterial (oben), die aus einer

Polymerlösung mit Poly/Vern/Kat-Gemisch hergestellt wurde, und einer V2A-Referenzprobe allein mit adsorbiertem VTMS (unten). Beide Proben wurden 10 Minuten in hochkonzentrierter 10 mol/l NaOH-Lösung vorbehandelt.

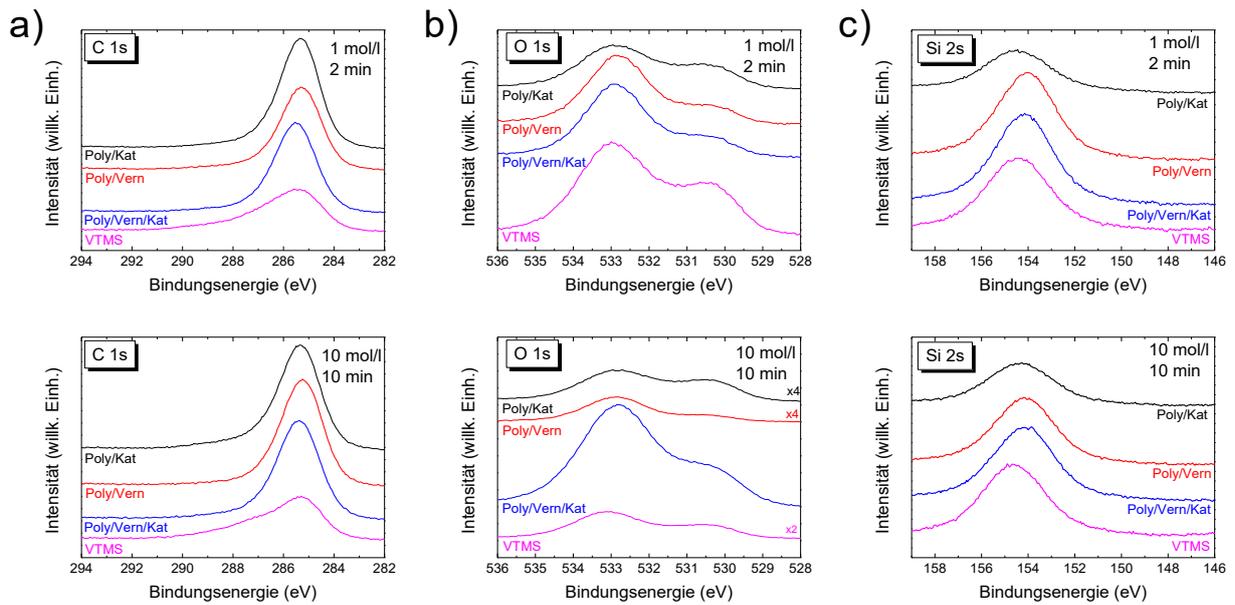


**Abb. 54:** XPS-Rumpfniveau-Spektren der Polymer-Filme auf V2A. a) C 1s, b) O 1s und c) Si 2s von NaOH-behandeltem V2A (obere Reihe: 1 mol/l und untere Reihe: 10 mol/l) mit verschiedenen Beschichtungen, wie in den Legenden angegeben. Zur besseren Sichtbarkeit wurden einige Spektren um einen Faktor vergrößert. Die Intensitäten in willkürlichen Einheiten (willk. Einh.) sind proportional zu den absoluten Intensitäten, die in Kilo-Counts pro Sekunde (kcps) gemessen werden.

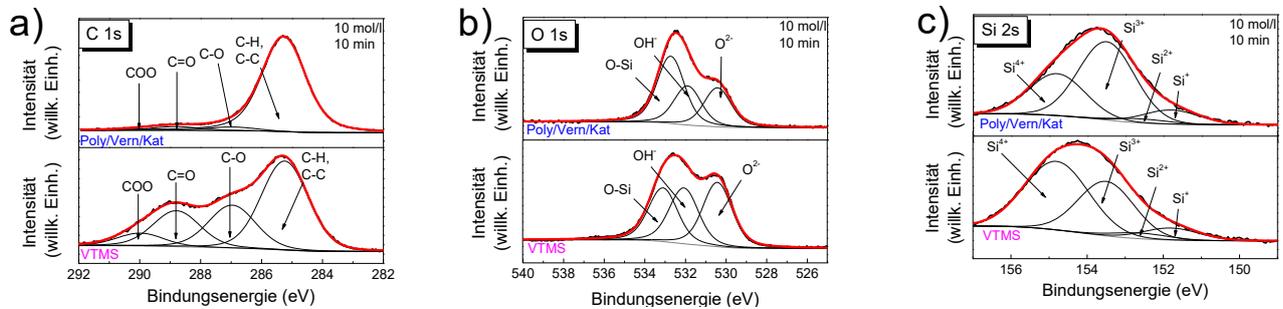


**Abb. 55:** XPS-Rumpfniveau-Spektren der Polymer-Filme auf B058. a) C 1s, b) O 1s und c) Si 2s von NaOH-behandeltem B058 (obere Reihe: 1 mol/l und untere Reihe: 10 mol/l) mit verschiedenen Beschichtungen, wie in den Legenden angegeben. Zur besseren Sichtbarkeit wurden einige Spektren um einen Faktor vergrößert. Die Intensitäten in willk. Einh. sind proportional zu den absoluten Intensitäten, die in kcps gemessen werden.

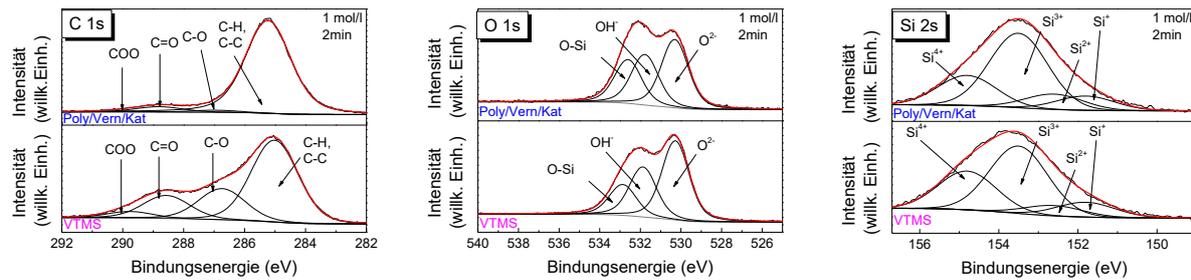
Das Ergebnis der Peakfits einer V2A-Probe mit gleichem Polymermaterial (oben) bzw. V2A nur mit VTMS (unten), welches aber dafür für 2 min in 1 mol/l konzentrierter NaOH-Lösung vorbehandelt wurde, ist in Abb. 58 zu sehen.



**Abb. 56:** XPS-Rumpfniveau-Spektren der Polymer-Filme auf B037. a) C 1s, b) O 1s und c) Si 2s von NaOH-behandeltem B037 (obere Reihe: 1 mol/l und untere Reihe: 10 mol/l) mit verschiedenen Beschichtungen, wie in den Legenden angegeben. Zur besseren Sichtbarkeit wurden einige Spektren um einen Faktor vergrößert. Die Intensitäten in willk. Einh. sind proportional zu den absoluten Intensitäten, die in kcps gemessen werden.

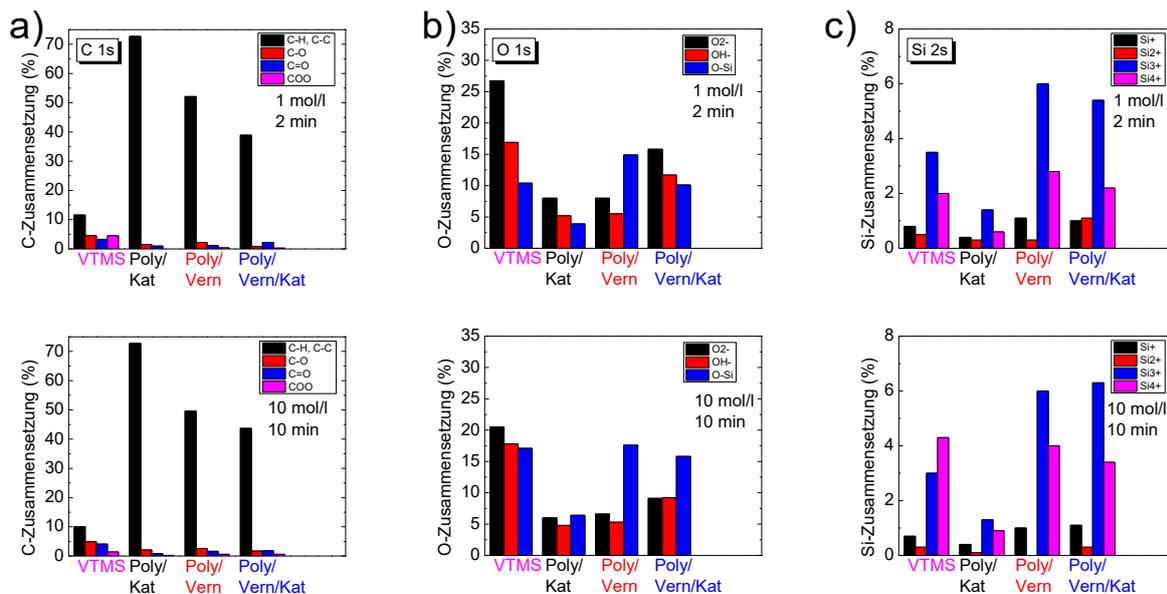


**Abb. 57:** Analyse der Peakform ausgewählter Rumpfniveau-Spektren von Polymerfilme auf V2A. a) C 1s-, b) O 1s-, und c) Si 2s-Spektren von VTMS-beschichteten (unten) und Poly/Vern/Kat-beschichteten V2A-Stahl Proben (oben). NaOH-Behandlung erfolgte in einer 10 mol/l NaOH-Lösung für 10 min. Die gemessenen Spektren werden mit den Komponenten verglichen, die sich aus den Peakfits (schwarz) und den entsprechenden Summenkurven (rot) ergeben, und es werden Zuordnungen für die Peak-Komponenten angegeben.



**Abb. 58:** Analyse der Peakform ausgewählter Rumpfniveau-Spektren von Polymerfilme auf V2A. a) C 1s-, b) O 1s-, und c) Si 2s-Spektren von VTMS-beschichteten (unten) und Poly/Vern/Kat-beschichteten V2A-Stahl Proben (oben). NaOH-Behandlung erfolgte in einer 1 mol/l NaOH-Lösung für 2 min. Die gemessenen Spektren werden mit den Komponenten verglichen, die sich aus den Peakfits (schwarz) und den entsprechenden Summenkurven (rot) ergeben, und es werden Zuordnungen für die Peak-Komponenten angegeben.

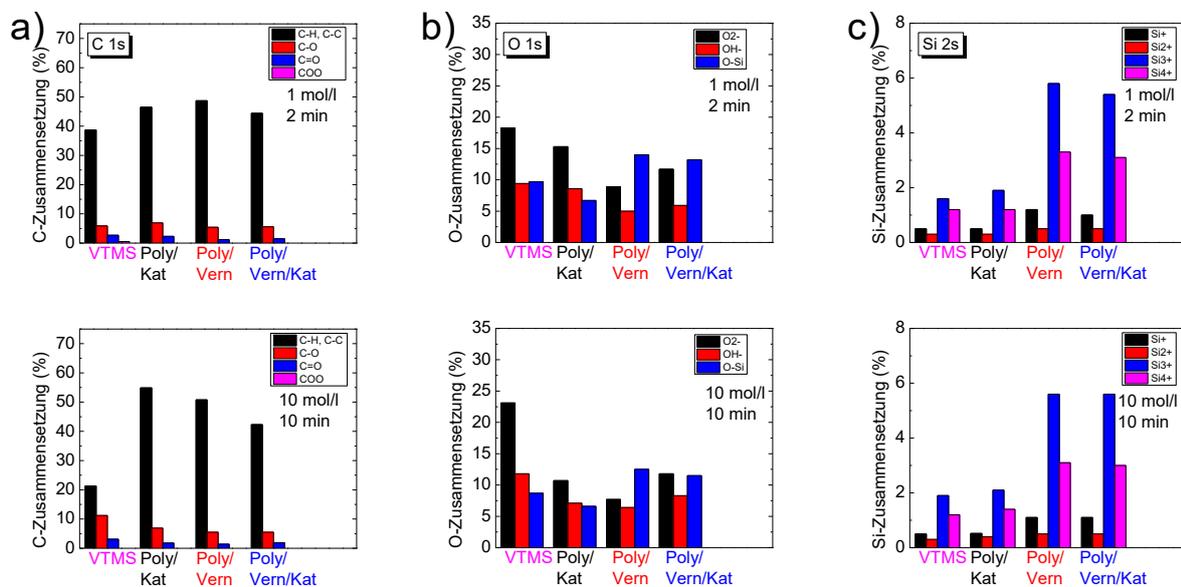
Die Beschreibung der C 1s-Spektren erfolgte mit vier, der O 1s-Spektren mit drei und der Si 2s-Spektren mit vier Fit-Komponenten. Bei den C 1s-Spektren wird der Peak bei einer Bindungsenergie von 285,2 eV dem Kohlenstoff zugeordnet, der an ein anderes C oder H gebunden ist (C-C-, C-H-Gruppen), während die Peaks bei 287 eV, 288,8 eV und 290 eV den C-O-, C=O- bzw. COO-Gruppen zugeordnet werden können [120]. Bei den O 1s-Spektren bezieht sich der Peak bei 530,4 eV auf Oxide ( $O^{2-}$ ), der bei 532,0 eV auf Hydroxide ( $OH^-$ ) und der dritte bei höherer Bindungsenergie repräsentiert O-Si-Bindungen bei 533,1 eV [115, 119]. Die O-Si-Komponente erscheint bei den Proben ohne Polymermaterial auf der Oberfläche um 0,4 eV verschoben bei einer Bindungsenergie von 532,7 eV. Im Falle des Si 2s-Spektrums werden die vier Komponenten bei einer Bindungsenergie von 151,8 eV als  $Si^+$ , bei 152,6 eV als  $Si^{2+}$ , bei 153,5 eV als  $Si^{3+}$  und bei 154,8 eV als  $Si^{4+}$  identifiziert [103]. Die Korrelation der O 1s-Peakfit-Ergebnisse zu den Ergebnissen der Si 2s-Fits machen die beobachtete Verschiebung aufgrund unterschiedlicher chemischer Umgebungen nachvollziehbar. Auf die unterschiedlichen Verschiebungen bezüglich des chemisch-strukturellen Hintergrundes wird im späteren Verlauf eingegangen.



**Abb. 59:** Beiträge verschiedener chemischer Spezies auf unterschiedlich behandelten V2A-Proben zur relativen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten, ermittelt aus Peakfits von XPS-Rumpfniveau-Spektren für a) C 1s, b) O 1s und c) Si 2s. Die verschiedenen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. Obere Reihe: Vorbehandlung in 1 mol/l konzentrierter NaOH-Lösung für 2 min; untere Reihe: Vorbehandlung in 10 mol/l NaOH für 10 min.

Abb. 59 – 61 zeigen den zusammengefassten (relativen) Beitrag der beschichteten V2A-, B058- und B037-Oberflächen, der aus den Peakkomponenten der a) C 1s-, b) O 1s- und c) Si 2s-Rumpfniveau-Spektren ergibt. Bei den polymerbeschichteten Proben dominiert die C-C-, C-H-Komponente eindeutig das C 1s-Spektrum. Die C-O-Komponente ist bei den Proben mit adsorbiertem VTMS und ohne Polymerschicht deutlich höher. Dies unterstützt die Annahme, dass der Kohlenstoff als Hauptelement des Polymers und die Methoxygruppen in der VTMS-Molekularstruktur auf der beschichteten Oberfläche der Edelstahlproben überall präsent ist. Ein größerer Unterschied der O-Anteile ist bei den Proben mit adsorbierten VTMS im Vergleich zu polymerbeschichteten Proben zu erkennen. O<sup>2-</sup>- und OH<sup>-</sup>-Signale sind vermutlich die Metalloxide des Edelstahls und die O-Si-Signale zeigen wahrscheinlich die Netzwerkbildung oder die Entstehung von Metallsiloxan Bindungen [115]. O<sup>2-</sup> ist der Hauptanteil bei allen Proben mit VTMS und O-Si bei allen Poly/Vern- und Poly/Vern/Kat-Proben. Das geringe Signal der O-Si-Komponente der Poly/Kat-Proben spricht für die schwächste Netzwerkbildung im Vergleich aller polymerbeschichteten Proben. Üblicherweise wird für die Analyse der Peakform von

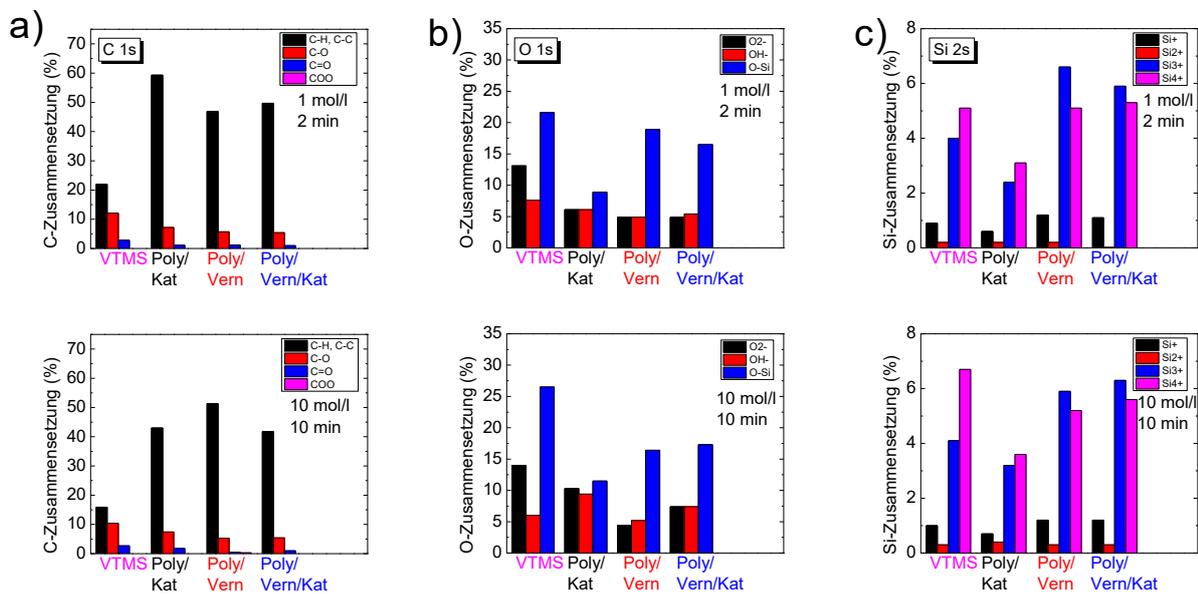
Si das Si 2p-Rumpfniveau-Spektrum verwendet [131-136]. Bei der XPS-Analyse von Edelstahl liegen die Fe 3s- und Si 2p-Rumpfniveaus nur wenige Bindungsenergien auseinander und deshalb erfolgte die Analyse über das Si 2s-Signal [103]. Im Vergleich zu allen Si-Komponenten sind die Si<sup>3+</sup>- und Si<sup>4+</sup>-Komponenten, die für die R-Si(-O)<sub>3</sub>- und Si(-O)<sub>4</sub>-Gruppen stehen, auffällig intensiv. R ist hierbei eine funktionelle Gruppe wie eine Methyl-(-CH<sub>3</sub>) oder Hydroxidgruppe (-OH). Die relativen Intensitäten der Si<sup>2+</sup>- und Si<sup>1+</sup>-Komponenten sind deutlich weniger ausgeprägt. Nach der VTMS-Molekülstruktur werden höchstens drei Sauerstoffnachbarn in der Si-Umgebung (Si<sup>3+</sup>) erwartet, jedoch könnte z.B. durch Wärme eine Oxidationsänderung und somit eine höhere Oxidationsstufen (Si<sup>4+</sup>) hervorgerufen werden.



**Abb. 60:** Beiträge verschiedener chemischer Spezies auf unterschiedlich behandelten B058-Proben zur relativen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten, ermittelt aus Peakfits von XPS-Rumpfniveau-Spektren für a) C 1s, b) O 1s und c) Si 2s. Die verschiedenen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. Obere Reihe: Vorbehandlung in 1 mol/l konzentrierter NaOH-Lösung für 2 min; untere Reihe: Vorbehandlung in 10 mol/l NaOH für 10 min.

Die Si 2s-Peakfit-Daten der polymerbeschichteten Proben mit Vernetzer zeigen, dass das Si-Netzwerk hauptsächlich aus der Si<sup>3+</sup> gefolgt von der Si<sup>4+</sup>-Komponente besteht. Der Unterschied zwischen den Polymerfilmen, die mit dem zusätzlichen Einsatz von Katalysatoren hergestellt wurden, besteht in der Zunahme der Si<sup>2+</sup>-

Komponente mit zwei Sauerstoffnachbarn in der Si-Umgebung ( $R_2\text{-Si}(-\text{O})_2$ ). Die  $\text{Si}^+$ -Komponente zeigt fast keinen Unterschied.

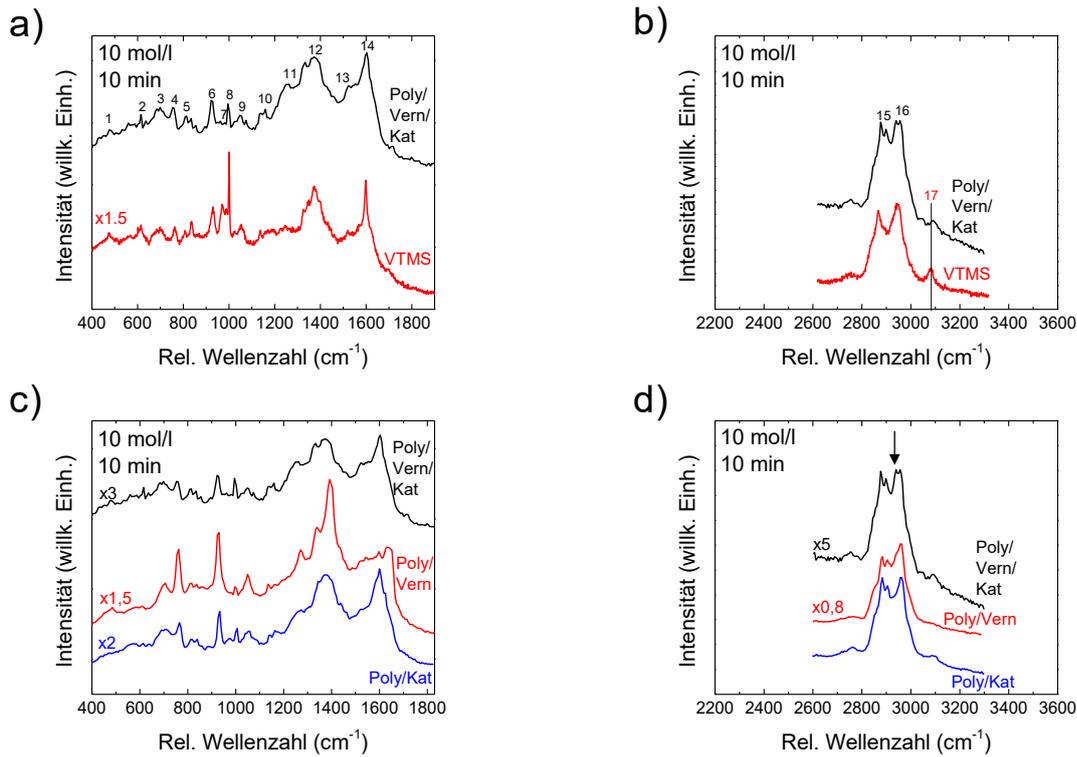


**Abb. 61:** Beiträge verschiedener chemischer Spezies auf unterschiedlich behandelten B037-Proben zur relativen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten, ermittelt aus Peakfits von XPS-Rumpfniveau-Spektren für a) C 1s, b) O 1s und c) Si 2s. Die verschiedenen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. Obere Reihe: Vorbehandlung in 1 mol/l konzentrierter NaOH-Lösung für 2 min; untere Reihe: Vorbehandlung in 10 mol/l NaOH für 10 min.

SERS ist eine geeignete Methode, um die funktionellen Gruppen des Polymer- und Haftvermittlermaterials auf der Oberfläche von V2A-Edelstahl zu analysieren. Eine Zusammenstellung der SERS-Spektren eines adsorbierten VTMS-Films auf V2A [137] mit Polymerfilmen bestehend aus Polymer, Vernetzer und Katalysator ist in Abb. 62 a und b dargestellt. Abbildung 62 c und d gibt einen Überblick über die SERS-Spektren der verschiedenen Polymerfilme auf V2A nach 10-minütiger Vorbehandlung der Stahlprobe in 10 mol/l konzentrierter NaOH-Lösung. Die Spektren der Polymerfilme auf V2A nach einer Behandlung von 2 min in 1 mol/l konzentrierter NaOH-Lösung sind im Anhang in A. 3 zu finden und liefern ähnliche Ergebnisse. Um die Signale anschaulich darzustellen, wurden einige Spektren mit einem Faktor multipliziert. Die untersuchten Ergebnisse der detektierten Signale waren für alle Polymer- und VTMS-Filme ähnlich (siehe Abb. 62), einige Spektren zeigten jedoch Unterschiede in kleinen Merkmalen. Insbesondere wurden SERS-Signale von den funktionellen Gruppen von EPM-g-VTMDs, VTMS und dem

Vernetzer nachgewiesen. Zuordnungen zu gemessenen Raman-Signalen sind in Tabelle 14 aufgeführt. Hierbei wurde die Bandenzuordnung entsprechend den vorhandenen Literaturquellen einschließlich der durchgeführten Inline-Raman-Monitoring-Studie über den Herstellungsprozess des EPM-g-VTMDS Polymers berücksichtigt [6, 124-126, 128-130]. Vor allem die Raman-Signale der C-C-C-, -CH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>3</sub>-Schwingungen, die hauptsächlich von der Polymerkette des EPM-g-VTMDS und Vernetzers stammen, sind in den Spektren zu finden. Das Signal bei 1245 cm<sup>-1</sup> wurde der symmetrischen CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung und bei 1380 cm<sup>-1</sup> der CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung in der Ebene zugeordnet. Die C-C-C-Schwingungen erschienen bei 920, 1050 und 1160 cm<sup>-1</sup>. Die symmetrischen und asymmetrischen C-H-Strecksignale der CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Gruppen erschienen zwischen 2870 und 2945 cm<sup>-1</sup>. Im Vergleich zur Probe mit Poly/Kat war bei der Probe mit Poly/Vern/Kat eine zusätzliche Schulterstruktur im Bereich der niedrigeren relativen Wellenzahlen erkennbar (Abb.62 d).

Der Unterschied lässt sich mit mindestens einer zusätzlichen chemischen Gruppe mit Kohlenstoff-Endgruppen erklären, die bei der Bindung an der Oberfläche von V2A oder durch die Bildung eines anderen Netzwerks innerhalb des Polymerfilms entsteht (Abb. 62, schwarzer Pfeil). Eine intensive Bande um 1000 cm<sup>-1</sup> wurde der Si-O-C-Schwingung zugeordnet. Die Si-CH<sub>3</sub>-Schaukelschwingung tritt bei 840 cm<sup>-1</sup> auf. Die Signale bei 615, 700, 770 und 970 cm<sup>-1</sup> werden den Si-O- und Si-C-Schwingungen zugeschrieben. Das Signal bei 475 cm<sup>-1</sup> wird durch die Deformationsschaukelschwingung von Si-O-Si beschrieben. Im VTMS sind zusätzlich die Si-CH=CH<sub>2</sub>-Schwingungen der Vinylgruppen 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C-Streckungsschwingung) und 3085 cm<sup>-1</sup> (C-H-Streckschwingung) Raman-aktiv. Die Signale für Vinylgruppen können auch aus freien Gruppen von Vernetzer-Molekülen auf der Oberfläche entstehen. Das Signal bei 1500 cm<sup>-1</sup>, das amorphem Kohlenstoff zugeschrieben wird [138], kann man im Zusammenhang sehen mit C, das durch Ag Bedampfung auf die Probe gelangen ist.



**Abb. 62:** SERS-Spektren der Poly/Vern/Kat- (schwarz), VTMS- (rot; a und b), Poly/Vern- (rot; c und d), Poly/Kat- (blau; c und d) beschichtete V2A-Stahl-Proben. Die NaOH-Vorbehandlung von V2A wurde 10 min in einer 10 mol/l konzentrierten Lösung durchgeführt. Zur besseren Veranschaulichung wurden einige Spektren um einen Faktor vergrößert. Der schwarze Pfeil weist auf die zusätzliche Schulterstruktur bei der Poly/Vern/Kat-Probe hin.

**Tab. 14:** SERS-Signale der unterschiedlich mit NaOH-behandelten V2A-Proben mit Poly/Vern/Kat-, Poly/Vern-, Poly/Kat- and nur VTMS-Beschichtung:

$\nu$  = Streckschwingung;  $\delta$  = Beugeschwingung; ip = in plane; s = symmetrisch; as = asymmetrisch.

Raman Modi									
Signalnummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Rel. Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	475	615	700	770	840	920	970	1000	1050
Zuweisung	$\delta$ (O-Si-O)	$\nu_s$ (Si-O-Si)	$\nu$ (Si-C)	$\nu$ (Si-O-Si)	$\delta$ (Si-CH <sub>3</sub> ) Rocking	$\delta$ (C-C-C)	$\nu$ (Si-O)H	$\nu$ (Si-O-C)	$\delta$ (C-C-C)

Raman Modi								
Signalnummer	10	11	12	13	14	15	16	17
Rel. Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	1160	1245	1380	1500	1600	2870	2945	3085
Zuweisung	$\delta$ (C-C-C)	$\delta$ (CH)	$\delta$ (CH <sub>2</sub> ) ip	amorpher C	$\nu$ (C=C)	$\nu_s$ (C-H)	$\nu_{as}$ (C-H)	$\nu$ (C-H, C=C)

Die Filmbildung von EPM-g-VTMDS wurde in frühen Stadien analysiert. Die Oberflächentopografie und die chemische Bindung der Polymere auf verschiedenen oxidierten V2A-Oberflächen wurden mit XPS, AFM, REM und SERS untersucht. Die AFM- und REM- sowie die XPS-Ergebnisse zeigten, dass die Bildung des Polymerfilms durch das Wachstum von Polymerinseln erfolgte. Es konnte festgestellt werden, dass nach dem anfänglichen Wachstum über die Polymerinseln dann sehr schnell ein sehr glatter Polymerfilm gebildet wurde, der deutlich glatter war als die Ausgangsoberfläche des Stahls. Chemische Komponenten und funktionelle Gruppen der wesentlichen Polymerbeiträge, des Vernetzers und des Polymerrückgrats, konnten mit Hilfe der XPS-Peakfit-Analyse und SERS identifiziert werden. Das Auftreten von Signalen, die mit Si-O-Si in Verbindung stehen, kann als ein deutlicher Hinweis auf eine laterale Vernetzung und die Bildung von Siliziumdioxid-Netzwerken in den Filmen auf der V2A-Oberfläche gesehen werden.

## 5. Zusammenfassung

Aktivieren, funktionalisieren und polymerbeschichten von Edelstahloberflächen spielen in vielfältigen industriellen Anwendungen wie z.B. im Automobilbau, in der Medizintechnik oder Luft- und Raumfahrt eine wichtige Rolle. Das Ermitteln der Substrat- und Beschichtungseigenschaften durch eine ausführliche Oberflächenanalyse und somit der Art der Bindungen und Anordnung der Komponenten in den oberflächennahen Bereichen einschließlich der Wechselwirkungen zwischen Schicht und Substratoberfläche ermöglicht für anwendungsnahe Beschichtungen ein tieferes Verständnis. Mit diesen genaueren Aussagen lässt sich der gesamte Beschichtungs- und Haftungsmechanismus optimieren. Durch die nanoskaligen Dimensionen ist es wichtig Analysemethoden zu wählen, die eine sehr hohe Oberflächenempfindlichkeit haben. Für einen Einblick zwischen Schicht und Substratoberfläche mussten die Beschichtungen hinreichend dünn hergestellt werden. Eine Analyse dreier unterschiedlicher Edelstahlsubstrate wurde durchgeführt. Zu diesen Edelstählen gehörten ein Si-Wafer mit V2A-Stahl-Beschichtung sowie zwei industriell verwendete Edelstähle B037 und B058.

Durch reaktive gasförmige Medien wie Ozon, Sauerstoff- bzw. Wasserplasma und NaOH-Lösungen wurden physikalische und chemische Oberflächenmodifikationen systematisch durchgeführt, mit dem Ziel, eine Oberflächenaktivierung durch Erzeugung einer möglichst hohen Hydroxygruppen-Besetzung auf der Oberfläche zu erreichen. Die Hydroxygruppen auf der Oberfläche ermöglichen eine Anbindung von Haftvermittlermolekülen. Vinyltrimethoxysilan (VTMS) ist eine Art von Haftvermittlermolekül. Bei VTMS findet die Anbindung an die Edelstahloberfläche über eine Kondensationsreaktion der Hydroxygruppen und Methoxy-Gruppen statt. Die freie Vinylgruppe von VTMS wird genutzt um über eine Additionsreaktion mit einer Si-H-Gruppe eines neu synthetisierten EPM-g-VTMDS-Polymers eine Metall-Polymer-Verbindung zu erzeugen. Die Filmbildung dieses Polymers wurde hinsichtlich der Bindung zu VTMS auf oxidierten Edelstahloberflächen untersucht. Der Einfluss des Vernetzers HANSA SFA 42100 und des Karstedts Katalysators auf die Filmbildung an der Oberfläche von Edelstahl wurde durch Abscheidung von Zweikomponenten- und vollständigen Dreikomponentenmischungen der Polymerbestandteile untersucht.

Die Auswirkungen der Oberflächenmodifikationen auf die Edelstähle wurden durch AFM-, REM- und XPS-Messungen und die Adsorption von VTMS zusätzlich mit SERS-Messungen analysiert. Informationen über die Topografie und die chemische Struktur der mit unterschiedlichem Polymer beschichteten Edelstähle wurden über AFM-, REM-, XPS- und SERS-Messungen erhalten. Aufgrund der inhomogenen Oberfläche der Edelstähle B037 und B058 war es nicht möglich, durch AFM und SERS-Messungen zuverlässig Analyseergebnisse zu erhalten. Somit wurden nur die Resultate der XPS- und REM-Messungen bei den Edelstählen B037 und B058 berücksichtigt und analysiert.

Für die verschiedenen Plasma- und Ozon-Expositionen wurden recht ähnliche Ergebnisse erzielt, und daher konzentrierten sich die vorgestellten Ergebnisse auf den Vergleich von mit O<sub>2</sub>-Plasma modifizierten und unterschiedlich NaOH-behandelten Edelstahloberflächen.

Ergebnisse eines DoE (Design of Experiments) von oberflächenmodifiziertem Edelstahl veranschaulichte die Abhängigkeiten der Oberflächenzusammensetzung, die durch die unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen und Prozessparameter auftreten. Behandlungen in NaOH bewirkten zusätzlich eine Veränderung der Rauheit der Oberfläche, bedingt durch verschiedenen gewählte Prozessparameter. Physikalischen Behandlungen wie O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung führten zu kaum einer Veränderung des Gehalts der Legierungselemente an der Oberfläche der Edelstähle, jedoch ist eine Erhöhung der Oxidschichtdicke zu beobachten. Durch die nasschemische NaOH-Behandlung wurde ein erhöhter Chromgehalt auf der Oberfläche beobachtet. Bei allen verwendeten Behandlungsmethoden wurden kohlenstoffhaltige Verunreinigungen effektiv von der Oberfläche entfernt. OH-terminierte Oberflächen konnten sowohl durch eine O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung als auch durch eine NaOH-Behandlung im ähnlichem Maße hergestellt werden, wobei die chemische Behandlung ein wenig wirksamer zu sein schien, was vermutlich mit der erhöhten Rauheit der Oberfläche zusammenhing. Für die Umwelt haben die verwendeten Prozessgase keine negativen Auswirkungen, dagegen können in den NaOH-Lösungen bei den nasschemischen Verfahren aus dem behandelten Edelstahl gelöste Metallionen, wie möglicherweise giftige höhere Oxidationsstufen- z.B. Chromat-Ionen- gebildet werden.

Bei den Proben mit gebundenem VTMS wurde auf der Oberfläche aller unterschiedlich aktivierten Stahloberflächen etwa die gleiche Menge an adsorbierten

VTMS-Molekülen gemessen (etwa eine Monolage). Der VTMS-Oberflächenanteil war bei Proben mit höherer OH-Terminierung durch die Vorbehandlung nur geringfügig höher. Mit den SERS-Messungen konnte die freien Vinylgruppen an der Oberfläche der Proben mit VTMS gezeigt werden. Zusätzliche Signale, die in den Spektren nach der SERS-Messung entdeckt wurden, deuten auf eine erfolgreiche Edelstahl-VTMS-Bindung über Fe-O-Si und Vernetzung innerhalb der VTMS-Moleküle hin.

Die Interpretation der AFM-, REM- und XPS-Ergebnisse von den Proben mit Polymermaterial lässt rückschließen, dass die Filmbildung über ein Polymerinselwachstum erfolgt. Mit der XPS-Peakformanalyse der Rumpfniveaus und SERS wurden die chemischen Merkmale der Polymerbeiträge, des Vernetzers und das Polymerrückgrat erfolgreich identifiziert. Signale, die der Si-O-Si-Gruppe zugeordnet werden können, liefern Argumente für eine laterale Vernetzung über Siliziumoxid-Netzwerke in den Polymerfilmen auf den Edelstahloberflächen.

Die Messergebnisse aus den Experimenten mit den V2A-Proben zeigten gleiche Trends wie die Experimente mit industriellem Edelstahl B037 und B058. Daher treffen die Kernaussagen aus der Analyse der unterschiedlichen Vorbehandlung für die Oberflächenaktivierung zur Anbindung des Haftvermittlers VTMS und des EPM-g-VTMDs-Polymers auf V2A auch für B037 und B058 zu.

Die in vorliegender Dissertation vorgestellte kontrollierte VTMS-Funktionalisierung der Edelstahloberflächen kann als Leitfaden zur Herstellung von Stahl-Polymer-Verbindungen genutzt werden, die gewonnenen Erkenntnisse in der Polymerfilmbildung eignen sich zur weiteren Untersuchung und Optimierung der neuartigen Polymer-Haftvermittlersysteme.

## Abstract

The activation, functionalization and polymer coating of stainless steel surfaces play an important role in a wide range of industrial applications, such as automotive engineering, medical technology or aerospace. Determining the substrate and coating properties through detailed surface analysis enables a deeper understanding of the coatings that are close to the application, along with the nature of the bonds and arrangement of the components in the near-surface regions, including the interactions between the layer and the substrate surface. The overall coating and adhesion mechanism can be optimized with this more accurate information. Due to the nanoscale dimensions, it is important to choose analytical methods that have very high surface sensitivity. The coatings had to be produced of a sufficient thinness to gain an insight between the coating and the substrate surface. An analysis of three different stainless steel substrates was performed. These substrates included a Si wafer with V2A steel coating and two industrially used stainless steels, B037 and B058.

Physical and chemical surface modifications were systematically carried out using reactive gaseous media such as ozone, oxygen or water plasma and NaOH solutions with the aim of achieving surface activation by generating the highest possible hydroxyl group occupation on the surface. The hydroxyl groups on the surface enable the binding of adhesion promoter molecules – such as vinyltrimethoxysilane (VTMS). With VTMS, the bonding to the stainless steel surface occurs via a condensation reaction of the hydroxyl and methoxy groups. The free vinyl group of VTMS is used to form a metal-polymer bond via an addition reaction with a Si-H group of a newly synthesized EPM-g-VTMDS polymer (Poly). The film formation of this polymer was investigated in terms of bonding to VTMS on oxidized stainless steel surfaces. The influence of the crosslinker HANSA SFA 42100 (Vern) and Karstedts catalyst (Kat) on the film formation on the surface of stainless steel was investigated by depositing two-component and complete three-component mixtures of the polymer components.

The effects of the surface modifications on the stainless steels were analyzed by AFM, SEM, and XPS measurements, and the adsorption of VTMS was additionally investigated with SERS measurements. Information on the topography and chemical structure of the stainless steels coated with different polymer was obtained via AFM,

SEM, XPS and SERS measurements. Due to the inhomogeneous surface of the B037 and B058 stainless steels, it was not possible to obtain reliable analytical results with AFM and SERS measurements. Thus, only the results from the XPS and SEM measurements were taken into consideration and analyzed for these B037 and B058 stainless steels.

Quite similar results were obtained for the different plasma and ozone exposures and, consequently, the presented findings focused on the comparison of stainless steel surfaces modified with O<sub>2</sub> plasma and treated with different NaOH.

The outcomes from a DoE (Design of Experiments) of surface-modified stainless steel illustrated the surface composition dependencies that occur due to the different surface treatments and process parameters. Treatments in NaOH additionally caused a change in the roughness of the outer layer due to different selected process parameters. Physical treatments such as O<sub>2</sub> plasma treatment caused little change in the content of alloying elements on the surface of the stainless steels but an increase in the oxide layer thickness can be observed. Increased chromium content on the outer layer was observed by the wet chemical NaOH treatment. Carbonaceous impurities were effectively removed from the surface by all treatment methods used. OH-terminated surfaces could be produced to a similar extent by both O<sub>2</sub> plasma treatment and NaOH treatment, although the chemical treatment appeared to be a little more effective which was probably related to the increased roughness of the surface. In relation to the environment, the process gases used have no negative effects but, in contrast, dissolved metal ions (such as possibly toxic higher oxidation states, e.g., chromate ions) can be formed in the NaOH solutions during the wet chemical processes from the treated stainless steel.

For the samples with bound VTMS, about the same amount of adsorbed VTMS molecules was measured on the surface of all differently activated steel surfaces (about one monolayer). The VTMS surface content was only slightly higher on samples with higher OH termination due to the pretreatment. SERS measurements were able to show the free vinyl groups on the outer layer of the samples with VTMS. Additional signals detected in the spectra after SERS measurement indicate successful stainless steel-VTMS binding via Fe-O-Si and crosslinking within the VTMS molecules.

Interpretation of the AFM, SEM, and XPS results from the samples with polymer material suggests that film formation occurs via polymer island growth. XPS peak

shape analysis of the hull levels and SERS successfully identified the chemical features of the polymer contributions, the crosslinker, and the polymer backbone. Signals that can be assigned to the Si-O-Si group provide arguments for lateral crosslinking via silicon oxide networks in the polymer films on the stainless steel surfaces.

The measurement results from the experiments with the V2A samples showed the same trends as the experiments with the B037 and B058 industrial stainless steels. Therefore, the key conclusions from the analysis of the different pretreatment for surface activation, for bonding the VTMS adhesion promoter and the EPM-g-VTMDS polymer on V2A, also apply to B037 and B058.

The controlled VTMS functionalization of the stainless steel surfaces presented in this dissertation can be used as a guide for the preparation of steel-polymer bonds, and the knowledge gained in polymer film formation can be used for further investigation and optimization of the novel polymer adhesion promoter systems.

## Literaturverzeichnis

- [1] R. Umweltbundesamt, A. Energiebilanzen, e. V, Das Energiekonzept 2050, in, 2010.
- [2] N.G.N.O.W.-u. Brennstoffzellentechnologie, Ein Portfolio von Antriebssystemen für Europa:  
Eine faktenbasierte Analyse, in.
- [3] U. Maier, Cost effective bipolar plate production process, in: f-cell 2014, 2014.
- [4] Outokumpu, Handbook of Stainless Steel, Avesta Research Center Sweden, 2013.
- [5] W. Medienbibliothek, Fest- und Flüssigsiliconkautschuk. Der Leitfaden für die Praxis, in.
- [6] S. Ulitzsch, T. Bäuerle, M. Stefanakis, M. Brecht, T. Chassé, G. Lorenz, A. Kandelbauer, Synthesis of an addition-crosslinkable, silicon-modified polyolefin via reactive extrusion monitored by in-line raman spectroscopy, *Polymers*, 13 (2021) 1246.
- [7] S. Ulitzsch, Entwicklung neuartiger Verbundsysteme für PEM-Brennstoffzellen-Dichtungen, in: University of Tuebingen, Tuebingen, Tuebingen, 2021, pp. 97.
- [8] J. Keir, XX. Experiments and observations on the dissolution of metals in acids, and their precipitations; with an account of a new compound acid menstruum, useful in some technical operations of parting metals, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, (1790) 359-384.
- [9] C.F. Schönbein, Ueber das Verhalten des Zinns und des Eisens gegen die Salpetersäure, *Annalen der Physik*, 113 (1836) 390-399.
- [10] M.Faraday, *Experimental Researches in Electricity*, University of London, London, 1844.
- [11] P. Bethier, Sur les Alliages du chrome avec le fer et avec l'acier, in: *Annales de Chimie et de Physique*, 1821, pp. 55-64.
- [12] P. Monnartz, Beitrag zum Studium der Eisenchromlegierungen:(unter besonderer Berücksichtigung der Säurebeständigkeit), in, Wilhelm Knapp, 1911.
- [13] K. Schwabe, Über die Ursachen der anodischen Passivität der Metalle, *Electrochimica Acta*, 3 (1960) 186-194.
- [14] K. Videm, The electrochemistry of uniform corrosion and pitting of aluminium, in, Institut for atomenergi, 1974.

- [15] T. Shibata, T. Takeyama, Pitting corrosion as a stochastic process, *Nature*, 260 (1976) 315-316.
- [16] T. Shibata, T. Takeyama, Death and Birth Stochastic Process in Pitting Corrosion of 17 Cr Ferritic Stainless Steels, in: *Metallic Corrosion. 8 th International Congress on Metallic Corrosion*, 1981, pp. 146-151.
- [17] I. Olefjord, The passive state of stainless steels, *Materials Science and Engineering*, 42 (1980) 161-171.
- [18] H.-H. Strehblow, P. Marcus, Mechanisms of pitting corrosion, *CORROSION TECHNOLOGY-NEW YORK AND BASEL-*, 17 (2002) 243-286.
- [19] S. Mischler, A. Vogel, H. Mathieu, D. Landolt, The chemical composition of the passive film on Fe□ 24Cr and Fe□ 24Cr□ 11Mo studied by AES, XPS and SIMS, *Corrosion Science*, 32 (1991) 925-944.
- [20] I. Olefjord, H. Fischmeister, ESCA studies of the composition profile of low temperature oxide formed on chromium steels—II. Corrosion in oxygenated water, *Corrosion Science*, 15 (1975) 697-707.
- [21] P. Marcus, J. Grimal, The anodic dissolution and passivation of NiCrFe alloys studied by ESCA, *Corrosion Science*, 33 (1992) 805-814.
- [22] G. Okamoto, Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, *Corrosion Science*, 13 (1973) 471-489.
- [23] H. Knote, S. Hofmann, H. Fischmeister, AES-und XPS-Untersuchungen zum Einfluß von Chrom, Nickel und Molybdän auf das Korrosionsverhalten von rostfreien Stählen in Säuren, *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 329 (1987) 292-297.
- [24] C. McBee, J. Kruger, Nature of passive films on iron-chromium alloys, *Electrochimica Acta*, 17 (1972) 1337-1341.
- [25] A. Revesz, Role of Noncrystalline Films in Passivation and Breakdown of Passivation, A. G. Revesz, Comsat Lab., Clarksburg, MD. and J. Kruger, NBS, Wash., D. C. *Passivity of Metals*, Frankenthal and Kruger, Ed. 1978, (1978).
- [26] C. Clayton, Y. Lu, A bipolar model of the passivity of stainless steel: the role of Mo addition, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (1986) 2465.
- [27] J. Tan, Y. Chao, H. Wang, J. Gong, J. Van Zee, Chemical and mechanical stability of EPDM in a PEM fuel cell environment, *Polymer degradation and stability*, 94 (2009) 2072-2078.
- [28] C. Nah, S.G. Kim, G.S. Shibulal, Y.H. Yoo, B. Mensah, B.-H. Jeong, B.K. Hong, J.-H. Ahn, Effects of curing systems on the mechanical and chemical ageing

resistance properties of gasket compounds based on ethylene-propylene-diene-termonomer rubber in a simulated fuel cell environment, *international journal of hydrogen energy*, 40 (2015) 10627-10635.

[29] C.-W. Lin, C.-H. Chien, J. Tan, Y.-J. Chao, J. Van Zee, Dynamic mechanical characteristics of five elastomeric gasket materials aged in a simulated and an accelerated PEM fuel cell environment, *international journal of hydrogen energy*, 36 (2011) 6756-6767.

[30] T. Cui, Y. Chao, X. Chen, J. Van Zee, Effect of water on life prediction of liquid silicone rubber seals in polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 9536-9543.

[31] N. Amyot, S. Lee, E. David, I. Lee, The effect of residual crosslinking by-products on the local dielectric strength of HV extruded cables, in: 2000 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (Cat. No. 00CH37132), IEEE, 2000, pp. 743-746.

[32] M. Das, C.-M. Shu, A green approach towards adoption of chemical reaction model on 2, 5-dimethyl-2, 5-di-(tert-butylperoxy) hexane decomposition by differential isoconversional kinetic analysis, *Journal of hazardous materials*, 301 (2016) 222-232.

[33] N. Hussin, G. Chen, The trapping characteristic of low density polyethylene in the presence of crosslinking by-products, in: *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2009, pp. 012007.

[34] A. Smedberg, A. Borealis, D. Wald, Determination of diffusion constants for peroxide by-products formed during the crosslinking of polyethylene, in: *Conference Record of the 2008 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, IEEE, 2008, pp. 586-590.

[35] B.M. Molloy, D.K. Hyslop, J. Scott Parent, Comparative analysis of delayed-onset peroxide crosslinking formulations, *Polymer Engineering & Science*, 54 (2014) 2645-2653.

[36] A.G. Ferradino, Antioxidant selection for peroxide cure elastomer applications, *Rubber Chemistry and technology*, 76 (2003) 694-718.

[37] D. Liu, A.M. Pourrahimi, L.K. Pallon, C.C. Sánchez, R.T. Olsson, M.S. Hedenqvist, L. Fogelström, E. Malmström, U.W. Gedde, Interactions between a phenolic antioxidant, moisture, peroxide and crosslinking by-products with metal oxide nanoparticles in branched polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 125 (2016) 21-32.

- [38] T. Cui, C.-W. Lin, C. Chien, Y. Chao, J. Van Zee, Service life estimation of liquid silicone rubber seals in polymer electrolyte membrane fuel cell environment, *Journal of Power sources*, 196 (2011) 1216-1221.
- [39] V. Pandarus, R. Ciriminna, G. Gingras, F. Béland, S. Kaliaguine, M. Pagliaro, Waste-free and efficient hydrosilylation of olefins, *Green Chemistry*, 21 (2019) 129-140.
- [40] Y. Nakajima, S. Shimada, Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives, *RSC advances*, 5 (2015) 20603-20616.
- [41] Y. Wang, B. Zhang, S. Zhou, Y. Chen, M. Liang, H. Zou, Preparation of high-performance epoxy-containing silicone rubber via hydrosilylation reaction, *Journal of Applied Polymer Science*, 137 (2020) 48397.
- [42] B. Zhang, R. Li, J. Luo, Y. Chen, H. Zou, M. Liang, Epoxy-silicone copolymer synthesis via efficient hydrosilylation reaction catalyzed by high-activity platinum and its effect on structure and performance of silicone rubber coatings, *Polymer Bulletin*, 75 (2018) 2105-2124.
- [43] J. Ji, X. Ge, W. Liang, X. Pang, R. Liu, S. Wen, J. Sun, X. Chen, J. Ge, Synthesis of High Molecular Weight Vinylphenyl-Containing MQ Silicone Resin via Hydrosilylation Reaction, *Coatings*, 9 (2019) 605.
- [44] R.Y. Lukin, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, G.E. Bekmukhamedov, D.G. Yakhvarov, Platinum-catalyzed hydrosilylation in polymer chemistry, *Polymers*, 12 (2020) 2174.
- [45] H. Maciejewski, A. Wawrzyńczak, M. Dutkiewicz, R. Fiedorow, Silicone waxes—synthesis via hydrosilylation in homo- and heterogeneous systems, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 257 (2006) 141-148.
- [46] J. Li, J. Peng, Y. Deng, C. Ma, G. Zhang, Y. Bai, G. Lai, Synthesis of platinum acetylide complexes and their application in curing silicone rubber by hydrosilylation, *Applied Organometallic Chemistry*, 26 (2012) 461-466.
- [47] M. Heidingsfeldová, M. Čapka, Rhodium complexes as catalysts for hydrosilylation crosslinking of silicone rubber, *Journal of applied polymer science*, 30 (1985) 1837-1846.
- [48] D. Troegel, J. Stohrer, Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view, *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (2011) 1440-1459.

- [49] I. Chodak, E. Zimanyova, The effect of temperature on peroxide initiated crosslinking of polypropylene, *European polymer journal*, 20 (1984) 81-84.
- [50] M. Schulze, T. Knöri, A. Schneider, E. Gülzow, Degradation of sealings for PEFC test cells during fuel cell operation, *Journal of Power Sources*, 127 (2004) 222-229.
- [51] G. Li, J. Tan, J. Gong, Chemical aging of the silicone rubber in a simulated and three accelerated proton exchange membrane fuel cell environments, *Journal of Power Sources*, 217 (2012) 175-183.
- [52] S. Pehlivan-Davis, J. Clarke, S. Armour, Comparison of accelerated aging of silicone rubber gasket material with aging in a fuel cell environment, *Journal of applied polymer science*, 129 (2013) 1446-1454.
- [53] I. Langmuir, Oscillations in ionized gases, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14 (1928) 627-637.
- [54] S. Wald, Optimierung und Bewertung plasmapolymere Barriereschichten durch einen alternierenden Aufbau im Rolle-zu-Rolle PE-CVD-Verfahren, Cuvillier Verlag, 2015.
- [55] L. Tonks, I. Langmuir, A general theory of the plasma of an arc, *Physical review*, 34 (1929) 876.
- [56] D. Thiry, S. Konstantinidis, J. Cornil, R. Snyders, Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review, *Thin Solid Films*, 606 (2016) 19-44.
- [57] W.M. Itano, J.J. Bollinger, J.N. Tan, B. Jelenkovic, X.-P. Huang, D. Wineland, Bragg diffraction from crystallized ion plasmas, *Science*, 279 (1998) 686-689.
- [58] T. O'Neil, Experiments with nonneutral plasmas, in: *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, 2016, pp. 020002.
- [59] F. Anderegg, Correlations in trapped Plasma, in: *Trapped Charged Particles: A Graduate Textbook with Problems and Solutions*, World Scientific, 2016, pp. 239-253.
- [60] H. Conrads, M. Schmidt, Plasma generation and plasma sources, *Plasma Sources Science and Technology*, 9 (2000) 441.
- [61] K. Bahroun, „Process development for deposition of stretchable barrier layers on PET by means of plasma polymerisation“, in, *Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen RWTH Aachen*, 2016.
- [62] W. Behm, Investigation of plasma processes and their influence on the composite properties of polypropylene coated by means of plasma polymerisation, in,

Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen RWTH Aachen, Aachen, 2015.

[63] R. Foest, F. Adler, F. Sigeneger, M. Schmidt, Study of an atmospheric pressure glow discharge (APG) for thin film deposition, *Surface and Coatings Technology*, 163 (2003) 323-330.

[64] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, N. Gherardi, Atmospheric pressure low temperature direct plasma technology: status and challenges for thin film deposition, *Plasma Processes and Polymers*, 9 (2012) 1041-1073.

[65] D.J. Economou, Pulsed plasma etching for semiconductor manufacturing, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47 (2014) 303001.

[66] M. Quirk, J. Serda, *Semiconductor manufacturing technology*, Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2001.

[67] D. Schöpe, „Untersuchungen zur Oberflächenreinigung und-aktivierung im Niederdruckplasma sowie deren Eignung für elektronische Baugruppen“, Technische Hochschule Nürnberg, Georg Simon Ohm, (2018).

[68] M. Kibria, F. Zhang, T. Lee, M. Kim, M. Howlader, Comprehensive investigation of sequential plasma activated Si/Si bonded interfaces for nano-integration on the wafer scale, *Nanotechnology*, 21 (2010) 134011.

[69] O.V. Penkov, M. Khadem, W.-S. Lim, D.-E. Kim, A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing, *Journal of Coatings Technology and Research*, 12 (2015) 225-235.

[70] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61 (2006) 2-30.

[71] B. Washo, Rheology and modeling of the spin coating process, *IBM Journal of Research and Development*, 21 (1977) 190-198.

[72] S.A. Jenekhe, The rheology and spin coating of polyimide solutions, *Polymer Engineering & Science*, 23 (1983) 830-834.

[73] J.H. Lai, An investigation of spin coating of electron resists, *Polymer Engineering & Science*, 19 (1979) 1117-1121.

[74] B.G. Higgins, Film flow on a rotating disk, *The Physics of fluids*, 29 (1986) 3522-3529.

[75] F. Givens, W. Daughton, On the uniformity of thin films: a new technique applied to polyimides, *Journal of The Electrochemical Society*, 126 (1979) 269.

- [76] J.H. Kim, J. Jang, W.-C. Zin, Thickness dependence of the glass transition temperature in thin polymer films, *Langmuir*, 17 (2001) 2703-2710.
- [77] A. Weill, E. Dechenaux, The spin-coating process mechanism related to polymer solution properties, *Polymer Engineering & Science*, 28 (1988) 945-948.
- [78] J.Q. Pham, P.F. Green, The glass transition of thin film polymer/polymer blends: Interfacial interactions and confinement, *The Journal of chemical physics*, 116 (2002) 5801-5806.
- [79] B. Chen, Investigation of the solvent-evaporation effect on spin coating of thin films, *Polymer Engineering & Science*, 23 (1983) 399-403.
- [80] L.L. Spangler, J.M. Torkelson, J.S. Royal, Influence of solvent and molecular weight on thickness and surface topography of spin-coated polymer films, *Polymer Engineering & Science*, 30 (1990) 644-653.
- [81] W. Daughton, F. Givens, An Investigation of the Thickness Variation of Spun-on Thin Films Commonly Associated with the Semiconductor Industry, *Journal of The Electrochemical Society*, 129 (1982) 173.
- [82] H. Hertz, Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung, *Annalen der Physik*, 267 (1887) 983-1000.
- [83] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, (1905).
- [84] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, K. Hamrin, J. Hedman, R. Nordberg, C. Johansson, T. Bergmark, S. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *Nova acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis*, 20 (1967) 1-282.
- [85] C.N. Berglund, W.E. Spicer, Photoemission studies of copper and silver: Theory, *Physical Review*, 136 (1964) A1030-A1044.
- [86] L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci, H. den Daas, Oxidation of the Fe/Cu (100) interface, *Surface science*, 331 (1995) 703-709.
- [87] T. Kaurila, L. Saisa, J. Vayrynen, Resonant photoemission from iron films on copper, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6 (1994) 5053.
- [88] C.C. Chusuei, D.W. Goodman, *X-ray photoelectron spectroscopy*, 2013.
- [89] A. Smekal, Zur quantentheorie der dispersion, *Naturwissenschaften*, 11 (1923) 873-875.
- [90] W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, Springer, 1994.

- [91] D. Gardiner, P. Graves, Practical Raman Spectroscopy, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1989.
- [92] P.L. Stiles, J.A. Dieringer, N.C. Shah, R.P. Van Duyne, Surface-enhanced Raman spectroscopy, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 1 (2008) 601-626.
- [93] M. Kotera, T. Kishida, H. Suga, Monte Carlo simulation of secondary electrons in solids and its application for scanning electron microscopy, *Scanning Microscopy*, 1990 (1990) 8.
- [94] P. Elmer, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 1995.
- [95] J. Flis, J. Mankowski, T. Zakroczymski, Elemental composition and corrosion resistance of plasma nitrated stainless steels, *Corrosion science*, 42 (2000) 313-327.
- [96] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2717-2730.
- [97] W. Fredriksson, S. Malmgren, T. Gustafsson, M. Gorgoi, K. Edström, Full depth profile of passive films on 316L stainless steel based on high resolution HAXPES in combination with ARXPS, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 5790-5797.
- [98] N. McIntyre, D. Zetaruk, X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides, *Analytical Chemistry*, 49 (1977) 1521-1529.
- [99] P. Ghods, O. Isgor, J. Brown, F. Bensebaa, D. Kingston, XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 4669-4677.
- [100] T. Hryniewicz, K. Rokosz, Analysis of XPS results of AISI 316L SS electropolished and magnetoelectropolished at varying conditions, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 2583-2592.
- [101] J. Huser, S. Bistac, C. Delaite, D. Dentel, M. Derivaz, M. Zanouni, Hydrolysis and grafting of dimethylalkoxysilanes onto stainless steel, *Surface and Interface Analysis*, 47 (2015) 523-528.
- [102] G. Will, M. Bellotto, W. Parrish, M. Hart, Crystal structures of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data, *Journal of Applied Crystallography*, 21 (1988) 182-191.
- [103] H. Kato, S. Takemura, N. Takakuwa, K. Ninomiya, T. Watanabe, Y. Watanabe, N. Nanba, T. Hiramatsu, X-ray photoemission spectroscopy characterization of

electrochemical growth of conducting polymer on oxidized Si surface, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 24 (2006) 1505-1508.

[104] J. Lindmayer, Field effect studies of the oxidized silicon surface, *Solid-State Electronics*, 9 (1966) 225-235.

[105] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range, *Surface and interface analysis*, 21 (1994) 165-176.

[106] M.P. Seah, W. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surface and interface analysis*, 1 (1979) 2-11.

[107] D.R. Lide Jr, A survey of carbon-carbon bond lengths, *Tetrahedron*, 17 (1962) 125-134.

[108] R. Temkin, An analysis of the radial distribution function of SiO<sub>x</sub>, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 17 (1975) 215-230.

[109] A.v. Bondi, van der Waals volumes and radii, *The Journal of physical chemistry*, 68 (1964) 441-451.

[110] B. Bhushan, *Modern tribology handbook*, two volume set, CRC press, 2000.

[111] N. McIntyre, F. Stanchell, Preferential sputtering in oxides as metals and revealed by x-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16 (1979) 798-802.

[112] D. Siconolfi, R. Frankenthal, The determination of oxide film thickness and composition on indium and chromium by decomposition of auger electron spectra, *Corrosion science*, 24 (1984) 137-144.

[113] E. Paparazzo, XPS and auger spectroscopy studies on mixtures of the oxides SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 43 (1987) 97-112.

[114] F. Liu, C. Chen, H. Guo, M. Saghayezhian, G. Wang, L. Chen, W. Chen, J. Zhang, E. Plummer, Unusual Fe–H bonding associated with oxygen vacancies at the (001) surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Surface Science*, 655 (2017) 25-30.

[115] P. Jussila, H. Ali-Löytty, K. Lahtonen, M. Hirsimäki, M. Valden, Effect of surface hydroxyl concentration on the bonding and morphology of aminopropylsilane thin films on austenitic stainless steel, *Surface and Interface Analysis: An International*

Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 42 (2010) 157-164.

[116] Y. Xiao, L. Zhao, Y. Shi, N. Liu, Y. Liu, B. Liu, Q. Xu, C. He, X. Chen, Surface modification of 316L stainless steel by grafting methoxy poly (ethylene glycol) to improve the biocompatibility, *Chemical Research in Chinese Universities*, 31 (2015) 651-657.

[117] S. Krasnikov, A. Vinogradov, K.-H. Hallmeier, R. Höhne, M. Ziese, P. Esquinazi, T. Chassé, R. Szargan, Oxidation effects in epitaxial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> layers on MgO and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> substrates studied by X-ray absorption, fluorescence and photoemission, *Materials Science and Engineering: B*, 109 (2004) 207-212.

[118] R.-H. Jung, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, XPS characterization of passive films formed on Type 304 stainless steel in humid atmosphere, *Corrosion Science*, 58 (2012) 62-68.

[119] G. Da Ponte, A.K. Ghosh, A. Kakaroglou, D. Van Hemelrijck, B. Van Mele, B. Verheyde, Adhesion improvement between epoxy and stainless steel using a silane coupling agent in an atmospheric plasma process, *Plasma Processes and Polymers*, 12 (2015) 347-361.

[120] F.H. Rajab, Z. Liu, L. Li, Production of stable superhydrophilic surfaces on 316L steel by simultaneous laser texturing and SiO<sub>2</sub> deposition, *Applied Surface Science*, 427 (2018) 1135-1145.

[121] J.E. Castle, G.M.W. Mann, THE MECHANISM OF FORMATION OF A POROUS OXIDE FILM ON STEEL, *Corrosion Science*, 6 (1966) 253-262.

[122] K. Siebertz, T. Hochkirchen, D. van Bebber, *Statistische versuchsplanung*, Springer, 2010.

[123] R. Daum, I. Mrcic, J. Hutterer, A. Junginger, S. Hinderer, A.J. Meixner, G. Gauglitz, T. Chassé, K. Schenke-Layland, Fibronectin adsorption on oxygen plasma-treated polyurethane surfaces modulates endothelial cell response, *Journal of Materials Chemistry B*, 9 (2021) 1647-1660.

[124] Y.-S. Li, P.B. Wright, R. Puritt, T. Tran, Vibrational spectroscopic studies of vinyltriethoxysilane sol-gel and its coating, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (2004) 2759-2766.

[125] N. Colthup, L. Daly, S. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* Academic Press, Elsevier, San Diego, 1990.

- [126] D.L. Ou, A.B. Seddon, Near-and mid-infrared spectroscopy of sol–gel derived ormosils: vinyl and phenyl silicates, *Journal of non-crystalline solids*, 210 (1997) 187-203.
- [127] H.-r. Wang, Z. Xiao, J.-e. Qu, H.-w. Yang, Z.-y. Cao, X.-p. Guo, A comparison study on corrosion resistance of 430 stainless steel surfaces modified by alkylsilane and fluoroalkylsilane SAMs, *Journal of Iron and Steel Research International*, 20 (2013) 75-81.
- [128] P. Innocenzi, P. Falcaro, D. Grosso, F. Babonneau, Order– disorder transitions and evolution of silica structure in self-assembled mesostructured silica films studied through FTIR spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 4711-4717.
- [129] A. Fidalgo, L.M. Ilharco, Correlation between physical properties and structure of silica xerogels, *Journal of non-crystalline solids*, 347 (2004) 128-137.
- [130] P. Innocenzi, Infrared spectroscopy of sol–gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview, *Journal of non-crystalline solids*, 316 (2003) 309-319.
- [131] A. Bellel, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, Z. Ziari, D. Eschaich, G. Dennler, Improvement of the polyimide surface wettability using SiO<sub>x</sub> films deposited in a DECR reactor from HMDSO/O<sub>2</sub> mixtures, *Plasma Processes and Polymers*, 2 (2005) 586-594.
- [132] L.A. O'Hare, B. Parbhoo, S.R. Leadley, Development of a methodology for XPS curve-fitting of the Si 2p core level of siloxane materials, *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 36 (2004) 1427-1434.
- [133] P. Grunthaner, M.H. Hecht, F. Grunthaner, N. Johnson, The localization and crystallographic dependence of Si suboxide species at the SiO<sub>2</sub>/Si interface, *Journal of applied physics*, 61 (1987) 629-638.
- [134] K. Sever, Y. Seki, H.A. Güleç, M. Sarikanat, M. Mutlu, I. Tavman, Preparation and characterization of thin films by plasma polymerization of glycidoxypropyltrimethoxysilane at different plasma powers and exposure times, *Applied surface science*, 255 (2009) 8450-8457.
- [135] M.R. Alexander, R. Short, F. Jones, W. Michaeli, C. Blomfield, A study of HMDSO/O<sub>2</sub> plasma deposits using a high-sensitivity and-energy resolution XPS

instrument: curve fitting of the Si 2p core level, *Applied Surface Science*, 137 (1999) 179-183.

[136] S. Roualdes, R. Berjoan, J. Durand, <sup>29</sup>Si NMR and Si2p XPS correlation in polysiloxane membranes prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Separation and purification technology*, 25 (2001) 391-397.

[137] D. Quinones, K. Braun, A. Meixner, T. Chassé, Comparing chemical and plasma modification of stainless steel surfaces—Relevance for adsorption of adhesion promotor vinyltrimethoxysilane (VTMS), *Applied Surface Science*, 575 (2022) 151674.

[138] Y. Inoue, S. Nakashima, A. Mitsuishi, S. Tabata, S. Tsuboi, Raman spectra of amorphous SiC, *Solid state communications*, 48 (1983) 1071-1075.

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1:</b> Modell für die Anbindung eines hydridfunktionalisierten Polymers an eine Edelstahloberfläche mittels Haftvermittler. Über eine Kondensationsreaktion wird eine Haftvermittler/Metall Bindung erzeugt, wobei Methanol abgespalten wird. Die Anbindung von Haftvermittler/Polymer erfolgt über eine Additionsreaktion [7].	2
<b>Abb. 2:</b> Passivschichtmodell nach Okamoto [22]: Metallionen, die durch den unentwickelten Teil im Film gelöst sind (a), werden eingefangen und bilden den Film (a') über die Verknüpfung der OH-Bindungen.	6
<b>Abb. 3:</b> Bipolares Passivschichtmodell nach Clayton et al. [26]: Hydroxide bilden eine anionenselektive-Schicht aus, die eine weitere Metallauflösung hemmt und kationenselektive-Schicht verhindert eine Diffusion der Cl <sup>-</sup> -Ionen	6
<b>Abb. 4:</b> Beispielhafte Polymerstrukturen: a) Polyethen für Polyolefinsche Polymere und b) Polydimethylsiloxan für Silikone	8
<b>Abb. 5:</b> Schematische Darstellung eines Plasmas	8
<b>Abb. 6:</b> Anwendungen Niederdruckplasmatechnik	11
<b>Abb. 7:</b> Schematische Darstellung der wichtigsten Rotationsbeschichtungsverfahren.	13
<b>Abb. 8:</b> Schematischer Aufbau eines Photoelektronen-Spektrometers.	15
<b>Abb. 9:</b> Schematische Darstellung Photoionisations- und Augerprozess	17
<b>Abb. 10:</b> Universelles Kurvendiagramm der IMFP der Elektronen verschiedener Elemente [88].	18
<b>Abb. 11:</b> Raman Prozess	20
<b>Abb. 12:</b> a) Schema der AFM mit Detektion durch Laser-Reflektion, b) Lennard-Jones-Potential: Zusammenhang Kraft und Abstand von Probe und Spitze	22
<b>Abb. 13:</b> Anschauliche Darstellung einer Elektronendifusionswolke entstanden aus einer Elektronenstahl-Probenoberfläche Wechselwirkung im REM.	23
<b>Abb. 14:</b> Strukturformel: a) Haftvermittler Vinyltrimethoxysilan (VTMS), b) Polymer (Poly) EPM-g-VTMDS, c) Vernetzer (Vern) HANSA SFA 42100 und d) Katalysator (Kat) ALPA-KAT 1	27
<b>Abb. 15:</b> Schematische Darstellung des Oberflächenmodifikationsprozesses	27
<b>Abb. 16:</b> Anschauliche Darstellung CCF-Versuchsplan mit drei Faktoren	29
<b>Abb. 17:</b> Spektrum und differenziertes AES. Rote Pfeile zeigen die Hauptsignale der AES-Übergänge von C, O und Fe.	31

**Abb. 18:** VTMS-Molekül gebunden auf Edelstahloberfläche mit Bindungslängen der verschiedenen Bindungen (in pm). Gesamtlänge der Bindungen in horizontaler Richtung (rot) und der Si-gebundenen Vinylgruppe (blau). Der Bindungswinkel wurden in dieser Abbildung nicht berücksichtigt.....35

**Abb. 19:** Skizze VTMS Monolage aus seitlicher Ansicht und der Aufsicht.....35

**Abb. 20:** Ein Beispiel für die Auswertung mit ImageJ. Inselstrukturen sind in Rot (Threshold) und Schwarz (Mask) dargestellt. Für die Analyse wurde für alle AFM-Bilder der gleiche Graufilterwert verwendet. Der horizontale Skalenbalken in den AFM-Bildern entspricht 500 nm.....37

**Abb. 21:** a) EDX-Spektrum von V2A-Schicht, B037- und B058-Edelstahl unbehandelt (aufgenommen bei 10 kV). b) Tabelle mit der Zusammensetzung der metallischen Elemente von der unbehandelten V2A-, B037- und B058-Probe. Aufgrund der begrenzten Auflösung des EDX-Analysators im auftretenden Gehalt der niedrigen Z-Elemente C, N und O der unbehandelten Probe wurden nur die Metallelemente Fe, Cr und Ni berücksichtigt.....39

**Abb. 22:** AFM-Abbildungen a) V2A unbehandelt; b) V2A O<sub>2</sub>-Plasma behandelt; c) V2A NaOH-behandelt (1 mol/l, 2min, 30°C); d) V2A NaOH-behandelt (10 mol/l, 10min, 30°C) mit zusätzlichen weißen diagonalen Linien, horizontale Maßstableiste in den Abbildungen entsprechen 500 nm mit zugehörigen AFM-Linienprofilen (jeweils unter der AFM-Abbildung); e) RMS-Rauigkeit.....41

**Abb. 23:** REM-Abbildungen (aufgenommen mit SE(U) bei 1,0 kV und 100k fachen Vergrößerung): a) V2A unbehandelt; b) V2A O<sub>2</sub>-Plasma behandelt; c) V2A NaOH-behandelt (1 mol/l, 2 min, 30 °C); d) V2A NaOH-behandelt (10 mol/l, 10 min, 30 °C). .....42

**Abb. 24:** REM-Abbildungen von B058 (a – d) und B037 (e – h) sind aufgenommen mit dem SE(U)-Detektor bei 1,0 kV und 100k fachen Vergrößerung: a) B058 unbehandelt; b) und f) O<sub>2</sub>-Plasma behandelt; c) und g) NaOH-behandelt (1 mol/l 2min 30°C); d) und h) NaOH-behandelt (10 mol/l, 10min, 30°C); e) B037 unbehandelt.....43

**Abb. 25:** AES-Tiefenprofil unbehandelte a) Fe-Cr-Stahlprobe (B058) und b) Fe-Cr-Ni-Stahlprobe (B037). Senkrechte gestrichelte Linie kennzeichnet die mittlere Lage der Grenzfläche zwischen Oxid und Metall (Bulk Material). .....44

**Abb. 26:** XPS-Übersichtsspektren der unbehandelten a) V2A-, b) B058- und c) B037-Probe im Vergleich zu Proben nach Behandlung mit O<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O-Plasma und Ozon....45

**Abb. 27:** XPS-Rumpfniveauspektren (C 1s) der a) V2A Stahl-, b) B058- und c) B037-Proben vor und nach O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung. Übersichtsspektren wurden unter der Verwendung absoluter Intensitäten verglichen und C 1s-Rumpfniveau Spektren wurden zusätzlich auf den Untergrund der niedrigen Bindungsenergie normiert. ....45

**Abb. 28:** XPS-O 1s-Rumpfniveau-Spektren der a) V2A-, b) B058- und c) B037 Stahl-Proben vor und nach O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung. Die Spektren wurden unter der Verwendung relativer Intensitäten verglichen. Hierbei sind die Spektren [0,1] normiert zur maximalen Intensität und dem Untergrund dargestellt und relative Änderungen lassen sich abbilden. Senkrechte blaue Pfeile zeigen auf eine Veränderung der Spektrenform. ....46

**Abb. 29:** XPS-Fe 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfniveau-Spektren der a) V2A-, b) B058- und c) B037 Stahl-Proben vor und nach O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung. Die Spektren wurden unter der Verwendung relativer Intensitäten verglichen. Hierbei sind die Spektren [0,1] normiert zur maximalen Intensität und dem Untergrund dargestellt und relative Änderungen lassen sich abbilden. Senkrechte blaue Pfeile zeigen auf eine Veränderung der Spektrenform. ....47

**Abb. 30:** XPS-Cr 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfniveau-Spektren der a) V2A-, b) B058- und c) B037 Stahl Proben vor und nach O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung. Die Spektren wurden unter der Verwendung relativer Intensitäten verglichen. Hierbei sind die Spektren [0,1] normiert zur maximalen Intensität und dem Untergrund dargestellt und relative Änderungen lassen sich abbilden. Senkrechte blaue Pfeile zeigen auf eine Veränderung der Spektrenform. ....47

**Abb. 31:** a) O 1s-, b) Fe 2p<sub>3/2</sub>-, c) Cr 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfniveau-Spektren der unbehandelten (unten) und O<sub>2</sub>-plasmabehandelten V2A Stahl-Proben (oben) und d) C 1s-Rumpfniveau-Spektrum der O<sub>2</sub>-plasmabehandelten V2A Stahl-Probe. O<sub>2</sub>-Plasmabehandlung wurde mit 20 W, 0,8 mbar, 10 min, 30 °C durchgeführt. Gemessene Spektren werden mit Komponenten verglichen, die aus Peakfits (schwarz) und entsprechenden Summenkurven (rot) gewonnen werden, und es werden Zuordnungen für die Peak-Komponenten bereitgestellt. ....48

**Abb. 32:** XPS-Übersichtsspektren der a) V2A-, b) B058- und c) B037-Proben vor und nach Behandlung mit NaOH. Unterschiedliche Konzentrationen und Dauer der NaOH-Behandlungen wurde verwendet wie in den Legenden angegeben. Die Spektren wurden unter der Verwendung absoluter Intensitäten verglichen. ....50

<b>Abb. 33:</b> XPS-Rumpfniveau-Spektren (C 1s) der a) V2A-, b) B037- und c) B058-Proben vor und nach Behandlung mit NaOH. Unterschiedliche Konzentrationen und Dauer der NaOH-Behandlungen wurden verwendet wie in den Legenden angegeben. Die Spektren wurden unter der Verwendung absoluter Intensitäten verglichen.....	51
<b>Abb. 34:</b> a) – c) XPS-Rumpfniveau-Spektren (O 1s, Fe 2p <sub>3/2</sub> und Cr 2p <sub>3/2</sub> ) der V2A-, B058- und B037-Edelstahl-Proben vor und nach Behandlung mit NaOH. Die Spektren wurden unter der Verwendung relativer Intensitäten verglichen. Hierbei sind die Spektren [0,1] normiert zur maximalen Intensität und dem Untergrund dargestellt und relative Änderungen lassen sich zeigen.....	52
<b>Abb. 35:</b> a) + b) Beiträge verschiedener chemischer Metallspezies auf unterschiedlich behandelten V2A-, B058- und B037-Proben zur oberflächennahen Zusammensetzung, die aus Peakfits von XPS-Rumpfniveau-Spektren von Fe 2p <sub>3/2</sub> und Cr 2p <sub>3/2</sub> erhalten wurden. Verschiedene chemischen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden (siehe Legenden). Der komplette Fe- und Cr-Anteil (grüner und violetter Balken, neben gestrichelter Linie) stammt aus der Zusammensetzung der Oberfläche von den XPS-Übersichtsspektren. ....	54
<b>Abb. 36:</b> Vergleich von DoE-Konturdiagramme für OH- und Cr-Gehalte auf a) + b) V2A und c) + d) B058 nach O <sub>2</sub> -Plasmabehandlungen. Alle Skalen werden relativ angegeben, die Werte variieren von den niedrigsten (dunkelblau) bis zu den höchsten (dunkelbraun) im Bereich der Parameter. Probenpunkte werden durch kleine rote Punkte angezeigt.....	55
<b>Abb. 37:</b> Vergleich von DoE-Konturdiagramme für OH- und Cr-Gehalte auf a) + b) V2A und c) + d) B058 nach NaOH-Behandlungen. Alle Skalen werden relativ angegeben, die Werte variieren von den niedrigsten (dunkelblau) bis zu den höchsten (dunkelbraun) im Bereich der Parameter. Probenpunkte werden durch kleine rote Punkte angezeigt.....	56
<b>Abb. 38:</b> Vergleich der DoE-Responseflächen für die OH- und Cr-Gehalte auf V2A-Stahl. a) + b) O <sub>2</sub> -Plasma und c) + d) NaOH-Behandlung. Probenpunkte werden durch kleine rote Punkte angezeigt. ....	57
<b>Abb. 39:</b> AFM-Abbildungen V2A mit VTMS a) V2A O <sub>2</sub> -Plasma behandelt; b) V2A NaOH- behandelt (1 mol/l, 2min, 30°C); c) V2A NaOH-behandelt (10 mol/l, 10min, 30°C), horizontale Maßstableisten in den Abbildungen entsprechen 200nm und d) RMS-Rauigkeit vor und nach dem VTMS-Beschichtungsprozess. ....	62

**Abb. 40:** a) XPS C 1s- und b) O 1s-Rumpfniveau-Spektren der O<sub>2</sub>-Plasma (20 W, 0,8 mbar, 10 min, 30 °C) V2A- (links), B058- (Mitte), B037-Probe (rechts) ohne (schwarz) und mit VTMS (rot). Die gemessenen Spektren werden mit den Komponenten verglichen, die sich aus den Peakfits (schwarz) der Proben mit VTMS ergeben, einschließlich der Summenkurven (rot) und Zuordnungen für die Peak-Komponenten. Die Spektren wurden unter Verwendung absoluter Intensitäten verglichen. Senkrechte blaue Pfeile zeigen spektrale Bereiche an, die eindeutig durch VTMS-Adsorption beeinflusst werden.....63

**Abb. 41:** a) XPS C 1s- und b) O 1s-Rumpfniveau-Spektren der NaOH-behandelten (1 mol/l, 2 min, 30 °C) V2A- (links), B058- (Mitte), B037-Probe (rechts) ohne (schwarz) und mit VTMS (rot). Die Spektren wurden unter Verwendung absoluter Intensitäten verglichen. Senkrechte blaue Pfeile zeigen spektrale Bereiche an, die eindeutig durch VTMS-Adsorption beeinflusst werden. ....64

**Abb. 42:** a) XPS C 1s- und b) O 1s-Rumpfniveau-Spektren der NaOH-behandelten (10 mol/l, 10 min, 30 °C) V2A- (links), B058- (Mitte), B037-Probe (rechts) ohne (schwarz) und mit VTMS (rot). Die Spektren wurden unter Verwendung absoluter Intensitäten verglichen. Senkrechte blaue Pfeile zeigen spektrale Bereiche an, die eindeutig durch VTMS-Adsorption beeinflusst werden. ....65

**Abb. 43:** XPS- a) Fe 2p<sub>3/2</sub> und b) Cr 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfniveau-Spektren der O<sub>2</sub>-Plasma (20 W, 0,8 mbar, 10 min, 30 °C) V2A- (links), B058- (Mitte), B037-Probe (rechts) ohne (schwarz) und mit VTMS (rot). Die Spektren wurden unter Verwendung relativer Intensitäten verglichen. Hierbei sind die Spektren [0,1] normiert zur maximalen Intensität und dem Untergrund dargestellt. ....65

**Abb. 44:** a) + b) Zusammensetzung der Oberfläche aus den XPS-Übersichtsspektren auf unterschiedlich behandelten V2A-Edelstahlproben. c) + d) Beiträge verschiedener chemischer Oxidarten zur oberflächennahen Zusammensetzung, die aus Peakfits der O 1s-Rumpfniveau-Spektren im Vergleich zur gesamten Si-Menge dargestellt wird. Die verschiedenen chemischen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. Zur besseren Veranschaulichung wurde der Si-Gehalt der Proben mit VTMS vergrößert (grüner Kasten) und der rote Balken in a) + b), der für O steht, mit einem Faktor von 0,5 multipliziert. ....67

**Abb. 45:** a) + b) Zusammensetzung der Oberfläche aus den XPS-Übersichtsspektren auf unterschiedlich behandelten B058-Edelstahlproben. c) + d)

Beiträge verschiedener chemischer Oxidarten zur oberflächennahen Zusammensetzung, die aus Peakfits der O 1s-Rumpfniveau-Spektren im Vergleich zur gesamten Si-Menge dargestellt werden. Die verschiedenen chemischen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. Zur besseren Veranschaulichung wurde der Si-Gehalt der Proben mit VTMS vergrößert (grüner Kasten).....68

**Abb. 46:** a) + b) Zusammensetzung der Oberfläche aus den XPS-Übersichtsspektren auf unterschiedlich behandelten B037-Edelstahlproben. c) + d) Beiträge verschiedener chemischer Oxidarten zur oberflächennahen Zusammensetzung, die aus Peakfits der O 1s-Rumpfniveau-Spektren im Vergleich zur gesamten Si-Menge dargestellt wird. Die verschiedenen chemischen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. Zur besseren Veranschaulichung wurde der Si-Gehalt der Proben mit VTMS vergrößert (grüner Kasten).....70

**Abb. 47:** SERS-Spektren der O<sub>2</sub>-Plasma (schwarz) and NaOH-behandelten (rot and blau) V2A-Edelstahlproben ohne (gestrichelte Linie) und mit VTMS (durchgezogene Linie). Zur besseren Veranschaulichung wurden einige Spektren um einen Faktor vergrößert (x links, oberhalb der Spektren). Wie in den Legenden rechts angegeben, wurden verschiedene Konzentrationen und Behandlungszeiten von NaOH verwendet. Die beobachteten Signale sind in Tab. 9 zugeordnet. Rote Pfeile heben die Spektralsignale hervor, welche die Bindung von VTMS an V2A-Stahl der Vinyl-Doppelbindung anzeigen.....71

**Abb. 48:** REM-Abbildungen (aufgenommen mit SE(U) bei 1,0 kV und 100k-fachen Vergrößerung) der V2A Filme nach NaOH-Vorbehandlung und Beschichtung mit a) nur VTMS (10 mol/l, 10 min); b) Poly/Kat (10 mol/l, 10 min); c) Poly/Vern (10 mol/l, 10 min); d) Poly/Vern/Kat (10 mol/l, 10 min); e) nur VTMS (1 mol/l, 2 min); f) Poly/Kat (1 mol/l, 2 min); g) Poly/Vern/Kat (1 mol/l, 2 min). .....74

**Abb. 49:** AFM-Abbildungen der V2A-Filme nach NaOH-Vorbehandlung (10 mol/l, 10 min) und Beschichtung des V2A mit a) nur VTMS; b) Poly/Kat; c) Poly/Vern; d) Poly/Vern/Kat, horizontale Maßstableiste in den Abbildungen entsprechen 500 nm. Die den weißen diagonalen Linien zugeordneten Höhenprofile sind unter den entsprechenden AFM-Bildern dargestellt. ....75

**Abb. 50:** Vergleich der Höhenprofile der V2A-Filme mit und ohne Polymeranbindung nach NaOH-Vorbehandlung (10 mol/l, 10 min, 30 °C) und Beschichtung des V2A

allein mit VTMS (magenta); Poly/Kat (schwarz); Poly/Vern (rot); Poly/Vern/Kat (blau) aus Abb. 49. Die gestrichelten vertikalen Linien dienen als Orientierungshilfe, es lassen sich so die Positionen der Erhöhungen der Datenpunkte in den jeweiligen Profilen besser untereinander vergleichen.....76

**Abb. 51:** Analyse der AFM-Abbildungen nach der Ablagerung verschiedener Polymerfilme. a) RMS-Werte; b) bedeckte Flächen mit Inseln; c) durchschnittliche Inselgröße verschiedener Polymerfilme auf unterschiedlich mit NaOH-vorbehandelten V2A-Proben wird durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. ....77

**Abb. 52:** a) XPS-Übersichtsspektren der V2A- (oben), B058- (Mitte) und B037-Proben (unten), die 10 min lang in 10 mol/l NaOH-Lösung behandelt wurden und mit Poly/Kat (schwarz), Poly/Vern (rot), Poly/Vern/Kat (blau), nur VTMS (magenta) und Poly/Vern/Kat (dicker Film, grün) beschichtet sind. Zur besseren Sichtbarkeit wurden einige Übersichtsspektren um einen Faktor vergrößert. ....79

**Abb. 53:** a) XPS Übersichtsspektren der V2A-Proben, die 2 min lang in 1 mol/l NaOH-Lösung behandelt wurden und mit Poly/Kat (schwarz), Poly/Vern (rot), Poly/Vern/Kat (blau), nur VTMS (magenta) und Poly/Vern/Kat (dicker Film, grün) beschichtet sind; b) Veranschaulichung des zunehmenden XPS-Untergrundanstiegs aus den Übersichtsspektren (Abb. 52 a) in Abhängigkeit von der Filmabscheidung; die Spektren wurden auf das Intensitätsmaximum des Cr 2p<sub>3/2</sub>-Signals normiert; c) In A-D sind mehrere wahrscheinliche Oberflächenbedeckungsszenarien dargestellt. Farbige Pfeile zeigen den Weg der Photoelektronen durch die Probe, die von den Metalloxiden (blau), der adsorbierten VTMS-Schicht (grün) und den Polymeren (rot) stammen, während der Messung der XPS-Übersichtsspektren.....82

**Abb. 54:** XPS-Rumpfniveau-Spektren der Polymer-Filme auf V2A. a) C 1s, b) O 1s und c) Si 2s von NaOH-behandeltem V2A (obere Reihe: 1 mol/l und untere Reihe: 10 mol/l) mit verschiedenen Beschichtungen, wie in den Legenden angegeben. Zur besseren Sichtbarkeit wurden einige Spektren um einen Faktor vergrößert. Die Intensitäten in willkürlichen Einheiten (willk. Einh.) sind proportional zu den absoluten Intensitäten, die in Kilo-Counts pro Sekunde (kcps) gemessen werden.....85

**Abb. 55:** XPS-Rumpfniveau-Spektren der Polymer-Filme auf B058. a) C 1s, b) O 1s und c) Si 2s von NaOH-behandeltem B058 (obere Reihe: 1 mol/l und untere Reihe: 10 mol/l) mit verschiedenen Beschichtungen, wie in den Legenden angegeben. Zur besseren Sichtbarkeit wurden einige Spektren um einen Faktor vergrößert. Die

Intensitäten in willk. Einh. sind proportional zu den absoluten Intensitäten, die in kcps gemessen werden. ....86

**Abb. 56:** XPS-Rumpfniveau-Spektren der Polymer-Filme auf B037. a) C 1s, b) O 1s und c) Si 2s von NaOH-behandeltem B037 (obere Reihe: 1 mol/l und untere Reihe: 10 mol/l) mit verschiedenen Beschichtungen, wie in den Legenden angegeben. Zur besseren Sichtbarkeit wurden einige Spektren um einen Faktor vergrößert. Die Intensitäten in willk. Einh. sind proportional zu den absoluten Intensitäten, die in kcps gemessen werden. ....87

**Abb. 57:** Analyse der Peakform ausgewählter Rumpfniveau-Spektren von Polymerfilme auf V2A. a) C 1s-, b) O 1s-, und c) Si 2s-Spektren von VTMS-beschichteten (unten) und Poly/Vern/Kat-beschichteten V2A-Stahl Proben (oben). NaOH-Behandlung erfolgte in einer 10 mol/l NaOH-Lösung für 10 min. Die gemessenen Spektren werden mit den Komponenten verglichen, die sich aus den Peakfits (schwarz) und den entsprechenden Summenkurven (rot) ergeben, und es werden Zuordnungen für die Peak-Komponenten angegeben. ....87

**Abb. 58:** Analyse der Peakform ausgewählter Rumpfniveau-Spektren von Polymerfilme auf V2A. a) C 1s-, b) O 1s-, und c) Si 2s-Spektren von VTMS-beschichteten (unten) und Poly/Vern/Kat-beschichteten V2A-Stahl Proben (oben). NaOH-Behandlung erfolgte in einer 1 mol/l NaOH-Lösung für 2 min. Die gemessenen Spektren werden mit den Komponenten verglichen, die sich aus den Peakfits (schwarz) und den entsprechenden Summenkurven (rot) ergeben, und es werden Zuordnungen für die Peak-Komponenten angegeben. ....88

**Abb. 59:** Beiträge verschiedener chemischer Spezies auf unterschiedlich behandelten V2A-Proben zur relativen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten, ermittelt aus Peakfits von XPS-Rumpfniveau-Spektren für a) C 1s, b) O 1s und c) Si 2s. Die verschiedenen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. Obere Reihe: Vorbehandlung in 1 mol/l konzentrierter NaOH-Lösung für 2 min; untere Reihe: Vorbehandlung in 10 mol/l NaOH für 10 min. ....89

**Abb. 60:** Beiträge verschiedener chemischer Spezies auf unterschiedlich behandelten B058-Proben zur relativen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten, ermittelt aus Peakfits von XPS-Rumpfniveau-Spektren für a) C 1s, b) O 1s und c) Si 2s. Die verschiedenen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. Obere Reihe: Vorbehandlung in 1 mol/l

konzentrierter NaOH-Lösung für 2 min; untere Reihe: Vorbehandlung in 10 mol/l NaOH für 10 min.....90

**Abb. 61:** Beiträge verschiedener chemischer Spezies auf unterschiedlich behandelten B037-Proben zur relativen Zusammensetzung der oberflächennahen Schichten, ermittelt aus Peakfits von XPS-Rumpfniveau-Spektren für a) C 1s, b) O 1s und c) Si 2s. Die verschiedenen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. Obere Reihe: Vorbehandlung in 1 mol/l konzentrierter NaOH-Lösung für 2 min; untere Reihe: Vorbehandlung in 10 mol/l NaOH für 10 min.....91

**Abb. 62:** SERS-Spektren der Poly/Vern/Kat- (schwarz), VTMS- (rot; a und b), Poly/Vern- (rot; c und d), Poly/Kat- (blau; c und d) beschichtete V2A-Stahl-Proben. Die NaOH-Vorbehandlung von V2A wurde 10 min in einer 10 mol/l konzentrierten Lösung durchgeführt. Zur besseren Veranschaulichung wurden einige Spektren um einen Faktor vergrößert. Der schwarze Pfeil weist auf die zusätzliche Schulterstruktur bei der Poly/Vern/Kat-Probe hin.....93

## Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 1:</b> Zusammensetzung und Eigenschaften der verschiedenen Kategorien nichtrostender Stähle [4]:.....	4
<b>Tab. 2:</b> DoE-Parameter für die Plasma-Behandlung der Edelstahl-Proben:.....	29
<b>Tab. 3:</b> DoE-Parameter für die NaOH-Behandlung der Edelstahl-Proben:.....	29
<b>Tab. 4:</b> Übersicht der Bindungsenergien der intensivsten Auger-Hauptsignale mit dazugehörigem AES-Übergang von C, O, Fe, Cr und Ni für die AES-TPA:.....	30
<b>Tab. 5:</b> O <sub>2</sub> -Plasma behandelte V2A – zusammenfassende Statistiken der ANOVA für Responsefläche quadratisches Modell von XPS OH und 2FI-Modell von XPS Cr (Std. dev. – Standardabweichung; C.V.% – Variationskoeffizient; Adj. R <sup>2</sup> – angepasstes R <sup>2</sup> ; Pred. R <sup>2</sup> – vorhergesagtes R <sup>2</sup> ):.....	58
<b>Tab. 6:</b> O <sub>2</sub> -Plasma behandelte B058 – zusammenfassende Statistiken der ANOVA für Responsefläche quadratisches Modell von XPS OH und XPS Cr (Std. dev. – Standardabweichung; C.V.% – Variationskoeffizient; Adj. R <sup>2</sup> – angepasstes R <sup>2</sup> ; Pred. R <sup>2</sup> – vorhergesagtes R <sup>2</sup> ):.....	58
<b>Tab. 7:</b> NaOH behandelte V2A – zusammenfassende Statistiken der ANOVA für Responsefläche quadratisches Modell von XPS OH und XPS Cr (Std. dev. – Standardabweichung; C.V.% – Variationskoeffizient; Adj. R <sup>2</sup> – angepasstes R <sup>2</sup> ; Pred. R <sup>2</sup> – vorhergesagtes R <sup>2</sup> ):.....	59
<b>Tab. 8:</b> NaOH behandelte V2A – zusammenfassende Statistiken der ANOVA für Responsefläche quadratisches Modell von XPS OH und 2FI Modell von XPS Cr (Std. dev. – Standardabweichung; C.V.% – Variationskoeffizient; Adj. R <sup>2</sup> – angepasstes R <sup>2</sup> ; Pred. R <sup>2</sup> – vorhergesagtes R <sup>2</sup> ):.....	59
<b>Tab. 9:</b> SERS-Signale von VTMS-Lagen auf O <sub>2</sub> -Plasma-behandelten und unterschiedlich NaOH-behandelten V2A-Proben:.....	72
<b>Tab. 10:</b> Analyse der AFM-Abbildungen nach dem Aufbringen verschiedener Polymerfilme (entsprechen der Daten von Abb. 51):.....	77
<b>Tab. 11:</b> Zusammensetzung der Oberfläche aus den XPS-Übersichtsspektren (entsprechende Daten aus Abb. 52 b, V2A): .....	83
<b>Tab. 12:</b> Zusammensetzung der Oberfläche aus den XPS-Übersichtsspektren (entsprechende Daten aus Abb. 52 b, B058):.....	83
<b>Tab. 13:</b> Zusammensetzung der Oberfläche aus den XPS-Übersichtsspektren (entsprechende Daten aus Abb. 52 b, B037):.....	84

**Tab. 14:** SERS-Signale der unterschiedlich mit NaOH-behandelten V2A-Proben mit Poly/Vem/Kat-, Poly/Vern-, Poly/Kat- and nur VTMS-Beschichtung:.....93

## Publikationen

### a) Akzeptierte Publikationen

[1] D. Quinones, K. Braun, A. Meixner, T. Chassé, "Comparing chemical and plasma modification of stainless steel surfaces–Relevance for adsorption of adhesion promotor vinyltrimethoxysilane (VTMS)," Applied Surface Science, 575 (2022) 151674.

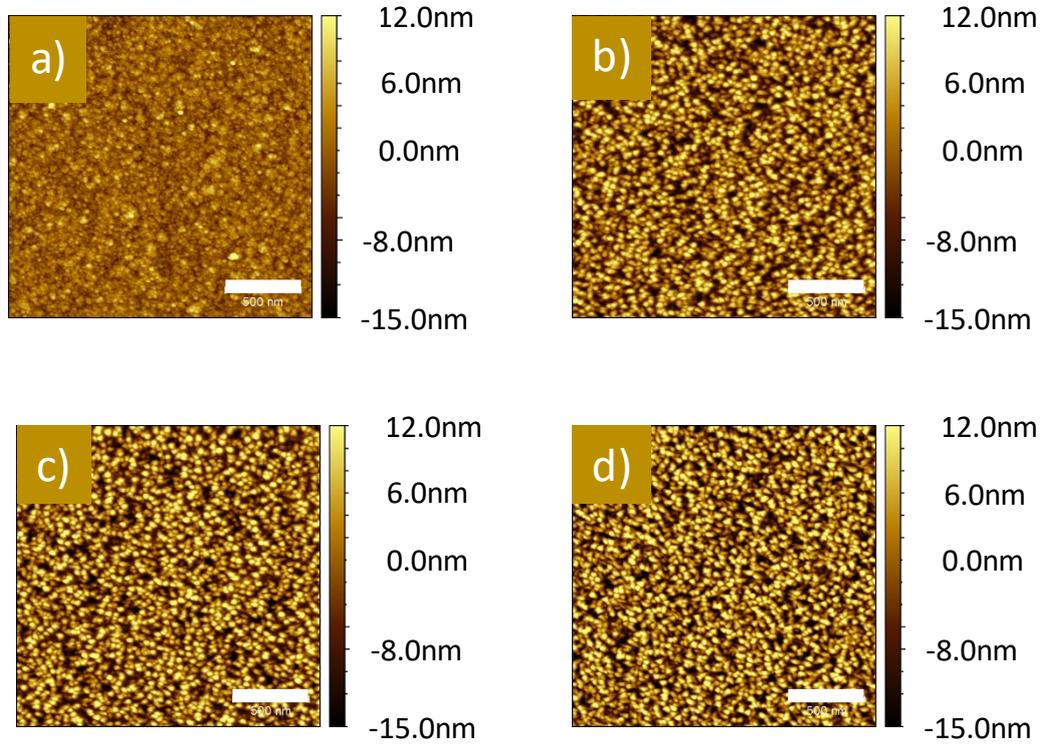
[2] D. Quinones, K. Braun, S. Ulitzsch, T. Bäuerle, G. Lorenz, A. Kandelbauer, A. Meixner, T. Chassé, "Bonding of activated ethylene-propylene rubber to surface–modified stainless steel," Thin Solid Films, 765 (2023) 139642.

### b) Akzeptierte Publikationen mit Koautorschaft

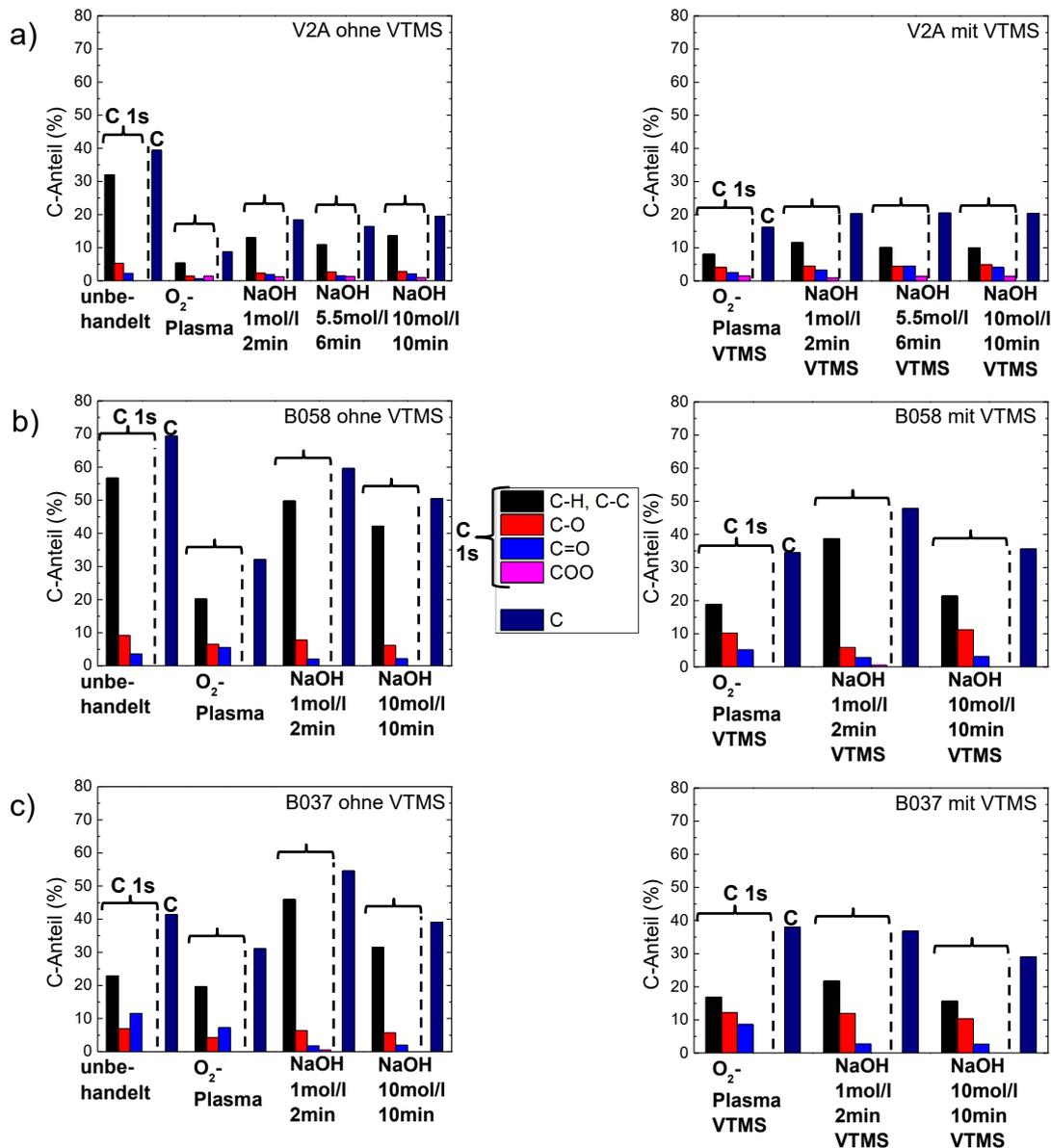
[3] A. Früh, H. Egelhaaf, H. Hintz, D. Quinones, C. Brabec, H. Peisert, T. Chassé, "PMMA as an effective protection layer against the oxidation of P3HT and MDMO-PPV by ozone," Journal of Material Research, 33, 13 (2018) 1891-1901.

[4] V. Wedler, D. Quinones, H. Peisert, E. Schäffer, "A Quick and Reproducible Silanization Method Using Plasma Activation for Hydrophobicity-Based Single-Molecule-Fluorescence-Microscopy Assays," Chemistry-A European Journal (2022), e202202.

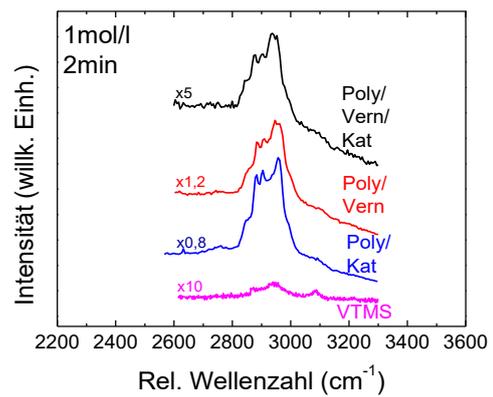
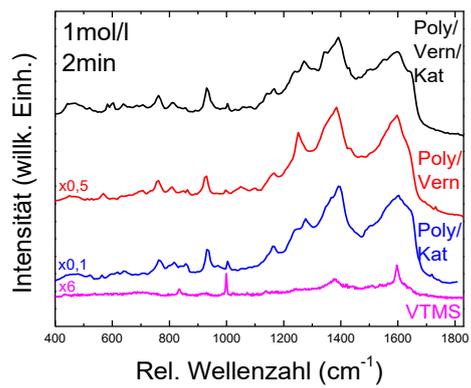
## Anhang



**A. 1:** AFM-Abbildungen der V2A-Filme nach NaOH-Vorbehandlung (1 mol/l, 2 min) und Beschichtung des V2A mit a) nur VTMS; b) Poly/Kat; c) Poly/Vern; d) Poly/Vern/Kat, horizontale Maßstäbe in den Abbildungen entsprechen 500 nm.



**A. 2:** Beitrag verschiedener chemischer Oxidarten auf unterschiedlich behandelten a) V2A-, b) B058- und c) B037-Edelstahlproben zur oberflächennahen Zusammensetzung, ermittelt aus den Peakfits der C 1s-Rumpfniveau-Spektren. Die verschiedenen chemischen Spezies werden durch Farbcodes unterschieden, wie in den Legenden beschrieben. Die Ergebnisse werden gezeigt für O<sub>2</sub>-Plasma behandelt und unterschiedlich mit NaOH-behandelte Edelstahlproben mit VTMS.



**A. 3:** SERS-Spektren der Poly/Vern/Kat (schwarz), Poly/Vern (rot), Poly/Kat (blau) und nur VTMS (magenta) beschichtete V2A Stahl Proben. Die NaOH-Vorbehandlung von V2A wurde 2 min in einer 1 mol/l konzentrierten Lösung durchgeführt.

## Danksagung

Viele Menschen haben auf dem Weg dieser Arbeit unterstützend mitgewirkt. Dieser Support hat mir vieles vereinfacht und eine angenehme Zeit bereitet. Ich möchte mich bei all diesen Personen bedanken!

Einen besonderen Dank gehen an **Prof. Dr. Thomas Chassé** und **apl. Prof. Dr. Heiko Peisert**, dass sie mich als Doktorand aufgenommen, mir das äußerst interessante Thema bereitgestellt und mich über die gesamte Zeit betreut haben. Ich bin sehr dankbar für deren Hilfestellungen, Beantwortung all meiner Fragen und zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen. Bedanken möchte ich mich auch bei **Prof. Dr. Marc Brecht** als Zweitgutachter dieser Arbeit und bei **Prof. Dr. Reinhold Fink** und **Prof. Dr. Marcus Scheele** als Prüfer in der mündlichen Prüfung.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitarbeitern der Universität Tübingen insbesondere der Werkstatt und bei **Hilmar Adler** für den technischen Support im Labor. Ein großes Dankschön auch an die jetzigen und ehemaligen Mitglieder des **Arbeitskreises Chassé** (Dr. David Bale, Dr. Axel Belser, Dr. Andreas Früh, Dr. Peter Grüninger, Philipp Haizmann, Dr. Miultin Ivanović, Dr. Reimer Karstens, Dr. Małgorzata Polek, Dr. Jan Stiedl, Dr. Marie-Sophie Wagner, Sven Bölke, Katharina Greulich, Maren Klein und Ivana Mršić) und des Arbeitskreises Casu (Dr. Tobias Junghöfer und Ewa Nowik-Boltyk) für eine schöne Zeit, wissenschaftliche Diskussionen, gute Einarbeitung bzw. Hilfe an den Geräten und gute Kameradschaft. Dann danke ich dem **Arbeitskreis Meixner** und **Scheele**, insbesondere bei **Dr. Kai Braun** für die freundliche Unterstützung am Raman Spektrometer und **Elke Nadler** am REM.

Danken möchte ich auch allen **Projektpartner** im **BMBI-Projekt SILA-PEM** (Förderzeichen: 03ET6082B). Mein Dank gilt dabei besonders **Prof. Dr. Andreas Kandelbauer** und **Prof. Dr. Günter Lorenz** von der **Fakultät Angewandte Chemie** (heute: **Life Science**) der **Hochschule Reutlingen**, sowie ihren Mitarbeitern **Dr. Steffen Ulitzsch** und **Tim Bäuerle** für die Bereitstellung diverser Chemikalien und den regelmäßigen stimulierenden wissenschaftlichen Austausch. Besonderer Dank gilt auch unserem Industriepartner **ElringKlinger AG**, und dabei besonders **Prof. Dr. Roy Hornig** und **Patrick Schweizer** für das

Bereitstellen von Edelstahlproben bzw. beschichteter Substrate und die Meetings mit zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen über die technischen Stähle.

Ein weiterer Dank gilt auch der Firma **SurTec Deutschland GmbH** für die gemeinsamen Beizexperimente der industriellen Stähle und der **CHT Germany GmbH** für das Bereitstellen von verschiedenen Chemikalien.

Bei meiner Frau **Nikolina Nišić-Quinones** und meiner Familie möchte ich mich auch bedanken. Besonders bei meinem Bruder **Jeremy Quinones**, meiner Mutter **Isolde Quinones**, meinen Großeltern **Marga** und **Willi Eberle** und meinem Onkel **Klaus-Freddy Eberle**, die mir immer die Kraft und Liebe für dieser Arbeit gegeben haben, immer an mich geglaubt und jederzeit unterstützt haben.