

# Schichtpräparation und Charakterisierung von Wellenleitern aus Polymeren

Dissertation zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
am Fachbereich Chemie  
der Johannes Gutenberg Universität Mainz

Jochen Ziegler  
geboren in Heidelberg

Mainz, 2000

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Februar 2000

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                   |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                                 | <b>1</b>  |
| 1.1      | Technologischer Hintergrund . . . . .                             | 1         |
| 1.2      | Zielsetzung . . . . .                                             | 2         |
| 1.3      | Vorgehensweise . . . . .                                          | 3         |
| <b>2</b> | <b>Theoretische Grundlagen</b>                                    | <b>5</b>  |
| 2.1      | Die Schleuderbeschichtung . . . . .                               | 5         |
| 2.2      | Wellenleitung in dünnen Schichten und Prismenkopplung . . . . .   | 15        |
| 2.3      | Reflektometrie und Auswertung der Dispersion des Brechungsindex . | 26        |
| <b>3</b> | <b>Experimenteller Teil und Auswerteverfahren</b>                 | <b>29</b> |
| 3.1      | Filmpräparation . . . . .                                         | 29        |
| 3.2      | Filmcharakterisierung . . . . .                                   | 30        |
| 3.2.1    | Das Stufenprofilometer . . . . .                                  | 31        |
| 3.2.2    | Das Phaseninterferenz-Mikroskop . . . . .                         | 33        |
| 3.2.3    | Prismenkopplung . . . . .                                         | 35        |
| 3.2.4    | Optische Spektroskopie . . . . .                                  | 36        |
| 3.2.5    | Röntgenbeugung . . . . .                                          | 37        |
| <b>4</b> | <b>Untersuchungen an Polystyrol</b>                               | <b>39</b> |
| 4.1      | Substanz . . . . .                                                | 40        |
| 4.2      | Ergebnisse der Filmpräparation . . . . .                          | 40        |
| 4.3      | Optische Untersuchungen . . . . .                                 | 53        |
| 4.4      | Diskussion . . . . .                                              | 54        |
| 4.4.1    | Literaturüberblick . . . . .                                      | 54        |
| 4.4.2    | Ergebnisinterpretation . . . . .                                  | 57        |

|          |                                                                 |            |
|----------|-----------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5</b> | <b>Untersuchungen an Polycarbonat</b>                           | <b>64</b>  |
| 5.1      | Substanz . . . . .                                              | 64         |
| 5.2      | Polycarbonat in Dimethylformamid . . . . .                      | 65         |
| 5.3      | Polycarbonat in Cyclohexanon . . . . .                          | 71         |
| 5.4      | Optische Untersuchungen . . . . .                               | 80         |
| 5.5      | Diskussion . . . . .                                            | 83         |
| 5.5.1    | Literaturüberblick zur Entnetzung . . . . .                     | 83         |
| 5.5.2    | Ergebnisinterpretation . . . . .                                | 86         |
| <b>6</b> | <b>Einfluß der Präpartionsparameter auf die Schichtqualität</b> | <b>92</b>  |
| <b>7</b> | <b>Untersuchungen an konjugierten Polymeren</b>                 | <b>100</b> |
| 7.1      | Substanzen . . . . .                                            | 100        |
| 7.2      | Ergebnisse der Schichtpräparation . . . . .                     | 102        |
| 7.3      | Linear-optische Messungen . . . . .                             | 107        |
| 7.4      | Messung der Lichtwellenleiter-Dämpfung . . . . .                | 113        |
| 7.5      | Resultate der Röntgenbeugung an PPE-Schichten . . . . .         | 116        |
| 7.6      | Diskussion . . . . .                                            | 121        |
| 7.6.1    | Literaturüberblick . . . . .                                    | 121        |
| 7.6.2    | Interpretation der Ergebnisse . . . . .                         | 123        |
| <b>8</b> | <b>Zusammenfassung</b>                                          | <b>128</b> |
| <b>9</b> | <b>Anhang</b>                                                   | <b>130</b> |
| 9.1      | Tabellen zu allen Schichtpräparationen . . . . .                | 130        |
| 9.2      | PVK-Resultate . . . . .                                         | 137        |
| 9.3      | Präparation einkristalliner Schichten . . . . .                 | 139        |

# 1 Einleitung

## 1.1 Technologischer Hintergrund

Im Zusammenhang mit dem Auf- und Ausbau globaler und lokaler Netzwerke wird die schnelle Verarbeitung der anfallenden Datenflut immer wichtiger. Zur Steigerung der Informationsübertragungs- und Verarbeitungsgeschwindigkeit wird an den Einsatz rein optischer Schalter gedacht, die ein „Schalten von Licht mit Licht“ ermöglichen („All Optical Switching“) [1, 2, 3]. Grundlegend für einen optischen Schaltvorgang ist ein aktives Medium, dessen optische Eigenschaften sich unter dem Einfluß der Lichtintensität ändern. Die wichtigen physikalischen Größen hierbei sind der intensitätsabhängige Brechungsindex  $n(I)$  und der Absorptionskoeffizient  $\alpha(I)$ :

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (1.1)$$

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (1.2)$$

$n_0$  und  $\alpha_0$  sind die linearen Größen, während  $n_2$  den nichtlinearen Brechungsindex und  $\alpha_2$  den nichtlinearen Absorptionskoeffizient bezeichnet. Ein Maß für die Brauchbarkeit der Materialien wird durch den Güteparameter  $W$  („Figure Of Merit“) gegeben, der für  $\alpha_0 \gg \alpha_2 I$  gegeben ist durch [4, 5, 6, 7, 8]:

$$W = \frac{n_2 I}{2\alpha_0 \lambda} \quad (1.3)$$

Anwendungszwecke erfordern  $W > 1$  [4, 5]. Dies bedeutet, daß Materialien zum rein optischen Schalten über hohe Nichtlinearitäten - ausgedrückt durch  $n_2 I$  - und gleichzeitig über geringe Absorptionsverluste - ausgedrückt durch  $\alpha_0$  - verfügen müssen. Nichtlineare Absorptionen, die beispielsweise durch Mehrphotonenübergänge verursacht werden, müssen ebenfalls für Wellenleiteranwendungen möglichst gering sein.

Konjugierte Polymere sind für solche Anwendungen erfolgversprechend, da sie relativ hohe Nichtlinearitäten besitzen und die Relaxationszeiten unter 1 ps liegen [9, 10]. Konjugierte Polymere besitzen ein  $\pi$ -Elektronensystem, d.h. bei diesen Molekülen sind die Kohlenstoffatome über Hybridorbitale miteinander verbunden und bilden sogenannte  $\pi$ -Bindungen aus, in denen die Elektronen delokalisiert sind. Diese Elektronendelokalisation und ihre korrelierte Bewegung aufgrund von Coulombwechselwirkungen zwischen den Elektronen ist der Ursprung der Nichtlinearitäten (genauer: der nichtlinearen optischen Effekte 3. Ordnung, die mit dem nichtlinearen Brechungsindex  $n_2$  verknüpft sind [11]).

Im Unterschied zum intensitätsabhängigen Brechungsindex, der durch die Subanzeigenschaften bestimmt wird, hängen die linearen Absorptionsverluste zusätzlich von der Devicestruktur ab. Die diskutierten Bauelemente reichen von intensitätsabhängigen Mach-Zehnder-Interferometern [1] bis hin zu Schaltern, die auf optischen Solitonen beruhen [12]. Die Filme dienen hierbei als Wellenleiter, in denen das Licht geführt wird und mit dem Polymeren wechselwirkt.

Als weiteres Anwendungsfeld konjugierter Polymere seien kurz die Polymer-Laser erwähnt, an deren Entwicklung momentan gearbeitet wird [13, 14, 15, 16]. Auch hier sind geringe Dämpfungswerte notwendig, um die Verlustrate im Resonator klein zu halten und stimulierte Emission zu erzeugen.

Die Verarbeitung der Polymere zu dünnen Filmen wird in erster Linie durch Schleuderbeschichtung realisiert. Die Schleuderbeschichtung („Spin-Coating“) ist ein lange bekanntes Schichtpräparationsverfahren ([17] und Referenzen hierin), das eine Herstellung dünner Schichten aus Lösungen ermöglicht. Im Mittelpunkt der bisherigen experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Schleuderbeschichtung stand die Frage, wie die Schichtdicke von den einzelnen Präparationsparametern abhängt [18, 19]. Insbesondere wurde der Einfluß der Umdrehungszahl, der Konzentration und der Viskosität der Ausgangslösungen auf die Schichtdicke untersucht. Aus den gefundenen Ergebnissen wurden verallgemeinerbare empirische Gesetzmäßigkeiten in Form von Potenzgesetzen aufgestellt [20]. Die Beschichtungsdauer und die Verdunstungsrate des Lösungsmittels fanden in der Literatur ebenfalls Beachtung [21, 22].

Erstaunlicherweise fand jedoch die wesentliche Frage, wie die Rauigkeit der Schicht von den einzelnen Präparationsparametern abhängt, weniger Aufmerksamkeit. Deshalb wird eine eingehende Beschäftigung mit den Abhängigkeiten der Schichtrauhigkeit vom Präparationsprozeß erforderlich. Veröffentlichungen, die sich etwas eingehender mit diesem Punkt auseinandersetzen, sind beispielsweise die in jüngster Zeit erschienene Arbeit von Pethrick und Rankin [20] und die Arbeit von Spangler et. al. [23]

## 1.2 Zielsetzung

Die Zielsetzung dieser Arbeit besteht in der Herstellung möglichst dämpfungsarmer Wellenleiter aus neuartigen konjugierten Polymeren. Dieses Ziel ist sowohl mit einkristallinen Schichten als auch mit amorphen Schichten erreichbar, da in beiden Fällen die Streuverluste des in den Filmen geführten Lichts gering sind. Zur Optimierung der Schichtqualität der amorphen Schichten, welche durch „Spin-Coating“ hergestellt wurden, waren umfangreiche Messungen erforderlich. Insbesondere sollte die Bedeutung der einzelnen Präparationsparameter auf die Rauigkeit der Filmoberflächen und auf die Schichtdicke untersucht werden. Hierbei spielt die Frage, wie sich die Oberflächenrauigkeit unter der Voraussetzung einer konstant bleibenden Schichtdicke durch Variation der Präparationsparameter ändert, eine wichtige Rolle. Die Experimente sollen das Aufstellen von Richtlinien ermöglichen, mit denen die Schichtrauhigkeit und damit die Dämpfungsverluste  $\alpha_0$  reduziert werden können.

### 1.3 Vorgehensweise

Minimale Dämpfungsverluste sind von einkristallinen Lichtwellenleitern zu erwarten. Deshalb sollte zur Herstellung einkristalliner Schichten eine von Thakur et. al. in der Literatur beschriebene Methode [24, 25] aufgebaut, weiterentwickelt und genutzt werden, bei der die Substanzen beim Einsetzen der Kristallisation aus Schmelze (oder Lösung) einer Verscherung der Substrate ausgesetzt werden. Bei dieser Präparationsmethode wird die Schmelze einer Substanz zwischen zwei Substraten langsam abgekühlt. Bei einer definierten Temperatur und Abkühlrate werden die Substrate gegeneinander verschert. Trotz exaktem Reproduzieren der experimentellen Parameter der Schermethode von Thakur, gelang es nicht, die beabsichtigte Ausrichtung der einkristallinen Bereiche in Bezug auf die Scherrichtung zu erreichen. Wir sind zu dem Erkenntnis gelangt, daß die Verscherung keinen nutzbaren Einfluß auf die Qualität der einkristallinen Schichten hat und daß die Publikationen von Thakur zur Schermethode [24, 25] erheblich anzuzweifeln sind. Deshalb wurde die Schermethode nicht weiter eingesetzt. Aus den Erfahrungen mit der Präparation einkristalliner Schichten folgt, daß mit den derzeit bekannten Verbindungen und Methoden keine großflächigen ( $\gg 1 \text{ cm}^2$ ) organischen dünnen Schichten mit einkristalliner Struktur herstellbar sind, die als Schichtwellenleiter nutzbar wären. Nähere Einzelheiten hierzu sind im Anhang beschrieben.

Im weiteren Verlauf der Arbeit lag der Schwerpunkt in der Präparation und Charakterisierung amorpher Schichten mit der Schleuderbeschichtungsmethode. Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Schichtdicke und -rauigkeit von den Präparationsparametern wurden Polystyrol und Polycarbonat verwendet. Hierfür mußten umfangreiche Meßreihen durchgeführt werden. Deshalb war eine Verwendung der neuartigen konjugierten Polymere, die teilweise mit erheblichem Aufwand synthetisiert wurden, für derartige Untersuchungen nicht sinnvoll. Neben den Präparationsparametern Umdrehungszahl, Konzentration bzw. Viskosität der Polystyrol- und Polycarbonatlösungen wurde die Abhängigkeit des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Schichtqualität untersucht. Die Bedeutung der Präparationstemperatur für die Schichtqualität fand bisher wenig Beachtung. Zu nennen sind hier z.B. die Arbeiten von Vorotilov et. al [26, 27], in denen eine Variation der Temperatur bei der Herstellung von Sol-Gel Filmen durch „Spin-Coating“ durchgeführt wurde.

Auf den gewonnenen Ergebnissen an Polystyrol und Polycarbonat zur Optimierung der Schichtqualität aufbauend, sollen dämpfungsarme Wellenleiter aus neuartigen konjugierten Polymeren hergestellt und deren Brauchbarkeit für nichtlinear-optische Anwendungen getestet werden. Zu diesem Zweck wurden eine Reihe von Substanzen vom AK Müllen (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz) und vom AK Hörhold (Institut für organische Chemie und makromolekulare Chemie der Universität Jena) zur Verfügung gestellt. Bei diesen konjugierten Polymeren handelt es sich um Derivate des Poly(p-phenylen-vinyl) (kurz: PPV), dessen Struktur in Abb. 1.1 gezeigt ist. Da PPV im Bereich zwischen  $\lambda = 910 - 950 \text{ nm}$  sehr hohe  $n_2$ -Werte von  $5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$  aufweist [28], die nichtlineare Absorption  $\alpha_2$  für  $\lambda > 1000 \text{ nm}$  vernachlässigbar klein ist und eine hohe Photostabilität vorliegt (ca.  $5 \text{ GW}/\text{cm}^2$

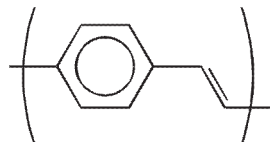


Abbildung 1.1 : *Struktur von PPV*

bei  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ), erhofft man sich vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten von dieser Substanzklasse. Eine umfangreiche linear und nichtlinear-optische Charakterisierung des PPV findet sich in [28]. Die linearen Absorptionsverluste sind aufgrund des Herstellungsverfahrens der PPV Filme (PPV ist nicht löslich und wird über einen Precursor-Prozeß zu Filmen verarbeitet) allerdings sehr hoch. Deshalb müssen zur Verringerung der Dämpfungsverluste die löslichen und direkt aus der Lösung verarbeitbaren PPV-Derivate verwendet werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel beschreibt die in dieser Arbeit eingesetzten Verfahren zur Schichtpräparation und optischen Schichtcharakterisierung. Zunächst werden die grundlegenden mathematischen Modelle der Schleuderbeschichtung beschrieben. Im Anschluß daran wird die Prismenkopplung behandelt, die zur Bestimmung des Brechungsindex und der Lichtwellenleiterdämpfung der Schichten eingesetzt wurde. Auf das Verfahren zur Bestimmung der Brechungsindexdispersion aus Absorptions- und Reflexionsmessungen mit dem Spektralphotometer wird danach kurz eingegangen.

### 2.1 Die Schleuderbeschichtung

Die Schleuderbeschichtung, häufig auch mit „Spin-Coating“ bezeichnet, besteht aus 3-4 Prozeßschritten, die sich teilweise zeitlich überlagern [18, 19]. Nach dem Aufbringen der Lösung auf ein zumeist ruhendes Substrat wird diese gegebenenfalls durch „Vorschleudern“ mit geringer Umdrehungszahl auf dem Substrat verteilt. Der wesentliche Prozeßschritt besteht im Wegschleudern überschüssiger Lösung vom rotierenden Substrat durch Zentrifugalkräfte. Hierdurch wird der Film dünner und unter noch näher zu erläuternden Voraussetzungen ergibt sich eine gleichmäßige Filmdicke. Die Verdunstung des Lösungsmittels überlagert die übrigen Prozeßschritte und trägt nach einigen Sekunden maßgeblich zur Verringerung der Schichtdicke bei. Die Verdunstungsrate ist abhängig von der Partialdruckdifferenz des Lösungsmittels zwischen der Filmoberfläche und der Gasphase sowie von Konvektions- und Diffusionsvorgängen an der freien Filmoberfläche.

Die grundlegenden Gleichungen zur Beschreibung des Flusses einer viskosen Flüssigkeit auf einem rotierenden Substrat wurden von Emslie et. al. aus hydrodynamischen Betrachtungen gewonnen [29]. Die Beziehungen wurden unter der Voraussetzung einer radialsymmetrischen Flüssigkeitsschicht, einer geringen Radialgeschwindigkeit, d. h. vernachlässigbarer Corioliskräfte und einer vernachlässigbaren Verdunstungsrate aufgestellt. Weiterhin wird Newtonsches Verhalten der viskosen Flüssigkeit angenommen, die Viskosität der Lösung ist also unabhängig von der Scherrate. Unter diesen Bedingungen lautet die Navier-Stokes Gleichung in Zylinderkoordinaten für das Gleichgewicht zwischen den Zentrifugalkräften und den viskosen Scherkräften:

$$\frac{\partial \tau_{zr}}{\partial z} = \rho \omega^2 r \quad (2.1)$$

Mit der Scherspannung  $\tau_{zr} = -\eta \frac{\partial v_r}{\partial z}$  ergibt sich:

$$-\eta \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} = \rho \omega^2 r \quad (2.2)$$

$\rho$  ist die Dichte der Lösung,  $\omega$  die Umdrehungszahl,  $v_r$  die Radialkomponente der Geschwindigkeit und  $\eta$  die Viskosität. Die Definition der Koordinaten ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Unter den Bedingungen  $v_r = 0$  auf der Substratoberfläche ( $z = 0$ ) und verschwindender Scherspannung  $\tau_{zr} = 0$  d. h.  $\partial v_r / \partial z = 0$  an der Flüssigkeitsoberfläche ergibt sich durch Integration von Gl. 2.2 die Radialgeschwindigkeit  $v_r$  zu:

$$v_r = \frac{1}{\eta} \left( -\frac{1}{2} \rho \omega^2 r z^2 + \rho \omega^2 r h z \right) \quad (2.3)$$

Der radiale Fluß  $q$  ist das Integral über  $v_r$ :

$$q = \int_0^h v_r dz = \frac{\rho \omega^2 r h^3}{3\eta} \quad (2.4)$$

Nun kann mit Hilfe der Abb. 2.1 die Kontinuitätsgleichung aufgestellt werden [19, 30].

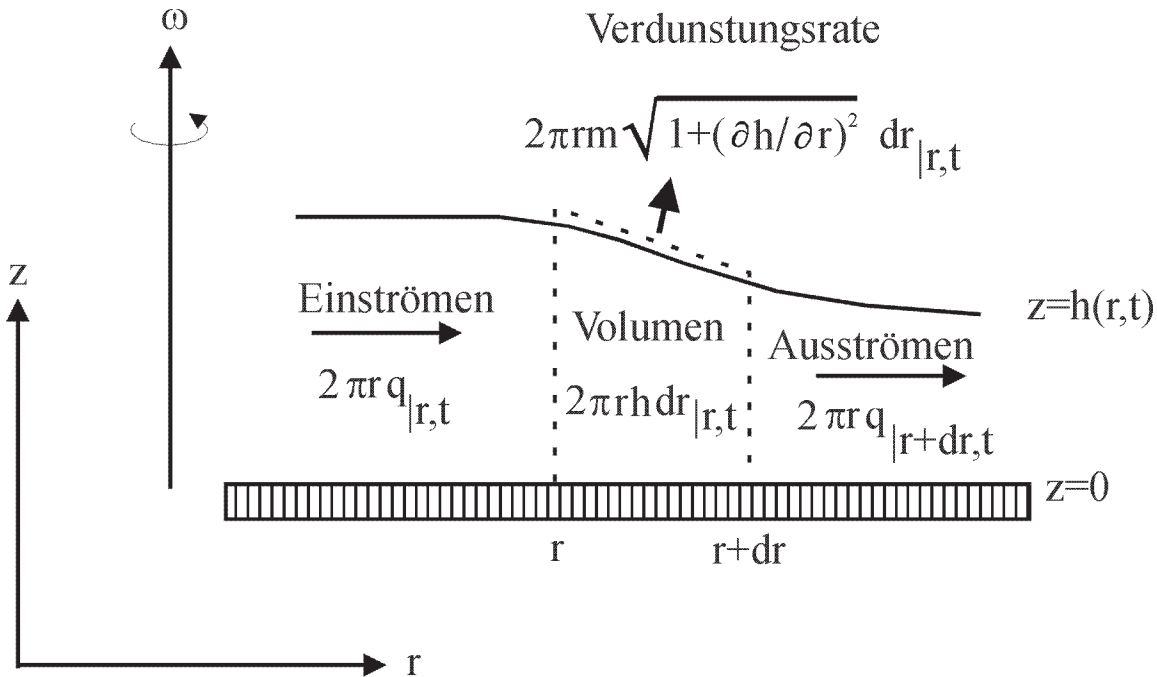


Abbildung 2.1 : Seitenansicht eines infinitesimalen Kontrollvolumens im Intervall  $(r, r + dr)$ . Die Kontinuitätsgleichung kann aus dem Massenfluß in und aus diesem Kontrollvolumen hergeleitet werden.

Der Fluß (genauer: konvektiver Fluß) in das Kontrollvolumen beträgt:

$$q_{in} = \rho 2\pi r q(r, t) \quad (2.5)$$

Der Fluß aus dem Volumenelement beträgt unter Berücksichtigung der Verdunstung:

$$q_{out} = \rho 2\pi (r + dr) q(r + dr, t) + 2\pi r m_A \sqrt{1 + \left( \frac{\partial h}{\partial r} \right)^2} dr \quad (2.6)$$

$m_A$  bezeichnet den Massenfluß pro Einheitsfläche. Im Kontrollvolumen ändert sich die Masse gemäß:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho 2\pi r h dr) \quad (2.7)$$

Die Kombination der entsprechenden Terme liefert:

$$\rho 2\pi r q(r, t) - \rho 2\pi (r + dr) q(r + dr, t) - 2\pi r m_A \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} dr = \frac{\partial}{\partial t}(\rho 2\pi r h dr) \quad (2.8)$$

Wird Gl. 2.8 vereinfacht, erhält man die Kontinuitätsgleichung in der Form:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q) + \frac{m_A}{\rho} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} = 0 \quad (2.9)$$

Die Differentialgleichung 2.9 ist nicht analytisch lösbar. Unter Vernachlässigung der Lösungsmittelverdunstung und mit Hilfe von Gl. 2.4 erhalten Emslie et. al. folgende Gleichung

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 h^3) \quad (2.10)$$

mit  $K = \rho \omega^2 / 3\eta$ . Diese Gleichung kann umgeformt werden zu:

$$-2Kh^3 = \frac{\partial h}{\partial t} + 3Krh^2 \frac{\partial h}{\partial r} \quad (2.11)$$

Mit der totalen Zeitableitung von  $h(r, t)$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial h}{\partial r} \frac{dr}{dt} \quad (2.12)$$

ergibt sich:

$$\frac{dh}{dt} = -2Kh^3 \quad (2.13)$$

$$\frac{dr}{dt} = 3Krh^2 \quad (2.14)$$

Hiermit folgt durch Integration das Hauptresultat von [29].

$$h = \frac{h_0}{(1 + 4Kh_0^2 t)^{1/2}} \quad (2.15)$$

$$(2.16)$$

$$r = r_0 (1 + 4Kh_0^2 t)^{3/4} \quad (2.17)$$

Unter dem speziellen Fall einer konstanten Filmdicke  $h_0$  zu Beginn der Beschichtung ( $t = 0$ ) wird die Schlüsseleigenschaft der Schleuderbeschichtung deutlich:

$$\boxed{h = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}\right)^{1/2}}} \quad (2.18)$$

Aus Gl. 2.18 folgt, daß aus einer ursprünglich konstanten Filmdicke  $h_0$  durch die Schleuderbeschichtung gleichmäßig dicke Filme entstehen, wenn obige Voraussetzungen erfüllt sind (Newtonsches Verhalten und konstante Viskosität der Lösung, Vernachlässigung der Verdunstung).

Die Ergebnisse von Emslie et. al. wurden von Acrivos et. al. [31] und von Jenekhe und Schuldt [32] auf Nicht-Newtonsche Lösungen erweitert. Hierbei zeigte sich, daß abhängig vom gewählten Ansatz für die Scherspannung  $\tau_{zr}$  entweder überhaupt keine Entstehung gleichmäßig dicker Schichten möglich ist oder selbst bei einem sinusförmigen oder gaußförmigen Ausgangsschichtdickenprofil  $h_0(r, t)$  sich gleichmäßig dicke Schichten nach einer bestimmten Beschichtungsdauer bilden. In diesem letzten Fall wurde das häufig für Nicht-Newtonsche Polymerlösungen gültige Carreau-Modell zugrundegelegt [33].

Middleman [34] betrachtete zusätzlich noch die Scherspannung an der Film/Luft-Grenzfläche, welche durch das rotierende Substrat verursacht wird. Die Ergebnisse von Emslie et. al. bleiben unter laborüblichen Bedingungen ( $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ ,  $\omega = 4000 \text{ rpm}$ ) durch diesen Zusatz bis hinunter zu Filmdicken von einigen Nanometern unbeeinflusst.

Nun soll ein weitaus wichtigerer Faktor, die Verdunstung des Lösungsmittels, in die Rechnungen einbezogen werden. Hierzu sind die Resultate von Meyerhofer [35] richtungsweisend. Die mathematische Behandlung hierzu ist [19, 30] entnommen.

Die zeitliche lokale Änderung der Lösungsmittelkomponente durch Konvektion und Diffusion ergibt sich zu:

$$-\frac{\partial x_A}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \left( x_A v_r - D \frac{\partial x_A}{\partial r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left( x_A v_z - D \frac{\partial x_A}{\partial z} \right) \quad (2.19)$$

$x_A$  ist der Massenbruch und  $D$  der Diffusionskoeffizient der Lösungsmittelkomponente A. Von Meyerhofer wird ein gleichmäßig dicker Film vorausgesetzt, in dem das Lösungsmittel homogen verteilt ist:

$$\frac{\partial h}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial x_A}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial x_A}{\partial z} = 0 \quad (2.20)$$

Sowohl  $h$  als auch  $x_A$  dürfen sich jedoch zeitlich ändern. Die Verdunstungsrate  $m_A$  wurde als räumlich konstant und unabhängig von  $x_A$ , aber abhängig von der Umdrehungszahl angenommen. Die Viskosität der Lösung wurde in [35] durch

$$\eta = \eta_A + \eta^*(1 - x_A)^{\nu^*} \quad (2.21)$$

ausgedrückt, wobei  $\eta_A$  die Viskosität des Lösungsmittels ist und  $\eta^*$ ,  $\nu^*$  anpaßbare Parameter sind. Gl. 2.19 wird zunächst über die Filmdicke integriert:

$$\begin{aligned} & \int_0^h \frac{\partial x_A}{\partial t} dz + \int_0^h \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r x_A v_r) dz + \int_0^h \frac{\partial}{\partial z} (x_A v_z) dz \\ & - \int_0^h \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D \frac{\partial x_A}{\partial r} \right) dz - \int_0^h \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial x_A}{\partial z} \right) dz = 0 \end{aligned} \quad (2.22)$$

Unter Verwendung der Leibnitz-Regel und mit den Bedingungen  $v_z = 0$  und  $\partial x_A / \partial z = 0$  bei  $z = 0$  kann diese Gleichung umgeschrieben werden zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^h x_A dz - x_A \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \int_0^h x_A v_r dz \right) - (x_A v_r)|_h \frac{\partial h}{\partial r} + (x_A v_z)|_h \\ - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \int_0^h D \frac{\partial x_A}{\partial r} dz \right) + \left( D \frac{\partial x_A}{\partial r} \right)|_h \frac{\partial h}{\partial r} - \left( D \frac{\partial x_A}{\partial z} \right)|_h = 0 \quad (2.23) \end{aligned}$$

Zur weiteren Vereinfachung dieser Beziehung wird die kinematische Randbedingung an der Filmoberfläche genutzt, welche den Massenfluß der Lösung in die Normalenrichtung der freien Filmoberfläche beschreibt. Zur Veranschaulichung dient Abb. 2.2

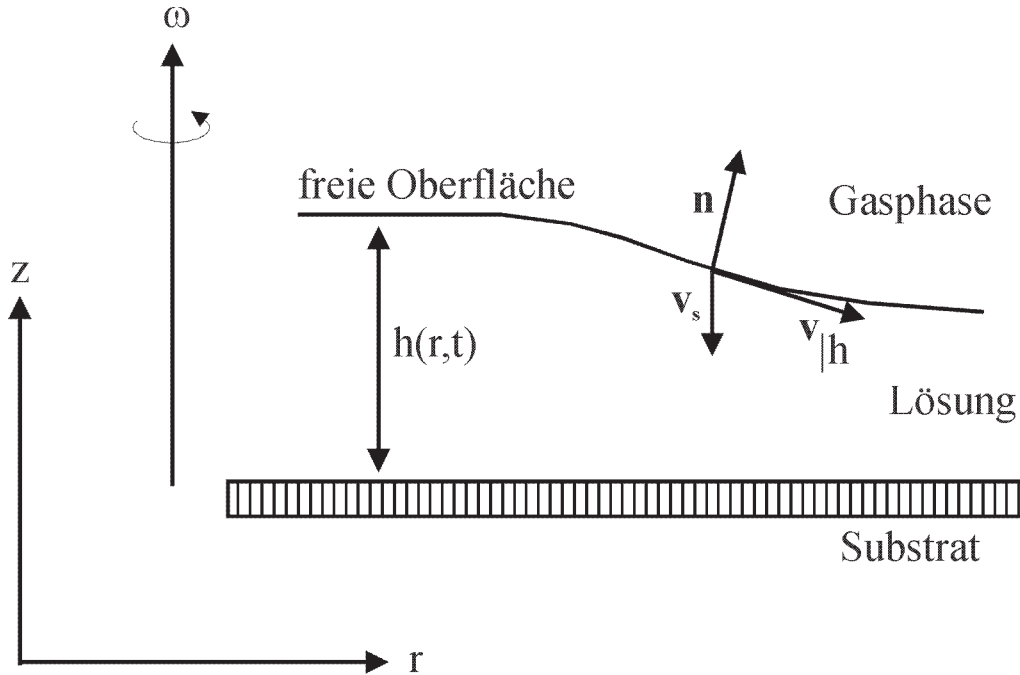


Abbildung 2.2 : Die kinematische Randbedingung beschreibt die Erhaltung des Massenflusses an der freien Filmoberfläche

$$\vec{n} \cdot [(\vec{v} - \vec{v}_s) x_A \rho + \vec{j}_A \rho] = m_A \quad (2.24)$$

$\vec{j}_A$  ist der diffusive Fluß des Lösungsmittels und gegeben durch das Produkt aus Diffusionskoeffizient und dem Gradienten des Lösungsmittel-Massenbruchs:

$$\vec{j}_A = -D(x_A) \nabla x_A \quad (2.25)$$

$\vec{v}_s$  ist die Geschwindigkeit der freien Filmoberfläche:

$$\vec{v}_s = \frac{\partial h}{\partial t} \vec{e}_z \quad (2.26)$$

$\vec{n}$  ist der Normalenvektor auf die freie Filmoberfläche und gegeben durch:

$$\vec{n} = \frac{-\vec{e}_r \frac{\partial h}{\partial r} + \vec{e}_z}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2}} \quad (2.27)$$

Hiermit kann die kinematische Randbedingung 2.24 folgendermaßen geschrieben werden:

$$-x_A \frac{\partial h}{\partial t} - (x_A v_r)|_h \frac{\partial h}{\partial r} + (x_A v_z)|_h + \left(D \frac{\partial x_A}{\partial r}\right)|_h \frac{\partial h}{\partial r} - \left(D \frac{\partial x_A}{\partial z}\right)|_h = \frac{m_A}{\rho} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} \quad (2.28)$$

Nun kann Gl. 2.23 vereinfacht werden zu:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^h x_A dz + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \int_0^h x_A v_r dz \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \int_0^h D \frac{\partial x_A}{\partial r} dz \right) + \frac{m_A}{\rho} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2} = 0 \quad (2.29)$$

Mit den von Meyerhofer gemachten Annahmen  $\partial h / \partial r = 0$ ,  $\partial x_A / \partial r = 0$  (gleichmäßige Filmdicke, keine Konzentrationsschwankungen) folgt schließlich:

$$\frac{\partial}{\partial t} (h x_A) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q x_A) + \frac{m_A}{\rho} = 0 \quad (2.30)$$

Meyerhofer löste Gl. 2.30 und 2.9, welche die lokale Änderung der Filmdicke beschreibt, numerisch mit  $m_A / \rho \equiv e = \text{konstant}$  und fand, daß zu Beginn der Schleuderbeschichtung die konvektive Strömung, die das Wegschleudern der Lösung verursacht, der bestimmende Mechanismus der Filmbildung ist. Die Konzentration der Lösung ändert sich in dieser Phase kaum. Nach einiger Zeit (Sekunden) trägt die Verdunstung hauptsächlich zur Dickenreduzierung des Films bei, der konvektive Fluß hat dann aufgrund der stark ansteigenden Viskosität keine Bedeutung mehr. Zu dem gleichen Ergebnis kommt auch Sukanek [36].

Sukanek benutzte zwei Beziehungen zur Beschreibung der Abhängigkeit der Viskosität vom Lösungsmittelgehalt, welche sich für bestimmte Konzentrationen stark unterscheiden können.

$$\eta = \eta_A + \eta_0 \left(1 - \frac{\eta_A}{\eta_0}\right) \left(\frac{1 - x_A}{1 - x_A^0}\right)^\delta \quad (2.31)$$

$$\eta = \eta_0 \left[ \frac{1 - \beta(1 - x_A^0)}{1 - \beta(1 - x_A)} \right]^{\gamma/\beta} \quad (2.32)$$

$\eta_A$  ist die Viskosität des reinen Lösungsmittels,  $\eta_0$  ist die Ausgangsviskosität der Lösung,  $x_A^0$  ist der Massenbruch des Lösungsmittels zur Zeit  $t = 0$  und  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  sind empirische Konstanten. Der erste Ausdruck ähnelt dem Ansatz von Meyerhofer, während die Viskosität des zweiten Ausdrucks für  $x_A \rightarrow 1 - 1/\beta$  stark ansteigt. Die Unterschiede in den Filmdicken betragen durch die unterschiedlichen Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeiten maximal 30%.

Jenekhe [37] vereinfachte Meyerhofers Modell, indem er die Viskosität direkt mit der Filmdicke  $h(t)$  verknüpfte:

$$\eta = \eta_0 \left( \frac{h_0}{h(t)} \right)^\alpha \quad (2.33)$$

$\alpha$  ist ein freier Parameter. Dieser Ansatz ist jedoch nur dann gültig, wenn die Abnahme der Filmdicke nur durch Verdunstung erfolgt, also zum Ende des Beschichtungsvorgangs, wenn das Wegschleudern der Lösung vom Substrat keine Bedeutung mehr auf die Einstellung der Filmdicke hat.

Die auf der Grundlage des von Meyerhofer aufgestellten Modells gemachten Vorhersagen zur Filmdicke und deren Abhängigkeit von den Präparationsparametern korrelieren gut mit den aus Experimenten gewonnenen Ergebnissen. Zur Abschätzung der Filmdicke und der charakteristischen Abhängigkeiten wird angenommen, daß die Verdunstung erst dann einsetzt, wenn die zeitliche Änderung der Filmdicke einen Wert von  $e/x_A^0$  erreicht hat. Vorher soll die Verringerung der Schichtdicke ausschließlich durch das Wegschleudern („Spin-Off“), d. h. durch den konvektiven Fluß, erfolgen. Die zeitliche Änderung von  $h(t)$  ist dann gegeben durch:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2\rho\omega^2 h^3}{3\eta_0} \quad (2.34)$$

Die Verdunstung setzt dann ab einer Filmdicke

$$h_{SpinOff} = \left( \frac{3\eta_0 e}{2\rho\omega^2 x_A^0} \right)^{1/3} \quad (2.35)$$

ein. In Abb. 2.3 sind die Verhältnisse veranschaulicht.

Die Endfilmdicke  $h_f$  entspricht der Schichtdicke des Films ohne Lösungsmittelanteil und folgt sofort zu:

$$h_f = (1 - x_A^0) h_{SpinOff} = (1 - x_A^0) \left( \frac{3\eta_0 e}{2\rho\omega^2 x_A^0} \right)^{1/3} \quad (2.36)$$

Nach Gl. 2.36 würde sich eine Proportionalität  $h \propto \omega^{-2/3}$  ergeben, die jedoch im Widerspruch zum häufig gefundenen experimentellen Resultat  $h \propto \omega^{-1/2}$  steht. Deshalb nahm Meyerhofer eine Abhängigkeit der Verdunstungsrate von der Umdrehungszahl der Form  $e = \epsilon\omega^{1/2}$  an. Die Konstante  $\epsilon$  ist vom Lösungsmittel abhängig. Hiermit ergibt sich:

$$h_f = (1 - x_A^0) \left( \frac{3\eta_0 \epsilon}{2\rho x_A^0} \right)^{1/3} \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (2.37)$$

Da der Parameter  $\epsilon$  unbekannt ist, kann mit Gl. 2.37 keine Absolutfilmdicke vorhergesagt werden. Der Vollständigkeit halber wird  $h_f$  nun in einer Form dargestellt, die eine Vorhersage über die zu erwartende Schichtdicke erlaubt. Hierzu wird die

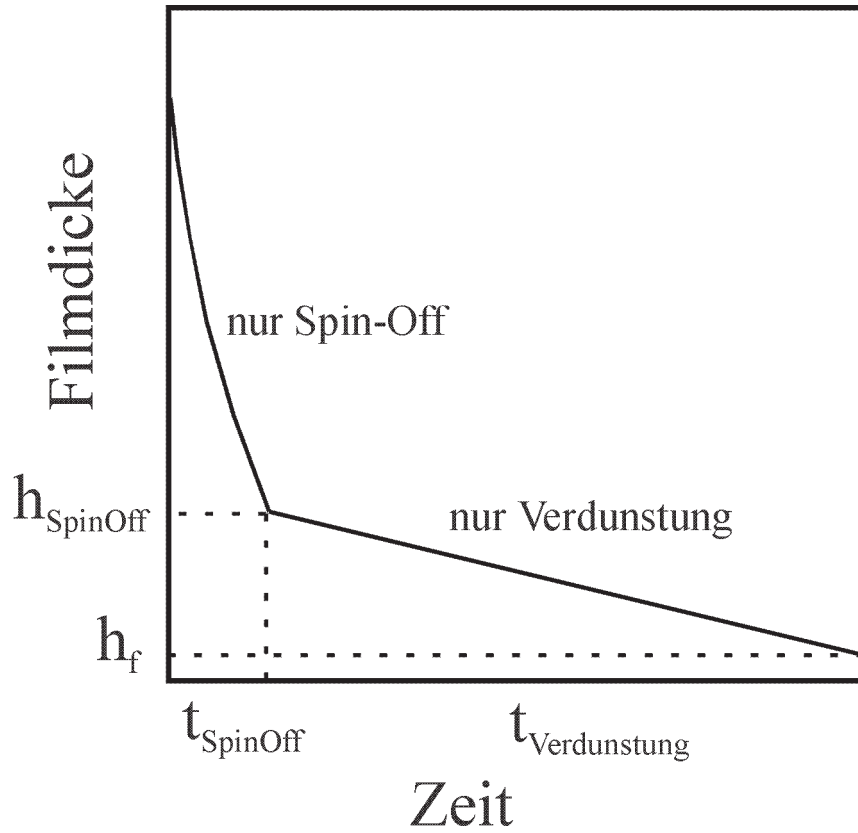


Abbildung 2.3 : Darstellung der sich zeitlich ändernden Filmdicke gegen die Zeit für Meyerhofers Trennung von Spin-Off und Verdunstung. Die Verdunstung beginnt dann, wenn die Rate der Schichtdickenabnahme  $e/x_A^0$  beträgt.

Verdunstungsrate  $e$  mit Hilfe des von [38] und [39] eingeführten Massentransferkoeffizienten geschrieben ( $e = k(x_A^0 - x_{A\infty})$ ). Das Resultat, welches ausführlich in [30] hergeleitet ist, lautet:

$$\begin{aligned}
 h_f &= (1 - x_A^0) \left[ \left( \frac{3\eta_0}{2\rho} \right) \kappa (x_A^0 - x_{A\infty}) \right]^{1/3} \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (2.38) \\
 k &= \kappa \omega^{1/2} \\
 \kappa &= \left( \frac{cD_g}{\nu_g^{1/2} \rho} \right) \left( \frac{p_A^* M_A}{RT} \right)
 \end{aligned}$$

$R$  ist die universelle Gaskonstante,  $T$  die Absoluttemperatur,  $M_A$  das Molekulargewicht des Lösungsmittels A,  $p_A^*$  der Dampfdruck des Lösungsmittels A,  $D_g$  der Diffusionskoeffizient der Lösungsmittelmoleküle in der Gasphase und  $\nu_g$  ist die kinematische Viskosität des Gases.  $c$  ist eine Konstante, die von der Schmidt-Zahl  $S_c = D_g/\nu_g$  abhängt und in [40, 30] für einige Werte von  $S_c$  tabelliert ist.

Schließlich folgt sofort aus Gl. 2.18 die Zeit, nach der die Filmdicke  $h_{\text{SpinOff}}$  erreicht

wird:

$$t_{SpinOff} = \frac{3\eta_0}{4\rho\omega^2} \left( \frac{1}{h_{SpinOff}^2} - \frac{1}{h_0^2} \right) \quad (2.39)$$

Wenn  $h_{SpinOff} \ll h_0$ , dann folgt:

$$t_{SpinOff} = \frac{3\eta_0}{4\rho\omega^2 h_{SpinOff}^2} \quad (2.40)$$

Mit den in Gl. 2.38 verwendeten Parametern erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} t_{SpinOff} &= \frac{\left(\frac{3\eta_0}{2\rho}\right)^{1/3}}{2[\kappa(x_A^0 - x_{A\infty})]^{2/3}} \frac{1}{\omega} \\ k &= \kappa\omega^{1/2} \\ \kappa &= \left(\frac{cD_g}{\nu_g^{1/2}\rho}\right) \left(\frac{p_A^* M_A}{RT}\right) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Arbeit von Emslie et. al. den Ausgangspunkt für das Verständnis der Schleuderbeschichtung bildet. Hervorzuheben ist das Ergebnis, daß durch den Beschichtungsvorgang unter Newtonschen Bedingungen ein gleichmäßig dicker Film entsteht. Auch im Nicht-Newtonschen Fall sind homogene Schichtdicken möglich, wie von [32] gezeigt wurde. Wird die Verdunstung des Lösungsmittels mit in die Betrachtungen einbezogen, basieren die meisten theoretischen Arbeiten auf den Resultaten von Meyerhofer.

In [30] werden obige Ergebnisse dahingehend erweitert, daß die Konzentration und Viskosität räumlichen Schwankungen unterworfen sein kann. Hierdurch wird auch eine exaktere Behandlung von Flüssigkeiten möglich, die während der Beschichtung Nicht-Newtonsches Verhalten zeigen. Desweiteren ist diese Erweiterung zum Verständnis der Ergebnisse notwendig, die durch Schichtpräparation auf Substraten mit einer Oberflächentopographie gewonnen werden [41, 42, 43, 44]. Dies liegt jedoch außerhalb des Themenbereich dieser Arbeit. Review-Artikel und weiterführende Veröffentlichungen zur Theorie der Schleuderbeschichtung finden sich in [18, 47, 48].

Für die Praxis ist folgendes empirische Potenzgesetz nützlich, welches die Schichtdicke mit der Konzentration der Ausgangslösung und der Umdrehungszahl verknüpft:

$$d \propto c_w^\beta \omega^\alpha \quad (2.42)$$

Die Exponenten  $\alpha$  und  $\beta$  sind anpaßbare Parameter. Die aus dem empirischen Potenzgesetz stammende Proportionalität  $d \propto c^\beta$  und die Schichtdicken-Viskositätsabhängigkeit  $d \propto \eta_0^{1/3}$  (siehe z.B. Gl. 2.37) erfordert eine Erläuterung zur Abhängigkeit der Viskosität  $\eta_0$  von der Konzentration  $c$  der Ausgangslösungen. Die Viskosität hängt neben der Konzentration auch vom Molekulargewicht und vom Lösungsmittel ab ([45, 46] und Referenzen herein). In [45] ist u.a.  $\log \eta_0$  gegen  $\log c$  für Polystyrol/Toluol-Lösungen aufgetragen. Im Falle geringkonzentrierter Lösungen nimmt  $\log \eta_0$  mit  $\log c$  linear zu. Dieses Verhalten wird durch sich frei in der Lösung

bewegende Polymerketten erklärt, die nicht miteinander wechselwirken. Für hochkonzentrierte Lösungen ist die Zunahme von  $\log \eta_0$  mit  $\log c$  ebenfalls linear, allerdings mit wesentlich größerer Steigung. Beispielsweise hat die Steigung für  $c \geq 200 \text{ kg/m}^3$  (das entspricht ca.  $c_w \approx 18.7 \%$ ) einen Wert von 5.4. Poh und Ong [45] schreiben dieses Verhalten starker Polymer/Polymer-Wechselwirkungen zu (Entanglements). Im Zwischenbereich ist der  $\log \eta_0 - \log c$  Verlauf komplexer. Hier nimmt die Steigung der Kurven mit wachsendem  $\log c$  stetig zu. Diese in [45] für Polystyrol/Toluol-Lösungen gefundene Abhängigkeit wird in ([46] und Referenzen hierin) auch für andere Polymer-Lösungsmittelsysteme bestätigt. Aus einer Auftragung von  $\log \eta_0$  gegen  $\log c$  und  $\log \eta_0$  gegen  $\log M$  (M: Molekulargewicht) läßt sich eine kritische Konzentration  $c_{krit}$  und ein kritisches Molekulargewicht  $M_{krit}$  abschätzen. Im Konzentrationsbereich um  $c_{krit}$  bzw. Molekulargewichtsbereich um  $M_{krit}$  ändert sich die Steigung der Kurven in den  $\log \eta_0 - \log c$  und  $\log \eta_0 - \log M$  Diagrammen dramatisch. Man findet [46]:

$$c_{krit}^p M_{krit} = \text{konstant} \quad \text{mit} \quad p \approx 1.5 \quad (2.43)$$

Für hochkonzentrierte Lösungen ( $c > c_{krit}$ ) ergibt sich dann die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration und vom Molekulargewicht zu:

$$\eta_0 \propto c^\epsilon M^\tau \quad (2.44)$$

$\tau$  beträgt ungefähr 3.4 während  $\epsilon$  zwischen 4.0 und 5.6 liegt ( $4.0 \leq \epsilon \leq 5.6$ ).

Von Pethrick und Rankin [20] wurde Gl. 2.42 noch um den Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  erweitert, so daß sich G. 2.45 ergibt:

$$d \propto \frac{c_w^\beta \omega^\alpha}{[\eta]^\gamma} \quad (2.45)$$

Die intrinsische Viskosität ist als Quotient aus der spezifischen Viskosität  $\eta_{sp}$  und der Konzentration für  $c \rightarrow 0$  definiert:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (2.46)$$

Die spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$  ist gegeben durch:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{sl} - \eta_{sv}}{\eta_{sv}} \approx \frac{t_{sl} - t_{sv}}{t_{sv}} \quad (2.47)$$

$\eta_{sl}$  ist die Absolutviskosität der Lösung (auch mit  $\eta_0$  bzw.  $\eta$  bezeichnet) und  $\eta_{sv}$  vom Lösungsmittel;  $t_{sl}$  bzw.  $t_{sv}$  entsprechend die Flußzeiten der Lösung und des Lösungsmittels im Ubbelohde Viskosimeter. Die kinematische Viskosität  $\nu$  ist durch den Quotienten aus der Absolutviskosität und der Dichte definiert ( $\nu = \eta/\rho$ ).

Betrachtet man ein spezielles Polymer/Lösungsmittelsystem ( $[\eta] = \text{konst.}$ ), so ist eine Bestimmung von  $\alpha$  und  $\beta$  mit vier verschiedenen  $(c_w, \omega)$ -Kombinationen möglich. Bei Kenntnis der Exponenten  $\alpha$  und  $\beta$  kann hieraus die zu erwartenden Schichtdicke für eine spezielle Konzentration und Umdrehungszahl abgeschätzt werden.

## 2.2 Wellenleitung in dünnen Schichten und Prismenkopplung

Die Prismenkopplung ist ein Verfahren, Licht mit Hilfe eines Prismas in dünne Schichten zu leiten, d. h. die Schicht wirkt als Lichtwellenleiter. In diesem Abschnitt wird der Einkoppelvorgang beschrieben und erläutert, wie die charakteristischen Lichtwellenleitereigenschaften aus den Meßgrößen gewonnen werden können. Mit der Prismenkoppler-Methode ist eine Bestimmung der Filmdicke  $d$ , des Dämpfungskoeffizienten  $\alpha_0$ , des Brechungsindex  $n$  sowie des Anteils des in den wellenleitenden Schichten geführten elektromagnetischen Feldes möglich.

Die Lichtwelle wird in der Schicht durch Totalreflexion an den Polymer/Luft- und Polymer/Substrat-Grenzflächen geführt. Hierzu muß der Brechungsindex des Polymerfilms  $n_2$  größer sein als die Brechungsindizes von Luft  $n_1$  und Substrat  $n_3$ . Im folgenden wird zunächst auf die mathematische Beschreibung der Lichtwellenleitung eingegangen. Die hier angegebene Darstellung wurde den Büchern von Hunsperger [49], Lee [50] sowie den Veröffentlichungen [51, 52, 53, 54, 55] entnommen. Den Ausgangspunkt bilden die Maxwell-Gleichungen und die daraus ableitbare Wellengleichung:

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{n^2(\vec{r})}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (2.48)$$

Die Lösung von 2.48 hat für monochromatisches Licht die Form:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \exp(i\omega t) \quad (2.49)$$

Durch Einsetzen von 2.49 in 2.48 erhält man

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}) + k^2 n^2(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (2.50)$$

mit  $k = \omega/c$  als Betrag des Wellenvektors  $\vec{k}$ . Geht man von ebenen Wellen aus, die sich in z-Richtung ausbreiten, kann man  $\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}(x, y) \exp(-i\beta z)$  mit der Ausbreitungskonstanten  $\beta$  schreiben. Damit läßt sich Gl. 2.50 umformen:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{E}(x, y)}{\partial y^2} + [k^2 n^2(\vec{r}) - \beta^2] \vec{E}(x, y) = 0 \quad (2.51)$$

Das bedeutet für die drei in Abb. 2.4 gezeigten Bereiche:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E(x, y)}{\partial x^2} + (k^2 n_1^2 - \beta^2) E(x, y) &= 0 \\ \frac{\partial^2 E(x, y)}{\partial x^2} + (k^2 n_2^2 - \beta^2) E(x, y) &= 0 \\ \frac{\partial^2 E(x, y)}{\partial x^2} + (k^2 n_3^2 - \beta^2) E(x, y) &= 0 \end{aligned} \quad (2.52)$$

Die Lösungen von 2.52 hängen davon ab, ob  $(k^2 n_i^2 - \beta^2)$  ( $i = 1, 2, 3$ ) größer oder kleiner als Null sind. Mit den Randbedingungen der Stetigkeit von  $E(x, y)$  und

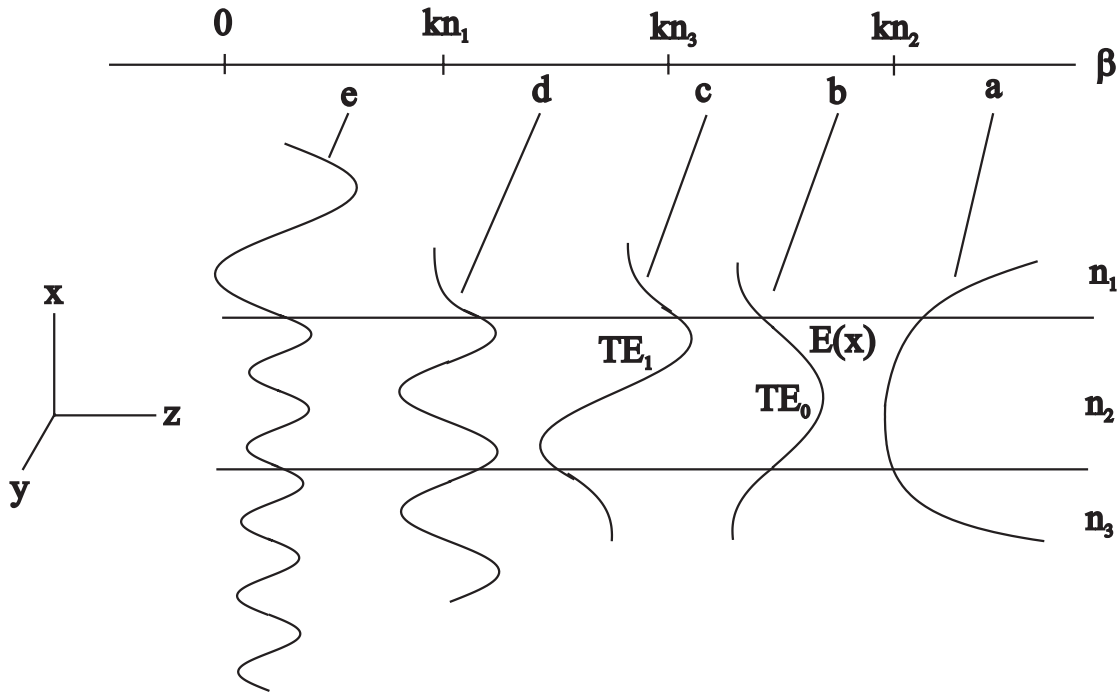


Abbildung 2.4 : Darstellung der Feldverteilung  $E(x)$  in einem Wellenleiter bei verschiedenen  $\beta$  Werten. Zur Erläuterung der Fälle a)-e) siehe Text.

$\partial E(x, y)/\partial x$  an den Grenzflächen ergeben sich die in Abb. 2.4 gezeigten Feldverteilungen. Ist  $\beta > kn_2$ , hat  $E(x)$  in allen drei Bereichen einen exponentiellen Verlauf (Fall a)). Diese Feldverteilung ist physikalisch nicht realisierbar, da  $E(x)$  und damit die Feldenergie unbeschränkt wächst. Liegt  $\beta$  im Bereich zwischen  $kn_3$  und  $kn_2$  (Fälle b) und c)), ist der Hauptanteil des Feldes in der Wellenleiterschicht konzentriert. Die Ausläufer von  $E(x)$  klingen exponentiell in den Bereichen  $x \leq -d$  und  $x \geq 0$  ab. In diesen Fällen kann sich die Feldverteilung in der Wellenleiterschicht fortpflanzen. Abhängig von der Zahl der Nullstellen von  $E(x)$  im Wellenleiter ordnet man den ausbreitungsfähigen Feldverteilungen, im folgenden mit Moden bezeichnet, eine Nummer zu. In Abb. 2.4 sind die  $TE_0$  (Fall b))- und die  $TE_1$  (Fall c))- Moden dargestellt (TE: Transversal Elektrisch, die Polarisation des  $\vec{E}$ -Feldvektors ist parallel zur Filmebene polarisiert, 0: keine Nullstelle von  $E(x)$  in der Wellenleiterschicht, 1: eine Nullstelle von  $E(x)$  in der Wellenleiterschicht). Liegt  $\beta$  zwischen  $kn_3 \leq \beta \leq kn_1$ , erhält man den in Abb. 2.4 d) dargestellten Verlauf. Hierbei handelt es sich um sogenannte Substratmoden, bei denen die Feldenergie hauptsächlich im Substrat transportiert wird. Wird schließlich  $\beta \leq kn_1$  (Fall e)), erhält man in allen Bereichen ein oszillierendes Verhalten von  $E(x)$ . Hierbei handelt es sich um Strahlungs- oder Luftmoden, bei denen die Feldverteilung räumlich nicht begrenzt ist und die daher für die Wellenleitung keine Bedeutung haben.

Ein anderer Zugang zur Beschreibung der Wellenleitung liefert die Strahlenoptik. Hierbei wird die sich ausbreitende Welle durch Strahlen beschrieben, welche die

gleiche Richtung haben wie der Wellenvektor  $\vec{k}$ . In Abb. 2.5 sind Luft-, Substrat- und Wellenleitermoden in diesem physikalischen Bild veranschaulicht.

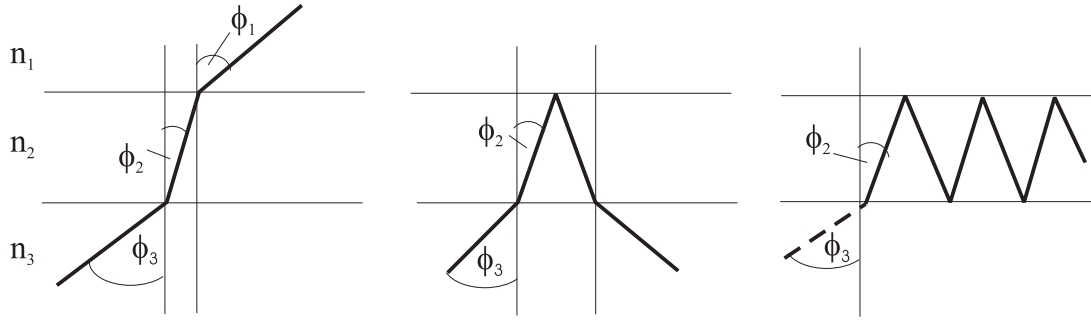


Abbildung 2.5 : Darstellung von Luft-, Substrat- und geführten Moden mit Hilfe der Strahlenoptik. Abhängig vom entsprechenden Einfallswinkel tritt entweder Totalreflexion oder Brechung an den jeweiligen Grenzflächen Substrat( $n_3$ )/Film( $n_2$ ) oder Film( $n_2$ )/Luft( $n_1$ ) auf.

Das Snellsche Brechungsgesetz liefert:

$$\frac{\sin \phi_1}{\sin \phi_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad \frac{\sin \phi_2}{\sin \phi_3} = \frac{n_3}{n_2} \quad (2.53)$$

Für kleine Winkel  $\phi_3$  tritt weder an der Substrat/Film- noch an der Film/Luft-Grenzfläche Totalreflexion auf und man findet die Strahlungsmoden. Wird  $\phi_3$  vergrößert, so daß  $\phi_2$  größer als der Totalreflexionswinkel der Film/Luft-Grenzfläche wird, findet Totalreflexion an dieser Grenzfläche statt und es entstehen Substratmoden. Der Winkel  $\phi_2$  muß hierfür größer sein als  $\arcsin(n_1/n_2)$  bzw.  $\arcsin(n_1/n_3)$ :

$$\phi_2 \geq \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad \phi_2 \geq \arcsin\left(\frac{n_1}{n_3}\right) \quad (2.54)$$

Durch eine weitere Vergrößerung von  $\phi_2$  wird schließlich auch der Grenzwinkel der Totalreflexion an der Film/Substrat-Grenzfläche überschritten. Das Licht wird nun an beiden Grenzflächen vollständig reflektiert d. h. es entstehen geführte Wellenleitermoden, die sich ausschließlich in der Wellenleiterschicht ausbreiten. Der Winkel  $\phi_2$  muß dazu größer sein als  $\arcsin(n_3/n_2)$ .

Der Wellenvektor  $\vec{k}$  kann nun in eine Horizontal- und eine Vertikalkomponente aufgespalten werden. Die Modenausbreitung wird vor allem von der Horizontalkomponente  $k_{||}$  bestimmt, die mit der zuvor eingeführten Ausbreitungskonstanten  $\beta$  identisch ist. Es gilt:

$$\beta = kn_2 \sin \phi_2 \quad (2.55)$$

Luftmoden entstehen für  $\beta \leq kn_1$ , Substratmoden für  $kn_1 \leq \beta \leq kn_3$  und Wellenleitermoden für  $kn_3 \leq \beta \leq kn_2$ . Allerdings ist die Entstehung von Wellenleitermoden nicht im gesamten Bereich  $kn_3 \leq \beta \leq kn_2$  möglich, da zusätzlich noch die Entwicklung der Phase zu berücksichtigen ist. Abb. 2.6 zeigt den Verlauf einer Wellenleitermode bzw. die Ausbreitungsrichtung der planaren Wellenfronten. Zusätzlich ist

eine Ebene eingezeichnet, auf der die Phasen der Wellenfronten alle gleich sind. Da sowohl die Punkte A und C auf dieser Ebene liegen, muß die Phasenverschiebung auf der Strecke ABC ein Vielfaches von  $2\pi$  betragen ( $\Phi = 2m\pi$   $m = 0, 1, 2, \dots$ ).

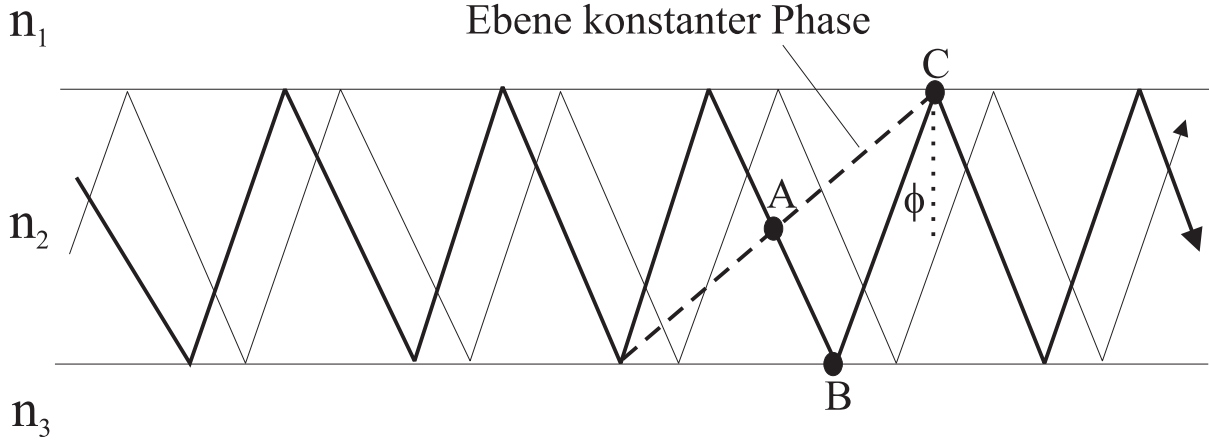


Abbildung 2.6 : Ableitung der Phasenbeziehung für ausbreitungsfähige Moden

$\Phi$  setzt sich zusammen aus dem Anteil  $\Phi_{ABC}$ , der aus der Wegstrecke resultiert und aus den Anteilen  $2\Phi_{23}$  und  $2\Phi_{21}$ , welche durch die Reflexionen an den Grenzflächen entstehen. Dabei werden  $\Phi_{21}$  und  $\Phi_{23}$  so gewählt, daß  $0 \leq \Phi_{21}, \Phi_{23} \leq \pi/2$  gilt. Aus Abb. 2.6 folgt:

$$\Phi_{ABC} = -2dkn_2 \cos \phi_2 \quad (2.56)$$

$\Phi_{ABC}$  ist negativ, da die Ausbreitung in positive  $z$ -Richtung erfolgt und definitionsgemäß  $\vec{E} \propto \exp(-i\beta z)$  gewählt wurde. Die Werte  $\Phi_{23}$  und  $\Phi_{21}$  sind abhängig von der Polarisierung der Moden. Für TE-Moden erhält man:

$$\begin{aligned} \tan \Phi_{23} &= \frac{(n_2^2 \sin^2 \phi_2 - n_3^2)^{1/2}}{n_2 \cos \phi_2} \\ \tan \Phi_{21} &= \frac{(n_2^2 \sin^2 \phi_2 - n_1^2)^{1/2}}{n_2 \cos \phi_2} \end{aligned} \quad (2.57)$$

TM-Moden haben folgende Phasenänderungen:

$$\begin{aligned} \tan \Phi_{23} &= \frac{n_2^2}{n_3^2} \frac{(n_2^2 \sin^2 \phi_2 - n_3^2)^{1/2}}{n_2 \cos \phi_2} \\ \tan \Phi_{21} &= \frac{n_2^2}{n_1^2} \frac{(n_2^2 \sin^2 \phi_2 - n_1^2)^{1/2}}{n_2 \cos \phi_2} \end{aligned} \quad (2.58)$$

Die Bedingung ausbreitungsfähiger Moden lautet also:

$$\boxed{-2dkn_2 \cos \phi_2 + 2\Phi_{23} + 2\Phi_{21} = \pm 2m\pi \quad m = 0, 1, 2, \dots} \quad (2.59)$$

Jede Mode, die Gl. 2.59 erfüllt, besitzt demnach eine Ausbreitungskonstante

$$\beta_m = kn_2 \sin \phi_{2,m} \quad (2.60)$$

eine Ausbreitungsgeschwindigkeit

$$v = c \left( \frac{k}{\beta_m} \right) \quad (2.61)$$

und einen effektiven Brechungsindex

$$n_{eff} := \frac{c}{v} = \frac{\beta_m}{k} \quad (2.62)$$

Da die Feldkomponenten der TE-Moden  $E_x$ ,  $E_z = 0$ , ist Gl. 2.48 von der Form

$$\Delta E_y = \frac{n_i^2}{c^2} \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.63)$$

mit Lösungen

$$E_y(x, z, t) = \mathcal{E}_y(x) \exp i(\omega t - \beta z) \quad (2.64)$$

$\mathcal{E}_y(x)$  kann für die drei Bereiche Substrat-Wellenleiter-Deckschicht dargestellt werden durch:

$$\mathcal{E}_y = \begin{cases} A \exp(-qx) & 0 \leq x \leq \infty \\ B \cos(hx) + C \sin(hx) & -d \leq x \leq 0 \\ D \exp[p(x+d)] & -\infty \leq x \leq -d \end{cases} \quad (2.65)$$

A, B, C, D, q, h und p sind Konstanten, die durch Berücksichtigung der Randbedingungen bestimmt werden können. An den Grenzflächen muß  $\mathcal{E}_y$  und  $\mathcal{H}_z = i/\omega\mu \partial\mathcal{E}_y/\partial x$  stetig sein. Wegen  $\omega = konst.$  und  $\mu = konst.$  folgt die Stetigkeit von  $\partial\mathcal{E}_y/\partial x$  an den Grenzschichten. Hieraus ergibt sich mit der Konstanten  $C'$ :

$$\mathcal{E}_y = \begin{cases} C' \exp(-qx) & 0 \leq x \leq \infty \\ C'[\cos(hx) - q/h \sin(hx)] & -d \leq x \leq 0 \\ C'[\cos(hd) + q/h \sin(hd)] \exp[p(x+d)] & -\infty \leq x \leq -d \end{cases} \quad (2.66)$$

Durch Einsetzen von Gl. 2.66 in Gl. 2.64 erhält man:

$$\begin{aligned} q &= (\beta^2 - n_1^2 k^2)^{1/2} \\ h &= (n_2^2 k^2 - \beta^2)^{1/2} \\ p &= (\beta^2 - n_3^2 k^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.67)$$

Durch die Stetigkeit von  $\partial\mathcal{E}_y/\partial x$  bei  $x = -d$  folgt die Bedingung

$$-h \sin(-hd) - h(q/h) \cos(-hd) = p[\cos(hd) + q/h \sin(hd)] \quad (2.68)$$

und nach Umformung:

$$\tan(hd) = \frac{p + q}{h \left( 1 - \frac{pq}{h^2} \right)} \quad (2.69)$$

Diese Gleichung läßt sich in Verbindung mit Gl. 2.67 nur graphisch oder numerisch lösen, indem man sowohl die linke als auch die rechte Seite als Funktion von  $\beta$  darstellt. Die Schnittpunkte der entsprechenden Kurven liefern die Werte  $\beta_m$  der Wellenleitermoden.

Die TM-Moden lassen sich ganz analog behandeln. Hier sind die nichtverschwindenden Feldkomponenten  $H_y$ ,  $E_x$  und  $E_z$ :

$$H_y(x, z, t) = \mathcal{H}_y(t) \exp i(\omega t - \beta z) \quad (2.70)$$

$$\mathcal{H}_y(x) = \begin{cases} -C'[h/\bar{q} \cos(hd) + \sin(hd)] \exp[p(x+d)] & -\infty \leq x \leq -d \\ C'[-h/\bar{q} \cos(hx) + \sin(hx)] & -d \leq x \leq 0 \\ -C'h/\bar{q} \exp(-qx) & 0 \leq x \leq \infty \end{cases} \quad (2.71)$$

$$\bar{q} = \frac{n_2^2}{n_1^2} q \quad (2.72)$$

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen folgt, daß nur die Werte von  $\beta$  erlaubt sind, welche die Gleichung

$$\tan(hd) = \frac{h(\bar{p} + \bar{q})}{h^2 - \bar{p}\bar{q}} \quad (2.73)$$

mit

$$\bar{p} = \frac{n_2^2}{n_3^2} p \quad (2.74)$$

erfüllen. Mit Hilfe von Gl. 2.59 und 2.67 ist eine Bestimmung der Schichtdicke  $d_{min}$  möglich, die zur Anregung von Wellenleitermoden mindestens erforderlich ist. Wie bereits gezeigt wurde, ist die Anregung von Wellenleitermoden nur dann möglich, wenn  $kn_3 < \beta < kn_2$ . Wenn  $\beta \rightarrow kn_2$  strebt, folgt aus 2.59  $d \rightarrow \infty$ . Dies ist plausibel, da sich dann die planaren Wellenfronten der Moden parallel zur z-Achse ausbreiten und keine Reflexionen an den Grenzflächen mehr erfolgen. Gilt dagegen  $\beta \rightarrow kn_3$ , so folgt:

$$\begin{aligned} h &\rightarrow k(n_2^2 - n_3^2)^{1/2} \\ p &\rightarrow 0 \\ q &\rightarrow k(n_3^2 - n_1^2)^{1/2} \\ \Phi_{23} &\rightarrow 0 \\ \Phi_{12} &\rightarrow \frac{(n_3^2 - n_1^2)^{1/2}}{(n_2^2 - n_3^2)^{1/2}} \end{aligned}$$

Aus 2.59 ergibt sich hieraus  $d_{min}$ :

$$d_{min} = \frac{1}{k} \frac{m\pi + \arctan\left(\frac{n_3^2 - n_1^2}{n_2^2 - n_3^2}\right)^{1/2}}{(n_2^2 - n_3^2)^{1/2}} \quad (2.75)$$

Aus Gl. 2.75 geht hervor, daß symmetrische Wellenleiter mit  $n_1 = n_3$  keine Mindestschichtdicke, d. h.  $d_{min} = 0$ , bei Anregung der Grundmode ( $m = 0$ ) besitzen. Eine Anregung der Grundmode ist bei symmetrischen Wellenleitern also für alle Schichtdicken möglich.

Es stellt sich nun die Frage, wie das Licht in die Wellenleiterstruktur eingekoppelt werden kann. Eine direkte Einkopplung über die Luft (Brechungsindex  $n_1 \approx 1$ ) ist

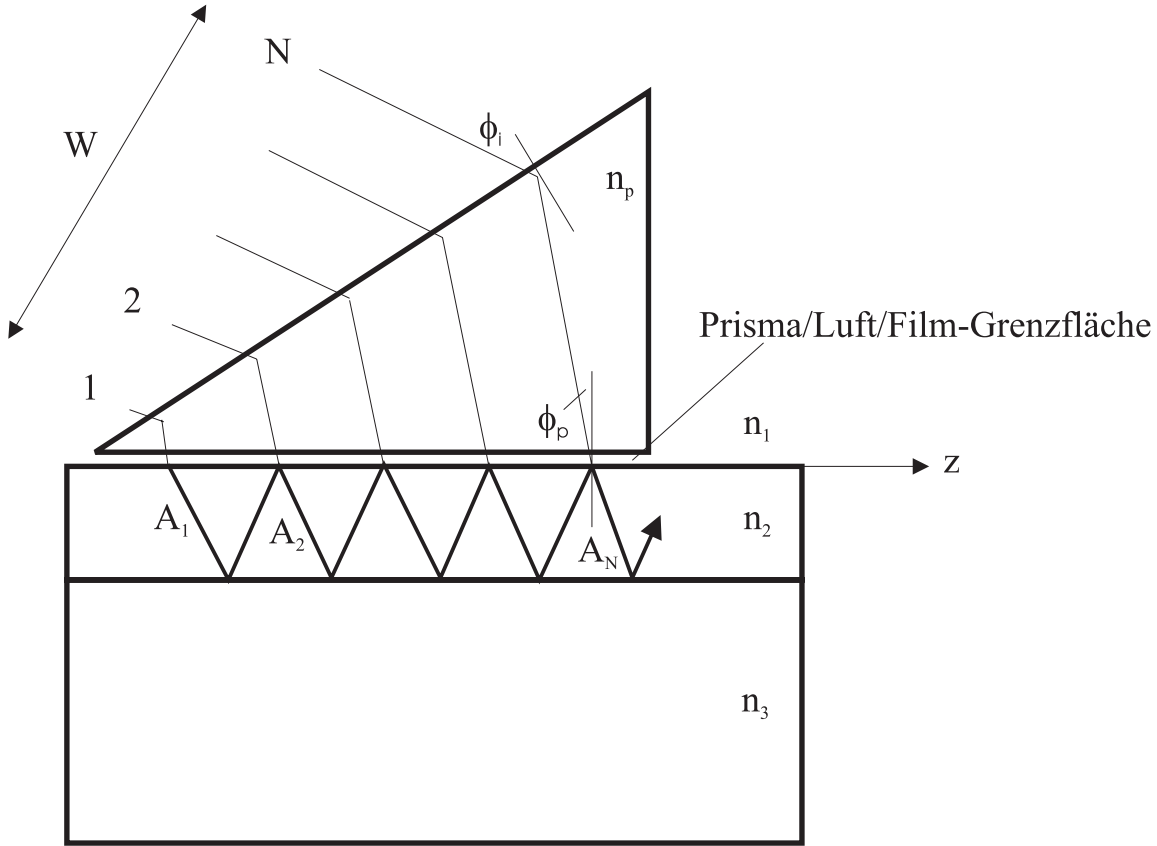


Abbildung 2.7 : Beitrag von  $N$  Teilstrahlen des Laserstrahls der Ausdehnung  $W$  zur Feldamplitude  $\mathcal{E}$  der Wellenleitermode

nämlich nicht möglich, da die Ausbreitungskonstante  $\beta$  der Moden zwischen  $kn_3$  und  $kn_2$  liegen muß und  $n_2 > n_3 > n_1$  gilt. Die Einkopplung läßt sich mit Hilfe eines Prismas des Brechungsindex  $n_p$  ( $n_p > n_3$ ) erreichen. Die Anordnung und der Einkoppelmechanismus geht aus Abb. 2.7 hervor.

Der Laserstrahl der Breite  $W$  wird in  $N$  Teilstrahlen zerlegt, die bei korrekter Phasen Anpassung ihren Beitrag zur Feldamplitude  $\mathcal{E}$  leisten. Mit dem Transmissionskoeffizient  $T$  und den Reflexionskoeffizienten  $R_{12}$ ,  $R_{23}$  an den Grenzflächen gilt:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_N &= T + T R_{12} R_{23} \exp(-i2dkn_2 \cos \phi_2) + \dots + T (R_{12} R_{23} \exp(-i2dkn_2 \cos \phi_2))^{N-1} \\ &= T \frac{1 - (R_{12} R_{23} \exp(-i2dkn_2 \cos \phi_2))^N}{1 - R_{12} R_{23} \exp(-i2dkn_2 \cos \phi_2)} \end{aligned} \quad (2.76)$$

Damit Totalreflexion möglich wird, muß der Betrag  $|R_{12}| = 1$  gelten:

$$R_{12} = \exp(i2\Phi_{12}) \quad (2.77)$$

Für  $R_{23}$  wird  $R_{23} = |R_{23}| \exp(i2\Phi'_{23})$  gesetzt, so daß

$$\mathcal{E}_N = T \frac{1 - |R_{23}|^N \exp(iN2\Phi)}{1 - |R_{23}| \exp(i2\Phi)} \quad (2.78)$$

mit

$$\Phi = 2\Phi_{12} + 2\Phi'_{23} - 2dkn_2 \cos \phi_2 \quad (2.79)$$

$\Phi$  ist die Phasenverschiebung zweier aufeinanderfolgender Teilstrahlen, die bei konstruktiver Interferenz ein Vielfaches von  $2\pi$  sein muß. Gl. 2.79 ist identisch mit 2.59. Nur die Phasenverschiebung an der Wellenleiter/Luft Grenzfläche  $\Phi_{23}$  in 2.59 geht über in  $\Phi'_{23}$  in Gl. 2.79. Diese Differenz ist jedoch sehr gering und verschwindet im Grenzfall schwacher Kopplung d. h. bei großem Luftspalt zwischen Wellenleiter und Prisma ( $\Phi'_{23} \rightarrow \Phi_{23}$ ). Beträgt der Totalreflexionswinkel der m-ten Mode  $\phi_{2,m}$ , so erhält man den dazugehörigen Auftreffwinkel auf der Prismenbasis  $\phi_p$  aus dem Snellschen Gesetz:

$$\boxed{\beta_m = n_2 k \sin \phi_{2,m} = \beta_p = n_p k \sin \phi_p} \quad (2.80)$$

Gl. 2.80 besagt, daß die Ausbreitungskonstanten bzw. die z-Komponenten der Wellenvektoren oder die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Felder im Prisma und im Wellenleiter gleich sein müssen, um eine Anregung von Moden herbeizuführen. Die physikalische Begründung der Gl. 2.80 liegt in den evaneszenten Feldern des an der Prismenbasis totalreflektierten und des im Wellenleiter sich ausbreitenden Lichts. Die Feldverteilungen im Prisma und im Wellenleiter ragen in den zwischen Prisma und Wellenleiter vorhandenen Luftspalt hinein und nehmen dort exponentiell ab. Ist dieser Luftspalt genügend schmal, so können diese evaneszenten Feldanteile von „Prismenfeld“ und „Wellenleiterfeld“ überlappen. Hierdurch findet die Übertragung der Feldenergie vom Prisma in den Wellenleiter statt. Eine effektive Energieübertragung setzt gleiche Ausbreitungskonstanten der evaneszenten Feldanteile voraus. Dies wird durch 2.80 zum Ausdruck gebracht.

Das zum Wellenleiter gehörende Feld setzt sich also aus dem Feld im Wellenleiter und den evaneszenten Feldern zusammen, die exponentiell abfallende Ausläufer in die Deckschicht (Luft) und in das Substrat bilden. Der Anteil des Feldes, welcher in der Wellenleiterschicht transportiert wird, ist zur Bestimmung des korrigierten Dämpfungskoeffizienten (Kap.4, 5, 7) wichtig und wird im folgenden mit  $P_2$  bezeichnet.  $P_2$  ist gegeben durch:

$$P_2 = \frac{\int_0^0 \mathcal{E}_2^2(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}^2(x) dx} \quad (2.81)$$

$\mathcal{E}(x)$  ist durch Gl. 2.66 gegeben.

Folgende Integrale müssen zur Bestimmung von  $P_2$  gelöst werden. Die Ergebnisse stammen von eigenen Berechnungen.

$$\int_0^{\infty} \exp(-2qx) dx = \frac{1}{2q} \quad (2.82)$$

$$\int_{-\infty}^{-d} [\cos^2(hd) \exp(2p(x+d)) + \frac{q^2}{h^2} \sin^2(hd) \exp(2p(x+d))]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2q}{h} \cos(hd) \sin(hd) \exp(2p(x+d)) \Big] dx \\
& = \frac{1}{2p} \left[ \cos(hd) + \frac{q}{h} \sin(hd) \right]^2
\end{aligned} \tag{2.83}$$

$$\begin{aligned}
& \int_{-d}^0 [\cos^2(hx) - 2q/h \cos(hx) \sin(hx) + \frac{q^2}{h^2} \sin^2(hx)] dx \\
& = \frac{d}{2} \left( 1 + \frac{q^2}{h^2} \right) + \sin(-2hd) \frac{q^2 - h^2}{4h^3} + \frac{q}{h^2} \sin^2(-hd)
\end{aligned} \tag{2.84}$$

Hiermit erhält man für  $P_2$  den folgenden Ausdruck:

$$P_2 = \frac{\frac{d}{2} \left( 1 + \frac{q^2}{h^2} \right) + \sin(-2hd) \frac{q^2 - h^2}{4h^3} + \frac{q}{h^2} \sin^2(-hd)}{\frac{1}{2q} + \frac{1}{2p} \left[ \cos(hd) + \frac{q}{h} \sin(hd) \right]^2 + \frac{d}{2} \left( 1 + \frac{q^2}{h^2} \right) + \sin(-2hd) \frac{q^2 - h^2}{4h^3} + \frac{q}{h^2} \sin^2(-hd)} \tag{2.85}$$

Zur Bestimmung von  $P_2$  wurden zwei selbst geschriebene Computerprogramme (C++) eingesetzt, welche zum einen die Berechnung von  $P_2$  erleichterten und zum anderen  $P_2$  als Funktion der Wellenleiter-Schichtdicke lieferten. In Abb. 2.8 sind Resultate gezeigt.

Aus Abb. 2.8 geht hervor, daß der Feldanteil bei einer bestimmten Schichtdicke abhängig von der Substanz des wellenleitenden Films und somit vom Brechungsindex  $n_2$  ist. Der qualitative Kurvenverlauf ist jedoch substanzunabhängig; nach einer raschen Zunahme von  $P_2$  erfolgt eine asymptotische Annäherung an den Grenzwert  $P_2 = 100 \%$ . Der Brechungsindex  $n_2$  steckt implizit in den Parametern  $h$ ,  $p$  und  $q$ . Auf die Bestimmung von  $n_2$  wird nun eingegangen.

Gl. 2.80 stellt einen Zusammenhang her zwischen dem Auftreffwinkel  $\phi_p$  auf der Prismenbasis und dem effektiven Brechungsindex  $n_{eff} = n_2 \sin \phi_{2,m}$  der  $m$ -ten Mode:

$$kn_p \sin \phi_p = (k_z)_p = kn_2 \sin \phi_{2,m} = k(n_{eff})_m \tag{2.86}$$

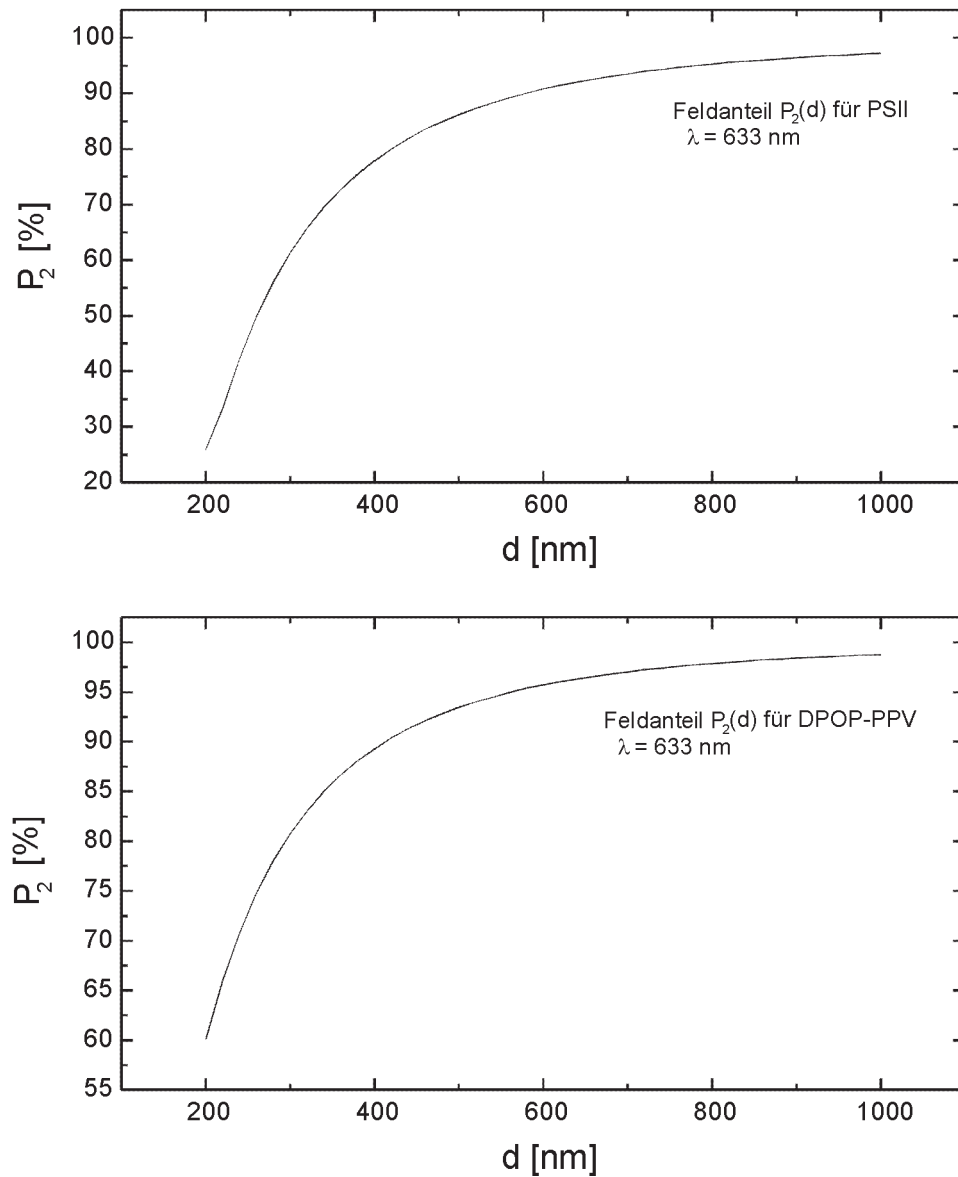


Abbildung 2.8 : Darstellung von  $P_2$  als Funktion der Schichtdicke. Die Substanzen mit den Abkürzungen PSII und DPOP-PPV werden in späteren Kapiteln eingeführt.

Der Winkel  $\phi_p$  ist mit dem Snellschen Gesetz und geometrischen Winkelbestimmungen leicht aus dem Auftreffwinkel  $\phi_i$  auf die Prismenkante zu bestimmen (Abb. 2.7 ). Die Bestimmung von  $n_2$  und der Schichtdicke  $d$  erfolgt aus  $(n_{eff})_m$  und Gl. 2.59 . Lassen sich mindestens zwei Moden anregen, so erhält man mit dem folgenden Verfahren neben  $n_2$  auch noch die Schichtdicke. Ist die Wellenleiterschicht zu dünn, so daß nur eine Anregung der  $m = 0$  Mode möglich ist, muß die Schichtdicke mit alternativen Methoden bestimmt werden.

Gl. 2.59 ist als Funktion von  $n_2$  und  $(n_{eff})_m$  darstellbar:

$$kd[n_2^2 - (n_{eff})_m^2]^{1/2} = \Psi_m[n_2, (n_{eff})_m] \quad (2.87)$$

mit

$$\Psi_m = m\pi + \Phi_{23}[n_2, (n_{eff})_m] + \Phi_{12}[n_2, (n_{eff})_m] \quad (2.88)$$

Läßt die Schichtdicke eine Anregung von zwei Moden zu, so folgt:

$$kd[n_2^2 - (n_{eff})_0^2]^{1/2} = \Psi_0[n_2, (n_{eff})_0] \quad (2.89)$$

$$kd[n_2^2 - (n_{eff})_1^2]^{1/2} = \Psi_1[n_2, (n_{eff})_1] \quad (2.90)$$

Aus diesem Gleichungssystem kann  $kd$  eliminiert werden. Das Resultat ist dann eine Gleichung der Form:

$$n_2^2 = F(n_2^2) \quad (2.91)$$

mit

$$F(n_2^2) = \frac{(n_{eff})_{m=0}^2 \Psi_1^2 - (n_{eff})_{m=1}^2 \Psi_0^2}{\Psi_1^2 - \Psi_0^2} \quad (2.92)$$

Gl. 2.92 ist nicht analytisch lösbar.  $n_2$  kann jedoch iterativ mit Hilfe eines Computers gelöst werden, wenn

$$\left| \frac{\partial F(n_2^2)}{\partial n_2^2} \right| < 1 \quad (2.93)$$

ist. Aus dem so erhaltenen Brechungsindex  $n_2$  ist dann auch eine Bestimmung der Schichtdicke mit 2.80 und 2.59 möglich.

Zum Abschluß der Darstellungen zur Prismenkopplung und Wellenleitung soll noch eine von Tien [56] abgeleitete Formel zur Bestimmung der Dämpfungsverluste durch Streuung angegeben werden. Diese Dämpfungsverluste entstehen hauptsächlich durch Streuung an Dichteinhomogenitäten und an den Film/Luft- und Film/Substrat Grenzflächen. Zur Ableitung der Beziehung wurde auf das Rayleigh-Kriterium zurückgegriffen [57], welches besagt, daß die reflektierte Leistung  $P_r$  gegeben ist durch:

$$P_r = P_i \exp \left[ - \left( \frac{4\pi\sigma}{\lambda_2} \cos \phi_{2,m} \right)^2 \right] \quad (2.94)$$

$P_i$  ist die auf die Oberfläche auftreffende Leistung,  $\sigma$  ist die Varianz der Oberflächenrauigkeit,  $\phi_{2,m}$  der modenzahlabhängige Reflexionswinkel an den Wellenleitergrenzflächen und  $\lambda_2$  die Wellenlänge in der Wellenleiterschicht. Die durch Streuverluste verursachte Dämpfung ist dann gegeben durch:

$$\alpha_s = A^2 \left( \frac{1 \cos^3 \phi_{2,m}}{2 \sin \phi_{2,m}} \right) \left( \frac{1}{d + \frac{1}{p} + \frac{1}{q}} \right) \quad (2.95)$$

$$A = \frac{4\pi}{\lambda} (\sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2)^{1/2}$$

Gl. 2.95 liefert die durch Streuung hervorgerufenen Dämpfungsverluste in Abhängigkeit von der Rauigkeit der Grenzflächen, der Modenzahl, der Wellenlänge und der

Schichtdicke. Die Streuverluste reduzieren sich demnach für Schichten mit geringer Grenzflächenrauigkeit, großer Schichtdicke und Wellenlänge sowie kleinem Modenindex. Die Streuverluste der Grundmode sind deshalb am geringsten, weil sich das Feld hauptsächlich in der Mitte der Wellenleiterschicht konzentriert d. h. der Einfluß der Grenzflächenrauigkeit nicht so sehr ins Gewicht fällt als bei Moden höherer Ordnung, deren Feldverteilung mit zunehmender Ordnung mehr an den Grenzflächen konzentriert ist. Eine ausführliche Theorie zur Behandlung der Streuverluste in Wellenleitern wurde von Marcuse aufgestellt [58, 59, 60, 61].

## 2.3 Reflektometrie und Auswertung der Dispersion des Brechungsindex

Neben der Bestimmung des Brechungsindex mit der Prismenkopplung kann aus Transmissions- und Reflexionsmessungen ein vollständiges Dispersionsspektrum  $n(\lambda)$  gewonnen werden. Die Grundlage zur Bestimmung der Brechungsindexdispersion  $n(\lambda)$  der dünnen Filme bilden die Fresnelschen Formeln. Für die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten an der Grenzfläche zweier Medien 1 und 2 gilt für s- und p-polarisiertes Licht [62]:

$$t_{12}^s = \frac{2k_{1,x}}{k_{1,x} + k_{2,x}} \quad t_{12}^p = \frac{n_1}{n_2} \frac{2k_{1,x}}{n_1^2 k_{2,x} + n_2^2 k_{1,x}} \quad (2.96)$$

$$r_{12}^s = \frac{k_{1,x} - k_{2,x}}{k_{1,x} + k_{2,x}} \quad r_{12}^p = \frac{n_1^2 k_{2,x} - n_2^2 k_{1,x}}{n_1^2 k_{2,x} + n_2^2 k_{1,x}} \quad (2.97)$$

$k_{i,x}$  ( $i = 1, 2$ ) stellt die x-Komponente des Wellenvektors  $\vec{k}$  im Medium i dar. Die x-Achse steht senkrecht auf den Grenzflächen. Da bei den Reflexionsmessungen der einfallende Strahl nicht nur an der Luft/Film Grenzfläche reflektiert wird, sondern Mehrfachreflexionen im Schichtsystem Luft/Film/Substrat/Luft auftreten, sind die Fresnelschen Formeln zur Beschreibung der Reflexion nicht ausreichend. In Abb. 2.9 ist der im Experiment auftretende Sachverhalt für ein n-Schichtsystem gezeigt.

$E_i^+$  bezeichnet die elektrische Feldstärke der in positive x-Richtung laufende Teilwelle und  $E_i^-$  die Feldstärke der in negative x-Richtung laufende Teilwelle im Medium i. Die Feldstärken  $E_i^+$  und  $E_i^-$  in Abhängigkeit der Feldstärken  $E_n^+$  und  $E_n^-$  lassen sich mit Hilfe eines Matrixformalismus schreiben [63, 64].

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E_1^+ \\ E_1^- \end{pmatrix} &= \frac{1}{\tau} \begin{pmatrix} 1 & r_{12} \\ r_{12} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\delta_2} & 0 \\ 0 & e^{i\delta_2} \end{pmatrix} \cdots \begin{pmatrix} 1 & r_{n-1,n} \\ r_{n-1,n} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\tau} \mathcal{M}_1 \mathcal{M}_2 \cdots \mathcal{M}_n \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\tau} \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} = \mathcal{M} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.98)$$

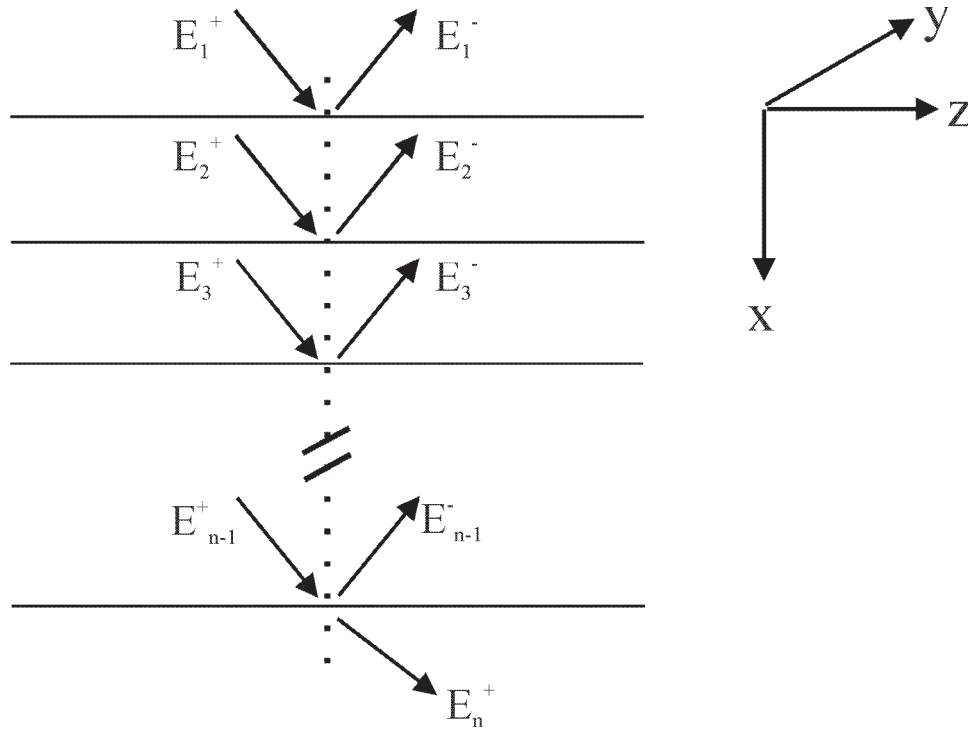


Abbildung 2.9 : Mehrfachreflexionen in einem Mehrschichtsystem

$E_i^+$  und  $E_i^-$  werden hier als Wert der elektrischen Feldstärke behandelt und nicht als Feldvektoren.  $\tau$  ist das Produkt der Transmissionskoeffizienten aller Einzelgrenzflächen ( $\tau = \prod_{i=1}^{n-1} t_{i,i+1}$ ) und für die Änderung der Phase der Welle  $\delta_i$  nach Durchlaufen der Dicke  $d_i$  des Mediums  $i$  gilt:

$$\delta_i = \delta'_i + i\delta''_i = d_i k_{i,x} \quad (2.99)$$

Der komplexe Anteil von  $\delta_i$  beschreibt die Dämpfung der Lichtwelle. Die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten der Einzelgrenzflächen  $r_{i,i+1}$  und  $t_{i,i+1}$  ergeben sich aus den Fresnelschen Gleichungen.

Fällt nur Licht von der Vorderseite ein, so ist  $E_n^- = 0$  d. h.:

$$\begin{pmatrix} E_1^+ \\ E_1^- \end{pmatrix} = \frac{1}{\tau} \mathcal{M} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.100)$$

$$\frac{E_1^-}{E_1^+} = r_{1n} = \frac{m_{21}}{m_{11}} \quad \frac{E_n^+}{E_1^+} = t_{1n} = \frac{\tau}{m_{11}} \quad (2.101)$$

Bei ausschließlichem Lichteinfall von der Rückseite ist  $E_1^+ = 0$ :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ E_1^- \end{pmatrix} = \frac{1}{\tau} \mathcal{M} \begin{pmatrix} E_n^+ \\ E_n^- \end{pmatrix} \quad (2.102)$$

$$\frac{E_n^+}{E_n^-} = r_{n1} = r'_{1n} = -\frac{m_{21}}{m_{11}} \quad \frac{E_1^-}{E_n^-} = t_{n1} = t'_{1n} = \frac{1}{\tau} \left( m_{22} - \frac{m_{12}m_{21}}{m_{11}} \right) \quad (2.103)$$

Die gestrichenen Größen  $r'_{1n}$  und  $t'_{1n}$  sind die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten der Schichtabfolge von der Rückseite her.

Der Zusammenhang zwischen der Meßgröße  $I_R$  (reflektierte Intensität),  $I_T$  (transmittierte Intensität),  $I_0$  (Intensität vor der Probe) und den Feldstärken  $E_1^+$ ,  $E_1^-$  und  $E_n^+$  lautet:

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{|E_1^-|^2}{|E_1^+|^2} := R \quad (2.104)$$

$$\frac{I_T}{I_0} = \frac{|E_n^+|^2}{|E_1^+|^2} := T \quad (2.105)$$

Die Größen  $R$  und  $T$  der Luft/Film/Substrat/Luft Schichtfolge hängen von den Dicken des Films und des Substrats, den Brechungsindizes, den Absorptionskoeffizienten und dem Einfallswinkel ab.

Zur Bestimmung von  $n(\lambda)$  sind insbesondere zwei Systeme bedeutsam, erstens die Reflexion und Transmission an einer dicken Platte (z. B. eines Substrats) und zweitens die Reflexion und Transmission an einem dünnen Film auf einem Substrat. Summiert man die Intensitäten der an der Vorder- und Rückseite eines Substrats reflektierten Teilwellen auf, so erhält man nach [64] eine geometrische Reihe. Da sich die Intensitäten aus den Betragsquadraten der elektrischen Felder ergeben, fallen die Phasenterme weg. Man findet:

$$R = |r_{12}|^2 + \frac{|t_{12}t'_{12}r_{23} \exp(-2\delta_2'')|^2}{1 - |r'_{12}r_{23} \exp(-2\delta_2'')|^2} \quad (2.106)$$

$$T = \frac{n_3}{n_1} \frac{|t_{12}t_{23} \exp(-2\delta_2'')|^2}{1 - |r'_{12}r_{23} \exp(-2\delta_2'')|^2}$$

Mit den Gln. 2.106 , 2.100 , 2.101 , 2.102 und 2.103 erhält man nach einigen Umformungen die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten eines Films auf einem Glassubstrat.

$$R_{fs} = |r_{lfs}|^2 + \frac{|t_{lfs}t'_{lfs}r_{sl} \exp(-2\delta_s'')|^2}{1 - |r'_{lfs}r_{sl} \exp(-2\delta_s'')|^2} \quad (2.107)$$

$$T_{fs} = \frac{|t_{lfs}t_{sl} \exp(-2\delta_s'')|^2}{1 - |r'_{lfs}r_{sl} \exp(-2\delta_s'')|^2} \quad (2.108)$$

Die Indizes 1,2,3 wurden durch l(Luft), f(Film), s(Substrat) ersetzt. Die Gln. 2.107 und 2.108 beschreiben die reflektierte und transmittierte Intensität eines dünnen Films auf einem dicken ( $d \approx 1 \text{ mm}$ ) Glassubstrat. Alle Parameter des Films, wie die Dicke, der Brechungs- und Absorptionsindex gehen in die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten der Luft/Film/Substrat Schichtfolge ein. Gl. 2.107 und Gl. 2.108 bilden deshalb die Grundlage zur Bestimmung der Brechungsindexdispersion  $n(\lambda)$ . Wie  $n(\lambda)$  aus den Gln. 2.107 , 2.108 erhalten werden kann, wurde von Schwarz [65] und Ueberhofen [66] entwickelt und im Detail beschrieben.

## 3 Experimenteller Teil und Auswerteverfahren

### 3.1 Filmpräparation

Die Filmpräparation erfolgte durch Schleuderbeschichtung (Spin-Coating). Hierbei wird die Polymerlösung auf ein Substrat aufgebracht, welches anschließend in schnelle Rotation versetzt wird. Dabei wird die überschüssige Polymerlösung vom Substrat geschleudert und es entstehen gleichmäßig dicke Filme (vgl. Kap.2). Als Substratmaterial diente gewöhnliches Objektträgerglas, Quarzglas der Bezeichnung Spektosil 2000 (Firma MGT) sowie Silizium-Wafer. Die Substrate hatten eine Fläche von  $25 \times 36 \text{ mm}^2$  und eine Dicke von  $1 \text{ mm}$ . Die Reinigung der Objektträgerglas- und Quarzglassubstrate erfolgte nach folgendem Verfahren: gründliche Vorreinigung mit Seifenlösung, Aufbewahrung in 1%-Hellmanex Reinigungslösung (kommerziell erhältliche Lösung aus Kaliumhydroxid, Hellma GmbH), Behandlung im Ultraschall-Bad für  $15 \text{ min.}$ , gründliches Spülen mit Milli-Q-Wasser und Abblasen mit Stickstoff. Die Reinigung der Si-Waferstücke wurde in einem Reinigungsbad aus 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $100 \text{ ml}$ ), 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $35 \text{ ml}$ ) und Milli-Q-Wasser ( $15 \text{ ml}$ ) durchgeführt. Die Si-Waferstücke wurden bei  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  für  $15 \text{ min.}$  darin gereinigt, danach mit Milli-Q-Wasser gespült und mit Stickstoff trocken geblasen.

Die Schleuderbeschichtung wurde mit einem Spin-Coater der Firma Headway Research (Typ: EC101D) durchgeführt. Die Umdrehungszahl ist mit diesem Gerät bis  $10000 \text{ rpm}$  (rounds per minute) einstellbar. Um gleichmäßigere Verdunstung des Lösungsmittels während der Filmbildung zu gewährleisten, wurden die Substrate nicht direkt auf den Spin-Coat Drehtisch gelegt, sondern in eine Aluminiummaske eingebettet. Sie ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. Werden die Substrate ohne Maske beschichtet, so erhält man ungleichmäßig dicke Filme; die Struktur des Spin-Coat Drehtisches wird teilweise sogar als Abdruck auf den Filmen sichtbar [67].

Um die Filmbildung in Abhängigkeit von der Temperatur untersuchen zu können, wurde eine Heizvorrichtung entwickelt. Diese bestand aus einem modifizierten Exikator, der über den Spin-Coater gestülpt werden konnte und dadurch als Isolierung gegen die Umgebung und als Auffangbehälter für die weggeschleuderte Polymerlösung diente. An diese Heizzelle war ein Glasstutzen angebracht, auf den ein Heißluftgebläse montiert wurde. Mit dem Heißluftgebläse wurde die Temperatur in der Heizzelle eingestellt. Der für die Schichtpräparation gewählte Temperaturbereich erstreckte sich von Raumtemperatur bis  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . In den Deckel der Heizzelle wurden Öffnungen zum Aufbringen der Lösung und für einen Pt-100 Thermometer zur Temperaturmessung der eingeblasenen Luft gebohrt. Die zum Aufbringen der Lösung verwendeten Glasspritzen und Metallkanülen wurden ebenfalls in der Heizzelle auf die Präparationstemperatur erwärmt. Während des Beschichtungsvorgangs wurden die Öffnungen mit Stopfen verschlossen und das Heißluftgebläse abgeschaltet. Zum Erhitzen der Polymerlösung diente ein Wasserbad. Der Spin-Coater und der Alueinsatz sind in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Die Schichtpräparation wurde unter einem Laminar-Flow Digestorium (Firma Bleymehl) durchgeführt, um Staub

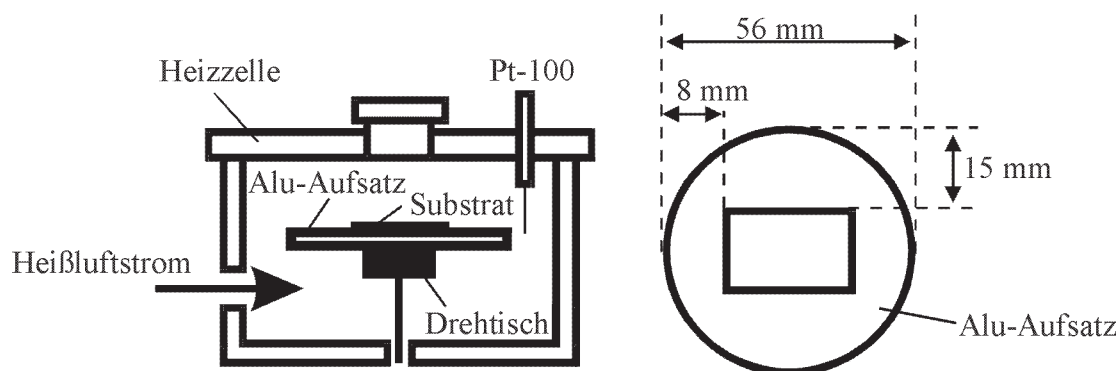


Abbildung 3.1 : Experimenteller Aufbau der Schleuderbeschichtung

und sonstige Verunreinigungen aus der Umgebung weitgehend zu vermeiden. Zudem wurden die Substrate kurz vor dem Aufbringen der Polymerlösungen mit Stickstoff abgeblasen. Die Filterung der Lösungen erfolgte abhängig von der Konzentration mit Filtern der Porengröße  $0.5\ \mu\text{m}$  und  $5\ \mu\text{m}$  (Firma: Millipore). Um eine Vorstellung über die Temperatur direkt auf der Substratoberfläche zu erhalten, wurde ein zweiter Pt-100 auf einem Glassubstrat befestigt. Die mit den beiden Thermometern gemessenen Temperaturen sind in Abb. 3.2 gezeigt. Alle in den folgenden Kapiteln gemachten Temperaturangaben beziehen sich auf die Temperatur der Luft in der Heizzelle ( $T_L$ ). Wie Abb. 3.2 zeigt, weicht  $T_S$  im Bereich höherer Temperaturen ( $T_L > 75\ ^\circ\text{C}$ ) deutlich von  $T_L$  ab. Dies ist vermutlich auf die spezielle Anordnung des Pt-100 in der Heizzelle zurückzuführen. Dieser ist etwas oberhalb der Alu-Maske auf der zur Einblasöffnung gegenüberliegenden Seite angeordnet und mißt deshalb eine geringere Temperatur. Bei Übereinstimmung der Temperaturen in der Heizzelle  $T_L$  und der Polymerlösung wurde die Polymerlösung auf das Substrat aufgebracht und der Spin-Coat Prozeß mit der vorher eingestellten Umdrehungszahl gestartet. Die Zeitdauer des Beschichtungsvorgangs betrug ca.  $20\ \text{s}$ .

## 3.2 Filmcharakterisierung

Die präparierten Filme wurden hauptsächlich im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit als Lichtwellenleiter charakterisiert. Die notwendigen Charakterisierungskriterien waren deshalb:

- die Schichtdicke  $d$
- die Oberflächenrauigkeit  $R_a$  bzw.  $R_{rms}$
- das Absorptionsspektrum  $\alpha(\lambda)$
- die Brechungsindexdispersion  $n(\lambda)$

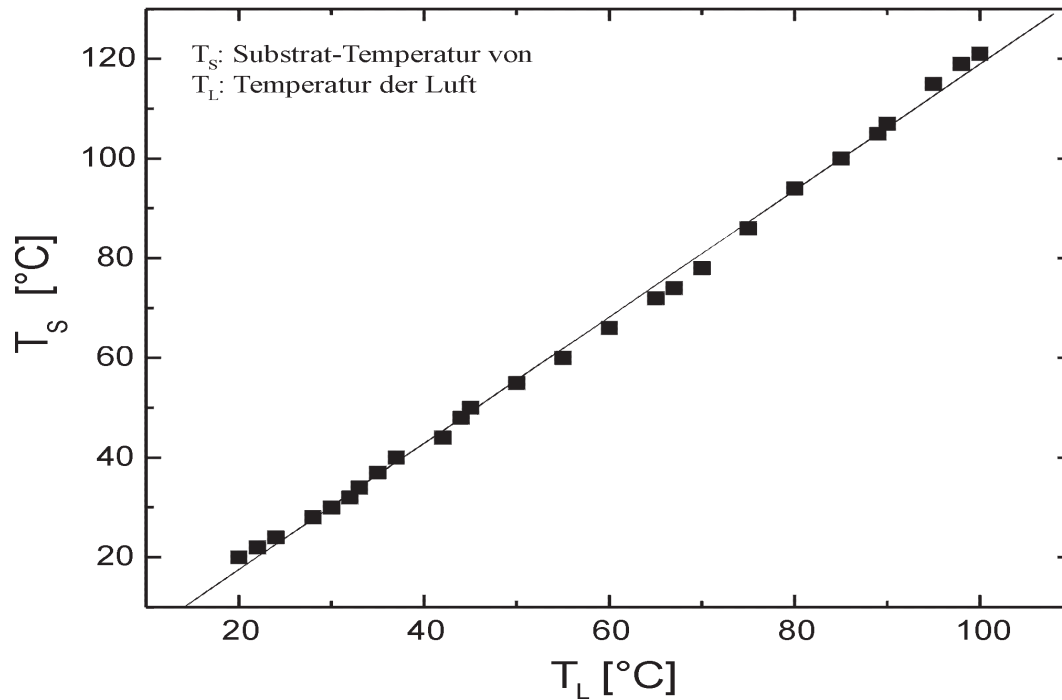


Abbildung 3.2 : Temperatureichung der Heizzelle

- die Lichtwellenleiter-Dämpfungsverluste  $\alpha^{gw}$  von  $TE_0$ -Lichtwellenleitermoden
- die Polykristallinität
- Defekte im Film, vorwiegend Lochdefekte

Im folgenden werden die zur Charakterisierung der Schichten erforderlichen Geräte und Meßmethoden vorgestellt.

### 3.2.1 Das Stufenprofilometer

Das Stufenprofilometer ( $\alpha$ -step 200 der Firma Tencor Instruments) ist ein Präzisionsmeßinstrument, mit dem die Schichtdicke und die Oberflächenrauigkeit von Polymerfilmen gemessen werden können. Hierzu wird eine feine Diamantspitze (Radius  $r = 12.5 \mu m$ ) über die Probenoberfläche geführt und die Auflagekraft der Nadel auf die Oberfläche konstant gehalten. Hieraus erhält man ein eindimensionales Abbild der Oberflächentopographie über die gewählte Meßstrecke. Die vertikale Auflösung beträgt abhängig vom gewählten Meßbereich  $0.5 nm$  bzw.  $5 nm$  und die horizontale Auflösung beträgt  $40 \mu m$ . Die im Handbuch angegebene Reproduzierbarkeit des Stufenprofilometers von unter  $2 nm$  konnte durch eigene Messungen bestätigt werden.

Zur Schichtdickenmessung mußten mit einer Kanüle Kratzer in die Probe gemacht werden. Die Polymerfilme wurden bis auf das Substrat eingeritzt, ohne die Substratoberfläche dabei zu beschädigen. Anschließend wird das Stufenprofil aufgenommen. Die Schichtdicken der Proben sind mit diesem Verfahren also nicht zerstörungsfrei meßbar. In Abb. 3.3 ist die in dieser Arbeit verwendete Definition für die Schichtdicke dargestellt. Die Schichtdicken wurden an zehn verschiedenen Stellen der Filme

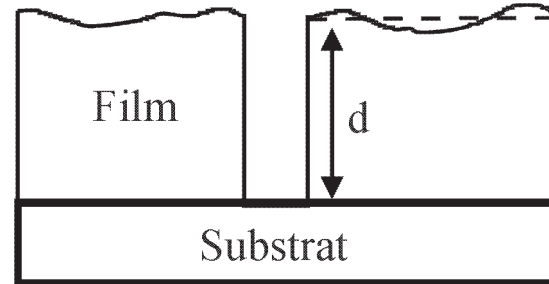


Abbildung 3.3 : Definition der Schichtdicke

gemessen und die mittlere Schichtdicke hieraus bestimmt. Die Standardabweichung liefert die Schichtdickenschwankung.

Der Messung der Oberflächenrauigkeit lag die in Abb. 3.4 gezeigte Definition der Rauigkeit zugrunde. Die Rauigkeit  $R_a$  ist als Routineauswertung im Stufenpro-

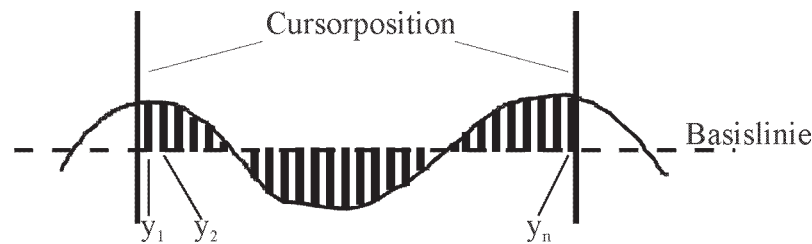


Abbildung 3.4 : Definition der Rauigkeit der Schichtoberfläche

filometer integriert und ergibt sich aus dem Mittelwert der in Abb. 3.4 gezeigten Abweichungen von der Basislinie:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (3.1)$$

Diese Definition der Rauigkeit entspricht laut Handbuch des Schichtdickenprofilometers der Spezifikation des American National Standards Institute (ANSI). Die Rauigkeit der Filmoberfläche wurde über eine Meßstrecke von  $400 \mu m$  und einer Intervallbreite von einem Meßpunkt pro  $\mu m$  gemessen. Durch die Wahl einer größeren Meßstrecke (z.B.  $2000 \mu m$ ) wird zusätzlich die Rauigkeit über eine größere Längenskala erfaßt. Die Situation ist in Abb. 3.5 veranschaulicht. Wie zahlreiche

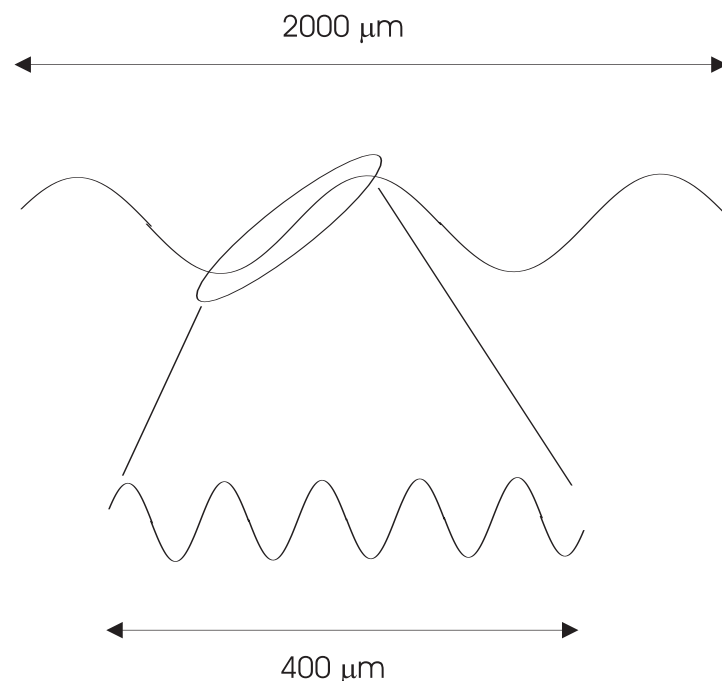


Abbildung 3.5 : Schichtrauigkeit über verschiedenen Längenskalen

Messungen ergaben, wirkt sich insbesondere bei sehr dünnen Filmen eine Meßstrecke von  $2000\ \mu\text{m}$  nachteilig aus, da hierdurch die Welligkeit des Substrats noch miterfaßt wird. Für dickere Schichten macht sich der Einfluß des Substrats auf die Rauigkeitsmessungen nicht mehr bemerkbar. Die über eine Strecke von  $2000\ \mu\text{m}$  gewonnenen Rauigkeitswerte enthalten im Vergleich zu den über eine Strecke von  $400\ \mu\text{m}$  gemessenen Werten zusätzlich noch eine eventuell vorhandene Rauigkeit größerer Periode, so daß auch bei den dickeren Filmen  $R_a(2000\ \mu\text{m})$  (geringfügig) größer ist als  $R_a(400\ \mu\text{m})$  (vgl. Abb. 3.5). Meßstrecken kleiner als  $400\ \mu\text{m}$  liefern insbesondere bei sehr rauen Schichten kein charakteristisches Bild der Oberflächentopographie. Zur Thematik der Rauigkeitsmessung von Oberflächen sei auf [68] verwiesen. Der Meßwert für  $R_a$  ergibt sich wieder aus dem Mittelwert von zehn Messungen. Der Fehler auf die Rauigkeitsmessungen ist wieder durch die Standardabweichung gegeben.

### 3.2.2 Das Phaseninterferenz-Mikroskop

Das Phaseninterferenzmikroskop (Firma: Zygo, Modell: 5610) stellt ein alternatives Meßverfahren zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit dar. Allerdings sind die Rauigkeitswerte nicht mit denjenigen vergleichbar, die mit dem Schichtdickenprofilometer gewonnen wurden. Die Rauigkeit ist über die mittlere quadratische Abweichung  $R_{rms}$  (*rms*: root mean square) definiert und ergibt sich aus einer Meß-

fläche von ca.  $50 \times 46 \mu\text{m}^2$ , was einer 100-fachen Objektivvergrößerung entspricht.

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Delta y_i)^2} \quad (3.2)$$

$\Delta y_i$  ist die Höhendifferenz zweier benachbarter Punkte auf der Probenoberfläche und  $N$  die Gesamtzahl der Meßpunkte. Das Phaseninterferenz-Mikroskop wurde häufig zusätzlich zum Schichtdickenprofilometer eingesetzt und soll deshalb anhand Abb. 3.6 erläutert werden. Das Prinzip des Phaseninterferenz-Mikroskops besteht

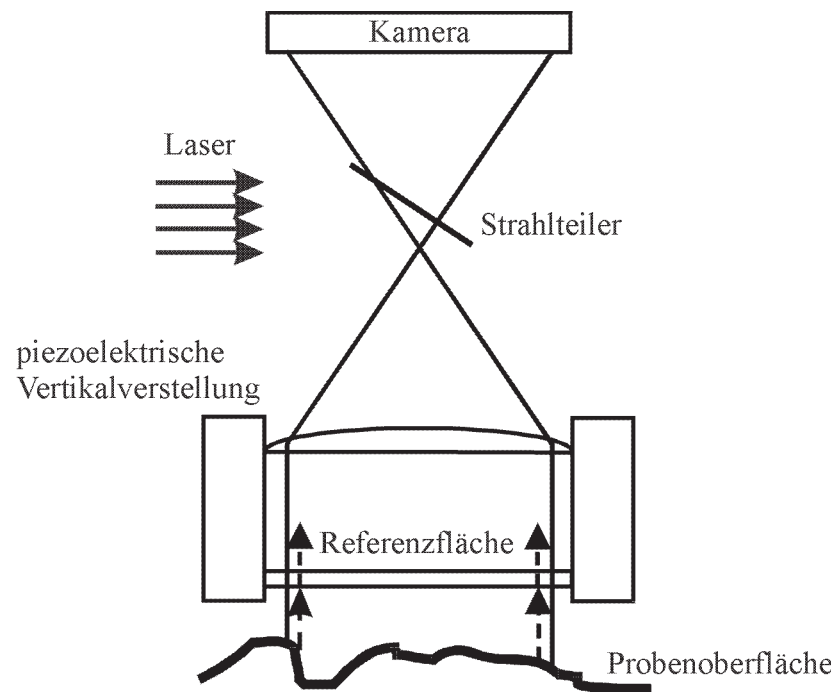


Abbildung 3.6 : Meßprinzip des Phaseninterferenz-Mikroskops

darin, das Interferenzmuster, welches durch Reflexion von Laserlicht (HeNe-Laser) an zwei verschiedenen Oberflächen entsteht, zur Bestimmung der Oberflächentopographie auszunutzen. Die Reflektivität der Probenoberfläche muß hierfür mindestens 1% betragen [69]. Bei den beiden Oberflächen handelt es sich um eine sehr glatte Referenzoberfläche (semitransparentes  $\lambda/4$ -Plättchen) und um die zu untersuchende Probenoberfläche. Durch Verschiebung der Referenzoberfläche mit Hilfe eines piezoelektrisch gesteuerten Motors verändert sich das Interferenzmuster. Diese Veränderung der Interferenzen ist direkt mit dem Oberflächenprofil der Probenoberfläche korreliert. Mit Hilfe eines Rechners werden die mit der Kamera aufgezeichneten Interferenzbilder ausgewertet und das Oberflächenprofil rekonstruiert. Mit dem Phaseninterferenz-Mikroskop kann eine vertikale Auflösung von  $0.6 \text{ nm}$  erreicht werden. Die horizontale Auflösung ist durch die Wellenlänge des Lichts auf etwa  $1 \mu\text{m}$  begrenzt [70]. Bei sehr dünnen Filmen mit Schichtdicken in der Größenordnung von  $100 \text{ nm}$  und darunter sollte durch Messung an unbeschichteten Substraten der

Einfluß der Substratopographie auf die Probenoberfläche eliminiert werden. Die Bestimmung der um die Substrateffekte bereinigten Rauheitswerte ist mit der zum Interferenzmikroskop gehörenden Auswertesoftware möglich.

### 3.2.3 Prismenkopplung

Zur Messung der Dämpfungsverluste der präparierten Schichten wurde der in Abb. 3.7 dargestellte Aufbau verwendet. Mit diesem Aufbau war auch eine Bestimmung der Brechungsindizes der Schichten möglich. Für die Messungen standen die La-

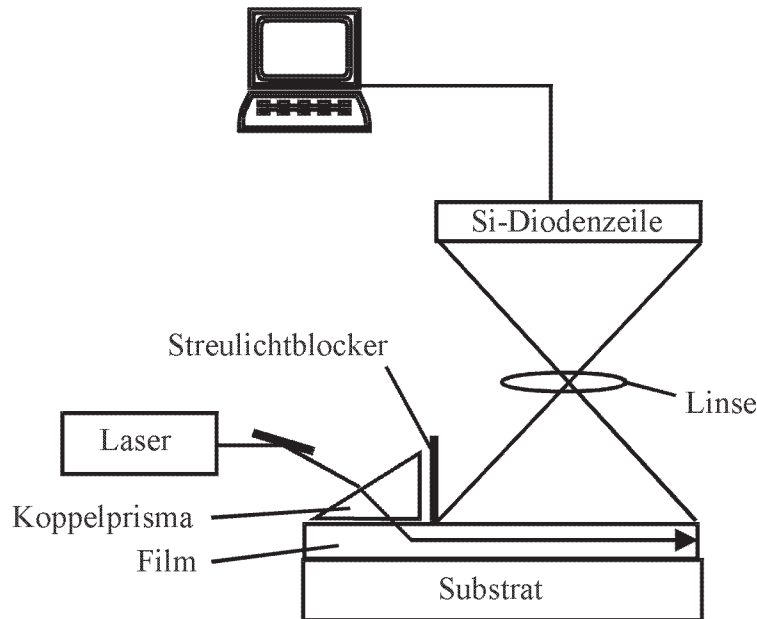


Abbildung 3.7 : Versuchsaufbau der Prismenkoppler-Methode

serwellenlängen  $\lambda = 633 \text{ nm}$  (HeNe-Laser) und  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  (Nd:YAG-Laser) zur Verfügung. Zum Anregen der Lichtwellenleitermoden wurde der Film mit einem Andrückdorn gegen die Prismenbasis gedrückt. Hierdurch entsteht zwischen Film und Prisma ein Luftspalt, durch den das exponentiell abfallende Feld des an der Prismenbasis totalreflektierten Laserlichts in den Film eindringt. Unter der Bedingung, daß Gl. 2.80 erfüllt ist, entstehen ausbreitungsfähige Wellenleitermoden. Gl. 2.80 hängt vom Auftreffwinkel des Laserlichts auf die Prismenbasis und damit vom Einfallswinkel in das Prisma ab. Um Wellenleitermoden anregen zu können, muß das Prisma relativ zum Laser gedreht werden. Deshalb wurde das Prisma (Glassorte: LaSFN18, Prismenwinkel  $\epsilon = 59^\circ$ ,  $n_P(633\text{nm}) = 1.9077$ ,  $n_P(1064\text{nm}) = 1.8836$ ) in einer entsprechenden Halterung auf einem Drehtisch (Firma: Huber Modell: 410) montiert, an der die Stellung des Prismas und damit der Einfallswinkel des Laserstrahls mit einer Genauigkeit von  $5/1000^\circ$  ablesbar ist. Durch Drehen des Prismas wurden die einzelnen Moden angeregt und die dazugehörigen Winkel notiert. Der

Brechungsindex des Polymerfilms ergibt sich dann mit dem in Kap.2 beschriebenen Verfahren und der bereits in Vorgängerarbeiten benutzten Auswertesoftware `winkel.exe` und `index.exe` [66].

Die Messung der Wellenleiter-Dämpfung wurde an  $TE_0$ -Moden durchgeführt. Eine Si-Diodenzeile (Länge: 25 mm, Breite: 3 mm, 1024 Elemente, Firma: Cronin) diente zum Nachweis des aus der Wellenleiterschicht herausgestreuten Lichts. Bei der Detektion des Streulichts mußte darauf geachtet werden, daß die Diodenzeile in gleicher Höhe und parallel zur Wellenleitermode justiert war. Die intensiv leuchtende Einkoppelstelle beim Prisma und Auskoppelstelle der Mode am Substratende wurden durch Streulichtblocker von der Diodenzeile abgeschirmt, da dieses intensive Streulicht nicht von den Streuverlusten der Mode herrührt und eine Detektion die Messungen verfälschen würde. Die mit der Diodenzeile aufgenommene Streulichtintensität wurde in Abhängigkeit der im Film zurückgelegten Wegstrecke des Lichts gemessen. Um eine Beziehung zwischen den Kanalnummern der Diodenzeile und der Wegstrecke herzustellen, war eine Eichmessung notwendig. Dazu wurde ein mm-Raster auf ein Substrat gespannt, welches dann an das Prisma gedrückt und beleuchtet wurde. Aus der auf diese Weise mit der Diodenzeile aufgenommenen Abbildung des Rasters ließen sich die Kanalnummern einer absoluten Weglänge zuordnen. Nach Abzug des Untergrunds ergaben sich die Dämpfungswerte gemäß der Beziehung 3.3 :

$$\alpha [dB/cm] = \frac{10}{x_2 - x_1} \log \left( \frac{I_1}{I_2} \right) \quad (3.3)$$

$I_1$  bzw.  $I_2$  ist die von der Diodenzeile gemessene Streulichtintensität am Ort  $x_1$ ,  $x_2$ . Die Dämpfung in der Einheit  $[dB/cm]$  angegeben. Bei der Wellenlänge  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  mußte die Anregung der Wellenleitermoden mit einer IR-empfindlichen Kamera (Micronviewer der Firma Polytech Modell: 7290) verfolgt werden. Obwohl die Diodenzeile bei  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  wesentlich unempfindlicher ist als bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$ , waren problemlos Dämpfungsmessungen bei  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  möglich.

### 3.2.4 Optische Spektroskopie

Zur Bestimmung des Absorptionsspektrums  $\alpha(\lambda)$  und der Brechungsindexdispersion  $n(\lambda)$  der Filme waren Transmissions- und Reflexionsmessungen notwendig. Hierzu diente ein computergesteuertes Zweistrahl-Spektrophotometer (Lambda 9 der Firma Perkin Elmer). Mit diesem Gerät sind Messungen von  $190 \text{ nm} - 2300 \text{ nm}$  möglich. Die Absolutgenauigkeit des Geräts wird vom Hersteller mit  $4 \cdot 10^{-3}$  bezüglich der gemessenen Transmission angegeben. Die Meßanordnung der Transmissions- und Reflexionsmessungen ist schematisch in Abb. 3.8 gezeigt. Zur Normierung der Transmissions- und Reflexionsmessungen wurde ein unbeschichtetes Quarzglassubstrat verwendet und zur Steigerung des Auflösungsvermögens der Reflexionsmessungen wurde in den Referenzstrahlengang eine Lochmaske mit 10 % Transmission eingesetzt. Für die Reflexionsmessungen wurde eine von Perkin Elmer kommerziell erhältliche Reflexionseinheit verwendet. Sie besteht aus UV-reflektierenden Alumi-

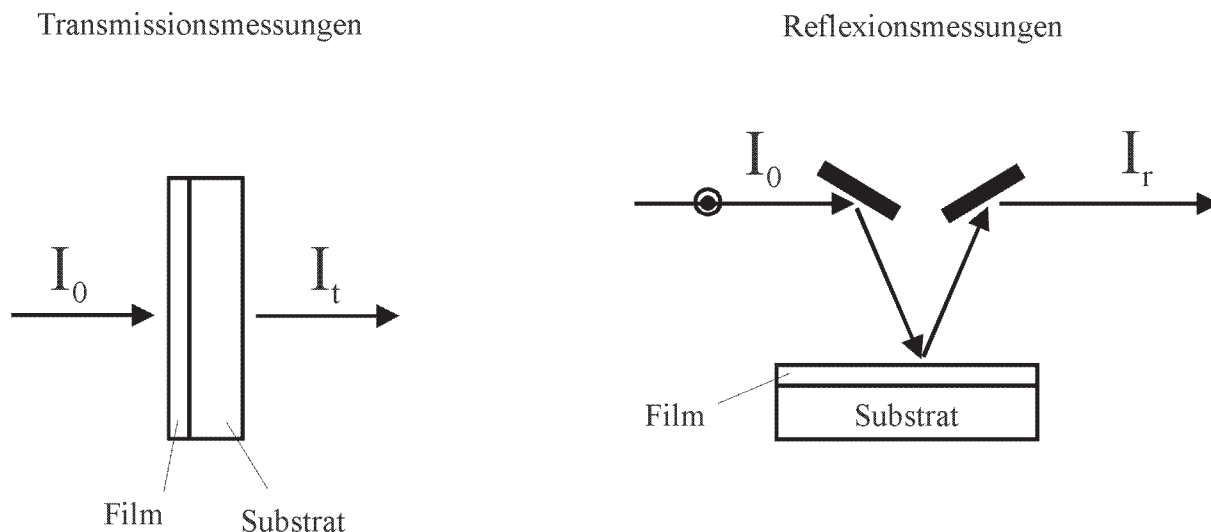


Abbildung 3.8 : Transmissions- und Reflexionsmessungen.  $I_0$ ,  $I_t$  und  $I_r$  bezeichnen die einfallende, transmittierte und reflektierte Intensität.

niumspiegeln und läßt Einfallswinkel  $\theta_E$  von  $15^\circ$  bis  $75^\circ$  zu. Die Reflexionsmessungen wurden bei Einfallswinkeln von  $15^\circ$  (teilweise auch zusätzlich bei  $30^\circ$ ) mit s-polarisiertem Licht durchgeführt. Hierzu wurde ein Polarisator vor die Reflexionseinheit in das Spektrometer montiert.

Zur Ermittlung des Brechungsindex- und Absorptionsverlaufs wurden die theoretisch berechneten Werte für  $R_{fs}$  und  $T_{fs}$  aus Gln. 2.107 und 2.108 mit den experimentellen Transmissions- und Reflexionsspektren verglichen und an diese angepaßt. Zur Anpassung wurde ein von Schwarz [65] und Ueberhofen [66] geschriebenes Programm der Bezeichnung `rtnk2.exe` verwendet. Die Substrateigenschaften, die Filmdicke und der Einfallswinkel sind dabei konstante Parameter. Unter Verwendung des Newton-Raphson Algorithmus werden der Brechungsindex und Absorptionsindex für jede Wellenlänge so lange variiert, bis die theoretischen Reflexions- und Transmissionswerte der Gln. 2.107 und 2.108 mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Eine ausführliche Beschreibung des Auswerteverfahrens findet sich in [65, 66].

### 3.2.5 Röntgenbeugung

Zum Nachweis von polykristallinen Domänen in Schichten aus dem Polymeren PPE diente ein  $2\theta$  - Goniometer (Seifert XRD 3003 TT). Das Gerät ist in [71] beschrieben. Die Messungen wurden in Kooperation mit Dr. P. Müller-Buschbaum und J. Gutmann durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.9 gezeigt. Durch Beugung an zwei Braggreflektoren (Ge(110) Channel-Cuts) und Kollimierung durch ein Blendensystem erhält man ein paralleles Röntgenstrahlenbündel der Wellenlänge  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$  (Cu -  $K_\alpha$ - Linie). Der Strahlblocker, der sich ca.  $50 \mu\text{m}$  über der Probenoberfläche befindet, verhindert, daß Streustrahlung vom Kollimationssystem

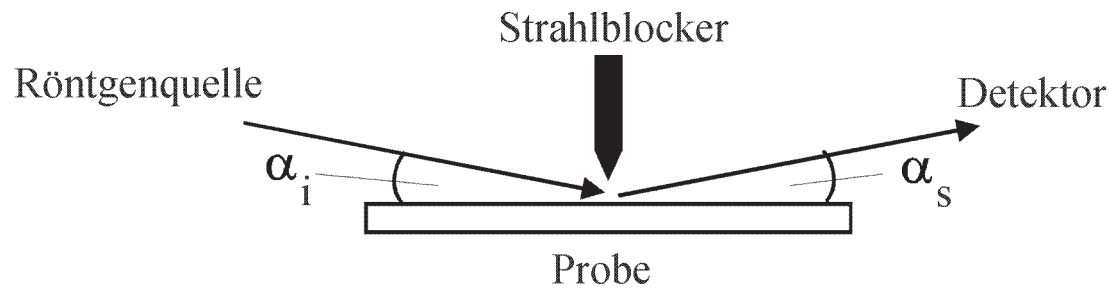


Abbildung 3.9 : Versuchsanordnung der Röntgenbeugung

des Primärstrahls in den Detektor (Szintillationszähler) gelangt. Da es sinnvoll ist, im Winkelbereich des Beugungspeaks länger zu messen, erwies sich folgendes Meßprogramm als geeignet:

| $\alpha_i$ [°] | t[s]/Meßpunkt |
|----------------|---------------|
| 0.2 - 1        | 60            |
| 1 - 4          | 200           |
| 4 - 12         | 430           |

Die Winkelauflösung betrug bei sämtlichen Messungen  $0.05^\circ$ . Während der Messung wurde der Primärstrahl- und der Detektorwinkel bezüglich der Probe gleichsinnig variiert, so daß also  $\alpha_i = \alpha_s$  immer erfüllt war. Zur Abschätzung des Kristallisationsgrads wurde die Fläche unter dem Beugungsmaximum nach Abzug des substratbedingten Untergrunds berechnet und auf die Filmdicke normiert. Mit diesem Verfahren ist keine Absolutmessung des Kristallisationsgrads der untersuchten Proben möglich, jedoch lassen sich Änderungen im Kristallisationsgrad damit feststellen. Hieraus ist eine Aussage darüber möglich, ob der Kristallisationsgrad der Schichten von den Präparationsparametern abhängt.

## 4 Untersuchungen an Polystyrol

Die Zielsetzung der Experimente mit Polystyrol war es, den Einfluß verschiedener Präparationsparameter auf die Schichtdicke und Schichtrauhigkeit zu ermitteln und mit literaturbekannten Ergebnissen zu vergleichen. Diese Vorgehensweise ermöglichte das Sammeln von Erfahrung bei der Schichtpräparation, die dann auf andere Substanzen, welche nur in geringer Menge zur Verfügung standen, angewendet werden konnte. Zudem sollen aus den Messungen Schlußfolgerungen abgeleitet werden, wie eine Reduzierung der Rauigkeit bei vorgegebener Schichtdicke durch geschickte Wahl der Präparationsparameter möglich wird. Dieser für Anwendungszwecke wichtige Punkt fand in der Literatur bisher kaum Beachtung. Obwohl die grundlegenden Arbeiten zur Untersuchung der Schleuderbeschichtung an Polyimiden und Photoresist-Materialien durchgeführt wurden, sind auch viele Veröffentlichungen zur Schichtpräparation mit Polystyrol bekannt. Die Messung der Oberflächentopographie ist in zwei Arbeiten in größerem Umfang durchgeführt worden [23, 72]. In [72] wird zusätzlich die Bedeutung des Substratmaterials sowie die Benetzbarkeit der Substrate auf die Oberflächentopographie von Polystyrolfilmen diskutiert.

Zur Be- und Entnetzung dünner, durch Schleuderbeschichtung präparierter Polystyrolfilme, sind in den letzten Jahren zahlreiche Arbeiten erschienen [73, 74, 75]. Die Ergebnisse von Reiter [73] zeigen die spinodale Entnetzung dünner ( $d < 100 \text{ nm}$ ) Polystyrolfilme beim Tempern über die Glasstemperatur. Dutcher et.al. [74] untersuchten den Einfluß des Temporns auf die Oberflächentopographie von ca.  $100 \text{ nm}$  dicken Schichten aus Polystyrol und Polymethylmethacrylat mit Brioullinstreuung. Müller-Buschbaum und Stamm [75] haben verschiedene Entnetzungsstadien mit Hilfe diffuser Röntgenstreuung studiert. Auf die Entnetzung wird im Zusammenhang mit den Experimenten an Polycarbonat genauer eingegangen (Kap.5).

Im folgenden wird neben den bereits in der Literatur beschriebenen Schichtpräparationsparametern (Lösungsmittel, Umdrehungszahl, Konzentration, Molekulargewicht) auch die Präparationstemperatur variiert. Zur Schleuderbeschichtung von Polystyrol bei verschiedenen Temperaturen sind nach bisheriger Erkenntnis keine Veröffentlichungen bekannt.

Die Qualität der Filme wurde durch Messen der Schichtdicke, der Oberflächenrauigkeit und durch Messung des Lichtwellenleiter-Dämpfungskoeffizienten  $\alpha^{gw}$  bestimmt. Die Bedeutung der einzelnen Präparationsparameter auf die Schichtdicke und Schichtrauhigkeit wird diskutiert.

## 4.1 Substanz

Sämtliche Polystyrolsorten wurden von Th. Wagner vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung zur Verfügung gestellt.

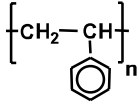
| Substanz | Struktur                                                                          | M <sub>w</sub><br>[g/mol] | M <sub>n</sub><br>[g/mol] |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| PSI      |  | 96244                     | 90163                     |
| PSII     |                                                                                   | 79000                     | 71000                     |
| PSIII    |                                                                                   | 320000                    | 280000                    |
| PSIV     |                                                                                   | 101960                    | 99042                     |

Tabelle 4.1 : *Chemische Struktur und Molekulargewichte der verwendeten Polystyrole*

Die weitaus meisten Messungen wurden mit PSI und PSII durchgeführt. PSIII diente zur Untersuchung der Oberflächenrauigkeit und der Schichtdicke in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Mit PSIV wurden Schichten gleicher Dicke mit unterschiedlichen  $(c_w, \omega)$ -Kombinationen hergestellt und deren Bedeutung auf die Schichtrauigkeit untersucht, nachdem PSI aufgebraucht war.

## 4.2 Ergebnisse der Filmpräparation

Zur Untersuchung der Schichtdicke und der Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration der Ausgangslösungen und von der Präparationstemperatur wurden umfangreiche Meßreihen mit PSI durchgeführt. Die Lösungen hatten Ausgangskonzentrationen von  $c_w = 1\%$  -  $c_w = 16.7\%$ . Die Filtrierung der Lösungen erfolgte abhängig von der Konzentration mit Filtern der Porengröße  $0.5\ \mu m$  ( $c_w = 1\%$  -  $c_w = 9.1\%$ ) und Filtern der Porengröße  $5\ \mu m$  ( $c_w = 13\%$ ,  $16.7\%$ ). Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet, weil es bekanntlich ein gut geeignetes Lösungsmittel für Polystyrol ist [98]. Die Löslichkeitsparameter von Polystyrol ( $\delta = 17.4 - 19.0\ J^{1/2}/cm^{3/2}$ ) und Toluol ( $\delta = 18.2 - 18.3\ J^{1/2}/cm^{3/2}$ ) sind nahezu identisch [76, 46]. Auf die Definition von  $\delta$  wird in Kap.6 eingegangen. Die Ergebnisse der Schichtpräparation sind in Tab.4.2 zusammengestellt. Die Beschichtungszeit betrug  $t = 20\ s$  und war zur Einstellung der Endfilmdicke genügend lang. Die Abhängigkeit der Filmdicke von der Beschichtungszeit ist in Kap.2 bereits diskutiert worden und wurde in [21] experimentell untersucht.

| Film nummer  | $\omega$<br>[rpm] | $c_w$<br>[%] | T<br>[°C] | d<br>[nm]      | $R_a$<br>[nm]   | $R_a/d$<br>[%]  |
|--------------|-------------------|--------------|-----------|----------------|-----------------|-----------------|
| PS(I)/Tol/01 | 3000              | 1.0          | RT        | $27 \pm 2$     | $0.8 \pm 0.4$   | $3.0 \pm 1.5$   |
| PS(I)/Tol/02 |                   |              | 35        | $32 \pm 3$     | $1.5 \pm 0.4$   | $4.7 \pm 1.3$   |
| PS(I)/Tol/03 |                   |              | 50        | $43 \pm 3$     | $1.2 \pm 0.7$   | $2.8 \pm 1.6$   |
| PS(I)/Tol/04 |                   |              | 75        | $57 \pm 6$     | $4.0 \pm 1.0$   | $7.0 \pm 1.8$   |
| PS(I)/Tol/05 |                   | 2.0          | RT        | $60 \pm 4$     | $1.7 \pm 0.5$   | $2.8 \pm 0.8$   |
| PS(I)/Tol/06 |                   |              | 35        | $76 \pm 3$     | $2.5 \pm 2.3$   | $3.3 \pm 1.6$   |
| PS(I)/Tol/07 |                   |              | 50        | $93 \pm 5$     | $3.2 \pm 1.0$   | $3.4 \pm 1.1$   |
| PS(I)/Tol/08 |                   |              | 75        | $138 \pm 5$    | $16.5 \pm 4.6$  | $12.0 \pm 3.5$  |
| PS(I)/Tol/09 |                   | 4.8          | RT        | $208 \pm 7$    | $2.0 \pm 1.0$   | $1.0 \pm 0.5$   |
| PS(I)/Tol/10 |                   |              | 35        | $244 \pm 6$    | $6.3 \pm 1.6$   | $2.6 \pm 0.7$   |
| PS(I)/Tol/11 |                   |              | 50        | $322 \pm 15$   | $15.2 \pm 7.3$  | $4.7 \pm 2.3$   |
| PS(I)/Tol/12 |                   |              | 75        | $398 \pm 40$   | $37.0 \pm 7.8$  | $9.3 \pm 2.2$   |
| PS(I)/Tol/13 |                   | 9.1          | RT        | $531 \pm 13$   | $6.7 \pm 2.6$   | $1.3 \pm 0.5$   |
| PS(I)/Tol/14 |                   |              | 35        | $623 \pm 7$    | $9.2 \pm 3.8$   | $1.5 \pm 0.6$   |
| PS(I)/Tol/15 |                   |              | 50        | $748 \pm 31$   | $30.1 \pm 9.5$  | $4.0 \pm 1.3$   |
| PS(I)/Tol/16 |                   |              | 75        | $1048 \pm 62$  | $68.2 \pm 19.8$ | $6.5 \pm 1.9$   |
| PS(I)/Tol/17 |                   | 13.0         | RT        | $943 \pm 28$   | $6.5 \pm 2.6$   | $0.7 \pm 0.3$   |
| PS(I)/Tol/18 |                   |              | 35        | $1062 \pm 23$  | $11.5 \pm 6.0$  | $1.1 \pm 0.6$   |
| PS(I)/Tol/19 |                   |              | 50        | $1139 \pm 40$  | $22.5 \pm 9.4$  | $2.0 \pm 0.8$   |
| PS(I)/Tol/20 |                   |              | 75        | $1553 \pm 32$  | $71.2 \pm 22.3$ | $4.6 \pm 1.4$   |
| PS(I)/Tol/21 |                   | 16.7         | RT        | $1746 \pm 155$ | $10.3 \pm 4.7$  | $0.59 \pm 0.27$ |
| PS(I)/Tol/22 |                   |              | 35        | $1946 \pm 51$  | $35.5 \pm 23.9$ | $1.82 \pm 1.23$ |
| PS(I)/Tol/23 |                   |              | 50        | $2166 \pm 115$ | $57.8 \pm 15.1$ | $2.67 \pm 0.71$ |
| PS(I)/Tol/24 |                   |              | 75        | $2442 \pm 83$  | $87.7 \pm 15.4$ | $3.59 \pm 0.64$ |
| PSII/Tol/01  | 2000              | 4.8          | RT        | $232 \pm 9$    | $0.9 \pm 0.3$   | $0.39 \pm 0.13$ |
| PSII/Tol/02  |                   |              | RT        | $243 \pm 10$   | $1.0 \pm 0.4$   | $0.41 \pm 0.17$ |
| PSII/Tol/03  |                   |              | RT        | $254 \pm 7$    | $0.9 \pm 0.4$   | $0.35 \pm 0.16$ |
| PSII/Tol/04  |                   |              | RT        | $262 \pm 8$    | $0.9 \pm 0.3$   | $0.34 \pm 0.11$ |
| PSII/Tol/05  |                   |              | 50        | $380 \pm 12$   | $7.3 \pm 2.0$   | $1.92 \pm 0.53$ |
| PSII/Tol/06  |                   |              | 50        | $391 \pm 13$   | $7.1 \pm 2.1$   | $1.82 \pm 0.54$ |
| PSII/Tol/07  |                   |              | 50        | $392 \pm 6$    | $5.6 \pm 2.2$   | $1.43 \pm 0.56$ |
| PSII/Tol/08  |                   |              | 50        | $395 \pm 11$   | $5.6 \pm 2.3$   | $1.42 \pm 0.58$ |

Tabelle 4.2 : Resultate der Schichtpräparation mit PSI und PSII. Die Scanlänge betrug  $400 \mu\text{m}$ .

In Abb. 4.1 sind exemplarisch Schichtdicken- und Oberflächenprofile zweier bei Raumtemperatur präparierter Schichten gezeigt. Die Schichten haben etwa die gleiche Dicke und wurden mit verschiedenen  $(c_w, \omega)$  Kombinationen hergestellt. Man erkennt deutlich die stark unterschiedliche Oberflächenrauigkeit der Filme. Der mit hoher Umdrehungszahl aus einer hochkonzentrierten Lösung hergestellte Film besitzt die deutlich geringere Schichtrauigkeit als der mit geringerer Konzentration und Umdrehungszahl präparierte Film. Die Präparationsparameter der aus PSIV hergestellten Schichten sind weiter hinten in diesem Kapitel in Tab.4.10 zusammengefaßt.

Im Hinblick auf optische Anwendungen polymerer Schichten ist das Verhalten der Oberflächenrauigkeit und der Schichtdicke bei Variation der Konzentration der Lösungen und der Temperatur interessant. Die in Tab.4.2 enthaltenen Daten sind deshalb in den folgenden Abbildungen graphisch aufbereitet.

In Abb. 4.2 zeigt sich der Einfluß der Konzentration auf die Oberflächenrauigkeit bei verschiedenen Präparationstemperaturen.

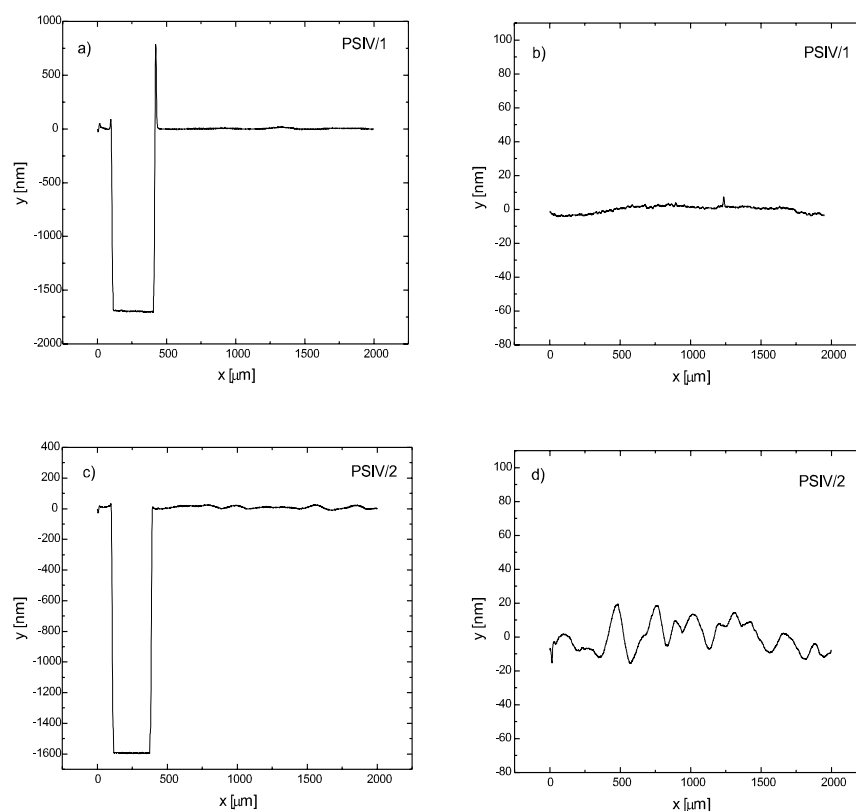


Abbildung 4.1 : a) Schichtdickenprofil des Films PSIV/1 b) Oberflächenprofil des Films PSIV/1 c) Schichtdickenprofil des Films PSIV/2 d) Oberflächenprofil des Films PSIV/2

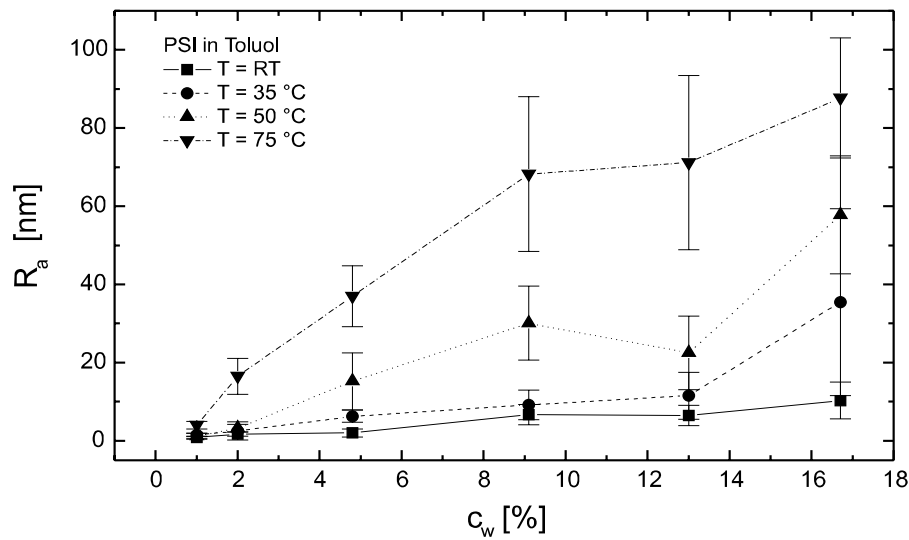


Abbildung 4.2 : Auftragung der Oberflächenrauigkeit  $R_a$  gegen die Konzentration  $c_w$ . Je höher die Präparationstemperatur ist, desto stärker nimmt die Rauigkeit zu.

Die Oberflächenrauigkeit nimmt mit zunehmender Konzentration der Ausgangslösung und mit steigenden Temperaturen zu. Zur besseren Übersicht ist in Abb. 4.3 die Rauigkeit gegen die Präparationstemperatur aufgetragen. Die Schichtdicke steigt ebenfalls mit  $T$  und  $c_w$  an. In Abb. 4.4 ist die Abhängigkeit  $d(c_w)$  dargestellt. Im untersuchten Konzentrationsbereich lassen sich die Resultate durch ein Potenzgesetz der Form  $d \propto c_w^\beta$  beschreiben (vgl. Kap.2).

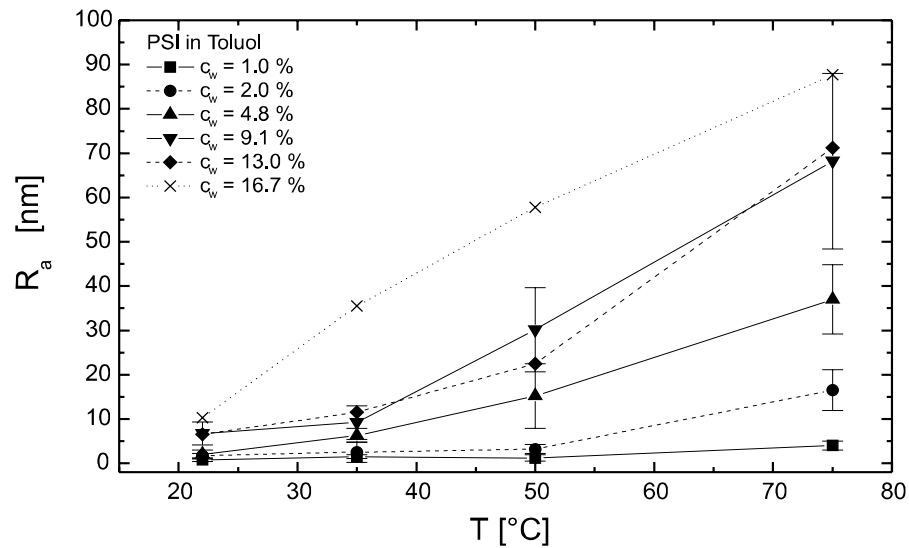


Abbildung 4.3 : Darstellung der Oberflächenrauigkeit gegen die Temperatur

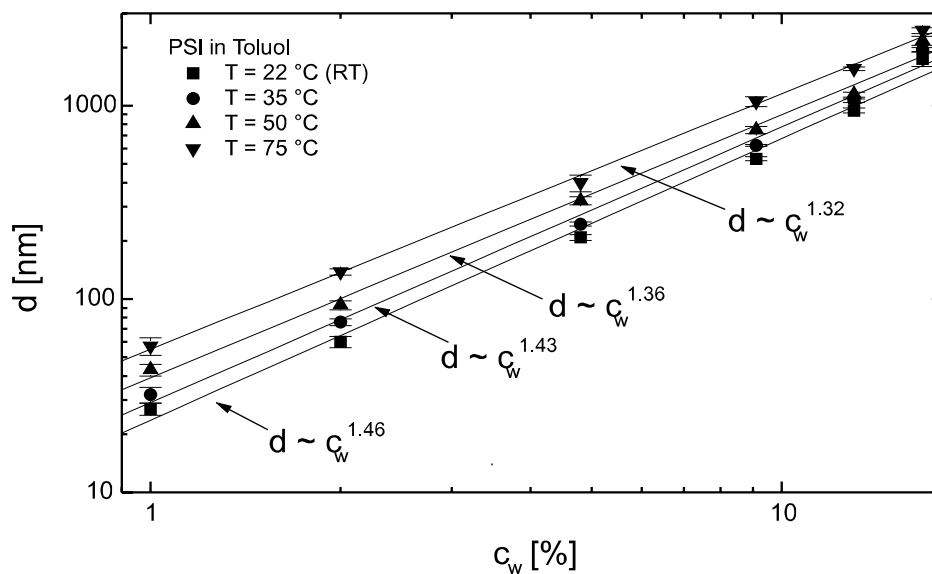


Abbildung 4.4 : Doppelt-Logarithmische Darstellung der Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration für verschiedene Präparationstemperaturen.

Deutlich erkennbar ist die Auswirkung der Präparationstemperatur auf die Schichtdickenzunahme. Die Schichtdickenzunahme verringert sich mit zunehmender Temperatur, d. h. der Exponent  $\beta$  ist temperaturabhängig.

Die Abb. 4.5 veranschaulicht die Bedeutung der Temperatur auf die Schichtdicke. Die Schichtdicke steigt im untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich linear mit der Präparationstemperatur an.

Neben der Abhängigkeit  $d \propto c_w^\beta$  existiert gemäß Gl. 2.42 ein weiteres Potenzgesetz der Form  $d \propto \omega^\alpha$ , welches die Schichtdicke mit der Umdrehungszahl verknüpft. Häufig wird für  $\alpha$  der Wert  $\alpha \approx -0.5$  gefunden. Abweichungen von dieser Proportionalität wurden beispielsweise von Skrobis et. al. [77] gefunden. Skrobis et. al untersuchten die Schichtdicken-Umdrehungszahlabhängigkeit an einem Polyimid-Precursor Polymer und verwendeten zum Lösen dieser Substanz fünf verschiedene Lösungsmittel. Der Exponent  $\alpha$  liegt abhängig vom Lösungsmittel zwischen  $\alpha = -0.57$  und  $\alpha = -0.97$ . Der Wert von  $\alpha$  liegt für einige Polyimide sogar bei  $\alpha = -1.4$  [26]. Für schleuderbeschichtete Polystyolfilme aus PS/Toluollösungen gilt dieses Potenzgesetz mit  $\alpha \approx -0.5$  und für Filmdicken  $d \geq 0.5 \text{ nm}$  [78], [79]. Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Umdrehungszahl konnte für PSI und PSII reproduziert werden, wie Abb. 4.6 zeigt. In Tab.4.3 sind die Ergebnisse der umdrehungszahlabhängigen Schichtpräparation zusammengestellt. Die gefundenen Exponenten  $\alpha$  und  $\beta$  sind in Tabelle 4.4 zusammengefaßt.

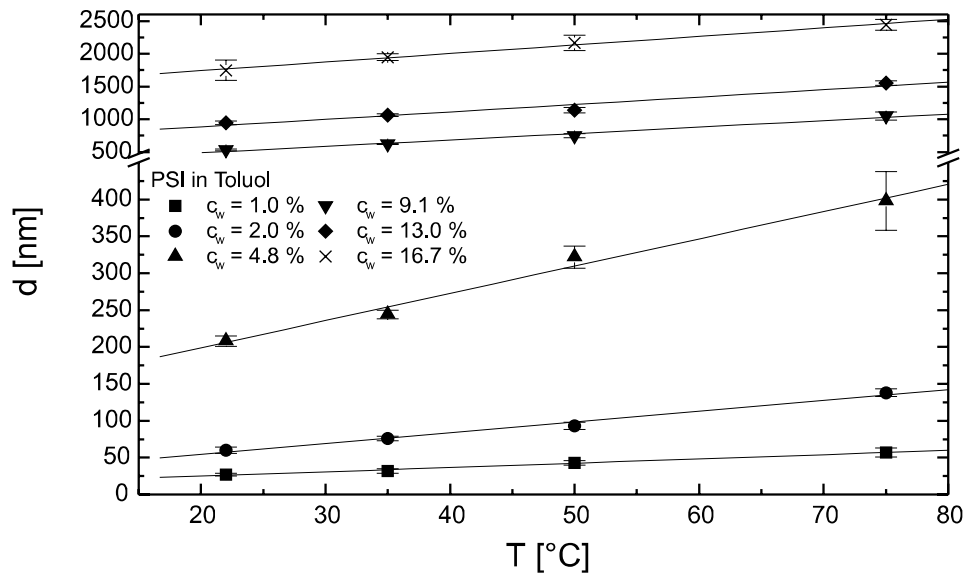


Abbildung 4.5 : Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperatur für verschieden konzentrierte Ausgangslösungen. Die Resultate lassen sich durch die empirischen Beziehungen gut beschreiben.

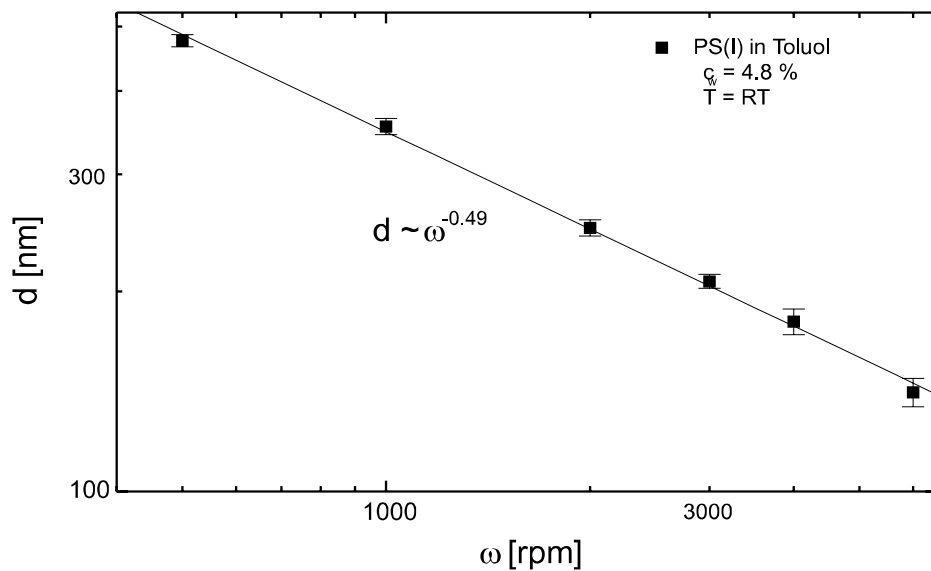


Abbildung 4.6 : Doppelt-Logarithmische Darstellung der Schichtdicke gegen die Umdrehungszahl für PSI. Die Exponenten betragen  $\alpha = 0.49$  (PSI) und  $\alpha = 0.51$  (PSII, nicht dargestellt).

| Film<br>nummer | $c_w$<br>[%] | $\omega$<br>[rpm] | $T$<br>[°C] | $d$<br>[nm]   | $R_a$<br>[nm] | $R_a/d$<br>[%]  |
|----------------|--------------|-------------------|-------------|---------------|---------------|-----------------|
| PSI/Tol/25     | 4.8          | 500               | RT          | $476 \pm 10$  | $1.9 \pm 1.0$ | $0.40 \pm 0.21$ |
| PSI/Tol/26     |              | 1000              |             | $354 \pm 10$  | $2.4 \pm 0.9$ | $0.68 \pm 0.26$ |
| PSI/Tol/27     |              | 2000              |             | $249 \pm 7$   | $1.7 \pm 0.9$ | $0.68 \pm 0.36$ |
| PSI/Tol/28     |              | 3000              |             | $207 \pm 5$   | $1.7 \pm 0.5$ | $0.82 \pm 0.24$ |
| PSI/Tol/29     |              | 4000              |             | $180 \pm 8$   | $1.5 \pm 0.7$ | $0.83 \pm 0.39$ |
| PSI/Tol/30     |              | 6000              |             | $141 \pm 7$   | $1.7 \pm 0.7$ | $1.21 \pm 0.50$ |
| PSII/Tol/09    | 16.7         | 500               |             | $3908 \pm 55$ | $21 \pm 6$    | $0.54 \pm 0.15$ |
| PSII/Tol/10    |              | 1000              |             | $2722 \pm 18$ | $15 \pm 5$    | $0.55 \pm 0.18$ |
| PSII/Tol/11    |              | 2000              |             | $1928 \pm 18$ | $16 \pm 6$    | $0.83 \pm 0.31$ |
| PSII/Tol/12    |              | 3000              |             | $1553 \pm 24$ | $8 \pm 3$     | $0.71 \pm 0.19$ |
| PSII/Tol/13    |              | 4000              |             | $1359 \pm 28$ | $8 \pm 3$     | $1.10 \pm 0.37$ |
| PSII/Tol/14    |              | 6000              |             | $1098 \pm 38$ | $5 \pm 3$     | $1.00 \pm 0.46$ |

Tabelle 4.3 : *PSI und PSII Schichtpräparation bei variablem  $\omega$* 

|      | $T$ [°C] | $\beta$         | $\alpha$         |
|------|----------|-----------------|------------------|
| PSI  | RT       | $1.46 \pm 0.06$ | $-0.49 \pm 0.01$ |
|      | 35       | $1.43 \pm 0.05$ |                  |
|      | 50       | $1.36 \pm 0.05$ |                  |
|      | 75       | $1.32 \pm 0.03$ |                  |
| PSII | RT       | $1.47 \pm 0.06$ | $-0.51 \pm 0.01$ |

Tabelle 4.4 : *Darstellung der Exponenten  $\alpha$  und  $\beta$  aus dem empirischen Potenzgesetz  $d \propto c_w^\beta \omega^\alpha$ . Die Tabelle verdeutlicht die Abnahme von  $\beta$  mit zunehmender Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  wurde nicht untersucht.*

Weitgehend defektfreie und glatte Schichten wurden in [20] nur dann erreicht, wenn  $[\eta] \cdot c \approx 1 - 2$  war. Inwieweit dieses Kriterium zur Herstellung von Polystyrol-Filmen geringer Oberflächenrauigkeit übertragbar ist, wurde durch Bestimmung von  $[\eta]$  überprüft. Die intrinsische Viskosität  $[\eta]$  und die kinematische Viskosität  $\nu$ , die im Zusammenhang mit der Theorie zur Schleuderbeschichtung von Interesse ist (Kap.2), ergibt sich aus der Messung der Flußzeiten, die die Lösungen zum Durchfließen einer geeichten Kapillare benötigen. Zur Bestimmung von  $[\eta]$  ist desweiteren die Flußzeitmessung des Lösungsmittels notwendig.  $[\eta]$  und  $\nu$  wurden für Raumtemperatur (20 °C), 35 °C, 50 °C und 75 °C ermittelt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab.4.5 und Tab.4.6 zusammengefaßt:

| $c$<br>[%] | $T$<br>[°C] | $\eta_{sp}$ | $\frac{\eta_{sp}}{c}$<br>[dl/g] | $\nu$<br>[cSt] |
|------------|-------------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 1          | RT          | 0.448       | 0.511                           | 0.973          |
|            | 35          | 0.434       | 0.496                           | 0.832          |
|            | 50          | 0.421       | 0.481                           | 0.710          |
|            | 75          | 0.402       | 0.459                           | 0.578          |
| 2          | RT          | 1.010       | 0.571                           | 1.351          |
|            | 35          | 0.976       | 0.552                           | 1.146          |
|            | 50          | 0.947       | 0.535                           | 0.973          |
|            | 75          | 0.895       | 0.506                           | 0.781          |
| 4.8        | RT          | 3.524       | 0.772                           | 3.040          |
|            | 35          | 3.401       | 0.745                           | 2.553          |
|            | 50          | 3.273       | 0.717                           | 2.135          |
|            | 75          | 3.098       | 0.679                           | 1.688          |

Tabelle 4.5 : Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität  $\eta_{sp}$ , der kinematischen Viskosität  $\nu$  der reduzierten Viskosität  $\eta_{sp}/c$  an PSI/Toluollösungen. Die Konzentration  $c$  hat in  $\eta_{sp}/c$  die Einheit g/dl

| $T$<br>[°C] | $[\eta]$<br>[dl/g] | $[\eta] \cdot c$ |                 |                     |                     |                    |                      |
|-------------|--------------------|------------------|-----------------|---------------------|---------------------|--------------------|----------------------|
|             |                    | $c_1$<br>[g/dl]  | $c_2$<br>[g/dl] | $c_{4.8}$<br>[g/dl] | $c_{9.1}$<br>[g/dl] | $c_{13}$<br>[g/dl] | $c_{16.7}$<br>[g/dl] |
| RT          | 0.45               | 0.39             | 0.80            | 2.05                | 4.34                | 6.89               | 9.75                 |
| 35          | 0.44               | 0.39             | 0.78            | 2.01                | 4.24                | 6.73               | 9.54                 |
| 50          | 0.42               | 0.37             | 0.74            | 1.92                | 4.06                | 6.43               | 9.10                 |
| 75          | 0.40               | 0.35             | 0.71            | 1.83                | 3.85                | 6.12               | 8.67                 |

Tabelle 4.6 : Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  und des Produkts  $[\eta] \cdot c$ . Die Konzentrationen  $c_{1,2,4.8,9.1,13,16.7}$  sind in den Einheiten [g/dl] angegeben. Die Indizes entsprechen den Konzentrationen in der Einheit Gewichtsprozent.

Beim Vergleich der  $[\eta] \cdot c$ -Werte mit den Rauigkeitsdaten aus Tab.4.2 findet man ein signifikantes Anwachsen von  $R_a$  mit zunehmenden  $[\eta] \cdot c$ -Werten (Abb. 4.7 ). Dieses Resultat ist in qualitativer Übereinstimmung zu den in [20] beschriebenen Ergebnissen, wonach ein Anstieg der Rauigkeit mit zunehmenden  $[\eta] \cdot c$  festgestellt

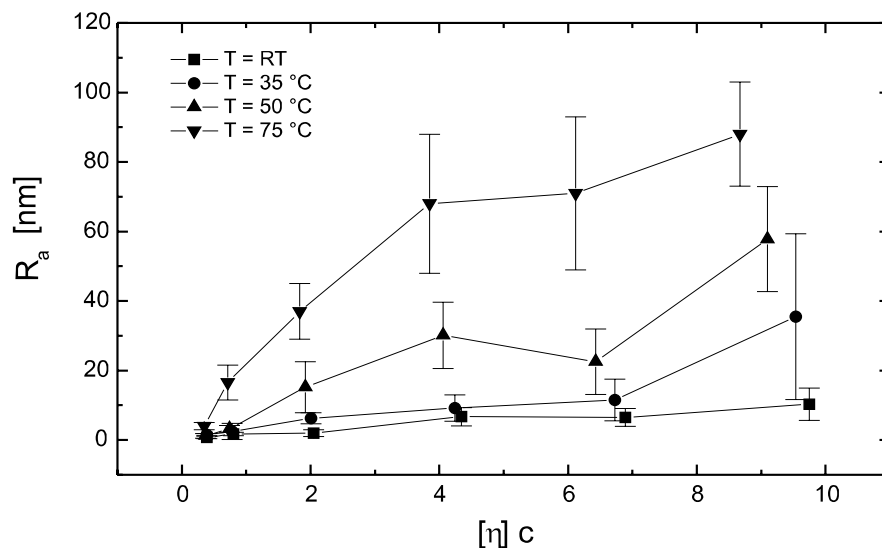


Abbildung 4.7 : Darstellung von  $R_a$  gegen  $[\eta] \cdot c$  für verschiedene Präparationstemperaturen. Mit steigender Temperatur nimmt  $[\eta] \cdot c$  ab und  $R_a$  zu.

wurde. Für die Polystyrol/Toluollösungen mit  $c_w = 1\%$ , deren  $[\eta] \cdot c$ -Wert deutlich unter Eins liegt, sind die Schichten ebenfalls von guter Qualität. Eine ungleichmäßige Verteilung des Polymermaterials über das Substrat, wie von Pethrick und Rankin in diesem Fall beschrieben, wurde nicht beobachtet.

Die Änderung der Oberflächenrauigkeit  $R_a$  bei Variation der Umdrehungszahl  $\omega$  wurde ebenfalls untersucht (Abb. 4.8). Hierzu wurden eine  $c_w = 4.8\%$  PSI/Toluol Lösung und eine  $c_w = 16.7\%$  PSII/Toluol Lösung verwendet. Die Umdrehungszahl wurde von  $\omega = 500 \text{ rpm}$  bis  $\omega = 6000 \text{ rpm}$  verändert. Während die Schichtrauhigkeit der mit der  $c_w = 4.8\%$  Lösung hergestellten Filme unabhängig von der Umdrehungszahl ist, findet man eine starke Abnahme der Rauigkeitswerte für die mit der  $c_w = 16.7\%$  Lösung präparierten Schichten.

Die Dicken- und Rauigkeitswerte in Tab.4.2 beziehen sich auf ungetemperte Filme. Die Temperung wird häufig zur Beseitigung von eventuell noch vorhandenen Lösungsmittelrückständen in den Polymerschichten [77, 21, 80] und auch zur Erhöhung der Photostabilität [81] eingesetzt. Die Temperungsbedingungen sind abhängig von der Polymer/Lösungsmittel-Kombination und können sich stark unterscheiden. So findet man beispielsweise in [11] eine Tabelle mit Spin-Coat Parametern, in der Temperungsdauern von 15 min bis 24 h angegeben sind. Der Einfluß der Temperung auf die Schichtdicke und Schichtrauhigkeit wurde an PSII-Filmen und an Polycarbonatschichten (Kap. 5.1) untersucht. Sollte sich durch das Tempern die Schichtrauhigkeit verringern lassen, so wäre die Temperung ein sinnvoller Prozeßschritt bei der Herstellung dämpfungsarmer Wellenleiter.

Die Temperung erfolgte bei  $T_a = 80\text{ °C}$  bzw. bei  $T_a = 128\text{ °C}$  d.h. teilweise unterhalb und teilweise oberhalb der mittels DSC bestimmten Glas temperatur von ca.  $T_g =$

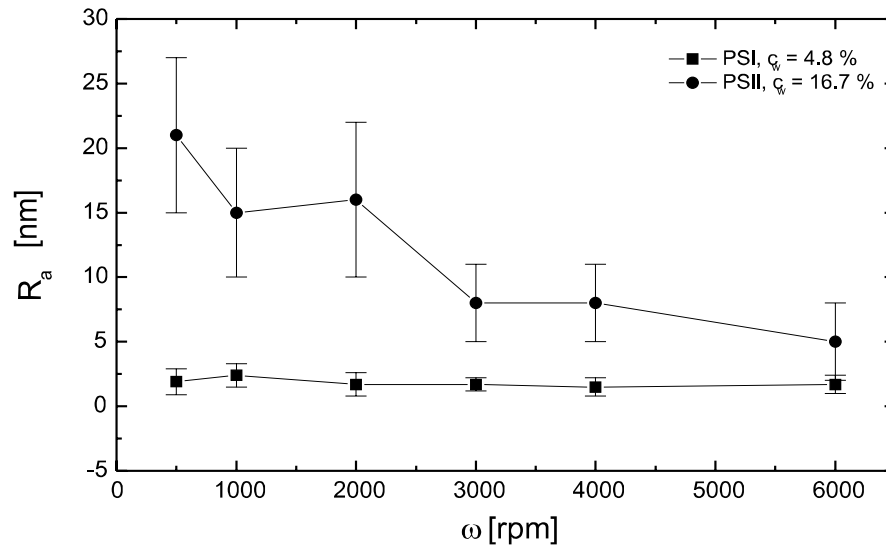


Abbildung 4.8 : Abhängigkeit der Rauigkeit von der Umdrehungszahl für zwei verschiedene Konzentrationen. Für hochkonzentrierte Lösungen nimmt die Rauigkeit der Schichten deutlich ab. Im Fall der  $c_w = 16.7\%$  Lösung wurde zur Messung der Rauigkeit eine Scanlänge von  $2000\ \mu\text{m}$  verwendet; für alle anderen Filme betrug die Scanlänge  $400\ \mu\text{m}$ .

$106\ ^\circ\text{C}$ . Die Temperung fand unter Luftatmosphäre statt und dauerte  $14\ \text{h} - 16\ \text{h}$ . Die Resultate sind in Tab.4.7 aufgeführt.

| Film nummer | $d_{ng}$<br>[nm] | $d_g$<br>[nm]    | $(R_a)_{ng}$<br>[nm] | $(R_a)_g$<br>[nm] | $T_a$<br>[ $^\circ\text{C}$ ] | $\Delta$<br>[%] |
|-------------|------------------|------------------|----------------------|-------------------|-------------------------------|-----------------|
| PSII/Tol/01 | $231.5 \pm 8.5$  | $238.9 \pm 7.5$  | $0.9 \pm 0.3$        | $1.0 \pm 0.2$     | 128                           | $+3.2 \pm 4.9$  |
| PSII/Tol/02 | $242.5 \pm 10.3$ | $236.3 \pm 9.2$  | $1.0 \pm 0.4$        | $1.1 \pm 0.4$     | 128                           | $-2.6 \pm 5.8$  |
| PSII/Tol/03 | $254.2 \pm 7.4$  | $255.5 \pm 6.9$  | $0.9 \pm 0.4$        | $0.9 \pm 0.3$     | 80                            | $+0.5 \pm 3.9$  |
| PSII/Tol/04 | $261.7 \pm 7.5$  | $261.0 \pm 8.4$  | $0.9 \pm 0.3$        | $0.9 \pm 0.3$     | 80                            | $-0.3 \pm 4.8$  |
| PSII/Tol/05 | $380.2 \pm 11.7$ | $370.9 \pm 15.6$ | $7.3 \pm 2.0$        | $6.9 \pm 3.0$     | 80                            | $-2.5 \pm 5.2$  |
| PSII/Tol/06 | $390.9 \pm 12.9$ | $380.1 \pm 15.4$ | $7.1 \pm 2.1$        | $6.5 \pm 1.9$     | 80                            | $-2.8 \pm 5.2$  |
| PSII/Tol/07 | $392.0 \pm 5.6$  | $405.2 \pm 15.3$ | $5.6 \pm 2.2$        | $6.8 \pm 1.7$     | 128                           | $+3.4 \pm 4.2$  |
| PSII/Tol/08 | $395.0 \pm 11.0$ | $388.5 \pm 12.5$ | $5.6 \pm 2.3$        | $5.7 \pm 2.2$     | 128                           | $-1.7 \pm 4.4$  |

Tabelle 4.7 : Einfluß der Temperung auf PSII-Filme.  $d_{ng}$ : Filmdicke der nicht getemperten Filme

$d_g$ : Filmdicke der getemperten Filme

$(R_a)_{ng}$ : Oberflächenrauigkeit der nicht getemperten Filme

$(R_a)_g$ : Oberflächenrauigkeit der getemperten Filme

$T_a$ : Temperungstemperatur

$$\Delta := \frac{d_g - d_{ng}}{d_{ng}}$$

Die Tabelle zeigt, daß sich unter den vorgegebenen Bedingungen weder die Schichtdicke noch die Oberflächenrauigkeit ändern. Wie erwartet liegt  $R_a$  für die bei  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$  präparierten Filme etwas höher als bei denjenigen, welche bei Raumtemperatur hergestellt wurden. Als Mittelwert von  $\Delta$  erhält man  $\langle \Delta \rangle = (-0.4 \pm 4.8)\%$ .

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Rauigkeit der Schichten wurde mit PSIII in verschiedenen Lösungsmitteln bei jeweils konstanten Parametern  $T = RT$ ,  $c_w = 2.5\%$  und verschiedenen Umdrehungszahlen  $\omega$  überprüft. Die dafür benutzten Lösungsmittel sind in Tab.4.8 gezeigt.

| Lösungsmittel   | $M$<br>[g/mol] | $\rho$<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | $T_S$<br>[°C] | $\eta_{sv}$<br>[10 <sup>-3</sup> $\frac{N \cdot s}{m^2}$ ] | $\delta$<br>[J <sup>1/2</sup> /cm <sup>3/2</sup> ] | $p_D$<br>[kPa] |
|-----------------|----------------|--------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------|
| Dichlormethan   | 84.94          | 1.336                          | 40            | 0.42                                                       | 19.9                                               | 58.2           |
| Chloroform      | 119.39         | 1.499                          | 60 ± 2        | 0.54                                                       | 18.9-19.0                                          | 26.2           |
| Tetrahydrofuran | 72.10          | 0.888                          | 65 ± 1        | 0.36                                                       | 19.5                                               | 21.6           |
| Toluol          | 92.13          | 0.867                          | 111           | 0.55                                                       | 18.2-18.3                                          | 3.79           |

Tabelle 4.8 : *Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel nach [46, 76, 82].  $M$ : Molekulargewicht,  $\rho$ : Dichte bei 20 °C,  $T_S$ : Siedepunkt,  $\eta_{sv}$ : Viskosität bei 25 °C,  $\delta$ : Löslichkeitsparameter,  $p_D$ : Dampfdruck bei 25 °C*

Die Präparationsparameter, die Schichtdicken und die mit dem Phaseninterferenz-Mikroskop bestimmten Rauigkeiten  $R_{rms}$  sind in Tab.4.9 aufgelistet. Eine direkte Umrechnung der  $R_{rms}$ -Werte in  $R_a$ -Werte ist aufgrund der unterschiedlichen Rauigkeitsdefinitionen und der verschiedenen Meßmethoden zur Bestimmung von  $R_{rms}$  und  $R_a$  nicht möglich. Man erhält jedoch für große (kleine)  $R_a$ -Werte auch große (kleine)  $R_{rms}$  Werte; insofern ist sowohl  $R_{rms}$  als auch  $R_a$  zur Charakterisierung der Oberflächenrauigkeit geeignet. Anhand der Daten wird die Bedeutung des Lösungsmittels auf die Schichtdicke und Schichtrauigkeit ersichtlich. Tendenziell werden die Schichten beim Einsatz höhersiedender Lösungsmittel dünner und die Rauigkeit der Filmoberflächen geringer. Abweichungen von diesem allgemeinen Verhalten sind nur beim Vergleich der Schichtdicken von den aus Chloroformlösungen hergestellten Filme mit den aus Dichlormethan- bzw. Tetrahydrofuran(THF)-Lösung präparierten Schichten beobachtbar. Obwohl die Siedepunkte von THF und Chloroform nahezu die gleichen sind und der Siedepunkt von Dichlormethan sogar unterhalb von dem des Chloroform liegt, besitzen die aus Chloroformlösungen präparierten Schichten die größten Schichtdicken. Der Exponent  $\alpha$  im Potenzgesetz  $d \propto \omega^\alpha$  liegt zwischen  $\alpha = -0.50$  und  $\alpha = -0.58$  und bestätigt damit den häufig gefundenen Wert von  $\alpha \approx -0.5$ . Die mit dem Phaseninterferenz-Mikroskop ermittelten Oberflächenrauigkeiten nehmen ebenfalls mit zunehmendem Siedepunkt (bzw. abnehmendem Dampfdruck) des verwendeten Lösungsmittels ab. Die Filme der aus THF- und Chloroformlösungen schleuderbeschichteten Filme haben aufgrund des ungefähr gleichen Siedepunkts auch die gleichen Oberflächenrauigkeiten. Die Rauigkeiten der aus Dichlormethan-Lösungen präparierten Schichten liegen deutlich darüber, diejenigen der aus Toluollösungen präparierten Schichten deutlich darunter. Inso-

fern konnte das bereits von [23] gefundene Verhalten bestätigt werden. In Abb. 4.9 ist der Anstieg von  $R_{rms}$  mit zunehmendem Dampfdruck dargestellt.

Mit PSIV wurden Schichten gleicher Dicke und unterschiedlichen Konzentrationen/Umdrehungszahl-Kombinationen hergestellt. Mit diesen Experimenten sollte geklärt werden, mit welcher  $(c_w, \omega)$  Kombination die Schichtrauhigkeit am geringsten ist. Die Ergebnisse sind in Tab.4.10 zusammengefaßt. Die mit hoher Konzentration und hoher Umdrehungszahl hergestellten Schichten weisen eine signifikant geringere Oberflächenrauhigkeit auf als die mit geringen Konzentrationen und kleinen Umdrehungszahlen hergestellten Schichten.

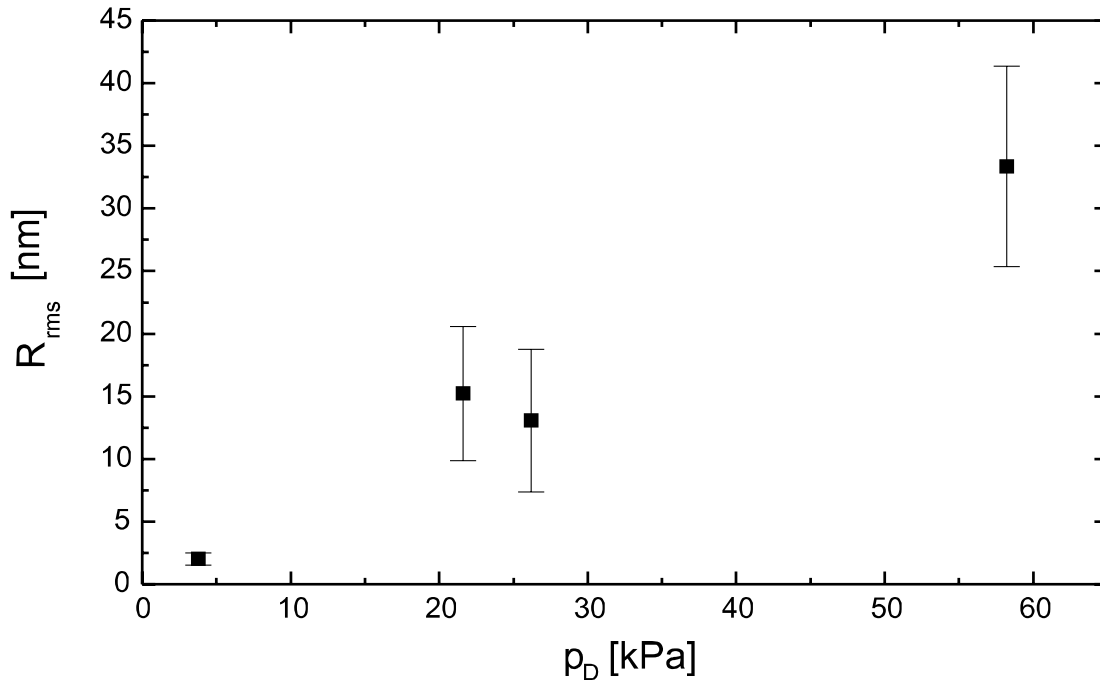


Abbildung 4.9 : Abhängigkeit der Oberflächenrauhigkeit  $R_{rms}$  von PSIII-Schichten vom Dampfdruck  $p_D$  der verwendeten Lösungsmittel. Die Dampfdrücke sind [82] entnommen.

| Film<br>nummer | Lösungs<br>mittel | $\omega$<br>[rpm] | $d$<br>[nm]   | $R_{rms}$<br>[nm] | $R_{rms}/d$<br>[%] |
|----------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------------|--------------------|
| PSIII/01       | Dichlormethan     | 500               | $1063 \pm 89$ | $30.6 \pm 2.3$    | $2.9 \pm 0.3$      |
| PSIII/02       |                   | 1000              | $752 \pm 64$  | $33.5 \pm 8.2$    | $4.5 \pm 1.2$      |
| PSIII/03       |                   | 1500              | $610 \pm 48$  | $31.2 \pm 8.9$    | $5.1 \pm 1.5$      |
| PSIII/04       |                   | 2000              | $468 \pm 32$  | $29.7 \pm 13.7$   | $6.4 \pm 3.0$      |
| PSIII/05       |                   | 3500              | $360 \pm 25$  | $41.7 \pm 6.9$    | $11.6 \pm 2.1$     |
| PSIII/06       | Chloroform        | 500               | $1270 \pm 79$ | $9.9 \pm 3.6$     | $0.8 \pm 0.3$      |
| PSIII/07       |                   | 1000              | $854 \pm 73$  | $16.1 \pm 7.3$    | $1.9 \pm 0.9$      |
| PSIII/08       |                   | 1500              | $739 \pm 66$  | $12.9 \pm 6.3$    | $1.8 \pm 0.9$      |
| PSIII/09       |                   | 2000              | $580 \pm 74$  | $14.7 \pm 7.4$    | $2.5 \pm 1.3$      |
| PSIII/10       |                   | 3500              | $441 \pm 35$  | $11.7 \pm 3.8$    | $2.7 \pm 0.9$      |
| PSIII/11       | Tetrahydrofuran   | 500               | $631 \pm 42$  | $14.0 \pm 4.9$    | $2.2 \pm 0.8$      |
| PSIII/12       |                   | 1000              | $480 \pm 26$  | $13.1 \pm 4.3$    | $2.7 \pm 0.9$      |
| PSIII/13       |                   | 1500              | $304 \pm 24$  | $18.1 \pm 6.7$    | $6.0 \pm 2.2$      |
| PSIII/14       |                   | 2000              | $276 \pm 13$  | $14.2 \pm 4.6$    | $5.1 \pm 1.7$      |
| PSIII/15       |                   | 3500              | $215 \pm 19$  | $16.7 \pm 6.2$    | $7.8 \pm 2.9$      |
| PSIII/16       | Toluol            | 500               | $315 \pm 17$  | $2.6 \pm 1.8$     | $0.8 \pm 0.6$      |
| PSIII/17       |                   | 1000              | $207 \pm 9$   | $2.3 \pm 0.5$     | $1.1 \pm 0.2$      |
| PSIII/18       |                   | 1500              | $188 \pm 11$  | $1.9 \pm 0.5$     | $1.0 \pm 0.3$      |
| PSIII/19       |                   | 2000              | $140 \pm 5$   | $2.0 \pm 0.5$     | $1.4 \pm 0.4$      |
| PSIII/20       |                   | 3500              | $115 \pm 6$   | $1.3 \pm 0.1$     | $1.1 \pm 0.1$      |

Tabelle 4.9 : Lösungsmittel- und umdrehungszahlabhängige Schichtdicken- und Rauheitsmeßergebnisse mit PSIII. Die Präparation der Schichten fand bei Raumtemperatur statt. Sämtliche Schichten wurden aus  $c_w = 2.5$  % Lösungen hergestellt.

| Film<br>nummer | $c_w$<br>[%] | $\omega$<br>[rpm] | $d$<br>[nm]   | $R_a$<br>[nm]   | $R_a/d$<br>[%]    |
|----------------|--------------|-------------------|---------------|-----------------|-------------------|
| PSIV/1         | 20           | 9000              | $1700 \pm 24$ | $0.94 \pm 0.32$ | $0.055 \pm 0.019$ |
| PSIV/2         | 15           | 2920              | $1626 \pm 22$ | $5.15 \pm 2.48$ | $0.32 \pm 0.15$   |
| PSIV/3         |              | 2670              | $1684 \pm 20$ | $4.07 \pm 1.77$ | $0.24 \pm 0.10$   |
| PSIV/4         | 10           | 600               | $1703 \pm 9$  | $4.95 \pm 2.02$ | $0.29 \pm 0.12$   |
| PSIV/5         |              |                   | $1671 \pm 22$ | $3.15 \pm 1.61$ | $0.19 \pm 0.10$   |
| PSIV/6         | 16.7         | 9000              | $1036 \pm 19$ | $0.75 \pm 0.38$ | $0.072 \pm 0.037$ |
| PSIV/7         | 15           | 9000              | $908 \pm 23$  | $0.75 \pm 0.27$ | $0.083 \pm 0.030$ |
| PSIV/8         | 10           | 2150              | $888 \pm 15$  | $1.44 \pm 0.68$ | $0.16 \pm 0.08$   |
| PSIV/9         | 8            | 920               | $926 \pm 15$  | $1.25 \pm 0.53$ | $0.13 \pm 0.06$   |
| PSIV/10        | 10           | 7350              | $485 \pm 8$   | $0.67 \pm 0.26$ | $0.14 \pm 0.05$   |
| PSIV/11        | 8            | 3130              | $508 \pm 15$  | $1.25 \pm 0.53$ | $0.25 \pm 0.11$   |
| PSIV/12        | 5            | 680               | $512 \pm 5$   | $1.13 \pm 0.64$ | $0.22 \pm 0.12$   |

Tabelle 4.10 : Schichtrauhigkeiten für verschiedenen  $(c_w, \omega)$  Kombinationen und konstanter Schichtdicke. Die aus hochkonzentrierten Lösungen und großer Umdrehungszahl präparierten Schichten weisen die geringsten Rauigkeiten auf.

### 4.3 Optische Untersuchungen

Die an Polystyrolfilmen durchgeführten optischen Untersuchungen wurden in erster Linie zur quantitativen Bestimmung der Schichtqualität durchgeführt. Neben der Schichtdicke und Schichtrauhigkeit ist insbesondere die Dämpfung von Lichtwellenleitermoden zur Beurteilung der Schichtqualität interessant. Die Dämpfung der sich in den Polymerfilmen ausbreitenden Moden hängt nach Beziehung 2.95 mit der Schichtdicke und Schichtrauhigkeit und damit auch mit den entsprechenden Beschichtungsparametern zusammen. Insofern liefert die Messung der Wellenleiterdämpfung direkt Informationen darüber, ob die gewählten Präparationsparameter zur Herstellung dämpfungsarmer Wellenleiter geeignet sind.

Die guten Filmbildungseigenschaften von Polystyrol sind seit langem bekannt. Ein umfassender Überblick hierzu wird von Ives und Reichert gegeben [84]. In [84] wurden bis zu  $3\ \mu\text{m}$  dicke Polystyrolfilme aus  $c_w = 10\ \% - 15\ \%$  Polystyrol/Chlorbenzol Lösungen präpariert und die Dämpfung von Lichtwellenleitermoden der Wellenlänge  $\lambda = 488\ \text{nm}$  (Argon-Laser) mit der Prismenkopplermethode gemessen. Die geringsten erreichten Dämpfungswerte lagen unter  $1\ \text{dB/cm}$ . Die Auffächerung der Moden („beam fanning“) durch Streuung, welche durch die Oberflächenrauhigkeit und durch Defekte im Film verursacht wird, war ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen. Die Oberflächenrauhigkeit der Wellenleiterschichten wurde jedoch nicht gemessen.

Nachdem die von Ives und Reichert [84] publizierten Dämpfungswerte an Polystyrol-Wellenleitern von unter  $1\ \text{dB/cm}$  mit der in [84] beschriebenen Präparationsmethode erfolgreich reproduziert werden konnten, wurde der Einfluß der Temperung auf die Wellenleiterdämpfung an den Filmen PSII/Tol/01-PSII/Tol/08 untersucht. Hierfür wurde die Laserwellenlänge  $\lambda = 633\ \text{nm}$  verwendet. Ferner wurde mit Hilfe der Koppelwinkel und einem Computerprogramm der Anteil des Feldes, welches sich ausschließlich in der Wellenleiterschicht ausbreitet, für  $TE_0$ -Moden berechnet. Die zugrundeliegende Theorie ist in Kap.2 beschrieben. Die Ergebnisse der Dämpfungsmessungen sind in Tab.4.11 dargestellt.

Die an den Polystyrolfilmen gemessenen Dämpfungswerte liegen zwischen  $1\ \text{dB/cm}$  und  $3\ \text{dB/cm}$ . Bei den Filmen PSII/Tol/05 bis PSII/Tol/08 zeigte sich durch die höheren Rauigkeitswerte bereits eine Auffächerung der Moden. Diese wirkte sich jedoch noch nicht auf den Dämpfungskoeffizienten aus bzw. konnte mit dem verwendeten Meßverfahren nicht nachgewiesen werden. Da sich durch das Tempern weder die Schichtdicke noch die Schichtrauhigkeit signifikant änderte, war auch keine Änderung der Dämpfungswerte nach der Temperung zu erwarten. Wie aus Tab.4.11 hervorgeht, wurde diese Erwartung bestätigt. Eventuell noch vorhandenes Restlösungsmittel in den nicht getemperten Schichten hat also im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Schichtdicke, Schichtrauhigkeit und den Dämpfungskoeffizienten. Der Nachweis von Restlösungsmittel wurde bei Polystyrol nicht untersucht. Derartige Messungen wurden aber mit Polycarbonat durchgeführt (siehe Kap.5).

| FilmNr.     | $P_2(633)$ | $\alpha_{ng}^{gw}(633)$<br>[dB/cm] | $\alpha_{2,ng}^{gw}(633)$ | $\alpha_g^{gw}(633)$<br>[dB/cm] | $\alpha_{2,g}^{gw}$ |
|-------------|------------|------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------|
| PSII/Tol/01 | 0.3999     |                                    |                           | $1.5 \pm 0.4$                   | 3.8                 |
| PSII/Tol/02 | 0.4140     |                                    |                           | $3.1 \pm 0.4$                   | 7.5                 |
| PSII/Tol/03 | 0.4677     | $0.8 \pm 0.3$                      | 1.7                       | $1.2 \pm 0.2$                   | 2.6                 |
| PSII/Tol/04 | 0.5133     | $2.5 \pm 0.5$                      | 4.9                       | $2.2 \pm 1.1$                   | 4.3                 |
| PSII/Tol/05 | 0.7551     | $1.4 \pm 0.6$                      | 1.9                       | $1.8 \pm 1.2$                   | 2.4                 |
| PSII/Tol/06 | 0.7694     | $2.1 \pm 1.1$                      | 2.7                       | $2.3 \pm 1.4$                   | 3.0                 |
| PSII/Tol/07 | 0.7710     |                                    |                           | $1.3 \pm 0.8$                   | 1.7                 |
| PSII/Tol/08 | 0.7737     |                                    |                           | $1.9 \pm 0.5$                   | 2.5                 |

Tabelle 4.11 : Ergebnisse der Dämpfungsmessungen an Polystyrol-Schichten.

 $P_2(633)$ : Feldanteil der  $TE_0$  Mode im Polystyrol-Wellenleiter $\alpha_{ng}^{gw}(633)$ : Dämpfungskoeffizient der nicht getemperten Filme $\alpha_{2,ng}^{gw}(633) = \frac{\alpha_{ng}^{gw}(633)}{P_2(633)}$ : Korrigierte Dämpfungskoeffizienten der nicht getemperten Filme $\alpha_g^{gw}(633)$ : Dämpfungskoeffizienten der getemperten Filme $\alpha_{2,g}^{gw}(633) = \frac{\alpha_g^{gw}}{P_2(633)}$ : Korrigierte Dämpfungskoeffizienten der getemperten Filme

Die Feldanteile im Wellenleiter  $P_2(633)$  liegen in den dünnsten Filmen bei nur ca. 40 %, wachsen aber auf ca. 80 % in Filmen der Dicke  $d \approx 400$  nm an.

## 4.4 Diskussion

Aus den Resultaten der Polystyrol-Filmpräparation geht hervor, daß die Schichtqualität wesentlich von der Konzentration der Ausgangslösungen und vom gewählten Lösungsmittel abhängig ist. Die Umdrehungszahl und die Temperatur sind weitere Parameter, welche die Schichtdicke und Schichtrauhigkeit beeinflussen. Bevor die eigenen Ergebnisse diskutiert werden, soll ein Literaturüberblick zur Präparation und zur Charakterisierung der Schichtqualität von Polystyrolfilmen gegeben werden.

### 4.4.1 Literaturüberblick

In Bezug auf die Untersuchung der Filmeigenschaften in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ist u.a. die Arbeit von Spangler et. al. [23] von Bedeutung. Spangler et. al. untersuchten die Schichtdicken und -rauhigkeiten für  $c_w = 2.5$  % Polystyrolösungen. Als Lösungsmittel dienten Dichlormethan, Ethylacetat und Toluol. Die mit Dichlormethan und Ethylacetat präparierten Filme waren rau, die aus Toluollösungen hergestellten Schichten besaßen glatte Oberflächen. Die Dampfdrücke bei  $T = 25$  °C der Lösungsmittel betragen  $5.6 \cdot 10^4$  Pa (Dichlormethan),  $1.24 \cdot 10^4$  Pa (Ethylacetat) und  $4.27 \cdot 10^3$  Pa (Toluol) [83]. Die aus Dichlormethan präparierten Schichten waren

deutlich dicker als die aus Ethylacetat und Toluol hergestellten Filme. Erstaunlicherweise sind die Polystyrol/Ethylacetat- und die Polystyrol/Toluolfilme ungefähr gleich dick, obwohl der Dampfdruck von Toluol über eine Größenordnung unter dem von Ethylacetat liegt. Hierfür könnte die im Falle von Ethylacetat schlechtere Polymer-Lösungsmittel Wechselwirkung sowie die im Vergleich zu Toluol geringere Viskosität des Lösungsmittels verantwortlich sein. Im allgemeinen ist der bereits von [22] beobachtete experimentelle Befund einer größeren Schichtdicke bei Verwendung von Lösungsmitteln höheren Dampfdrucks bestätigt worden. Chen fand eine empirische Beziehung, welche die Schichtdicke in Abhängigkeit der Viskosität der Lösung  $\eta_{sl}$ , der Umdrehungszahl  $\omega$  und einigen Lösungsmiteleigenschaften (Verdunstungsrate  $E$ , latente Verdunstungswärme  $\lambda_v$ , Wärmekapazität  $c_p$ ) darstellt:

$$d \propto \eta_{sl}^{0.36} \omega^{-0.50} \left( \frac{E \cdot \lambda_v}{c_p} \right)^{0.60} \quad (4.1)$$

Von Adão et. al. [72] wurden ebenfalls Polystyrolfilme aus verschiedenen Polystyrol/Lösungsmittel Kombinationen hergestellt. Die Oberflächentopographie und die (substratabhängigen) Benetzungscharakteristika waren Gegenstand der Messungen. Auf das Benetzungsverhalten wird in Kap. 5.1 eingegangen. Auch Adão et. al. fanden für die aus Dichlormethan präparierten Schichten höhere Rauigkeitswerte als für die aus Toluollösung hergestellten Filme. Neben dem geringeren Siedepunkt des Dichlormethan werden hierfür stärkere Marangoni-Effekte [85] verantwortlich gemacht. Marangoni-Instabilitäten entstehen beim Auftreten von Oberflächenspannungsgradienten durch Temperatur-[86, 87, 88] oder Konzentrationsschwankungen [89] (z.B. durch schnell verdunstende Lösungsmittel in Polymerlösungen) und verursachen eine ungleichmäßige Substratbeschichtung, die unter bestimmten Bedingungen bis zur Entnetzung führen kann [90]. Tatsächlich sind die Unterschiede zwischen den Oberflächenspannungen von Dichlormethan und Polystyrol größer als die zwischen Toluol und Polystyrol ( $\gamma(\text{Dichlormethan}) = 25.8 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ ,  $\gamma(\text{Toluol}) = 28.5 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ ,  $\gamma(\text{Polystyrol}) = 42.3 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$  [72]). Der im Vergleich zu Toluol geringe Siedepunkt von Dichlormethan begünstigt die Entstehung von Oberflächenspannungsgradienten in der Polymerlösung während der Verdunstung des Lösungsmittels, so daß als Folge hiervon die mit Dichlormethan präparierten Schichten merklich rauher sind als die mit Toluol präparierten Schichten. Zusätzlich haben schnell verdunstende Lösungsmittel den Nachteil, daß Oberflächenwellen, die insbesondere kurz nach dem Starten des Beschichtungsprozesses durch die Rotation und durch Vibrationen des Drehtisches entstehen, nicht gedämpft werden können. Die Viskosität der Lösung steigt dafür zu rasch an d.h. die zur Beseitigung der Schichtrauigkeiten notwendigen Kapillarkräfte werden vernachlässigbar gering [91].

Trotz der eben beschriebenen Probleme beim Gebrauch niedersiedender Lösungsmittel fanden Spangler et. al. [23] eine Abnahme der Oberflächenrauigkeit, wenn die Konzentration von Polystyrol in Dichlormethan erhöht wird. Dies geht aus Schichtdickenprofilen hervor; die entsprechenden Schichten wurden aus  $c_w = 12 \%$  –  $c_w = 20 \%$  Polystyrol/Dichlormethan Lösungen hergestellt ( $M_n = 1.20 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$ ,

$M_w/M_n = 3.6$ ). Hierfür könnten Verschlaufungen der Polymerketten miteinander, sogenannte Entanglements, als Ursache in Frage kommen, welche die oben beschriebenen Oberflächenwellen bzw. Kräuselungen eventuell besser dämpfen können. Für die Abschätzung der Konzentration, ab der Entanglements gebildet werden (Entanglementkonzentration), wurde von Spangler et. al. [23] die von Graessley [92] aufgestellte Beziehung verwendet:

$$c \cdot M = \rho \cdot M_c \quad (4.2)$$

Das kritische Molekulargewicht  $M_c$  ist abhängig vom jeweiligen Polymer und beträgt für Polystyrol  $M_c = 31000 \text{ g/mol}$ .  $\rho$  ist die Dichte des Polymers und  $c$  die Konzentration der Lösung.  $M_c$  trennt den für niedermolekulare Polymere geltenden Bereich, in dem die Schmelzviskosität  $\eta_m$  proportional zum Molekulargewicht ist vom Bereich hochmolekularer Polymere, in dem  $\eta_m \propto M^{3.4}$  gilt.  $M_c$  ist außerdem temperaturunabhängig. Mit der aus [92] entnommenen Dichte des Polystyrols von  $\rho = 1.07 \text{ g/dl}$  und einem Molekulargewicht von  $M \approx 200000 \text{ g/mol}$  für das in [23] verwendete Polystyrol ergibt sich eine Entanglementkonzentration von ungefähr  $c_w = 17 \text{ \%}$ . Die Übereinstimmung dieser Abschätzung mit den experimentellen Ergebnissen, wonach sich bereits aus einer  $c_w = 15 \text{ \%}$  Polystyrol/Toluol Lösung deutlich glattere Filme ergaben als aus niederkonzentrierteren Lösungen, erhärtet die Vermutung, daß Entanglements die Ursache der Rauigkeitsreduzierung sind [23].

In [93] wird dieser Beobachtung teilweise widersprochen. Es wird zwar ebenfalls festgestellt, daß schnell verdunstende Lösungsmittel zu Filmen mit rauher Oberfläche führen und daß die Oberflächenrauigkeit durch Erhöhung der Konzentration der Ausgangslösung reduziert werden kann, jedoch kehrt sich diese Tendenz ab einer bestimmten Konzentration um. Die Schichtrauigkeit steigt dann mit zunehmender Konzentration an. Bestätigt wurde in [93] die Schichtdickenzunahme mit steigendem Dampfdruck des Lösungsmittels. Eine ausführliche Behandlung der Abhängigkeit der Schichtqualität vom Präparationsprozeß findet in [93] jedoch nicht statt.

Eine Rauigkeitszunahme mit zunehmender Konzentration der Ausgangslösung beobachteten Hall et. al. [94] an Polystyrol- ( $M_n = 80000 \text{ g/mol}$ ,  $M_w = 200000 \text{ g/mol}$ ) und Polymethylmethacrylatfilmen ( $M_n = 50000 \text{ g/mol}$ ,  $M_w = 94000 \text{ g/mol}$ ). Als Lösungsmittel wurden Toluol, Chloroform und Xylol verwendet. Für verschieden konzentrierte Lösungen wurde die Schichtdickenabhängigkeit von der Umdrehungszahl untersucht und mit Ergebnissen aus der Theorie verglichen. Die Konzentrationen der Polystyrol/Toluol Lösungen lagen zwischen  $c_w = 0.5 \text{ \%}$  und  $c_w = 30 \text{ \%}$ . Die aus den niederkonzentrierten Lösungen präparierten Filme wiesen die geringsten Rauigkeitswerte auf. Die zunehmende Oberflächenrauigkeit der aus hochkonzentrierten Lösungen ( $c_w \geq 15 \text{ \%}$ ) hergestellten Filme wird nach [94] auf das Nicht-Newtonsche Verhalten hochviskoser Lösungen und auf deren reduzierte Fähigkeit, entstehende Oberflächenwellen zu dämpfen, zurückgeführt. Eine Abschätzung der Entanglementkonzentration gemäß 4.2 ist wegen der großen Polydispersität des verwendeten Polystyrols nur schwer möglich. Eine Dokumentation der Rauigkeitswerte der Filme fehlt in [94].

Die Untersuchungen von Pethrick und Rankin [20] liefern ebenfalls rauhere Filme für hohe Werte von  $[\eta] \cdot c$ , d.h. bei Verwendung hochkonzentrierterer Ausgangslösungen ( $c_w \geq 6\%$ ). Die Relaxationszeiten der Lösungen zum Ausheilen von Oberflächenwellen werden dann zu lange. Wenn  $[\eta] \cdot c < 1$  ist, wird die Filmqualität ebenfalls schlecht. In diesem Fall treten Defekte auf bzw. die Verteilung des Polymermaterials über das Substrat wird ungleichmäßig. Hierfür werden noch nicht ausreichend vorhandene Polymer-Polymer Wechselwirkungen verantwortlich gemacht, die zur Ausbildung einer geschlossenen Filmdecke notwendig sind.

Der Einfluß der Temperatur auf die Dämpfung von Polystyrolwellenleitern wurde von [95] untersucht. Die Wellenleiter wurden allerdings nicht durch Schleuderbeschichtung, sondern durch „Dip-Coating“ hergestellt. Hierbei wurde ein Glassubstrat in eine Polystyrol/Chlorbenzol Lösung getaucht und mit definierter Geschwindigkeit langsam aus der Lösung gezogen. Die mit diesem Verfahren hergestellten Schichten waren abhängig von der Temperatur der Lösung bis zu  $2.5\ \mu\text{m}$  dick. Bei einer Temperatur zwischen  $30\ ^\circ\text{C}$  und  $40\ ^\circ\text{C}$  wurden die geringsten Dämpfungswerte von  $0.5\ \text{dB/cm}$  gefunden.

#### 4.4.2 Ergebnisinterpretation

Mit Hilfe des in Kap.6 vorgestellten Konzepts des Löslichkeitsparameters wurden die Lösungsmittel Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran (THF) und Toluol zum Ansetzen einer  $c_w = 2.5\%$  PolystyrolLösung ausgewählt. Die Lösungsmiteleienschaften sind in Tab.4.8 zusammengestellt. Die unterschiedlichen Siedepunkte bzw. Dampfdrücke und Viskositäten wirken sich deutlich auf die Schichteigenschaften aus. Wie aus Tab.4.9 und der Abb. 4.9 hervorgeht, ist die Oberflächenrauigkeit beim Gebrauch von Lösungsmitteln mit niedrigem Siedepunkt und hohem Dampfdruck größer als bei der Verwendung hochsiedender Lösungsmittel. In Bezug auf die Schichtdicke erhält man in der Regel dickere Filme, wenn niedersiedende Lösungsmittel verwendet werden. Die von diesem Trend abweichenden etwas dickeren Schichten der aus PS/Chloroform-Lösungen hergestellten Filme im Vergleich zu den aus PS/Dichlormethan präparierten Schichten sind vermutlich auf die höhere Viskosität des Chloroform zurückzuführen. Die Ursache der Rauigkeits- und Schichtdickenzunahme beim Gebrauch von Lösungsmitteln mit hohem Dampfdruck hängt mit der schnelleren Verdunstungsrate des Lösungsmittels zusammen. Durch die mit höherem Dampfdruck verbundene schnellere Verdunstungsrate steigt die Viskosität der Lösung schnell an, so daß die bei der Schleuderbeschichtung entstehenden Oberflächenwellen und -kräuselungen nicht mehr „ausheilen“ können. Insofern konnten die literaturbekannten Ergebnisse (siehe Literaturüberblick) bestätigt werden, wonach zur Präparation glatter Polymerschichten ein hochsiedendes Lösungsmittel verwendet werden sollte ( $100\ ^\circ\text{C} \leq T_s \leq 160\ ^\circ\text{C}$ ). Niedersiedende Lösungsmittel liefern infolge des höheren Dampfdrucks bzw. der schnelleren Verdunstungsrate dickere Filme mit einer höheren Rauigkeit (Abb. 4.9).

Bei Betrachtung des Verhältnisses aus Oberflächenrauigkeit und Schichtdicke, welches für Wellenleiterschichten möglichst gering sein sollte (Kap.2), haben die aus der PS/Toluol-Lösung die geringsten Werte. Die PS/THF-Schichten besitzen im Vergleich zu den PS/Chloroform Schichten höhere  $R_{rms}/d$ -Werte, obwohl die Siedepunkte von THF und Chloroform identisch sind. Hierfür ist die geringe Viskosität des THF und die dadurch verursachten geringeren Schichtdicken verantwortlich.

Neben dem Lösungsmittel beeinflusst die Konzentration der Ausgangslösungen bzw. deren Viskositäten die Schichtdicke und Schichtrauigkeit. Das von Pethrick und Rankin [20] aufgestellte „Rezept“, wonach zur Präparation glatter Schichten das Produkt aus der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  und der Konzentration  $c$  zwischen Eins und Zwei liegen sollte ( $[\eta] \cdot c \approx 1 - 2$ ), wurde überprüft (Abb. 4.7). Wie Abb. 4.7 zeigt, steigt die Oberflächenrauigkeit mit zunehmender Konzentration d. h. mit zunehmenden  $[\eta] \cdot c$ -Werten an. Dieses Resultat ist damit in Übereinstimmung mit den in [20], [94] und [96] gefundenen Ergebnissen.

Nicht bestätigt werden konnte die in [20] für  $[\eta] \cdot c < 1$  schlechter werdende Filmqualität aufgrund von entstehenden Defektstellen, die auf nicht ausreichend ausgeprägte Polymer-Polymer Wechselwirkung zurückgeführt wurden. Auch die geringstkonzentrierten PS/Toluol-Lösungen, bei denen  $[\eta] \cdot c$  deutlich unter Eins liegt (Abb. 4.7), ergaben defektfreie und glatte Schichten. Die Mindestschichtdicke, ab der sich defektfreie Polystyrolschichten herstellen lassen, wurde von Stange et. al. [97] untersucht. Die Bestimmung der Oberflächentopographie der ultradünnen Polystyrolfilme, die aus Polystyrol/Toluol Lösungen präpariert wurden, erfolgte mit kraftmikroskopischen Verfahren. Stange et. al. fanden als Mindestschichtdicke defektfreier Polystyrolfilme einen Wert von  $d_{min} = 2 \text{ nm}$ . Die Filmdicken der aus  $c_w = 1 \text{ \%}$  Lösungen hergestellten Schichten liegen über eine Größenordnung über diesem kritischen Wert, wie Tab.4.2 belegt.

Der Wert des Produkts  $[\eta] \cdot c$  kann deshalb kein alleiniges Kriterium zur Beurteilung der Schichtqualität sein. Dies wird auch in [20] eingeräumt. Bei ausschließlicher Stützung auf den Wert von  $[\eta] \cdot c$  wären zudem Schichten mit geringerer Rauigkeit dann zu erwarten, wenn durch Temperaturerhöhung der ursprüngliche Wert von  $[\eta] \cdot c$  kleiner wird. Dies ist jedoch nicht der Fall. Eine Erhöhung der Präparations-temperatur führt trotz der damit einhergehenden Verringerung von  $[\eta] \cdot c$  immer zu einer größeren Oberflächenrauigkeit (Abb. 4.3).

Die von Spangler et. al. [23] gefundenen Resultate zur Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenrauigkeit sind mit den in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnissen nicht vergleichbar, da hier im Gegensatz zu [23] der Einfluß von Entanglements unberücksichtigt bleibt. Mit der Beziehung 4.2 zur Abschätzung der Entanglementkonzentration findet man mit  $M \approx 100000 \text{ g/mol}$  eine Entanglementkonzentration von ca. 33 %. Die in dieser Arbeit eingesetzten Lösungen hatten eine Maximalkonzentration von  $c_w = 20 \%$ , Entanglements spielen in diesem Konzentrationsbereich somit keine Rolle. Die Schichtrauhigkeit  $R_a$  nimmt also mit wachsender Konzentration der Lösungen zu (Abb. 4.2), zumindest solange die Konzentration unterhalb der Entanglementkonzentration liegt. Die relative Rauigkeit  $R_a/d$  nimmt dagegen mit wachsender Konzentration ab, wie weiter unten aus Abb. 4.10 hervorgeht.

Nun soll der Einfluß der Präparationstemperatur auf die Schichtdicke und -rauigkeit diskutiert werden. Zur Präparation von Polystyrolfilmen durch Schleuderbeschichtung bei verschiedenen Temperaturen sind keine Veröffentlichungen bekannt. Bei der Änderung der Präparationstemperatur ist eine gleichzeitige Änderung anderer Präparationsparameter (Viskosität, Dichte, Luftfeuchtigkeit, Luftzirkulation in der Heizzelle etc.) unvermeidlich. Die erheblichen technischen Schwierigkeiten schließen eine Verhinderung dieser gleichzeitigen Änderungen der anderen Präparationsparameter nahezu aus. Vor dem Hintergrund dieser einleitenden Bemerkung sind sämtliche mit Temperaturvariationen zusammenhängenden Resultate zu interpretieren.

Eine Temperaturerhöhung wirkt sich erheblich auf die Schichtdicke und Oberflächenrauigkeit aus. Die Schichtdickenzunahme kann durch die zunehmende Verdunstungsrate des Lösungsmittels plausibel gemacht werden. Durch die bei höheren Temperaturen schnellere Verdunstung wird die Reduzierung der Filmdicke durch das Wegschleudern der Lösung vom rotierenden Substrat wegen der raschen Viskositätszunahme gehemmt. Die bei höheren Temperaturen geringere Viskosität der Ausgangslösungen wirkt der Schichtdickenzunahme entgegen, da nach Kap.2 niederviskosere Lösungen zu dünneren Schichten führen. Dies zeigt sich anhand der in Tab.4.4 gezeigten Exponenten  $\beta$ . Die Abnahme der Viskosität der Ausgangslösungen ergibt kleinere  $\beta$ -Werte in der Relation  $d \propto c_w^\beta$ . Die konzentrationsabhängige Schichtdickenzunahme verringert sich also, wenn die Präparationstemperatur ansteigt (Abb. 4.4).

Das mit der Temperatur beobachtete Anwachsen der Oberflächenrauigkeit ist ebenfalls auf die höhere Verdunstungsrate zurückzuführen. Dies läßt sich aus den Abb. 4.3 und 4.9 folgern. Durch die schnellere Verdunstung des Lösungsmittels bleibt der Lösung nicht genügend Zeit, um die beim Anschleudern auftretenden Oberflächenwellen und Turbulenzen zu dämpfen. Die zur Reduzierung der Oberflächenrauigkeit vorhandenen Kapillarkräfte werden im Vergleich zur viskosen Reibung vernachlässigbar klein [91]. Insofern zeigt eine Erhöhung der Präparationstemperatur die gleichen Auswirkungen auf die Schichtdicke und Schichtrauhigkeit wie die Verwendung niedersiedender Lösungsmittel.

Wie bereits in Kap.2 gezeigt wurde, ist die Dämpfung von Wellenleitermoden u.a. von den Eigenschaften der Schichtoberfläche (Oberflächenrauigkeit, Korrelations-

länge) und von der (effektiven) Schichtdicke abhängig [58, 56]. Die durch Streuung an der Filmoberfläche hervorgerufene Dämpfung wird durch Beziehung 2.95 beschrieben. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, im Hinblick auf eine Bewertung der Filme für Wellenleiteranwendungen das Verhältnis aus Oberflächenrauigkeit und Schichtdicke zu bilden und zu fordern, daß dieses Verhältnis möglichst klein wird:

$$\frac{R_a}{d} \text{ bzw. } \frac{R_{rms}}{d} \longrightarrow Min \quad (4.3)$$

Allerdings ist zu beachten, daß Forderung 4.3 nur dann gültig ist, wenn die Oberflächeneigenschaften und die Schichtdicke der Wellenleiterfilme unabhängig voneinander sind. Davon kann für die in dieser Arbeit untersuchten Filme nicht unmittelbar ausgegangen werden. Aufgrund der komplexen Abhängigkeiten der Schichtdicke und -rauigkeit von den Präparationsparametern sind die Oberflächenrauigkeit und die Schichtdicke vermutlich nicht vollständig voneinander entkoppelt. Dennoch wird im folgenden das Verhältnis  $R_a/d$  zur Schichtcharakterisierung diskutiert, da hierdurch verschiedene Schichteigenschaften zusammengefaßt behandelt werden können. Im Anhang wird gezeigt, daß  $R_a/d$  trotzdem der bestimmende Parameter der Wellenleiter-Dämpfungsverluste ist und nicht die Schichtdicke oder Schichtrauigkeit alleine.

Das Verhältnis aus Oberflächenrauigkeit und Schichtdicke ist in den Abb. 4.10 , 4.11 , 4.12 gegen verschiedene Präparationsparameter aufgetragen.

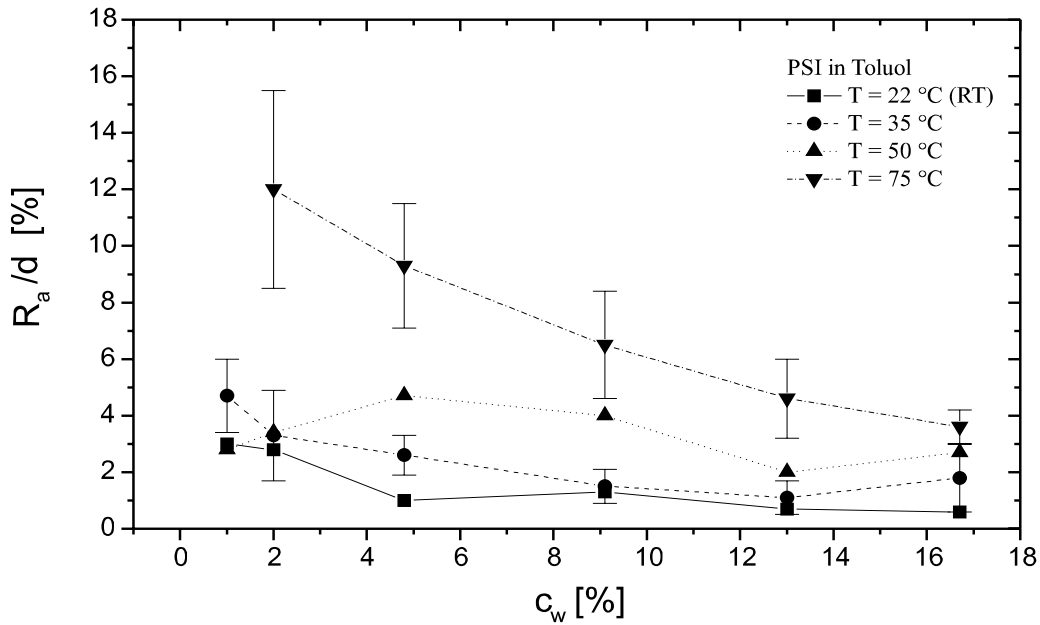


Abbildung 4.10 : Auftragung des Verhältnisses aus Schichtrauigkeit  $R_a$  und Schichtdicke  $d$  gegen die Konzentration der Ausgangslösung  $c_w$ .  $R_a/d$  ist im allgemeinen für die höher konzentrierten Lösungen kleiner

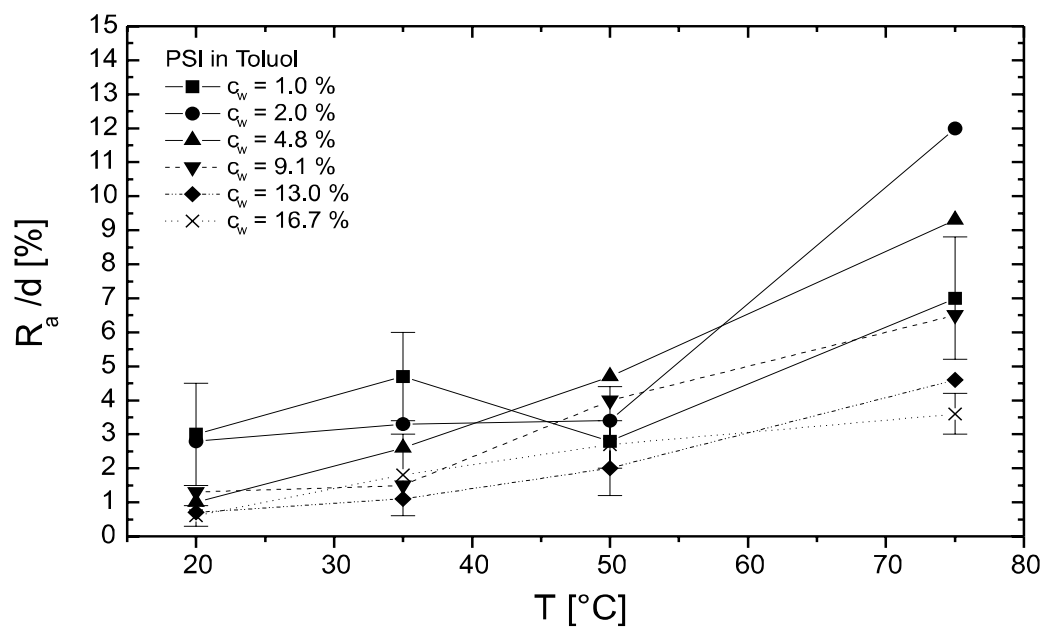


Abbildung 4.11 : Darstellung von  $R_a/d$  gegen die Temperatur.  $R_a/d$  nimmt unabhängig von der Konzentration mit steigender Präparationstemperatur zu. Die Rauheitszunahme mit der Temperatur ist daher größer als die Schichtdickenzunahme mit der Temperatur.

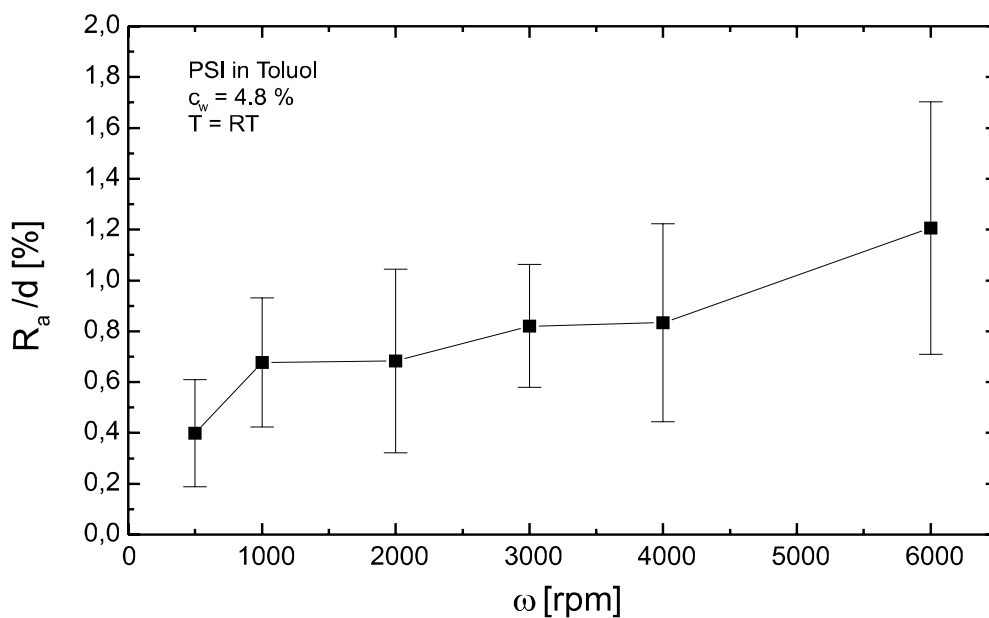


Abbildung 4.12 : Darstellung von  $R_a/d$  gegen  $\omega$  für PSI und PSII.  $R_a/d$  steigt mit zunehmender Umdrehungszahl an.

Anhand der Abb. 4.10 , 4.11 , 4.12 sollten sich dämpfungsarme Wellenleiter aus Polystyrol dann präparieren lassen, wenn

- das Lösungsmittel gut ist (z. B. Toluol)
- die Konzentration der Ausgangslösung hoch ist
- die Präparationstemperatur niedrig ist
- eine kleine Umdrehungszahl gewählt wird.

Ist das Ziel jedoch die Herstellung von Schichten einer definierten Dicke mit möglichst geringer Rauigkeit, so folgt aus Tab. 4.10 und Abb. 4.1 , daß hierzu hohe Konzentrationen und hohe Umdrehungszahlen zu verwenden sind. Die Rauigkeitswerte der Filme PSIV/1, PSIV/6, PSIV/7 und PSIV/10 liegen deutlich unter den entsprechenden Schichten gleicher Dicke, die mit geringerer Konzentration und Umdrehungszahl präpariert wurden. Allerdings sind die Rauigkeitswerte der mit kleinster Konzentration und Umdrehungszahl hergestellten Schichten wiederum immer etwas geringer als die Schichtrauigkeiten der mit mittlerer Konzentration und Umdrehungszahl präparierten Filme (vgl. PSIV/2, PSIV/3 mit PSIV/4, PSIV/5, PSIV/8 mit PSIV/9 und PSIV/11 mit PSIV/12). Ob dieser Trend allgemeine Gültigkeit besitzt, kann unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen nicht entschieden werden.

Die Überprüfung der Abhängigkeit des Dämpfungskoeffizienten  $\alpha_g^{gw}(633)$  von  $R_a/d$  an den Polystyrolfilmen PSII/Tol/01-PSII/Tol/08 liefert keinen Hinweis darauf, daß kleinere  $R_a/d$  Werte zu geringeren Dämpfungswerten führen. Dies wird unmittelbar anhand der Daten in den Tabellen 4.2 und 4.11 deutlich. Allerdings ist die Anzahl der hierfür untersuchten Filme für eine abschließenden Stellungnahme nicht ausreichend. Im Anhang werden Messungen an Polyvinylkarbazol (PVK) Schichten vorgestellt, aus denen eine Abnahme von  $\alpha_g^{gw}(633)$  für kleinere  $R_a/d$  Werte ersichtlich ist.

Die  $\alpha^{gw}$ -Werte lassen sich mit Hilfe des Feldanteils  $P_2$  auf die Dämpfungswerte  $\alpha_2^{gw}$  korrigieren (vgl. Kap.2). In  $\alpha_2^{gw}$  sind die Beiträge der Deckschicht (Luft) und des Substrats (Glas) zur Dämpfung nicht mehr enthalten. In dünnen Filmen ist der im Wellenleiter geführte Feldanteil geringer als in dickeren Filmen. Dies bedeutet, daß die ins Substrat und die Luft hineinragenden evaneszenten Feldanteile in dünnen Schichten größer sind. Da im korrigierten Dämpfungskoeffizienten ausschließlich der im Wellenleiter geführte Feldanteil berücksichtigt ist, werden die an unterschiedlich dicken Filmen gemessenen Dämpfungswerte durch die Korrektur vergleichbar.

Bei Betrachtung der Daten in Tab.4.11 fällt auf, daß in den Filmen PSII/Tol/05-PSII/Tol/08 der Feldanteil  $P_2(633)$  ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) der  $TE_0$ -Mode bei bereits knapp 80 % liegt. Mit wachsender Schichtdicke nähert sich  $P_2$  asymptotisch dem Grenzwert  $P_2 = 100 \%$  (vgl. Abb. 2.8 ). Auf die Korrektur der gemessenen Dämpfungswerte  $\alpha^{gw}$  für PSII-Schichten der Dicke  $d > 600 \text{ nm}$  kann deshalb im Prinzip verzichtet werden, weil dann  $\alpha_2^{gw} \approx \alpha^{gw}$  ist.

Die in diesem Kapitel an Polystyrol durchgeführten Experimente zur Präparation von Schichten mit geringer Rauigkeit  $R_a$  bzw. geringer relativer Rauigkeit  $R_a/d$  werden im nächsten Kapitel an einer weiteren Modellsubstanz (Polycarbonat) wiederholt und auf andere Fragestellungen erweitert. In Kap.6 werden die Schlußfolgerungen zur Optimierung der Schichtqualität zusammengefaßt.

## 5 Untersuchungen an Polycarbonat

Die Aufstellung verallgemeinerbarer Gesetzmäßigkeiten zur Präparation von Polymerfilmen mit guten Wellenleitereigenschaften erforderte die Untersuchung eines weiteren Modellsystems. Aus den gewonnenen Ergebnissen konnten Rückschlüsse gezogen werden, inwieweit die für Polystyrol geltenden Richtlinien auf andere Substanzen übertragbar sind. Hierfür wurde Bisphenol-A-Polycarbonat gewählt, das im folgenden einfach mit Polycarbonat oder PC bezeichnet wird.

### 5.1 Substanz

Das verwendete Polycarbonat ( $M_w = 19692 \text{ g/mol}$ ,  $M_n = 11063 \text{ g/mol}$ ) wurde von Th. Wagner (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz) zur Verfügung gestellt. Die Struktur ist in Abb. 5.1 gezeigt.

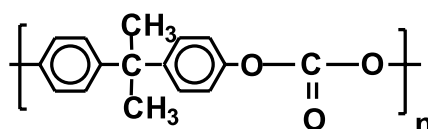


Abbildung 5.1 : Chemische Struktur von Polycarbonat

Für die Messungen wurden hauptsächlich N,N-Dimethylformamid (DMF) und Cyclohexanon eingesetzt, deren Eigenschaften in Tab.5.1 dargestellt sind.

| Lösungs-<br>mittel | $M$<br>[g/mol] | $\rho$<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | $\eta$<br>[ $\cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{s/m}^2$ ] | $T_s$<br>[°C] | $\delta$<br>[J <sup>1/2</sup> /cm <sup>3/2</sup> ] |
|--------------------|----------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------|
| DMF                | 73.09          | 0.949                          | 0.80                                                       | 153           | 24.9, 21.7*                                        |
| Cyclohexanon       | 98.14          | 0.948                          | 2.543                                                      | 155           | 19.0-20.2                                          |

Tabelle 5.1 : Eigenschaften der zum Lösen von Polycarbonat verwendeten Lösungsmittel nach [46, 76].  $M$ : Molekulargewicht,  $\rho$ : Dichte,  $\eta$ : Viskosität,  $T_s$ : Siedepunkt,  $\delta$ : Löslichkeitsparameter; der mit \* gekennzeichnete Wert ist [99] entnommen.

Die beiden Lösungsmittel unterscheiden sich in ihrem Löslichkeitsparameter (zur Definition des Löslichkeitsparameters siehe Kap.6) und ihrer Viskosität, sind nach [98] jedoch beide zum Lösen von Polycarbonat geeignet. Cyclohexanon besitzt den etwas geringeren Löslichkeitsparameter und die höhere Viskosität. Darüberhinaus wurde zu Beginn der Experimente noch Chloroform sowie ein Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Dimethylformamid ausprobiert. Aufgrund der schlechten Schichtqualität beim Gebrauch von Chloroform (rauhe Filme) und den schwer zugänglichen Löslichkeits- und Verdunstungseigenschaften von Lösungsmittelgemischen wurden diese nicht näher untersucht.

## 5.2 Polycarbonat in Dimethylformamid

Zunächst wurde wie bei Polystyrol der Einfluß der Konzentration und der Präparationstemperatur auf die Schichtdicke und Schichtrauhigkeit untersucht. Die Umdrehungszahl und die Beschichtungsdauer wurden konstant gehalten ( $\omega = 3000 \text{ rpm}$ ,  $t = 20 \text{ s}$ ). Die Filterung der Lösungen erfolgte mit Filtern der Porengröße  $0.5 \text{ }\mu\text{m}$  ( $c_w = 1 \text{ \%} - 9.1 \text{ \%}$ ) und  $5 \text{ }\mu\text{m}$  ( $c_w = 13 \text{ \%}, 16.7 \text{ \%}$ ). Die Ergebnisse der Präparation sind in Tab.5.2 gezeigt.

Die Hauptschwierigkeit bei der Präparation lag in der Vermeidung von Defekten in den Polycarbonatfilmen. Die Filme wurden durch Betrachtung mit bloßem Auge und mit Hilfe eines Lichtmikroskops (verwendete Vergrößerung:  $\times 100$ ) auf Defektstellen begutachtet. Die Defekte sind im wesentlichen Löcher im Film. Unter dem Mikroskop werden ferner Partikelablagerungen von Staub und ungelösten Polycarbonatresten sichtbar. Die Zahl der Defekte nimmt mit steigenden Temperaturen ab und wächst mit zunehmender Konzentration der Ausgangslösungen an. Wie aus Tab.5.2 hervorgeht, ist eine Filmbildung bei Raumtemperatur nicht möglich. Abhängig von der Konzentration bilden sich Tröpfchen, Inseln oder netzartige Strukturen auf dem Substrat aus. Mit zunehmender Konzentration wachsen die isolierten Polycarbonat-Tröpfchen zu Inseln heran, die sich schließlich für sehr hochkonzentrierte Lösungen zu einer Netzstruktur verbinden. Exemplarisch ist dieses Verhalten in Abb. 5.2 verdeutlicht.

Bei Temperaturen  $> RT$  war die Schichtpräparation besser möglich, wie durch zwei Schichtdickenprofile in der Abb. 5.3 belegt ist. Die Schichtqualität der aus  $c_w = 4.8 \text{ \%}$  Lösungen hergestellten Filme war sogar so gut, daß Lichtwellenleitung in diesen Schichten problemlos möglich war.

Die Dicken- und Rauigkeitswerte in Tab.5.2 beziehen sich auf nicht getemperte Schichten. Der Einfluß der Temperung auf die Schichtdicke und Oberflächenrauhigkeit wurde separat untersucht. Desweiteren können aus den Rauigkeitswerten  $R_a$  keine Rückschlüsse auf die Anzahl der Defekte gezogen werden. Bei der Beurteilung der Schichtqualität ist neben der Oberflächenrauhigkeit gleichzeitig immer auch die Defektzahl mit zu berücksichtigen.

Im Gegensatz zu den Polystyrolfilmen findet man bei den aus PC/DMF Lösungen hergestellten Polycarbonatfilmen keine signifikanten Abhängigkeiten der Absolutschichtrauhigkeit  $R_a$  von der Konzentration der Ausgangslösungen, der Präparationstemperatur und der Umdrehungszahl (Tab.5.2).

Wie bei Polystyrol nimmt die Schichtdicke mit zunehmender Konzentration  $c_w$  und Temperatur  $T$  zu. In Abb. 5.4 ist die Schichtdicke gegen die Konzentration aufgetragen, Abb. 5.5 zeigt die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperatur. Wie bereits bei den Untersuchungen mit Polystyrol festgestellt wurde, ist die Schichtdickenzunahme mit steigender Konzentration umso geringer, desto höher die Präparationstemperatur ist, d. h. der Exponent  $\beta$  ist temperaturabhängig (vgl. Tab.5.3).

| Film nummer | $\omega$ [rpm] | $c_w$ [%] | T [°C] | d [nm]         | $R_a$ [nm]      | $R_a/d$ [%]     | Defekte [+,-] |
|-------------|----------------|-----------|--------|----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| PC/DMF/01   | 3000           | 1         | RT     | -              | -               | -               | -             |
| PC/DMF/02   |                |           | 35     | $18 \pm 3$     | $1.5 \pm 0.6$   | $8.3 \pm 2.4$   | +             |
| PC/DMF/03   |                |           | 50     | $27 \pm 3$     | $1.4 \pm 0.5$   | $5.2 \pm 1.3$   | +             |
| PC/DMF/04   |                |           | 75     | $36 \pm 4$     | $1.4 \pm 0.6$   | $3.9 \pm 1.4$   | +             |
| PC/DMF/05   |                |           | 100    | $46 \pm 5$     | $1.9 \pm 0.5$   | $4.1 \pm 1.2$   | +             |
| PC/DMF/06   |                | 2         | RT     | -              | -               | -               | -             |
| PC/DMF/07   |                |           | 35     | $33 \pm 2$     | $1.1 \pm 0.5$   | $3.3 \pm 1.5$   | +             |
| PC/DMF/08   |                |           | 50     | $49 \pm 4$     | $1.5 \pm 0.5$   | $3.1 \pm 1.1$   | +             |
| PC/DMF/09   |                |           | 75     | $71 \pm 5$     | $1.4 \pm 0.5$   | $2.0 \pm 0.7$   | +             |
| PC/DMF/10   |                |           | 100    | $88 \pm 6$     | $1.0 \pm 0.5$   | $1.1 \pm 0.6$   | +             |
| PC/DMF/11 * |                | 4.8       | RT     | -              | -               | -               | -             |
| PC/DMF/12   |                |           | 35     | $112 \pm 8$    | $1.2 \pm 0.7$   | $1.1 \pm 0.6$   | O             |
| PC/DMF/13   |                |           | 50     | $166 \pm 12$   | $1.6 \pm 0.5$   | $1.0 \pm 0.3$   | +             |
| PC/DMF/14   |                |           | 75     | $220 \pm 14$   | $1.5 \pm 0.5$   | $0.7 \pm 0.2$   | +             |
| PC/DMF/15   |                |           | 100    | $261 \pm 7$    | $0.9 \pm 0.4$   | $0.3 \pm 0.1$   | +             |
| PC/DMF/16 * |                | 9.1       | RT     | -              | -               | -               | -             |
| PC/DMF/17   |                |           | 35     | $322 \pm 13$   | $1.3 \pm 0.5$   | $0.4 \pm 0.2$   | -             |
| PC/DMF/18   |                |           | 50     | $454 \pm 22$   | $1.8 \pm 0.5$   | $0.4 \pm 0.1$   | -             |
| PC/DMF/19   |                |           | 75     | $537 \pm 30$   | $1.8 \pm 0.8$   | $0.3 \pm 0.1$   | -             |
| PC/DMF/20   |                |           | 100    | $574 \pm 26$   | $2.1 \pm 1.0$   | $0.4 \pm 0.2$   | O             |
| PC/DMF/21 * |                | 13        | RT     | -              | -               | -               | -             |
| PC/DMF/22 * |                |           | 35     | $694 \pm 44$   | $2.4 \pm 1.2$   | $0.4 \pm 0.2$   | -             |
| PC/DMF/23   |                |           | 50     | $874 \pm 34$   | $2.5 \pm 0.9$   | $0.3 \pm 0.1$   | -             |
| PC/DMF/24   |                |           | 75     | $1012 \pm 52$  | $1.7 \pm 0.6$   | $0.2 \pm 0.1$   | -             |
| PC/DMF/25   |                |           | 100    | $1283 \pm 48$  | $2.1 \pm 0.7$   | $0.2 \pm 0.1$   | -             |
| PC/DMF/26 * |                | 16.7      | RT     | -              | -               | -               | -             |
| PC/DMF/27 * |                |           | 35     | $1271 \pm 104$ | $1.8 \pm 0.6$   | $0.15 \pm 0.05$ | -             |
| PC/DMF/28 * |                |           | 50     | $1501 \pm 63$  | $2.8 \pm 1.3$   | $0.19 \pm 0.09$ | -             |
| PC/DMF/29   |                |           | 75     | $1683 \pm 81$  | $2.2 \pm 1.1$   | $0.13 \pm 0.07$ | -             |
| PC/DMF/30   |                |           | 100    | $1812 \pm 116$ | $3.1 \pm 1.7$   | $0.2 \pm 0.1$   | -             |
| PC/DMF/31   | 500            | 4.8       | 50     | $468 \pm 17$   | $1.95 \pm 0.78$ | $0.4 \pm 0.2$   | +             |
| PC/DMF/32   | 1000           |           |        | $326 \pm 20$   | $1.32 \pm 0.58$ | $0.4 \pm 0.2$   | +             |
| PC/DMF/33   | 2000           |           |        | $225 \pm 8$    | $1.56 \pm 0.86$ | $0.7 \pm 0.4$   | +             |
| PC/DMF/34   | 3000           |           |        | $176 \pm 7$    | $1.20 \pm 0.52$ | $0.7 \pm 0.3$   | +             |
| PC/DMF/35   | 4000           |           |        | $157 \pm 9$    | $1.03 \pm 0.47$ | $0.7 \pm 0.3$   | +             |
| PC/DMF/36   | 6000           |           |        | $124 \pm 5$    | $1.03 \pm 0.37$ | $0.8 \pm 0.3$   | +             |
| PC/DMF/37   | 1000           |           |        | $372 \pm 15$   | $1.06 \pm 0.38$ | $0.3 \pm 0.1$   | +             |
| PC/DMF/38   | 500            |           | 75     | $600 \pm 42$   | $1.13 \pm 0.35$ | $0.2 \pm 0.1$   | +             |
| PC/DMF/39   | 500            | 9.1       |        | $1473 \pm 110$ | $1.44 \pm 0.50$ | $0.10 \pm 0.04$ | -             |

Tabelle 5.2 : Ergebnisse der Polycarbonat-Schichtpräparation aus PC/DMF Lösungen verschiedener Konzentrationen  $c_w$  und Präparationstemperaturen T.

★: Gelbildung der Lösung nach einigen Stunden

+: Defektzahl pro  $mm^2$  kleiner 20

o: Defektzahl pro  $mm^2$  zwischen 20 und 50

-: Defektzahl pro  $mm^2$  größer als 50 oder die bei RT präparierten Filme (siehe Text).

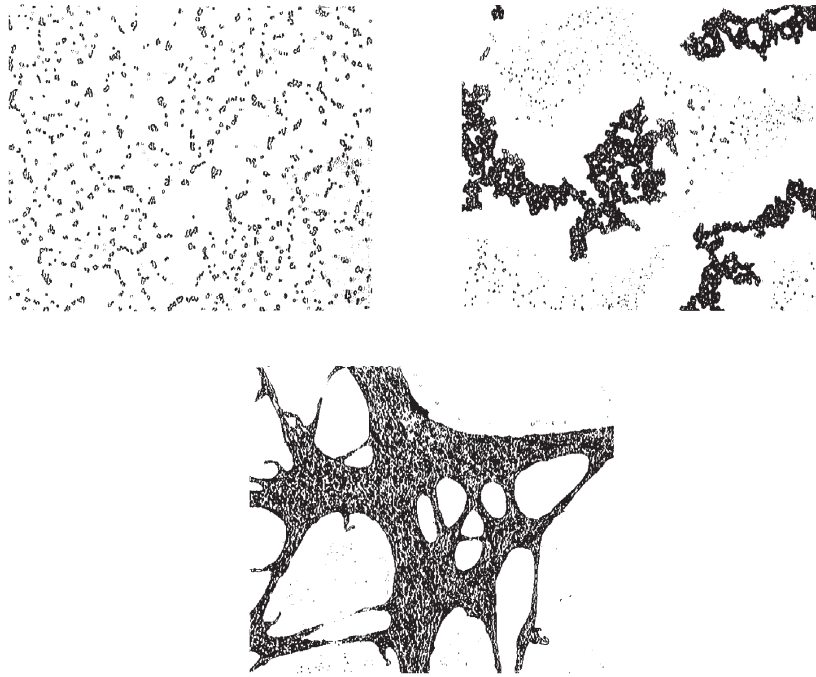


Abbildung 5.2 : Mikroskopaufnahmen einiger bei Raumtemperatur hergestellter Polycarbonatschichten. Die Seitenlängen betragen etwa 0.65 mm und 0.5 mm. links oben)  $c_w = 2\%$  (PC/DMF/06) rechts oben)  $c_w = 9.1\%$  (PC/DMF/16) unten)  $c_w = 16.7\%$  (PC/DMF/26)

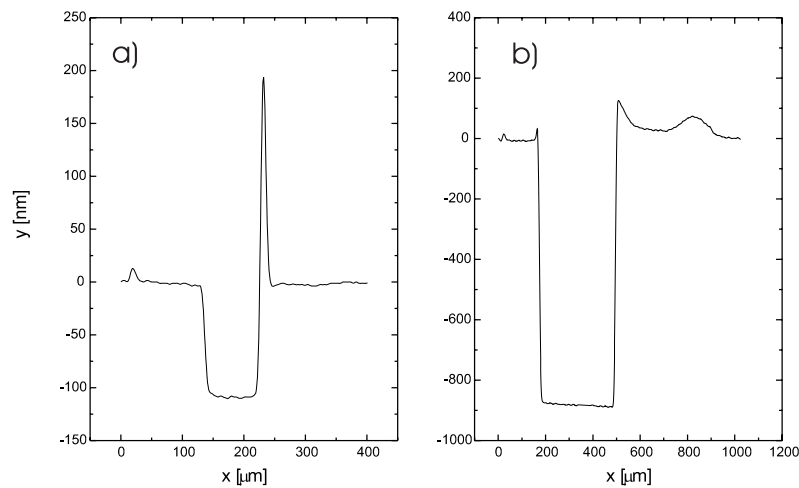


Abbildung 5.3 : a) Schichtdickenprofil des Films PC/DMF/12 ( $c_w = 4.8\%$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$ )  
b) Schichtdickenprofil des Films PC/DMF/23 ( $c_w = 13\%$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ )

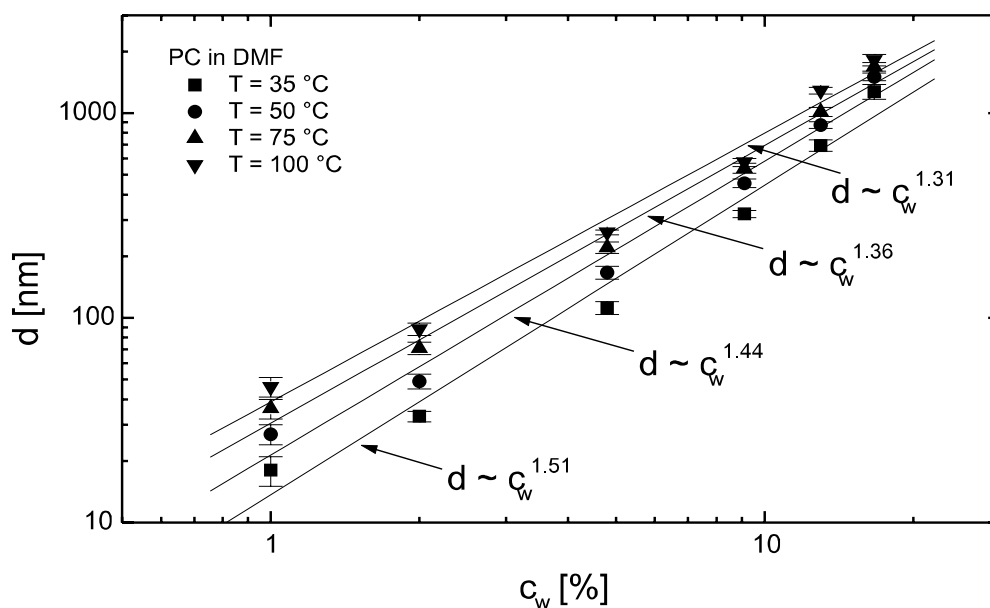


Abbildung 5.4 : Auftragung der Schichtdicke über die Konzentration der Ausgangslösungen.

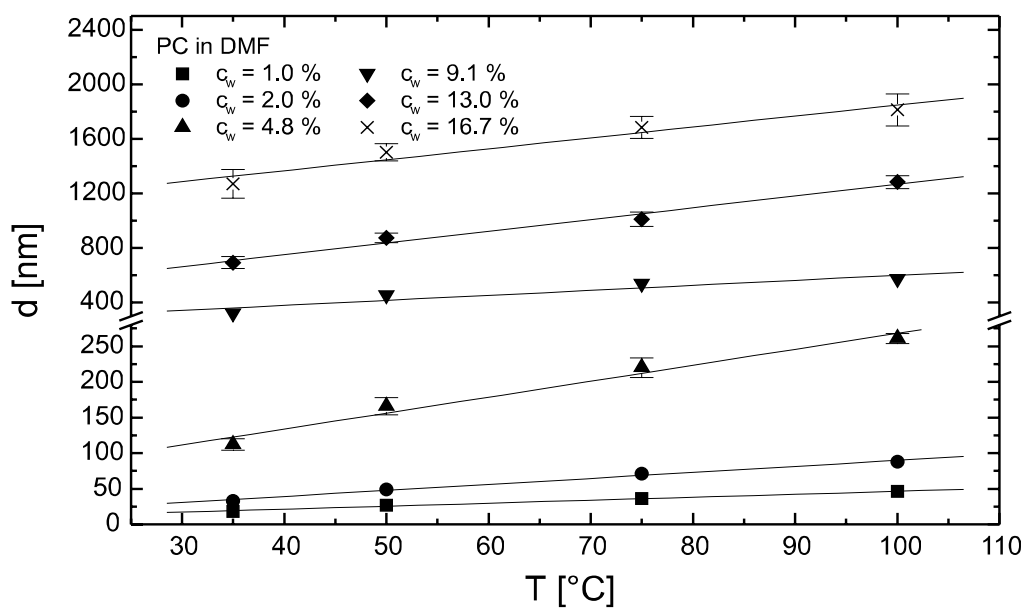


Abbildung 5.5 : Auftragung der Schichtdicke über die Präparationstemperatur. Die Schichtdickenabhängigkeit von der Temperatur kann im untersuchten Temperaturbereich durch einen linearen Zusammenhang  $d \propto T$  beschrieben werden.

Die Daten lassen sich im untersuchten Konzentrationsbereich grob durch das empirische Potenzgesetz  $d \propto c_w^\beta$  beschreiben. Der Exponent  $\beta$  nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Neben der Konzentration und der Temperatur wurde die Umdrehungszahl  $\omega$  variiert. Hierzu wurden PC-Filme bei unterschiedlichen Umdrehungszahlen aus einer  $c_w = 4.8\%$  Lösung und  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$  präpariert (Tab.5.2). Die Abhängigkeit der Schichtdicke von  $\omega$  wird ebenfalls durch ein Potenzgesetz beschrieben der Form  $d \propto \omega^\alpha$ . In Abb. 5.6 ist die Schichtdicke gegen die Umdrehungszahl aufgetragen. Die Exponenten  $\alpha$  und  $\beta$  sind in Tab.5.3 gezeigt.

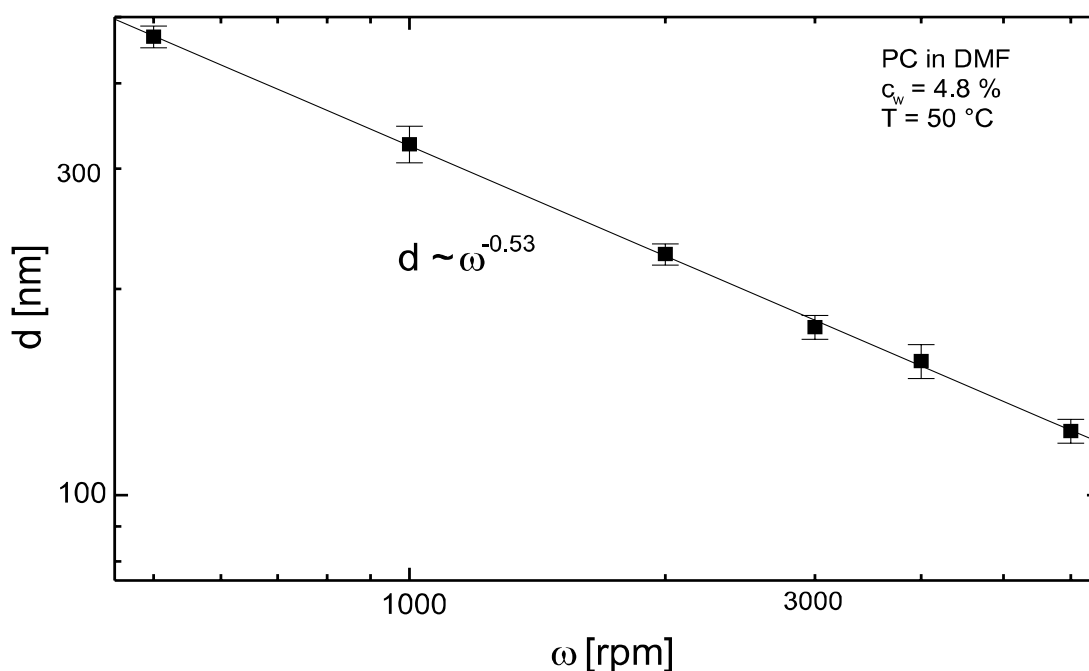


Abbildung 5.6 : Auftragung der Schichtdicke über die Umdrehungszahl.

| T [°C] | $\beta$         |
|--------|-----------------|
| 35     | $1.51 \pm 0.11$ |
| 50     | $1.44 \pm 0.09$ |
| 75     | $1.36 \pm 0.07$ |
| 100    | $1.31 \pm 0.08$ |

Tabelle 5.3 : Exponenten  $\beta$  im empirischen Potenzgesetz  $d \propto c_w^\beta \omega^\alpha$ . Der Exponent  $\beta$  nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Dies kann auf die Viskositätsabnahme der Ausgangslösungen bei Erhöhung der Präparationstemperatur zurückgeführt werden. Die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  wurde nicht untersucht. Bei  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$  beträgt  $\alpha = -0.53 \pm 0.01$ .

Die intrinsische Viskosität  $[\eta]$  wurde mit der bereits in Kap.4 beschriebenen Methode gemessen. Mit Hilfe von  $[\eta]$  ist eine Überprüfung des von Pethrick und Rankin

vorgeschlagenen „Rezepts“ zur Präparation glatter Schichten möglich. Wie in Kap.4 bereits erwähnt wurde, sollte das Produkt aus der Konzentration der Ausgangslösungen und der intrinsischen Viskosität  $[\eta] \cdot c \approx 1 - 2$  betragen, um Filme mit guter Schichtqualität zu erhalten. Die Resultate der Viskositätsmessungen sind in den Tab.5.4 und 5.5 zusammengefaßt.

| $c$<br>[%] | $T$<br>[°C] | $\eta_{sp}$ | $\frac{\eta_{sp}}{c}$<br>[dl/g] | $\nu$<br>[cSt] |
|------------|-------------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 1          | RT          | 0.348       | 0.363                           | 1.241          |
|            | 35          | 0.339       | 0.354                           | 1.049          |
|            | 50          | 0.312       | 0.325                           | 0.882          |
|            | 75          | 0.301       | 0.314                           | 0.710          |
| 2          | RT          | 0,861       | 0.445                           | 1.714          |
|            | 35          | 0.814       | 0.420                           | 1.421          |
|            | 50          | 0.771       | 0.398                           | 1.190          |
|            | 75          | 0.668       | 0.345                           | 0.911          |
| 4.8        | RT          | 2.528       | 0.506                           | 3.250          |
|            | 35          | 2.361       | 0.473                           | 2.632          |
|            | 50          | 2,190       | 0.438                           | 2.145          |
|            | 75          | 1,978       | 0,396                           | 1.626          |

Tabelle 5.4 : Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität und der kinematischen Viskosität von Polycarbonat/DMF-Lösungen.

$\eta_{sp}$ : spezifische Viskosität

$\frac{\eta_{sp}}{c}$ : reduzierte Viskosität, auch mit Viskositätszahl bezeichnet, in der Einheit Deziliter pro Gramm

$\nu$ : kinematische Viskosität in der Einheit Zentistokes

| $T$<br>[°C] | $[\eta]$<br>[dl/g] | $[\eta] \cdot c$ |                 |                     |                     |                    |                      |
|-------------|--------------------|------------------|-----------------|---------------------|---------------------|--------------------|----------------------|
|             |                    | $c_1$<br>[g/dl]  | $c_2$<br>[g/dl] | $c_{4.8}$<br>[g/dl] | $c_{9.1}$<br>[g/dl] | $c_{13}$<br>[g/dl] | $c_{16.7}$<br>[g/dl] |
| RT          | 0.36               | 0.34             | 0.69            | 1.77                | 3.74                | 5.95               | 8.42                 |
| 35          | 0.35               | 0.33             | 0.67            | 1.73                | 3.65                | 5.80               | 8.21                 |
| 50          | 0.32               | 0.31             | 0.63            | 1.61                | 3.41                | 5.41               | 7.66                 |
| 75          | 0.30               | 0.29             | 0.58            | 1.50                | 3.17                | 5.04               | 7.14                 |

Tabelle 5.5 : Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  und des Produkts  $[\eta] \cdot c$ . Die Konzentrationen  $c_{1,2,4.8,9.1,13,16.7}$  sind in den Einheiten [g/dl] angegeben. Die Indizes entsprechen den Konzentrationen in der Einheit Gewichtsprozent.

### 5.3 Polycarbonat in Cyclohexanon

Mit diesen Experimenten wurde die Frage untersucht, ob sich bei der Verwendung eines anderen Lösungsmittels mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften ebenfalls Defektstellen während der Schichtpräparation bilden und welche Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit diese gegebenenfalls aufweisen. Ebenfalls von Interesse war der Einfluß der Temperatur auf die Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten sowie die Klärung der Frage, inwieweit Lösungsmittelrückstände in ungetemperten Filmen noch nachweisbar sind. Als Analyseverfahren wurde dazu die Flüssig-Chromatographie (HPLC) eingesetzt.

Die Herstellung der Polycarbonatfilme erfolgte wieder aus  $c_w = 1\ \% - 13\ \%$  Lösungen. Die  $c_w = 1\ \% - 9.1\ \%$  Lösungen konnten mit Filtern der Porengröße  $0.5\ \mu\text{m}$  gefiltert werden, die  $c_w = 13\ \%$  Lösung wurde mit einem Filter der Porengröße  $5\ \mu\text{m}$  gefiltert. Die Präparationsbedingungen waren die gleichen wie bei den Untersuchungen an Polystyrol und denen an Polycarbonat aus DMF-Lösungen ( $\omega = 3000\ \text{rpm}$ ,  $t = 20\ \text{s}$ ). Wie bei den vorherigen Untersuchungen wurden auch diesmal für jeden Präparationsparametersatz  $(c_w, T)$  mindestens zwei Filme hergestellt, um Präparationsartefakte nach Möglichkeit auszuschließen. Ein Ausgelieren der Lösungen wurde nicht beobachtet. Die Ergebnisse der Schichtpräparation sind in Tab.5.6 zusammengefaßt.

Im Gegensatz zu PC/DMF konnten für alle Konzentrationen Polycarbonatschichten bei Raumtemperatur hergestellt werden. Die Zahl der auftretenden Defekte ist geringer als bei den aus DMF Lösungen vergleichbarer Konzentration präparierten Schichten. Die Defektzahl steigt jedoch auch hier mit wachsender Konzentration an und nimmt mit steigender Präparationstemperatur ab, wie Abb. 5.7 und 5.8 verdeutlichen.

Die Defektzahl wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskops durch Zählen der Defekte an zehn verschiedenen Filmpositionen bestimmt. Durch Vermessen des dargestellten Flächenausschnitts mit einem Eichmaßstab ist eine Angabe der Defektzahl pro Flächeneinheit möglich.

Wie ein Blick auf die Daten in Tab.5.6 zeigt, verhält sich die Oberflächenrauigkeit  $R_a$  für Temperaturen  $T \leq 50\ ^\circ\text{C}$  ähnlich wie beim PC/DMF-System.  $R_a$  zeigt keine signifikante Änderung mit zunehmender Konzentration. Dieses Verhalten ändert sich grundlegend, wenn die Präparationstemperatur auf  $T = 75\ ^\circ\text{C}$  und  $T = 100\ ^\circ\text{C}$  erhöht wird. Die Oberflächenrauigkeit der aus  $c_w = 9.1\ \%$  und  $c_w = 13\ \%$  Lösungen hergestellten Schichten steigt bei einer Temperatur von  $100\ ^\circ\text{C}$  stark an. Die aus  $c_w = 13\ \%$  Lösungen präparierten Filme zeigen bereits bei  $75\ ^\circ\text{C}$  einen Anstieg von  $R_a$ . In den Abb. 5.9 und 5.10 ist die Oberflächenrauigkeit gegen die Konzentration der Ausgangslösungen bzw. gegen die Präparationstemperatur aufgetragen.

| Film nummer   | $\omega$<br>[rpm] | $c_w$<br>[%] | T<br>[°C] | d<br>[nm]      | $R_a$<br>[nm]      | $R_a/d$<br>[%]  | Defekte<br>[+,o,-] |
|---------------|-------------------|--------------|-----------|----------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| PC/Cyhexon/01 | 3000              | 1.0          | 22        | $24 \pm 3$     | $0.83 \pm 0.41$    | $3.46 \pm 1.71$ | +                  |
| PC/Cyhexon/02 |                   |              | 50        | $31 \pm 2$     | $0.83 \pm 0.26$    | $2.68 \pm 0.84$ | +                  |
| PC/Cyhexon/03 |                   |              | 75        | $41 \pm 2$     | $0.85 \pm 0.34$    | $2.07 \pm 0.83$ | +                  |
| PC/Cyhexon/04 |                   |              | 100       | $49 \pm 2$     | $1.17 \pm 0.26$    | $2.39 \pm 0.53$ | +                  |
| PC/Cyhexon/05 |                   | 2.0          | 22        | $57 \pm 3$     | $1.43 \pm 0.35$    | $2.51 \pm 0.61$ | +                  |
| PC/Cyhexon/06 |                   |              | 50        | $76 \pm 7$     | $1.00 \pm 0.32$    | $1.32 \pm 0.42$ | +                  |
| PC/Cyhexon/07 |                   |              | 75        | $97 \pm 4$     | $1.08 \pm 0.38$    | $1.11 \pm 0.39$ | +                  |
| PC/Cyhexon/08 |                   |              | 100       | $138 \pm 8$    | $1.08 \pm 0.20$    | $0.78 \pm 0.14$ | +                  |
| PC/Cyhexon/09 |                   | 4.8          | 22        | $159 \pm 7$    | $1.25 \pm 0.42$    | $0.79 \pm 0.27$ | +                  |
| PC/Cyhexon/10 |                   |              | 50        | $262 \pm 4$    | $0.83 \pm 0.26$    | $0.32 \pm 0.10$ | +                  |
| PC/Cyhexon/11 |                   |              | 75        | $297 \pm 14$   | $1.08 \pm 0.38$    | $0.36 \pm 0.13$ | +                  |
| PC/Cyhexon/12 |                   |              | 100       | $372 \pm 18$   | $1.00 \pm 0.45$    | $0.27 \pm 0.12$ | +                  |
| PC/Cyhexon/13 |                   | 9.1          | 22        | $557 \pm 35$   | $1.42 \pm 0.38$    | $0.25 \pm 0.07$ | -                  |
| PC/Cyhexon/14 |                   |              | 50        | $743 \pm 11$   | $1.42 \pm 0.48$    | $0.19 \pm 0.06$ | +                  |
| PC/Cyhexon/15 |                   |              | 75        | $857 \pm 27$   | $0.75 \pm 0.27$    | $0.09 \pm 0.03$ | +                  |
| PC/Cyhexon/16 |                   |              | 100       | $1290 \pm 105$ | $70.17 \pm 21.54$  | $5.44 \pm 1.67$ | +                  |
| PC/Cyhexon/17 |                   | 13.0         | 22        | $1087 \pm 43$  | $1.33 \pm 0.52$    | $0.12 \pm 0.05$ | -                  |
| PC/Cyhexon/18 |                   |              | 50        | $1336 \pm 86$  | $1.25 \pm 0.27$    | $0.09 \pm 0.02$ | -                  |
| PC/Cyhexon/19 |                   |              | 75        | $1527 \pm 72$  | $3.05 \pm 2.05$    | $0.20 \pm 0.13$ | -                  |
| PC/Cyhexon/20 |                   |              | 100       | $1970 \pm 142$ | $107.33 \pm 68.74$ | $5.45 \pm 3.49$ | -                  |
| PC/Cyhexon/21 |                   | 2.0          | 22        | $55 \pm 2$     | $1.25 \pm 0.35$    | $2.27 \pm 0.64$ | +                  |
| PC/Cyhexon/22 |                   | 9.1          | 100       | $994 \pm 68$   | $71.19 \pm 3.82$   | $7.16 \pm 3.82$ | +                  |
| PC/Cyhexon/23 | 1000              | 9.1          | RT        | $1043 \pm 52$  | $1.40 \pm 0.99$    | $0.13 \pm 0.09$ | -                  |
| PC/Cyhexon/24 | 3000              | 13.0         | 22        | $1149 \pm 113$ | $11.40 \pm 6.14$   | $0.99 \pm 0.53$ | -                  |
| PC/Cyhexon/25 | 3000              | 16.7         | 22        | $1732 \pm 112$ | $3.15 \pm 1.63$    | $0.18 \pm 0.09$ | -                  |

Tabelle 5.6 : Resultate der Polycarbonat Schichtpräparation aus PC/Cyclohexanon-lösungen. Die Schichtdicken und Rauigkeiten beziehen sich auf ungetemperte Schichten

+: < 20 Defekte pro  $mm^2$

o: 20-50 Defekte pro  $mm^2$

-: > 50 Defekte pro  $mm^2$

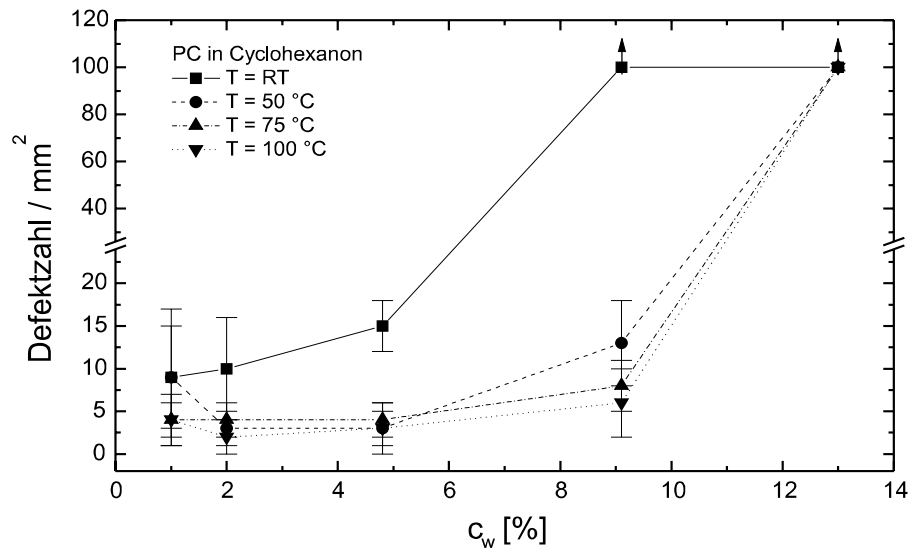


Abbildung 5.7 : Darstellung der Defektzahl pro  $\text{mm}^2$  gegen die Konzentration der Ausgangslösungen. Mit zunehmender Konzentration nimmt die Zahl der Defekte zu. Folglich steigt die Defektzahl mit wachsender Schichtdicke an. Der Anstieg der Defektzahl nimmt mit höheren Präparationstemperaturen ab. Die nach oben gerichteten Pfeile bedeuten eine Defektzahl pro  $\text{mm}^2 > 100$ .

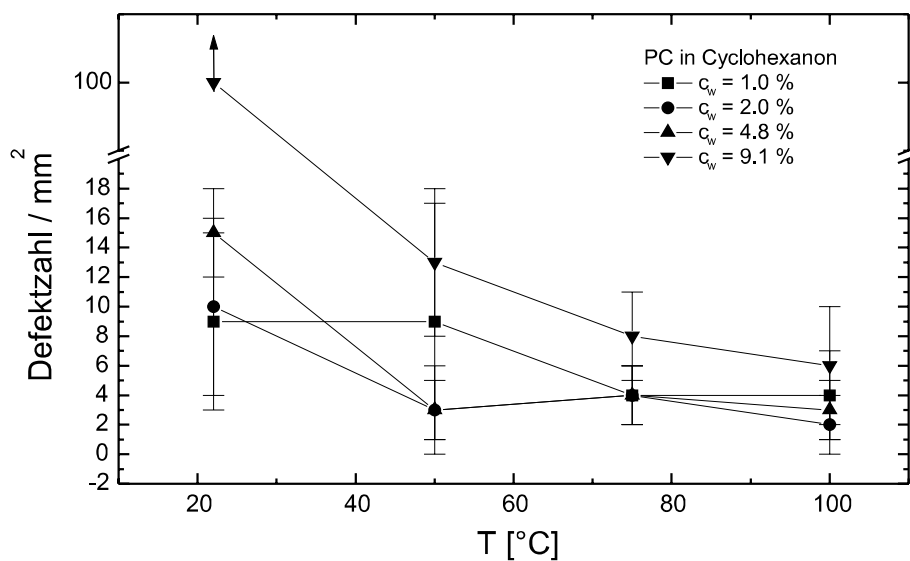


Abbildung 5.8 : Darstellung der Defektzahl pro  $\text{mm}^2$  gegen die Präparationstemperatur für verschiedene Konzentrationen. Die Filme der aus  $c_w \leq 4.8$  % präparierten Schichten sind im gesamten Temperaturbereich gemäß der eingeführten Qualitätskriterien von guter Qualität. Die nach oben gerichteten Pfeile bedeuten eine Defektzahl pro  $\text{mm}^2 > 100$ .

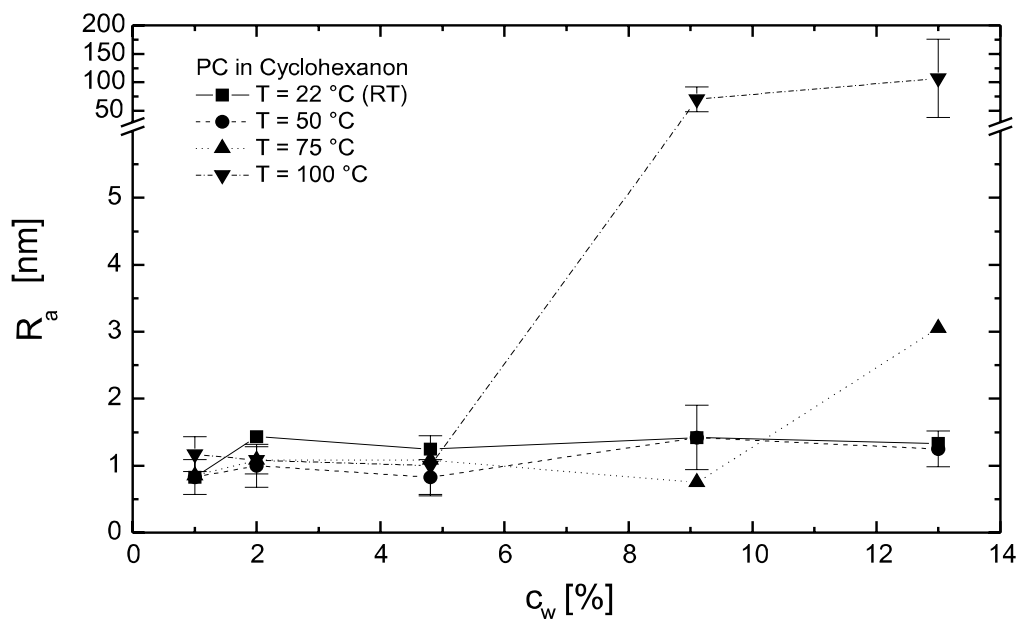


Abbildung 5.9 : Auftragung von  $R_a$  gegen  $c_w$ . Im allgemeinen hängt  $R_a$  nicht von  $c_w$  ab und verhält sich damit genauso wie das PC/DMF System. Nur bei  $T = 100\text{ °C}$  ist eine Zunahme von  $R_a$  im Falle der hochkonzentrierten Lösungen zu beobachten.

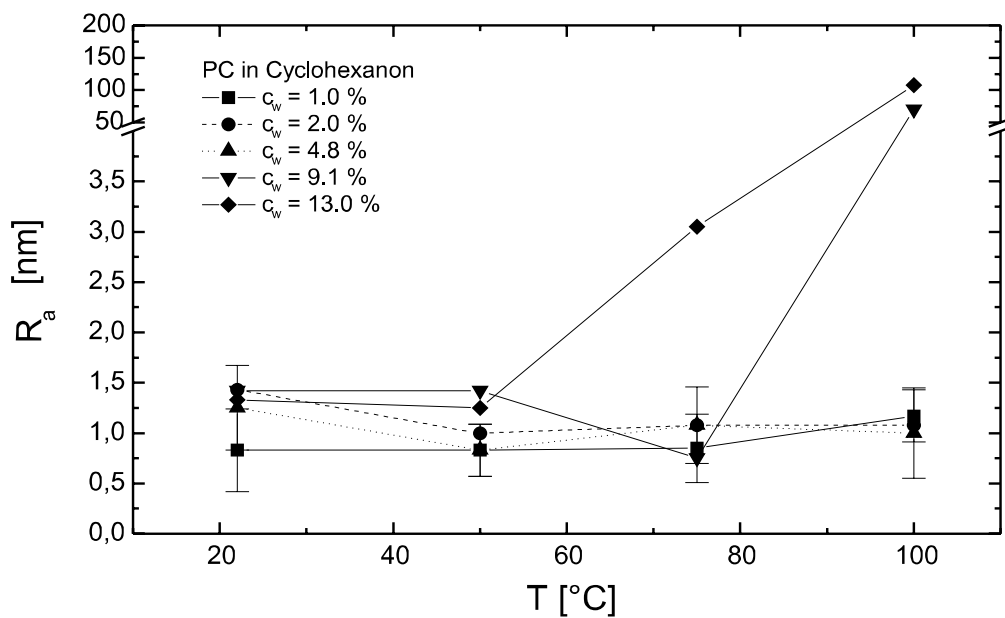


Abbildung 5.10 : Auftragung von  $R_a$  gegen  $c_w$ . Für  $c_w \geq 10\%$  ist ein starker Anstieg der Rauigkeit bei Temperaturen über  $75\text{ °C}$  zu beobachten.

Die Schichtdickenabhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur ist in den Abb. 5.11 und 5.12 gezeigt. Auch hier verringert sich die Schichtdickenzunahme mit der Konzentration bei einem Anstieg der Temperatur.

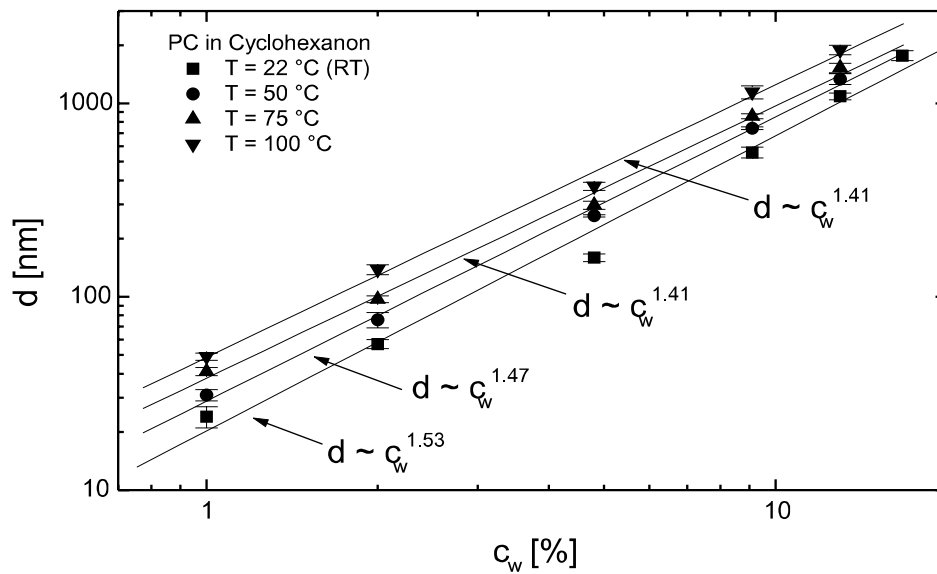


Abbildung 5.11 : Abhängigkeit der Schichtdicke von der Konzentration. Die Daten lassen sich durch  $d \propto c_w^\beta$  beschreiben.

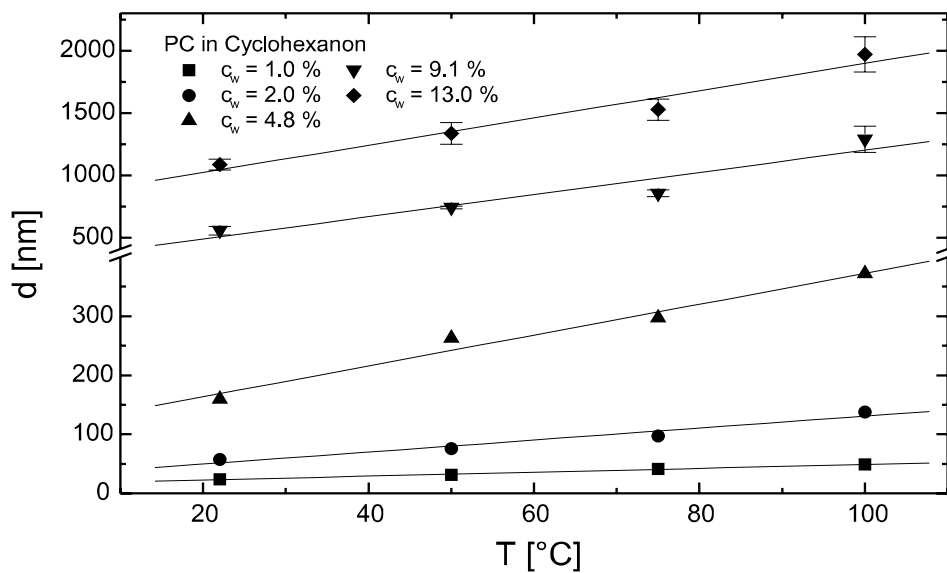


Abbildung 5.12 : Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperatur. Mit steigender Konzentration wird die temperaturabhängige Schichtdickenzunahme größer.

Auch die Schichtdicke der Polycarbonatfilme aus PC/Cyclohexanonlösung folgen dem empirischen Potenzgesetz  $d \propto c_w^\beta \omega^\alpha$ . Die Exponenten  $\alpha$  und  $\beta$  sind in Tab.5.7 dargestellt.

| $T$ [ $^{\circ}C$ ] | $\beta$         |
|---------------------|-----------------|
| RT                  | $1.53 \pm 0.09$ |
| 50                  | $1.47 \pm 0.04$ |
| 75                  | $1.41 \pm 0.05$ |
| 100                 | $1.41 \pm 0.05$ |

Tabelle 5.7 : Exponenten  $\beta$  der aus PC/Cyclohexanonlösungen hergestellten Filme. Der Exponent  $\beta$  im empirischen Potenzgesetz  $d \propto c_w^\beta \omega^\alpha$  ist temperaturabhängig und liegt geringfügig über den entsprechenden Exponenten des PC/DMF-Systems. Der Wert von  $\alpha$  beträgt bei RT  $\alpha = -0.54 \pm 0.01$ .

Aufgrund der höheren Viskosität des Cyclohexanon im Vergleich zum DMF sind auch die Viskositäten der Polycarbonat/Cyclohexanon Lösungen höher als die entsprechenden Polycarbonat/DMF Lösungen. Die Resultate der temperaturabhängigen Viskositätsmessungen an einer  $c_w = 2$  % und einer  $c_w = 4.8$  % PC/Cyclohexanonlösung sind in den Tab. 5.8 und 5.9 gezeigt.

| $c_w$<br>[%] | $T$<br>[ $^{\circ}C$ ] | $\eta_{sp}$ | $\frac{\eta_{sp}}{c}$<br>[dl/g] | $\nu$<br>[cSt] |
|--------------|------------------------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 2            | RT                     | 0,829       | 0.428                           | 4.402          |
|              | 35                     | 0.781       | 0.404                           | 3.260          |
|              | 50                     | 0.747       | 0.386                           | 2.502          |
|              | 75                     | 0.666       | 0.344                           | 1.730          |
| 4.8          | RT                     | 2.351       | 0.471                           | 8.065          |
|              | 35                     | 2.175       | 0.436                           | 5.813          |
|              | 50                     | 2.079       | 0.417                           | 4.409          |
|              | 75                     | 1.783       | 0,357                           | 2.890          |

Tabelle 5.8 : Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viskosität und der kinematischen Viskosität von Polycarbonat/Cyclohexanon-Lösungen.

$\eta_{sp}$ : spezifische Viskosität

$\frac{\eta_{sp}}{c}$ : reduzierte Viskosität, auch mit Viskositätszahl bezeichnet, in der Einheit Deziliter pro Gramm

$\nu$ : kinematische Viskosität in der Einheit Zentistokes

Nun soll der Einfluß der Temperung auf die Schichtdicke und Oberflächenrauigkeit behandelt werden, welcher bereits im Zusammenhang mit den Untersuchungen an Polystyrol diskutiert wurde. Ein weiterer hiermit verbundener Aspekt ist der Nachweis von Lösungsmittelrückständen in nicht getemperten Filmen. Da die in der Literatur beschriebenen Temperungsbedingungen meist ohne weitere Begründung bleiben, d.h. ein Nachweis fehlt, daß mit den Temperungsbedingungen das Ziel der Restlösungsmittelbeseitigung tatsächlich erreicht wird, war eine Prüfung der Temperungsbedingungen von Interesse. Nur wenn das in getemperten Schichten noch

| $T$<br>[°C] | $[\eta]$<br>[dl/g] | $[\eta] \cdot c$ |                 |                     |                     |                    |
|-------------|--------------------|------------------|-----------------|---------------------|---------------------|--------------------|
|             |                    | $c_1$<br>[g/dl]  | $c_2$<br>[g/dl] | $c_{4.8}$<br>[g/dl] | $c_{9.1}$<br>[g/dl] | $c_{13}$<br>[g/dl] |
| RT          | 0.40               | 0.38             | 0.77            | 2.00                | 4.21                | 6.69               |
| 35          | 0.38               | 0.36             | 0.74            | 1.90                | 4.00                | 6.36               |
| 50          | 0.37               | 0.36             | 0.72            | 1.85                | 3.90                | 6.19               |
| 75          | 0.34               | 0.33             | 0.66            | 1.70                | 3.58                | 5.69               |

Tabelle 5.9 : Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  und des Produkts  $[\eta] \cdot c$ . Die Konzentrationen  $c_{1,2,4.8,9.1,13}$  sind in den Einheiten [g/dl] angegeben. Die Indizes entsprechen den Konzentrationen in der Einheit Gewichtsprozent.

vorhandene Cyclohexanon unterhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Analyseverfahrens liegt, sind die gewählten Bedingungen geeignet zur Beseitigung von Lösungsmittelrückständen. Auf die Vorteile, die mit einer Temperung von Polymerfilmen verbunden sein können, wurde bereits bei der Behandlung der Experimente mit Polystyrol hingewiesen.

Die Temperung erfolgte an Filmen unterschiedlicher Dicke in einem Trockenofen. Die Temperatur wurde auf  $T_a = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt und liegt damit ca.  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  unterhalb der mittels DSC bestimmten Glas temperatur des Polycarbonats von  $T_g = 145 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Temperung dauerte  $14 \text{ h} - 16 \text{ h}$  und wurde unter Vakuum ( $p < 50 \text{ mbar}$ ) durchgeführt. Die Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten wurden vor und nach der Temperung an acht verschiedenen Stellen mit dem Stufenprofilometer gemessen. Die Resultate sind in Tab.5.10 gezeigt. Die relative Schichtdickenänderung  $\Delta$  und Änderung der Oberflächenrauigkeit  $\delta$  sind folgendermaßen definiert:

$$\Delta = \frac{d_g - d_{ng}}{d_{ng}} \quad (5.1)$$

$$\delta = \frac{(R_a)_g - (R_a)_{ng}}{(R_a)_{ng}} \quad (5.2)$$

Die Indizes stehen für getemperte (g) und nicht getemperte Schichten (ng). Die Schichtdicken der getemperten Filme liegen im Mittel um  $(6.5 \pm 6.2 \text{ } \%)$  unter denjenigen der nicht getemperten Schichten. Die Abnahme der Oberflächenrauigkeit beträgt im Mittel etwa  $(11 \pm 51 \text{ } \%)$ .

Die aus Tab.5.10 hervorgehende Schichtdickenabnahme der getemperten Filme könnte auf das Vorhandensein von Lösungsmittelrückständen in den ungetemperten Schichten zurückzuführen sein. Ob dies tatsächlich so ist, soll im folgenden geklärt werden. Hierfür ist ein empfindliches Nachweisverfahren zur Bestimmung von Cyclohexanonspuren notwendig. Als Analyseverfahren wurde die Flüssig-Chromatographie (HPLC: High Pressure Liquid Chromatography) eingesetzt, mit der unter den gegebenen Versuchsbedingungen noch  $2 \cdot 10^{-4} \text{ ml}$  Cyclohexanon in  $11 \text{ ml}$  THF nachweisbar waren. Dies entspricht einer Empfindlichkeit von etwa  $1.8 \cdot 10^{-5}$ . Die Präparation der zum Nachweis von Cyclohexanon vorgesehenen Schichten erfolgte aus einer

| Film Nummer   | $d_{ng}$ [nm]  | $Ra_{ng}$ [nm]    | $d_g$ [nm]     | $Ra_g$ [nm]       | $\Delta$ [%] | $\delta$ [%]     |
|---------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|--------------|------------------|
| PC/Cyhexon/21 | $55 \pm 2$     | $1.25 \pm 0.35$   | $48 \pm 3$     | $1.30 \pm 0.35$   | $-13 \pm 7$  | $4.0 \pm 39.6$   |
| PC/Cyhexon/09 | $159 \pm 7$    | $1.25 \pm 0.42$   | $152 \pm 7$    | $1.17 \pm 0.26$   | $-4 \pm 6$   | $-6.4 \pm 39.6$  |
| PC/Cyhexon/10 | $262 \pm 4$    | $0.83 \pm 0.26$   | $252 \pm 10$   | $0.67 \pm 0.26$   | $-4 \pm 4$   | $-19.3 \pm 44.8$ |
| PC/Cyhexon/11 | $297 \pm 14$   | $1.08 \pm 0.38$   | $283 \pm 11$   | $1.08 \pm 0.38$   | $-5 \pm 6$   | $0 \pm 0.5$      |
| PC/Cyhexon/12 | $372 \pm 18$   | $1.00 \pm 0.45$   | $368 \pm 11$   | $0.83 \pm 0.26$   | $-1 \pm 5$   | $-17.0 \pm 52.5$ |
| PC/Cyhexon/14 | $743 \pm 11$   | $1.42 \pm 0.48$   | $673 \pm 26$   | $0.92 \pm 0.38$   | $-9 \pm 4$   | $-35.2 \pm 44.7$ |
| PC/Cyhexon/15 | $857 \pm 27$   | $0.75 \pm 0.27$   | $801 \pm 23$   | $0.75 \pm 0.27$   | $-7 \pm 4$   | $0 \pm 0.4$      |
| PC/Cyhexon/22 | $994 \pm 68$   | $71.19 \pm 37.96$ | $996 \pm 88$   | $72.25 \pm 24.08$ | $0 \pm 0$    | $1.5 \pm 63.6$   |
| PC/Cyhexon/23 | $1043 \pm 52$  | $1.40 \pm 0.99$   | $971 \pm 16$   | $0.92 \pm 0.38$   | $-7 \pm 5$   | $-34.3 \pm 79.6$ |
| PC/Cyhexon/24 | $1149 \pm 113$ | $11.40 \pm 6.14$  | $949 \pm 83$   | $6.60 \pm 4.97$   | $-17 \pm 12$ | $-42.1 \pm 72.9$ |
| PC/Cyhexon/16 | $1290 \pm 105$ | $70.17 \pm 21.54$ | $1304 \pm 53$  | $96.67 \pm 50.00$ | $+1 \pm 8$   | $37.8 \pm 78.5$  |
| PC/Cyhexon/18 | $1336 \pm 86$  | $1.25 \pm 0.27$   | $1177 \pm 71$  | $1.83 \pm 0.61$   | $-12 \pm 9$  | $46.4 \pm 54.3$  |
| PC/Cyhexon/19 | $1528 \pm 72$  | $3.05 \pm 2.05$   | $1462 \pm 129$ | $2.42 \pm 1.16$   | $-4 \pm 9$   | $-20.7 \pm 78.6$ |
| PC/Cyhexon/25 | $1732 \pm 112$ | $3.15 \pm 1.63$   | $1578 \pm 51$  | $1.17 \pm 0.52$   | $-9 \pm 7$   | $-62.9 \pm 63.4$ |

Tabelle 5.10 : Vergleich der Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten von getemperten und nicht getemperten Polycarbonatfilmen.  $d_g$ ,  $d_{ng}$ : Schichtdicken der getemperten/nicht getemperten Schichten

$(R_a)_g$ ,  $(R_a)_{ng}$ : Oberflächenrauigkeiten der getemperten/nicht getemperten Schichten

$c_w = 1$  % und einer  $c_w = 20$  % Lösung. Ein Teil der Filme wurde über Nacht bei ca.  $80^\circ C$  unter Vakuum getempert, der andere Teil war für den Nachweis von Cyclohexanon in nicht getemperten Filmen bestimmt. Im Anschluß an die Temperung wurden die getemperten und ungetemperten Filme in jeweils 10 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst, so daß PC/THF-Lösungen mit eventuell noch vorhandenen Cyclohexanonspuren zur Analyse vorhanden waren.

Nach einigen Voruntersuchungen stellte sich zur Auftrennung der verschiedenen Lösungskomponenten folgendes, sich zeitlich veränderndes Eluenslösungsgemisch heraus.

| $t$ [min] | Anteil THF [%] | Anteil H <sub>2</sub> O [%] |
|-----------|----------------|-----------------------------|
| 0         | 50             | 50                          |
| 10        | 100            | 0                           |

Tabelle 5.11 : Zusammensetzung der Eluenslösung für die HPLC Analyse

Die Analysedaten der Lösungen aus den getemperten und ungetemperten Filmen sind in den folgenden Diagrammen gezeigt (Abb. 5.13 ).

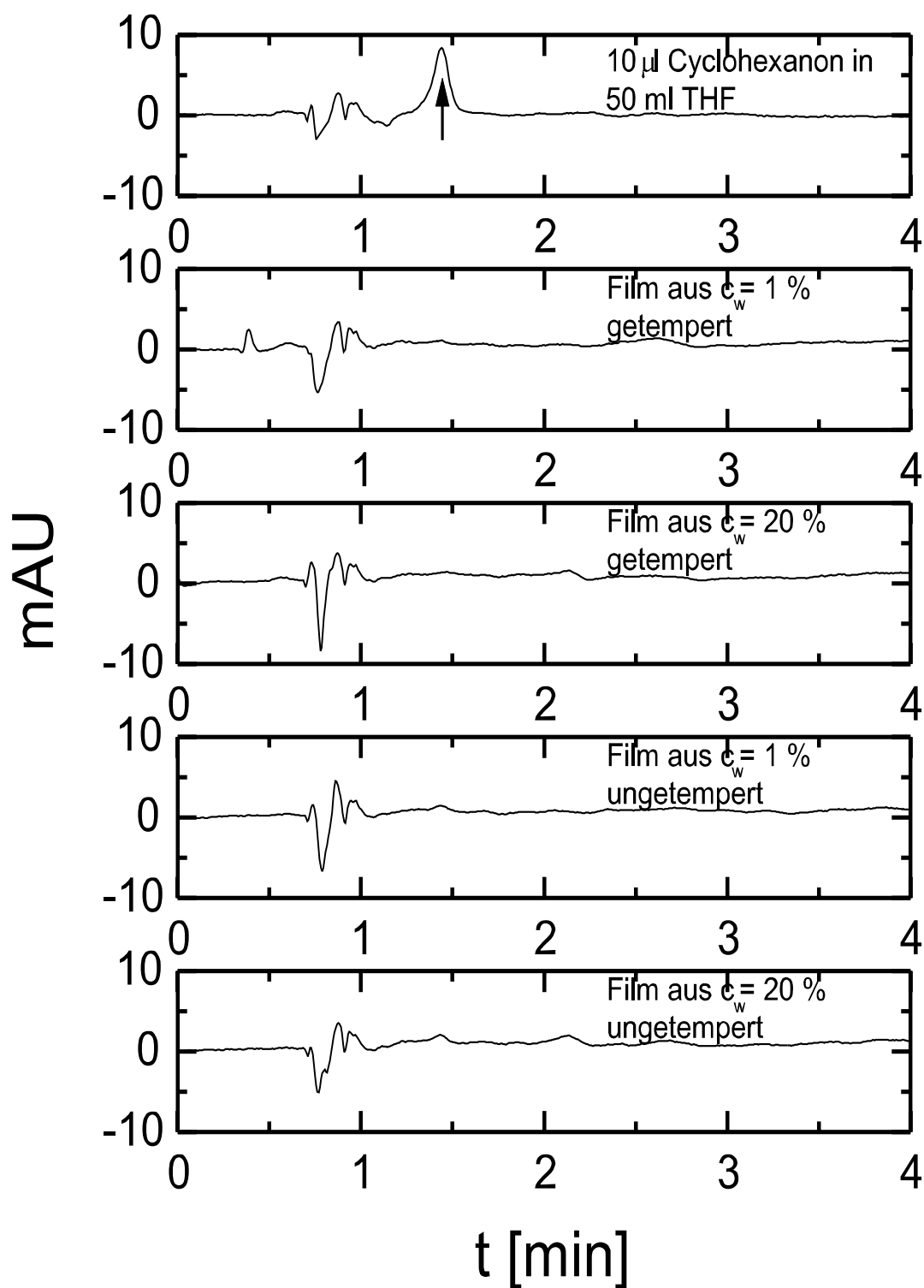


Abbildung 5.13 : Ergebnisse der HPLC-Restlösungsmittelanalyse. In dem obersten Diagramm ist die Position des Cyclohexanonpeaks gezeigt. Die „Ausschläge“ bei einer 3/4 min werden durch die Lösungsmittelkomponente verursacht, welche nicht mit der Trennsäule wechselwirkt. In diesem Fall also vom THF. In den Diagrammen der ungetemperten Filme ist die Peakposition des Cyclohexanon gerade noch sichtbar.

Die HPLC-Diagramme der nicht getemperten Schichten besitzen einen schwach ausgeprägten Cyclohexanonpeak, der bei den getemperten Schichten nicht vorhanden ist. Hieraus kann auf die zu erwartenden geringen Lösungsmittelrückstände in den nicht getemperten Schichten geschlossen werden. Das Entweichen des Lösungsmittels durch das Tempern wirkt sich demnach auf die Abnahme der Schichtdicke aus. Die Auswirkung der Temperung auf die Oberflächenrauigkeit ist dagegen unbedeutend. Mit den Experimenten wurde außerdem demonstriert, daß mit dem HPLC-Analyseverfahren die gewählten Temperungsbedingungen zur Beseitigung von Restlösungsmittel kontrolliert werden können.

## 5.4 Optische Untersuchungen

Die optischen Untersuchungen hatten wie bei den Polystyrolfilmen das Ziel, die Messung der Dämpfung von  $TE_0$ -Wellenleitermoden zur Beurteilung der Schichtqualität heranzuziehen. Als Laserwellenlängen standen  $\lambda = 633 \text{ nm}$  und  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  zur Verfügung. Durch die vorhandenen Defektstellen in den Schichten und der dadurch verursachten Streuverluste sind die Dämpfungswerte der Polycarbonatschichten höher als die Dämpfungswerte der Polystyrolschichten (bei der Wellenlänge  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ). Wie Tab.5.12 zeigt, liegen die Dämpfungswerte  $\alpha^{gw}(633)$  zwischen  $3 \text{ dB/cm}$  und  $20 \text{ dB/cm}$  und  $\alpha^{gw}(1064)$  zwischen  $1 \text{ dB/cm}$  und  $10 \text{ dB/cm}$ . Die Filme wurden aus  $c_w = 4.8 \text{ \%}$  und  $c_w = 9.1 \text{ \%}$  Lösungen in einem Temperaturbereich von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt (Tab.5.2). Die Dämpfungswerte nehmen mit der Schichtdicke stark zu.

| Film<br>nummer | $d$<br>[nm]    | $R_a$<br>[nm]   | $\alpha^{gw}(633)$<br>[dB/cm] | $\alpha_2^{gw}(633)$<br>[dB/cm] | $\alpha^{gw}(1064)$<br>[dB/cm] | $\alpha_2^{gw}(1064)$<br>[dB/cm] |
|----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| PC/DMF/37      | $372 \pm 15$   | $1.06 \pm 0.38$ | $2.5 \pm 0.3$                 | 3.4                             | $0.3 \pm 0.2$                  | 1.4                              |
| PC/DMF/38      | $600 \pm 42$   | $1.13 \pm 0.35$ | $7.9 \pm 1.1$                 | 9.0                             | $1.6 \pm 0.3$                  | 2.4                              |
| PC/DMF/39      | $1473 \pm 110$ | $1.44 \pm 0.50$ | $20 \pm 2.1$                  |                                 | $9.5 \pm 0.8$                  | 10.4                             |

Tabelle 5.12 : Dämpfungskoeffizienten von Polycarbonatfilmen, die aus PC/DMF Lösungen hergestellt wurden. In der Tabelle sind auch die Dämpfungswerte  $\alpha_2^{gw}(633)$  und  $\alpha_2^{gw}(1064)$  gezeigt, welche auf den Anteil des sich im Film ausbreitenden Feldes  $P_2(633)$  bzw.  $P_2(1064)$  korrigiert worden sind.

$\alpha^{gw}(633)$ ,  $\alpha^{gw}(1064)$  bezeichnen die Dämpfungskoeffizienten der  $TE_0$ -Mode bei der Wellenlänge  $\lambda = 633 \text{ nm}$  bzw.  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ . Diese Dämpfungswerte können, wie in Kap.2 und Kap.4 beschrieben wurde, auf die Anteile des sich in der Wellenleiterschicht ausbreitenden Feldes normiert werden. Hierdurch erhält man die korrigierten Dämpfungsverluste  $\alpha_2^{gw}(633) = \alpha^{gw}(633)/P_2(633)$  und  $\alpha_2^{gw}(1064) = \alpha^{gw}(1064)/P_2(1064)$ . Die Feldanteile  $P_2(633)$  und  $P_2(1064)$  sind in Tab.5.14 gezeigt. Die korrigierten Dämpfungswerte  $\alpha_2^{gw}(633)$  und  $\alpha_2^{gw}(1064)$  sind größer als  $\alpha^{gw}(633)$  und  $\alpha^{gw}(1064)$ , da in die korrigierten Dämpfungswerte die verschwindend geringen Dämpfungen der Luft- und Substratanteile nicht eingehen.

Die Ergebnisse der Dämpfungsmessungen an den aus PC/Cyclohexanonlösungen präparierten Schichten sind in Tab. 5.13 zusammengefaßt (siehe auch Tab.5.6 ).

| Film<br>nummer | $d$<br>[nm]    | $R_a$<br>[nm]     | $\alpha^{gw}(633)$<br>[dB/cm] | $\alpha_2^{gw}(633)$<br>[dB/cm] | $\alpha^{gw}(1064)$<br>[dB/cm] | $\alpha_2^{gw}(1064)$<br>[dB/cm] |
|----------------|----------------|-------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| PC/Cyhexon/10  | $252 \pm 10$   | $0.67 \pm 0.26$   | $3.5 \pm 0.8$                 | 7.3                             |                                |                                  |
| PC/Cyhexon/11  | $283 \pm 11$   | $1.08 \pm 0.38$   | $2.8 \pm 0.6$                 | 5.1                             |                                |                                  |
| PC/Cyhexon/12  | $368 \pm 11$   | $0.83 \pm 0.26$   | $3.7 \pm 1.2$                 | 4.9                             | $1.0 \pm 0.4$                  | 3.8                              |
| PC/Cyhexon/14  | $673 \pm 26$   | $0.92 \pm 0.38$   | $12.3 \pm 0.8$                | 14.1                            | $4.4 \pm 0.2$                  | 6.0                              |
| PC/Cyhexon/15  | $801 \pm 23$   | $0.75 \pm 0.27$   | $10.1 \pm 0.6$                | 10.8                            | $4.5 \pm 0.5$                  | 5.6                              |
| PC/Cyhexon/23  | $971 \pm 16$   | $0.92 \pm 0.38$   | $11.3 \pm 2.9$                | 12.3                            | $4.2 \pm 2.3$                  | 4.9                              |
| PC/Cyhexon/22  | $996 \pm 88$   | $72.25 \pm 24.08$ | $7.7 \pm 1.4$                 | 8.2                             | $2.8 \pm 2.7$                  | 3.3                              |
| PC/Cyhexon/16  | $1304 \pm 53$  | $96.67 \pm 50.00$ | $12.1 \pm 0.9$                | 12.9                            | $2.8 \pm 1.7$                  | 3.0                              |
| PC/Cyhexon/19  | $1462 \pm 129$ | $2.42 \pm 1.16$   | $18.8 \pm 1.8$                | 20.0                            | $9.5 \pm 1.4$                  | 10.4                             |
| PC/Cyhexon/25  | $1578 \pm 51$  | $1.17 \pm 0.52$   | $19.8 \pm 2.3$                | 20.9                            | $6.1 \pm 1.4$                  | 6.7                              |

Tabelle 5.13 : Resultate der Wellenleiterdämpfungsmessungen an Polycarbonatschichten. Die Filme wurden aus PC/Cyclohexanon Lösungen präpariert. Die Ergebnisse beziehen sich auf die  $TE_0$  Mode. Deutlich erkennbar ist ein Anstieg der Dämpfungskoeffizienten mit zunehmender Filmdicke.

$\alpha^{gw}(633)$ ,  $\alpha^{gw}(1064)$ : Dämpfungskoeffizient der  $TE_0$ -Mode bei der Wellenlänge  $\lambda = 633 \text{ nm}$  bzw.  $\lambda = 1064 \text{ nm}$

$\alpha_2^{gw}(633)$ : korrigierter Dämpfungswert für  $\lambda = 633 \text{ nm}$

$\alpha_2^{gw}(1064)$ : korrigierter Dämpfungswert für  $\lambda = 1064 \text{ nm}$

Obwohl bei Raumtemperatur eine Schichtpräparation mit zufriedenstellenden Resultaten für Konzentrationen  $c_w < 5 \%$  möglich war, zeigt sich hier deutlich der Einfluß der zunehmenden Defektzahl auf die Dämpfung bei steigender Ausgangskonzentration der Lösung und damit zunehmender Filmdicke. Abb. 5.14 veranschaulicht dieses Verhalten. Eine Abhängigkeit von  $\alpha^{gw}$  von der Oberflächenrauigkeit  $R_a$  oder von  $R_a/d$  ist nicht erkennbar, wie unmittelbar aus den Tab.5.6 und 5.13 hervorgeht. Die geringsten Dämpfungswerte weisen Schichtdicken zwischen  $200 \text{ nm}$  und  $400 \text{ nm}$  auf.  $\alpha^{gw}(633)$  liegt hier zwischen  $2 \text{ dB/cm}$  und  $4 \text{ dB/cm}$ ,  $\alpha_2^{gw}(633)$  entsprechend etwas höher (zwischen  $5 \text{ dB/cm}$  und  $7 \text{ dB/cm}$ ). Mit der Laserwellenlänge  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  wurden Dämpfungswerte von  $1 \text{ dB/cm}$  bis  $4 \text{ dB/cm}$  erreicht, obwohl zur Anregung von Wellenleitermoden in diesem Fall eine etwas höhere Mindestschichtdicke erforderlich ist. In Tab.5.14 wird dies deutlich.

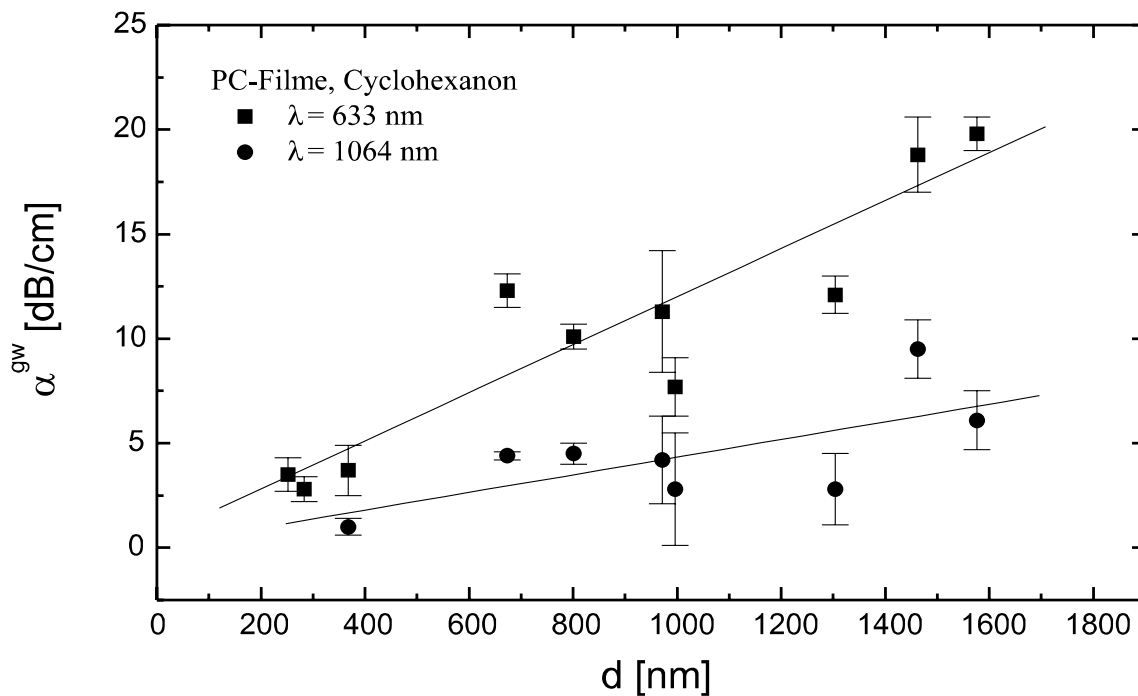


Abbildung 5.14 : Darstellung der nicht korrigierten Dämpfungswerte  $\alpha^{gw}(633)$  und  $\alpha^{gw}(1064)$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Dämpfungswerte nehmen unabhängig von der Wellenlänge mit wachsender Schichtdicke zu.

|                               | Filmnummer      | $d \text{ [nm]}$ | $P_2(633)$ | $P_2(1064)$ |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------------|-------------|
| PC<br>in<br>Cyclo-<br>hexanon | PC/Cyhexanon/10 | $252 \pm 10$     | 0.4774     |             |
|                               | PC/Cyhexanon/11 | $283 \pm 11$     | 0.5500     |             |
|                               | PC/Cyhexanon/12 | $368 \pm 11$     | 0.7576     | 0.2621      |
|                               | PC/Cyhexanon/14 | $673 \pm 26$     | 0.8733     | 0.7338      |
|                               | PC/Cyhexon/15   | $801 \pm 23$     | 0.9322     | 0.8108      |
|                               | PC/Cyhexon/23   | $971 \pm 16$     | 0.9172     | 0.8564      |
|                               | PC/Cyhexon/22   | $996 \pm 88$     | 0.9419     | 0.8601      |
|                               | PC/Cyhexon/25   | $1304 \pm 53$    | 0.9373     | 0.9292      |
|                               | PC/Cyhexon/19   | $1462 \pm 129$   | 0.9421     | 0.9163      |
|                               | PC/Cyhexon/26   | $1578 \pm 51$    | 0.9486     | 0.9128      |
| PC<br>in<br>DMF               | PC/DMF/37       | $372 \pm 15$     | 0.7287     | 0.2221      |
|                               | PC/DMF/38       | $600 \pm 42$     | 0.8745     | 0.6711      |
|                               | PC/DMF/39       | $1473 \pm 110$   |            | 0.9340      |

Tabelle 5.14 : Anteile des in den Polycarbonatschichten geführten elektromagnetischen Lichtfeldes der  $TE_0$  Moden. Mit den Werten  $P_2(633)$  und  $P_2(1064)$  können die Luft- bzw. Substratbeiträge zur Dämpfung  $\alpha^{gw}(633)$  bzw.  $\alpha^{gw}(1064)$  herauskorrigiert werden. Die um die Luft- bzw. Substratbeiträge bereinigten Dämpfungswerte  $\alpha_2^{gw}(633)$  und  $\alpha_2^{gw}(1064)$  sind aufgrund der sehr geringen Luft- und Substratdämpfung etwas größer.

Hier sind die in den Polycarbonatfilmen geführten Anteile des Feldes  $P_2(633)$  und  $P_2(1064)$  aufgelistet, die als Grundlage zur Berechnung der korrigierten Dämpfungskoeffizienten dienen.  $P_2(1064)$  ist für eine bestimmte Filmdicke immer kleiner als  $P_2(633)$ .

## 5.5 Diskussion

Die Herstellung von Polycarbonatfilmen ist durch zwei Merkmale gekennzeichnet. Erstens ist eine Schichtpräparation aus Polycarbonat/DMF-Lösungen bei Raumtemperatur nicht möglich, wie Abb. 5.2 zeigt. Zweitens stellen die vorhandenen Defekte in den aus höherkonzentrierten PC/DMF- und PC/Cyclohexanonlösungen hergestellten Polycarbonatfilmen ein schwerwiegendes Problem dar, welches eine Nutzung dieser Polymer/Lösungsmittelkombinationen zur Präparation dämpfungsarmer Lichtwellenleiterschichten fraglich erscheinen läßt. Der zugrundeliegende Prozeß ist in beiden Fällen möglicherweise auf Entnetzungs Vorgänge zurückzuführen. Zur Stützung dieser Vermutung wird daher zunächst ein Überblick über die zur Entnetzung von Polymerfilmen erschienene Literatur gegeben und anschließend die Ergebnisse vor dem Hintergrund der literaturbekannten Resultate interpretiert.

### 5.5.1 Literaturüberblick zur Entnetzung

Die Entnetzung verläuft nach Thiele et.al.[100] in drei Schritten ab: Aufreißen des Films, d.h. Bildung von Lochdefekten an verschiedenen Stellen des Films, Wachstum der Löcher bis zur Entstehung eines polygonalen Netzwerks und schließlich Zerfall des Netzwerks und Entstehung von Polymertröpfchen auf dem Substrat. Während die Dynamik des Lochwachstums gut verstanden ist [101], ist das Verständnis zur Lochbildung noch unzureichend [102]. Die Entstehung der Löcher wird auf zwei verschiedene Mechanismen zurückgeführt [103]: Zum einen auf heterogene Nukleation an Defekten (z.B. Verunreinigungen der Polymerlösung, Staub, etc.) sowie auf das (exponentielle) Anwachsen kleiner Dickenschwankungen, welches beispielsweise durch langreichweitige van der Waals-Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und der Polymerlösung induziert werden kann [104, 103, 105, 106]. Dieser zweite Entnetzungsmechanismus wird mit spinodaler Entnetzung bezeichnet und ist für Filme der Dicke  $d \leq 100 \text{ nm}$  von Bedeutung [107].

Insbesondere die spinodale Entnetzung war in den letzten Jahren Gegenstand reger Forschungsaktivitäten [108, 109, 110]. Sehr häufig wurde die spinodale Entnetzung dünner Polystyrolfilme auf Si-Wafern untersucht. Der Entnetzungs Vorgang trat während der Temperung der Filme über der Glasstemperatur  $T_g$  ein [105, 107, 111, 112]. In den Arbeiten von Reiter [73, 107] werden die verschiedenen Entnetzungsstadien (Lochbildung, Lochwachstum, Entstehung des polygonalen Netzwerks und Zerfall des Netzwerks in kleine Tröpfchen) an Polystyrolfilmen der Dicke  $d \leq 100 \text{ nm}$

untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Zahl und der Durchmesser der Polystyroltröpfchen des vollständig entnetzten Films sowie die Zahl der auftretenden Löcher zu Beginn des Entnetzungs Vorgangs Funktionen der Filmdicke sind. Der Lochdurchmesser ist zu allen Zeiten für alle Löcher ungefähr gleich, das Aufreißen des Films geschieht gleichzeitig an verschiedenen Stellen. In Übereinstimmung mit der Theorie [103], [113] fand Reiter eine Proportionalität zwischen der Lochzahl  $N_H$  und der Filmdicke  $d$  gemäß  $N_H \propto d^{-4}$ . Die Zahl der Löcher nimmt also mit zunehmender Filmdicke stark ab. Ferner ist der mittlere Lochabstand nach einer gegebenen Temperungszeit proportional zu  $d^2$ . Die Temperungstemperatur hat lediglich einen Einfluß auf die Wachstumsdynamik der Löcher. Bei geringeren Temperungstemperaturen (die aber trotzdem oberhalb von  $T_g$  liegen) ist die Viskosität des Polymers höher und die Wachstumsrate der Löcher deshalb etwas geringer.

In [114] stand weniger die Bedeutung der Schichtdicke als vielmehr das Substratmaterial sowie die chemische Endgruppenbeschaffenheit des Polystyrols für das Entnetzungsverhalten im Vordergrund. Dabei zeigte sich, daß die Endgruppen und die Substratbehandlung die Entnetzung erheblich beeinflussen kann. So war es beispielsweise möglich, eine Entnetzung durch geeignete Behandlung der Si-Wafer und für Polystyrol mit geeigneter Endgruppenfunktionalisierung auch im Falle einer Temperung oberhalb von  $T_g$  zu verhindern. Die Verhinderung der Entnetzung durch geeignete Substrat- bzw. Polymermodifikationen wird auch in [115] und [116] beschrieben.

Neben diesen gezielt herbeigeführten Änderungen der Polymer/Substrat Wechselwirkung zur Verbesserung der Benetzbarkeit bzw. zur Verhinderung einer Entnetzung wirken sich auch Umweltfaktoren auf das Benetzungsverhalten aus. So wurde beispielsweise von Hecht et. al. [117] die Bedeutung der Luftfeuchtigkeit auf die Benetzbarkeit von Aluminiumsubstraten untersucht. Als Modellsubstanz verwendeten Hecht et. al. ein Dicyanat von Bisphenol-A (DCBA). Die Filme wurden durch Schleuderbeschichtung hergestellt. Bis zu einer Luftfeuchtigkeit von 20 % waren keine Lochdefekte in den Filmen zu erkennen, der Bedeckungsgrad betrug also 100 %. Mit zunehmender Luftfeuchtigkeit zeigten sich Lochdefekte in den Filmen, so daß der Bedeckungsgrad ab ca. 50 % Luftfeuchtigkeit nur noch bei etwa 80 % lag. Eine weitere Steigerung der Luftfeuchtigkeit verringerte den Bedeckungsgrad nicht weiter. Die Ursache für das Auftreten dieser gravierenden Entnetzung ist der sich auf dem Aluminiumsubstrat niederschlagende Wasserfilm, dessen Dicke mit zunehmender Luftfeuchtigkeit von 0.5 nm auf 2.5 nm ansteigt.

Adão et. al. [72] untersuchten die Oberflächenrauigkeit von Polystyrolfilmen in Abhängigkeit vom Substratmaterial. Die Substrate wurden dazu in einen Exzikator gelegt und anschließend mit der PolystyrolLösung bedeckt. Nach der Verdunstung des Lösungsmittels und nach der Temperung ergaben sich abhängig vom Substratmaterial unterschiedliche Rauigkeitswerte. Die Glassorte mit dem höheren Kaliumanteil lieferte die rauheren Schichten. Nach [118] ist der adsorbierte Wasserfilm in Glassubstraten mit hohem Alkalimetallanteil dicker. Die Rauigkeitszunahme wird von Adão et. al. auf den dickeren Wasserfilm zurückgeführt. Der hydrophilere Charakter

des Glassubstrats mit dem höheren Alkalimetallanteil bewirkt eine Herabsetzung der Oberflächenspannung aufgrund des adsorbierten Wasserfilms und eine „Verdrängung“ der Polymerlösung zugunsten des in der Gasphase über dem Substrat befindlichen Wassers.

Ferner wurde in [72] versucht, Polystyrolfilme aus Polystyrol/DMF Lösungen durch Schleuderbeschichtung zu präparieren. Eine Filmpräparation aus dieser Polymer/Lösungsmittelkombination war jedoch nicht möglich. Dieses Verhalten wurde bereits 1979 von Lai [99] gefunden. Lai untersuchte die Schichtqualität von schleuderbeschichteten Resistfilmen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Wurde DMF als Lösungsmittel verwendet und fand die Schleuderbeschichtung unter Luftatmosphäre statt, ergaben sich die von Adão et. al. und in dieser Arbeit beschriebenen Schwierigkeiten. Filme guter Qualität konnten jedoch durch Präparation unter Stickstoffatmosphäre erreicht werden. Lai führt das Scheitern der Schichtpräparation unter Luftatmosphäre auf das stark hydrophile DMF zurück. Während des Beschichtungsvorgangs wird der auf dem Substrat befindliche Wasserfilm (oder eventuell auch Wasserdampf aus der Umgebung) vom DMF adsorbiert, was ein Ausfallen des Polymers zur Folge hat.

Neben der spinodalen Entnetzung und der Substratoberflächenmodifikation durch Adsorption von Wasser aus der Umgebungsluft (oder durch gezielte chemische Veränderung) ist die defektinduzierte Entnetzung für die Diskussion der gefundenen Resultate bedeutsam. In [100] wurden Kollagenfilme durch Schleuderbeschichtung auf Graphitsubstraten aus einer Kollagen/0.1M Essigsäure-Lösung hergestellt. Durch die Luftfeuchtigkeit konnte die Filmdicke bzw. die Verdunstungsrate gesteuert werden. Abhängig von der Luftfeuchtigkeit fanden Thiele et. al. „kleine“ und „große“ Lochdefekte in unterschiedlichen Anteilen. Die kleinen Lochdefekte hatten einen Durchmesser von ca. 50 nm und wurden spinodaler Entnetzung zugeordnet. Der Durchmesser der großen Lochdefekte nahm mit wachsender Luftfeuchtigkeit von 400 nm bis etwa 800 nm zu während die Zahl der auf spinodale Entnetzung zurückzuführenden Lochdefekte geringer wurde und für Luftfeuchtigkeitswerte über 70 % gänzlich verschwand. Diese größeren Lochdefekte wurden einer defektinduzierten Entnetzung zugeschrieben. Als Defektquelle ist die Graphitoberfläche anzusehen, die nicht atomar glatt sondern durch terrassenartige monolagige Versetzungen gekennzeichnet ist. Aus den Untersuchungen folgt, daß die Entnetzung durch Nukleation früher eintritt als die spinodale Entnetzung. Bei höherer Luftfeuchtigkeit haben die defektinduzierten Löcher mehr Zeit zum Wachsen und können noch vor Inkrafttreten der spinodalen Entnetzung eine vollständige Kollagenfilmentnetzung verursachen.

In [101] wurde die defektinduzierte Entnetzungsdynamik von Silikonöl auf Si-Wafern behandelt. Dabei zeigte sich, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Löcher  $v = dR/dt$  unabhängig vom Lochradius  $R$  und unabhängig von der Filmdicke ist. Desweiteren ist  $v$  umgekehrt proportional zur Viskosität des Silikonöls und hängt in dritter Potenz vom Kontaktwinkel  $\theta_e$  zwischen Öl und Wafer ab ( $v \propto \theta_e^3$ ).

In [112] wurde der Entnetzungsvorgang ultradünner ( $d < 25$  nm) Polystyrolfilme auf Si-Wafern untersucht. Die Entnetzung wurde durch Tempern der Filme bei  $T =$

144 °C induziert. Die durch Keimbildung verursachten Lochdefekte unterschieden sich von den durch spinodales Entnetzen entstandenen durch das Vorhandensein des Defektkeims im Zentrum des Lochs. Die Filme wurden mit AFM untersucht. Der Anteil der durch Keimbildung hervorgerufenen Defekte war sehr gering und lag unter 5 %.

Eine interessante Arbeit zur defektinduzierten Entnetzung wurde von Jacobs et. al. veröffentlicht [102]. Hierin wird die Bedeutung der spinodalen Entnetzung dünner Filme in Frage gestellt. Stattdessen wird die Entstehung sämtlicher Löcher auf Defekte zurückgeführt. Als Modellsubstanz dienten abermals getemperte ( $T > T_g$ ) Polystyrolfilme auf Si-Wafern. Untermuert wurde diese Vermutung durch die Aufstellung und Auswertung der Zweipunkt-Korrelationsfunktion und durch die Berechnung von Minkowski-Funktionalen. Beide mathematischen Verfahren liefern keine Hinweise auf einen (schichtdickenabhängigen) bevorzugten Abstand der Löcher, welcher für ein spinodales Entnetzen typisch ist. Als Defektquellen wurde ausdrücklich auch das Lösungsmittel Toluol genannt, jedoch sind die aufgrund der Polymorphologie entstehenden intrinsischen Defekte dominierend. Dieser Defektyp besteht aus Gaseinschlüssen, welche sich an den Stellen geringerer Polymerdichte im Film bilden. Wurden die Filme unter einem Druck  $p < 1 \text{ mbar}$  getempert, konnte eine Entnetzung verhindert werden. Dieses Ergebnis zeigt, daß der Umgebungsdruck Auswirkungen auf das Entnetzungsverhalten hat und daß die Lochdefekte vielleicht tatsächlich auf Gaseinschlüsse zurückzuführen sind.

### 5.5.2 Ergebnisinterpretation

Vor allem aus der Arbeit von Lai [99] folgt, daß das hydrophile Lösungsmittel DMF die Schichtpräparation aus Polycarbonat/DMF-Lösungen bei Raumtemperatur nachhaltig beeinträchtigt. Das DMF wechselwirkt mit dem Wasserfilm auf der Oberfläche des Glassubstrats. Dadurch kann Polycarbonat aus der Lösung ausfallen und als Keim für Entnetzungsprozesse dienen. Als Resultat erhält man die in Abb. 5.2 gezeigten Polycarbonatstrukturen, welche sich abhängig von der Konzentration der Ausgangslösung ändern. Bei einer Erhöhung der Präparationstemperatur verdunstet der Wasserfilm und ein Ausfallen des Polycarbonats wird hierdurch unterbunden.

Eine Erhöhung der Präparationstemperatur ist desweiteren zur Reduzierung der Zahl der Lochdefekte vorteilhaft. Die Defektzahl nimmt mit zunehmender Präparationstemperatur ab. Die spinodale Entnetzung kann als Entstehungsmechanismus der Defekte ausgeschlossen werden, da diese erst in Schichtdickenbereichen unter 100 nm einsetzt. Außerdem nimmt die Lochzahl in vierter Potenz der Schichtdicke ab, im Gegensatz zu dem hier festgestellten Verhalten einer Zunahme der Defektstellen mit zunehmender Ausgangskonzentration und damit zunehmender Schichtdicke.

Die Ursache der Lochdefekte ist allem Anschein nach eine defektinduzierte Entnetzung. Dies wurde auch von K. Jacobs als wahrscheinlich angesehen [119]. Als Defekte, die als Nukleationskeime das Aufreißen des Polymerfilms und die Lochbildung

induzieren, kommen vor allem Verunreinigungen in Betracht. Der Hauptbestandteil der Verunreinigungen dürfte ausgeliertes Polycarbonat sein. Ein Ausgelieren der Polymerlösung während der Schleuderbeschichtung führt laut Pethrick und Rankin [20] zu den beobachteten Lochdefekten. Gestützt wird diese Mutmaßung durch die beobachtete Gelbildung der höherkonzentrierten PC/DMF Lösungen. Polycarbonatfilme relativ guter Qualität können jedoch hergestellt werden, wenn die Lösungen unmittelbar vor dem Beschichtungsvorgang gefiltert werden. Dies wurde beispielsweise durch einen Film aus einer  $c_w = 20$  % PC/Cyclohexanon Lösung belegt.

Bei den PC-Schichten aus den  $c_w = 9.1$  % und den  $c_w = 13$  % PC/Cyclohexanon Lösungen beobachtet man ein starkes Anwachsen der Rauhigkeit bei einer Temperatur von  $T = 100$  °C. Dieses Verhalten tritt bei den aus PC/DMF Lösungen hergestellten Filmen nicht auf. Ein Blick auf die Viskositäten der beiden Lösungsmittel (siehe Tab.5.1) und auf die temperaturabhängigen Viskositätsmessungen zeigt deutlich höhere Viskositätswerte für Cyclohexanon und der PC/Cyclohexanonlösungen als für die entsprechenden Werte von DMF und der PC/DMF Lösungen. Die Verknüpfung der hohen Viskosität der konzentrierteren PC/Cyclohexanon Lösungen mit einer hohen Verdunstungsrate bewirkt wahrscheinlich die starke Rauheitszunahme bei  $T = 100$  °C. Die hohe Verdunstungsrate führt ein schnelles Anwachsen der ohnehin schon hohen Viskosität herbei, so daß hierdurch ein Ausheilen der bereits im Zusammenhang mit der Polystyrol-Schichtpräparation auftretenden Oberflächenwellen nicht mehr möglich ist. Die Viskositäten der PC/DMF-Lösungen sind dagegen geringer, so daß eine Relaxation der Oberflächenwellen trotz der hohen Verdunstungsrate noch möglich ist und als Folge hiervon die Rauhigkeit der Filme auch bei  $T = 100$  °C noch gering ist.

Im Zusammenhang mit der Viskosität stehen die Untersuchungen von Pethrick und Rankin [20] und die Ergebnisse der Tab.5.8 und 5.9. Die von Pethrick und Rankin gezogenen Schlußfolgerungen bezüglich der Präparation glatter Filme sind nicht direkt auf die aus PC/Cyclohexanonlösungen hergestellten Schichten übertragbar. Auch die Filme aus  $c_w = 1$  % PC/DMF-Lösung, für die  $[\eta] \cdot c < 1$  gilt, haben geringe Rauheitswerte  $R_a$  und sind darüberhinaus frei von Defektstellen. Die Oberflächenrauheit ist nahezu konzentrationsunabhängig, falls die Präparationstemperatur unterhalb von  $T = 50$  °C liegt, und zwar auch dann, wenn  $[\eta] \cdot c > 1 - 2$  ist. Steigt die Temperatur an, so findet man bei den aus  $c_w = 9.1$  % und  $c_w = 13$  % Lösungen ein erhebliches Anwachsen der Oberflächenrauheit, während  $[\eta] \cdot c$  mit steigender Temperatur abnimmt. Diese Tendenz steht im Widerspruch zu [20], wo ein Anwachsen der Rauhigkeit mit zunehmenden  $[\eta] \cdot c$ -Werten festgestellt wurde.

Zur Präparation dämpfungsarmer Wellenleiter ist das Verhältnis aus Schichtrauheit und Schichtdicke  $R_a/d$  von Bedeutung [56, 58]. Dieses Verhältnis muß zur Reduzierung der Streuverluste möglichst gering sein (Kap.2). In Abb. 5.15 sind die Abhängigkeit von  $R_a/d$  von der Konzentration für PC/DMF und PC/Cyclohexanon einander gegenübergestellt, Abb. 5.16 zeigt entsprechend die Abhängigkeiten von der Präparationstemperatur. Schließlich ist in Abb. 5.17  $R_a/d$  gegen die Umdrehungszahl für das PC/DMF-System aufgetragen.

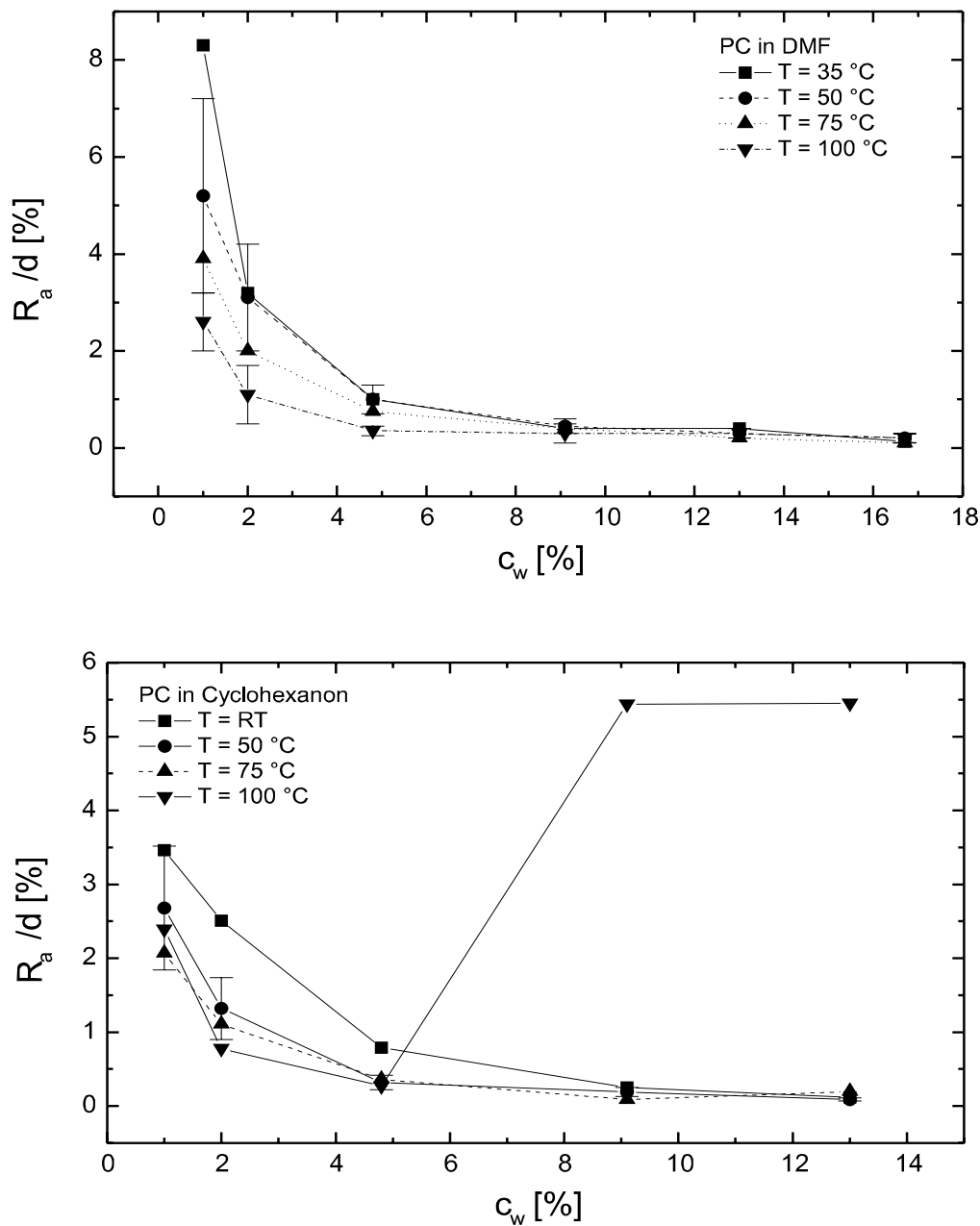


Abbildung 5.15 : Vergleich von  $R_a/d(c_w)$  für PC/Cyclohexanon und PC/DMF. Während die  $R_a/d$ -Werte der aus PC/DMF Lösungen hergestellten Schichten mit zunehmender Konzentration abnehmen, wächst  $R_a/d$  der PC/Cyclohexanonfilme für hohe Temperaturen und Konzentrationen an.

Die Abb. 5.15 und 5.16 belegen, daß  $R_a/d$  dann am kleinsten wird, wenn die Schichtpräparation bei Temperaturen  $T < 75\text{ }^\circ\text{C}$  und hohen Konzentrationen erfolgt. Die geringsten  $R_a/d$ -Werte ergeben sich also für kleine Umdrehungszahlen,

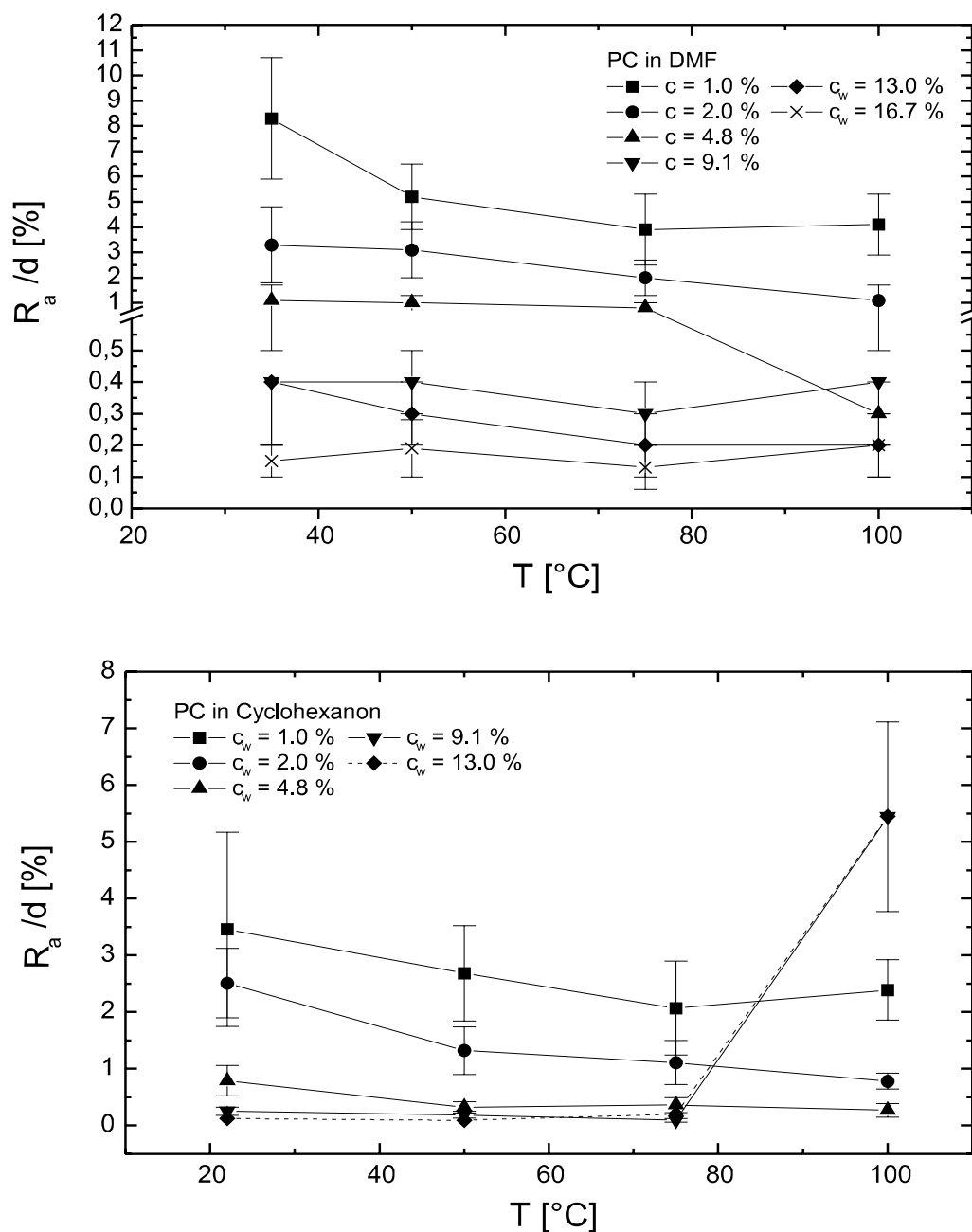


Abbildung 5.16 : Vergleich von  $R_a/d(T)$  für PC/DMF und PC/Cyclohexanon.

hochkonzentrierte Lösungen und Präparationstemperaturen  $RT < T < 75^\circ\text{C}$ . Hierzu sind jedoch zwei einschränkende Bemerkungen zu machen.

Erstens steigt die Zahl der Defekte in den Polycarbonatschichten mit zunehmender Konzentration an, wenn DMF oder Cyclohexanon als Lösungsmittel verwendet werden. Hier ist eine Filterung der Lösungen kurz vor dem Präparationsprozeß empfehlenswert. Die beste Lösung zur Vermeidung von Defekten ist jedoch die Verwendung eines besser geeigneten Lösungsmittels (vgl. Kap.6).

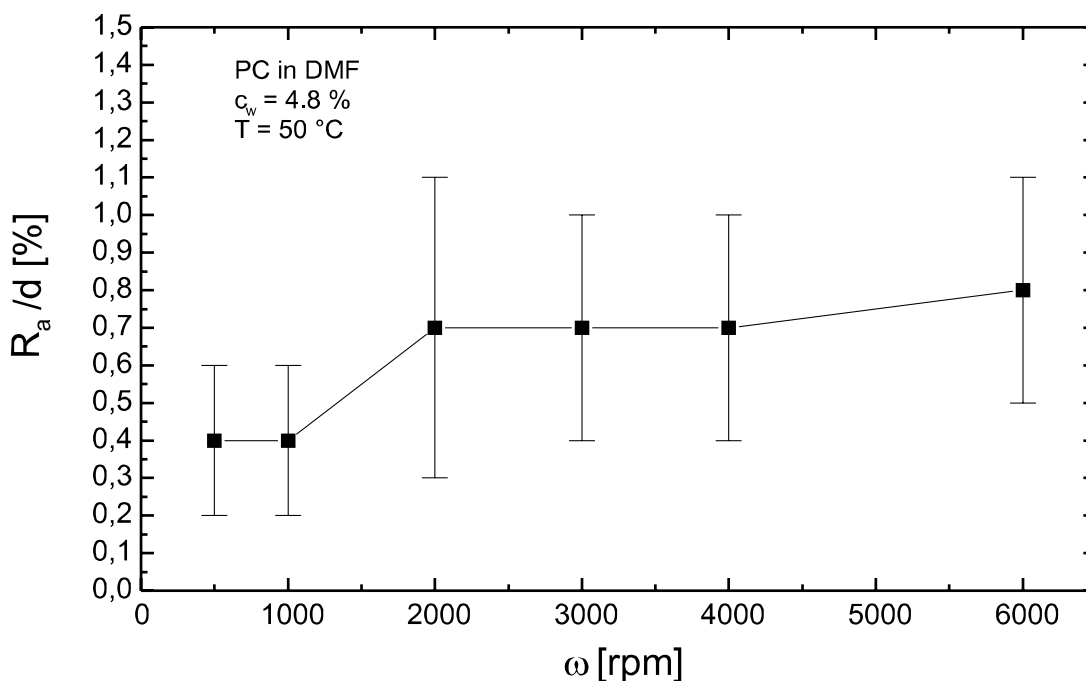


Abbildung 5.17 : Abhängigkeit von  $R_a/d$  von  $\omega$ . Das Verhältnis  $R_a/d$  nimmt mit zunehmender Umdrehungszahl zu.

Zweitens ist die Schichtdicke für bestimmte Anwendungszwecke auf einen bestimmten Wert festgelegt, so daß die Minimierung von  $R_a/d$  auf eine Reduzierung der Schichtrauigkeit hinausläuft. Die Schichtrauigkeit hängt jedoch nicht signifikant von den Präparationsparametern  $c_w$  und  $\omega$  ab, solange die Temperatur unter  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  bleibt. Jeder Parametersatz  $(c_w, \omega)$ , mit dem die gewünschte Schichtdicke erreichbar ist, liefert deshalb die gleichen Rauigkeitswerte  $R_a$  (für  $T < 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Zur Vermeidung von Defekten beim Gebrauch von DMF oder Cyclohexanon sollte allerdings  $c_w \leq 5 \%$  sein.

Die Schlußfolgerungen zur Präparation von Polycarbonatfilmen aus PC/DMF und PC/Cyclohexanon lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Um ein Ausfallen des Polycarbonats bei Verwendung des Lösungsmittels DMF zu verhindern, sind Präparationstemperaturen oberhalb der Raumtemperatur notwendig. Hierdurch wird der Wasserfilm auf der Substratoberfläche reduziert, der für das Ausfallen des Polycarbonats verantwortlich gemacht wird, analog zu Überlegungen von [99].
2. Zur Reduzierung von Defekten ist darauf zu achten, die Lösungen erst kurz vor der Präparation zu filtern. Lichtstreuungsmethoden sind zum Studium der Gelpartikelentstehung und des Partikelwachstums in den Ausgangslösungen emp-

fehlenswert, können leider jedoch keine Auskünfte über die Zahl der während der Beschichtung neu entstehenden Gelpartikel liefern.

3. Bis zu einer Konzentration von  $c_w = 5\%$  war eine Herstellung von Polycarbonatschichten mit geringer Defektzahl und geringen  $R_a$  bzw.  $R_a/d$ -Werten aus PC/DMF- und PC/Cyclohexanonlösungen möglich. Die zunehmend schlechter werdende Schichtqualität mit steigender Konzentration ist vermutlich auf die Entstehung von Gelpartikeln zurückzuführen. Das bedeutet, daß sowohl DMF als auch Cyclohexanon keine geeigneten Lösungsmittel für die Schichtpräparation von Polycarbonatfilmen sind. Insofern ist die Tabelle in [98], in der sowohl DMF als auch Cyclohexanon als Lösungsmittel für Polycarbonat aufgeführt sind, nicht uneingeschränkt benutzbar.
4. Am PC/Cyclohexanon-System zeigt sich ein starker Anstieg der Oberflächenrauigkeit und von  $R_a/d$  bei hohen Präparationstemperaturen ( $T > 75\text{ }^\circ\text{C}$ ) und Konzentrationen ( $c_w = 13\%$ ). Hierfür ist vermutlich der schnelle Anstieg der Viskosität durch die hohe Verdunstungsrate des Lösungsmittels verantwortlich. Der schnelle Viskositätsanstieg verhindert die Relaxation von Störungen der Filmoberfläche (Oberflächenwellen, Kräuselungen). Hohe Präparationstemperaturen sollten deshalb vermieden werden.

Aus Kap.4 und Kap.5 sind einige Gemeinsamkeiten ableitbar, die zur Herstellung von Polymerfilmen geringer Rauigkeit wichtig sind. Diese sind wahrscheinlich auf andere Polymer/Lösungsmittel-Systeme übertragbar und sollen deshalb im nächsten Kapitel behandelt werden.

## 6 Einfluß der Präparationsparameter auf die Schichtqualität

Aus den Ergebnissen der Kap.4 und 5 sind Richtlinien ableitbar, durch deren Einhaltung Wellenleiterschichten guter Qualität präpariert werden können. Qualitativ gute Wellenleiterschichten sind durch geringe Lichtwellenleiter-Dämpfungsverluste gekennzeichnet. Wie in Kap.7 noch erläutert wird, können die Dämpfungsverluste verschiedene Ursachen haben. Durch den Herstellungsprozeß zugänglich ist insbesondere die Schichtrauhigkeit und Schichtdicke, deren Verhältnis die Streuverluste an der Film/Luft-Grenzfläche bestimmt (siehe Gl. 2.95 ). Insofern ist das Herstellungsverfahren auf die Präparation von Schichten gleichmäßiger Dicke und geringer Oberflächenrauhigkeit zu optimieren. Um den Einfluß der Präparationsparameter Konzentration der Ausgangslösung  $c_w$ , Umdrehungszahl  $\omega$  und Temperatur  $T$  auf die Schichtdicke  $d$  und Schichtrauhigkeit  $R_a$  zu bestimmen, waren umfangreiche Meßreihen notwendig. Aus Gl. 2.95 geht hervor, daß zur Minimierung der Streuverluste große Schichtdicken und geringe Rauheitswerte der Wellenleiteroberfläche notwendig sind. Allerdings erfordern bestimmte Anwendungen (Reflektometrie, Ein-Moden-Wellenleiter) eine Beschränkung der Schichtdicke, d. h. die Reduzierung der Streuverluste ist dann nur durch eine Verringerung der Oberflächenrauhigkeit möglich. Gl. 2.95 gilt nur, wenn die Oberflächenrauhigkeit und die Schichtdicke unabhängig voneinander beliebig eingestellt werden können. Die durch Schleuderbeschichtung hergestellten Filme erfüllen diese Bedingung nicht. Während die Rauigkeit der Polycarbonatfilme im allgemeinen nahezu unabhängig von der Schichtdicke ist ( $R_a(d) \approx \text{const.}$ ), findet man bei den Polystyrolfilmen die Tendenz einer Rauheitszunahme mit wachsender Schichtdicke. Dennoch bestimmt auch hier das Verhältnis von Rauigkeit  $R_a$  und Schichtdicke  $d$  die Streuverluste. Dies wird im Anhang am Beispiel von Polyvinylkarbazol-Schichten gezeigt. Die Schichtpräparation und optische Charakterisierung wurde von F. Fitrilawati in enger Kooperation mit mir vorgenommen. Die aus den Kap.4 und 5 gewonnenen Erkenntnisse werden im folgenden zusammengestellt.

Der erste wichtige Schritt ist die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels. Tabellenwerke, aus denen Lösungsmittel für bestimmte Substanzen empfohlen werden (z. B. [98]), sind kritisch auf ihren Gültigkeitsbereich zu prüfen, um Gelpartikelbildung und hieraus resultierende Defekte im Film zu verhindern (vgl. [20] und Kap.5). Die Eignung eines Lösungsmittels hängt von der Ausdehnung der Polymerkette in der Lösung ab. Während in „schlechten“ Lösungsmitteln die Wechselwirkung zwischen dem Polymeren und dem Lösungsmittel endotherm ist und Polymersegmente bevorzugt untereinander wechselwirken, sind in „guten“ Lösungsmitteln die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und den Lösungsmittelmolekülen bevorzugt. Demzufolge liegen die Polymerketten in „schlechten“ Lösungsmitteln eher knäuelartig vor, in „guten“ Lösungsmitteln sind sie dagegen gestreckt [120].

Eine Möglichkeit, die Eignung eines Lösungsmittels zu quantifizieren, liegt in der Messung der intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  für ein bestimmtes Polymer/Lösungsmittel System. Die intrinsische Viskosität ist mit dem Viskositätsmittel  $M_v$  über die Mark-Houwink-Sakurada Gleichung [121, 122, 123] verknüpft:

$$[\eta] = K M_v^a \quad (6.1)$$

Das Viskositätsmittel  $M_v$  ist definiert durch:

$$M_v = \left( \sum w_i M_i^a \right)^{1/a} \quad (6.2)$$

wobei  $M_i$  das Molekulargewicht der  $i$ -ten Komponente und  $w_i$  der Gewichtsbruch der  $i$ -ten Komponente ist.  $K$  und  $a$  sind Konstanten, die vom Polymer/Lösungsmittel System und von der Temperatur abhängen. Der Exponent  $a$  liefert Informationen zur Lösungsmittelqualität. Er liegt im Bereich  $a = 0.5$  für ein schlechtes Lösungsmittel und  $a = 0.8$  für ein sehr gutes Lösungsmittel.

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der Polymer/Lösungsmittel Verträglichkeit liefert der Löslichkeitsparameter  $\delta$ . Der Löslichkeitsparameter wird über die Kohäsionsenergie  $E_{coh}$  eingeführt.  $E_{coh}$  ist definiert als die Zunahme der inneren Energie  $U$  pro Mol einer Substanz, wenn alle zwischenmolekularen Kräfte vernachlässigt werden:

$$E_{coh} = \Delta U \quad (6.3)$$

Der Löslichkeitsparameter  $\delta$  ist dann gegeben durch:

$$\delta = \left( \frac{E_{coh}}{V} \right)^{1/2} \quad (6.4)$$

$V$  ist das Molvolumen der Substanz bei  $T = 298 \text{ K}$ . Die Einheit von  $\delta$  ist  $\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$  oder  $\text{J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ . Durch Multiplikation bzw. Division mit 2.046 sind die Einheiten ineinander umrechenbar.

Diese eigentümliche Definition geht auf Arbeiten von Hildenbrand von 1916 und 1949 zurück und folgt aus thermodynamischen Betrachtungen. Das Konzept des Löslichkeitsparameters ist die physikalische Übersetzung der Regel, daß sich „Gleiches in Gleichem“ löst. Ausführlichere Erläuterungen hierzu finden sich z.B. in [46, 124].

Das Konzept des Löslichkeitsparameters erfordert die Kenntnis der Löslichkeitsparameter des Polymeren und des Lösungsmittels. Während die Löslichkeitsparameter der Lösungsmittel tabelliert sind [76], ist der Löslichkeitsparameter des Polymeren im allgemeinen nicht so leicht zugänglich. Dieser folgt bei Kenntnis der Dichte aus den Beiträgen der freien Energien  $F$  der funktionellen Gruppen, welche die Monomereinheit aufbauen. Die freie Energie  $F$  ist für zahlreiche funktionelle Gruppen bekannt, so daß hieraus die freie Energie der Monomereinheit häufig berechnet werden kann. Das Verfahren zur Ermittlung des Löslichkeitsparameters von Polymeren ist im Detail in [46, 121] beschrieben. In [46] findet sich z.B. der Löslichkeitsparameter

von Polystyrol ( $\delta = 17.4 - 19.0 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ ). Der Löslichkeitsparameter von Polycarbonat ist in [46] nicht aufgeführt. In [125] wird jedoch zum Lösen von Polycarbonat Dioxan verwendet, welches einen Löslichkeitsparameter  $\delta = 19.9 - 20.5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$  besitzt [46]. Der Löslichkeitsparameter von Polycarbonat liegt deshalb vermutlich im gleichen Bereich. Alle Lösungsmittel, deren Löslichkeitsparameter mit dem des Polymeren übereinstimmen (wie beispielsweise Toluol zum Lösen von Polystyrol;  $\delta(\text{Toluol}) = 18.2 - 18.3 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ ), sollte man ausprobieren. Stellt sich heraus, daß mehrere Lösungsmittel zum Lösen geeignet sind, ist zur Schichtpräparation das Lösungsmittel mit dem höchsten Siedepunkt zu wählen. Beim Gebrauch niedersiedender Lösungsmittel mit hohem Dampfdruck entstehen Filme großer Rauigkeit (Tab.4.9, Abb. 4.9, [99, 72, 23]). Dieses Verhalten wurde von Lai [99] mit „Orange Peel Effect“ bezeichnet.

In allen untersuchten Polymer/Lösungsmittelsystemen steigt die Schichtdicke mit zunehmender Konzentration und Temperatur an und nimmt mit zunehmender Umdrehungszahl ab. Für die Abhängigkeiten  $d(c_w)$  und  $d(\omega)$  lassen sich verallgemeinerbare empirische Potenzgesetze der Form  $d \propto c_w^\beta \omega^\alpha$  aufstellen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente an Polystyrol und Polycarbonat liefern den Exponenten  $\alpha \approx -0.5$ . Der Exponent  $\beta$  nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Dies ist ein Indiz für die mit steigender Temperatur abnehmende Viskosität der Lösungen; die Viskositäten einiger Lösungen und deren Temperaturabhängigkeit wurden mit einem Viskosimeter gemessen (Kap.4, 5). Als Folge der bei höheren Temperaturen geringeren Viskosität ist die konzentrationsabhängige Schichtdickenzunahme bei höheren Temperaturen geringer als bei tieferen Präparationstemperaturen (vgl. Abb. 4.4, 5.4, 5.11). Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperatur  $d(T)$  läßt sich im untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich durch Geraden approximieren (vgl. Abb. 4.5, 5.5, 5.12). Eine Erhöhung der Temperatur hat auf die Schichtdicke und Schichtrauhigkeit den gleichen Effekt wie die Verwendung eines niedersiedenderen Lösungsmittels. Sowohl die Temperaturerhöhung als auch die Verwendung von Lösungsmitteln mit geringerem Siedepunkt liefern im allgemeinen dickere Schichten größerer Rauigkeit („Orange Peel Effect“). Beides läßt sich auf eine höhere Verdunstungsrate zurückführen. Dies geht unmittelbar aus Tab.4.9 und der Abb. 4.9 hervor, wo die Schichtrauhigkeit  $R_{rms}$  gegen den Dampfdruck  $p_D$  der Lösungsmittel aufgetragen ist.

Mit zunehmender Konzentration bzw. Viskosität der Ausgangslösungen nimmt die Schichtdicke  $d$ , und beim Polystyrol auch die Absolutrauhigkeit  $R_a$ , zu. Die Schichtdickenzunahme ist jedoch größer als die Zunahme der Rauigkeit, so daß die relative Rauigkeit  $R_a/d$  mit wachsender Konzentration und Viskosität abnimmt. Geringe  $R_a/d$  Werte sind nach [56, 58, 59] zur Minimierung der Streuverluste in Lichtwellenleitern anzustreben. Die Ergebnisse von Pethrick und Rankin [20], wonach die Rauigkeit  $R_a$  mit wachsendem Produkt  $[\eta]c$  ansteigt, konnten für die Polystyrolschichten bestätigt werden. Beim Polycarbonat zeigte sich dagegen keine bedeutsame Rauigkeitszunahme mit steigendem  $[\eta]c$ , was vermutlich auf die geringere Verdunstungsrate von DMF und Cyclohexanon zurückzuführen ist. Ein Ausheilen der Oberflächenwellen wird dadurch auch für höherkonzentrierte Lösungen ( $[\eta]c > 1-2$ )

möglich. Nähert man sich der Entanglementkonzentration, so könnte eine Abnahme von  $R_a$  mit steigender Konzentration zu beobachten sein, wie bereits von Spangler et. al. [23] beschrieben wurde.

Die Abhängigkeit der Oberflächenrauhigkeit von der Umdrehungszahl hängt wesentlich von der Konzentration der Ausgangslösung ab, wie die an Polystyrol gefundenen Resultate belegen. Für die  $c_w = 4.8$  % Lösung findet man keine signifikante Abhängigkeit der Rauigkeit von der Umdrehungszahl, während die aus einer  $c_w = 16.7$  % Lösung hergestellten Schichten für kleine Umdrehungszahlen deutlich rauher sind als für große Umdrehungszahlen (vgl. Abb. 6.1 und Tab.4.10).

Das Verhalten  $R_a(c_w)$  und  $R_a(T)$  hängt vom jeweiligen Polymer/Lösungsmittelsystem ab. Im Falle der PS/Toluol-Kombination erfolgt sowohl mit zunehmender Konzentration als auch mit zunehmender Temperatur ein Anstieg der Oberflächenrauhigkeit. Beim PC/DMF- und PC/Cyclohexanon System ist dagegen kein signifikanter Anstieg von  $R_a(c_w)$  und  $R_a(T)$  beobachtbar. Nur die aus PC/Cyclohexanon Lösungen mit  $c_w = 9.1$  % und  $c_w = 13$  % zeigen große  $R_a$ -Werte, wenn die Präparationstemperatur  $T \geq 75$  °C beträgt (nicht in Abb. 6.3 gezeigt).

Eine bestimmte Schichtdicke  $d^*$  ist demnach durch verschiedene Kombinationen von  $\omega$ ,  $c_w$  und  $T$  realisierbar. Besteht das Ziel darin, eine möglichst dämpfungsarme Wellenleiterschicht der Dicke  $d^*$  herzustellen, so ist der optimale Präparationsparametersatz  $(\omega^*, c_w^*, T^*)$  derjenige, welcher die geringste Oberflächenrauhigkeit  $R_a^*$  erzeugt. Zur Ermittlung der optimalen Präparationsparameter müssen die Abhängigkeiten  $R_a(\omega)$ ,  $R_a(c_w)$  und  $R_a(T)$  untersucht werden. Diese Abhängigkeiten gehen aus den Abb. 6.1, 6.2, 6.3 und aus Tab.4.10 hervor.

Aus den Abb. 6.1, 6.2, 6.3 und der Tab.4.10 können zur Herstellung einer Schicht mit der Dicke  $d^*$  und der minimierten Rauigkeit  $R_a^*$  folgende Schlußfolgerungen gezogen werden.

- Nach Möglichkeit sollte die Präparation bei Raumtemperatur erfolgen. Falls aber das stark hydrophile DMF als Lösungsmittel verwendet wird, muß zur Verdunstung des auf den (Glas-)substraten befindlichen Wasserfilms bei höheren Temperaturen gearbeitet werden, um ein Ausfallen des Polymeren zu verhindern (vgl. Abb. 5.2 und [99]).
- Aus den Ergebnissen mit Polystyrol folgt, daß zur Präparation einer Schicht mit  $d^*$  und minimierter Rauigkeit  $R_a^*$  eine große Umdrehungszahl und eine hohe Konzentration gewählt werden sollte. Die Rauigkeit von Schichten der Dicke  $d^*$  hängt bei Polycarbonatschichten aus DMF-Lösungen nicht wesentlich vom speziellen Parametersatz  $(c_w, \omega)$  ab. Betrachtet man die Polystyrol- und Polycarbonatergebnisse gemeinsam, wird eine geringe Rauigkeit dann gewährleistet, wenn eine hohe Konzentration und eine große Umdrehungszahl gewählt wird.

Eine theoretische Beschreibung der Abhängigkeit der Schichtrauigkeit von den Präparationsparametern, insbesondere der Konzentration bzw. der Viskosität, ist nicht bekannt. Zur Aufstellung solcher Modelle ist auch eine eingehende Beschäftigung mit der Hydrodynamik erforderlich. Durch die bereits im Zusammenhang mit Polystyrol diskutierten widersprüchlichen Angaben zur Präparation von Schichten geringer Rauigkeit (vgl. Literaturüberblick Kap.4) und durch das Fehlen einer fundierten Theorie ist eine Überprüfung und Erweiterung der in dieser Arbeit vorgestellten Resultate mit anderen Polymeren und Polymer/lösungsmittel-Kombinationen sinnvoll.

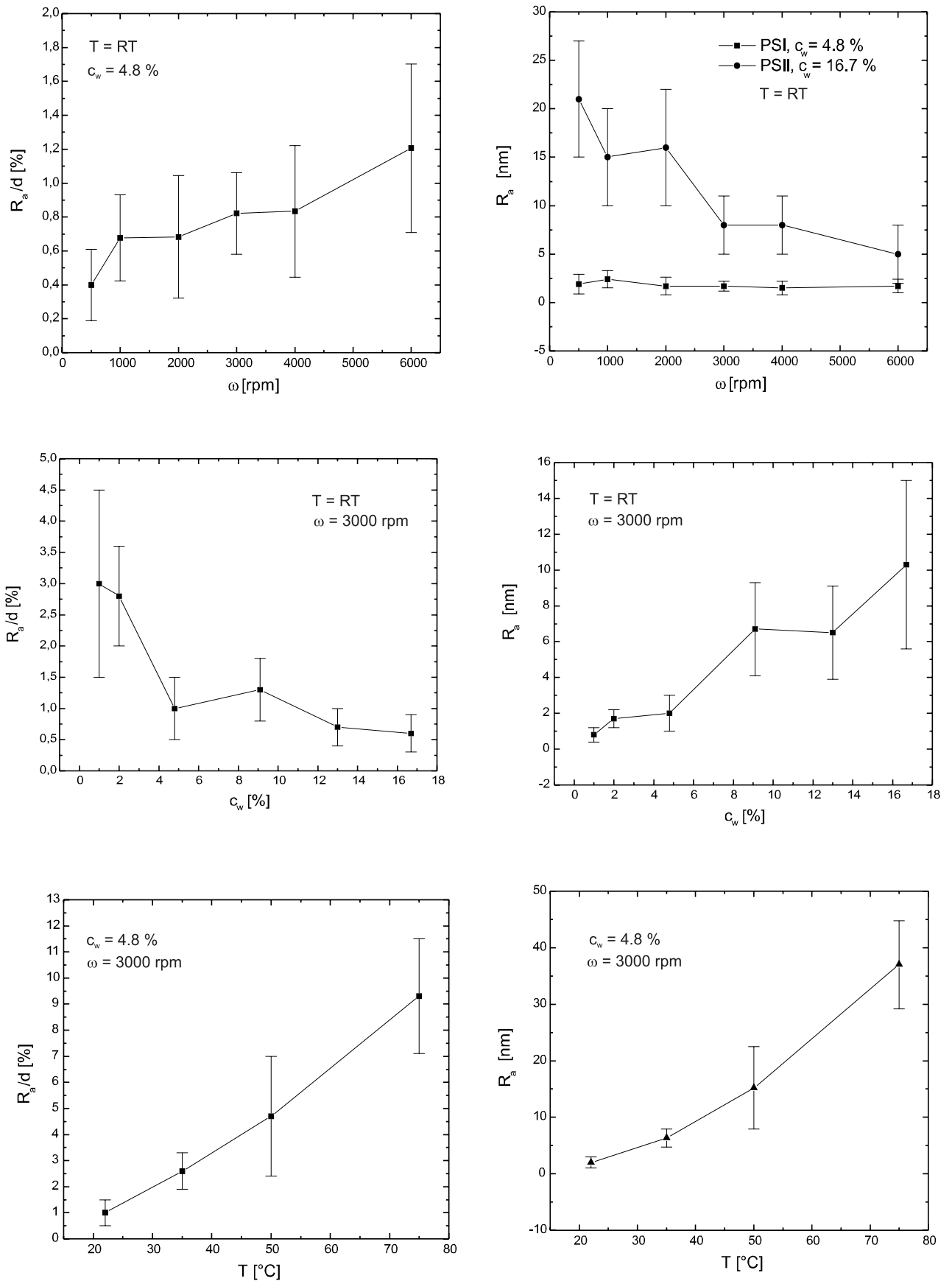


Abbildung 6.1 : Ergebnisse der PS-Filmpräparation aus PS/Toluol-Lösungen

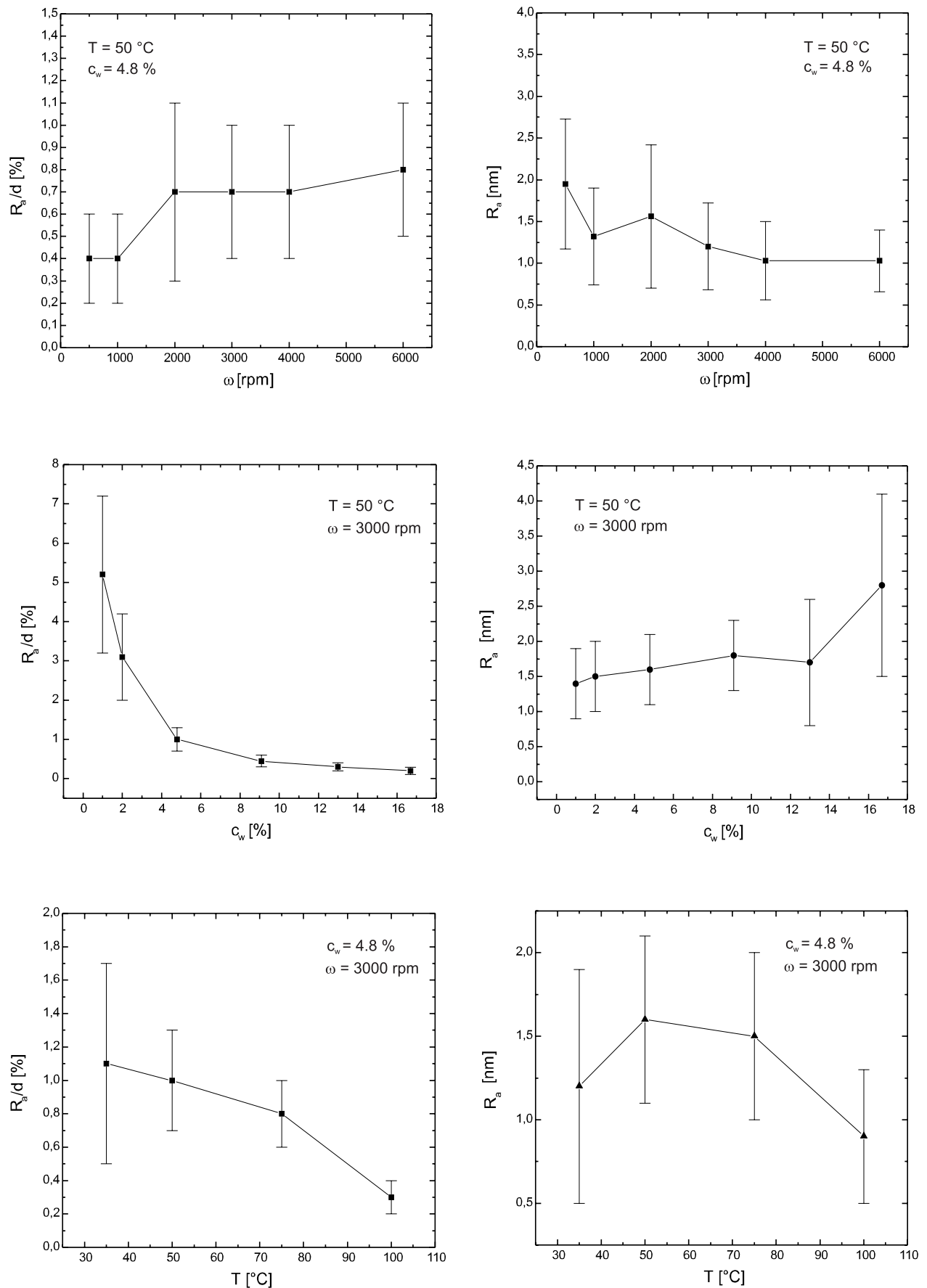


Abbildung 6.2 : Ergebnisse der PC-Filmpräparation aus PC/DMF-Lösungen

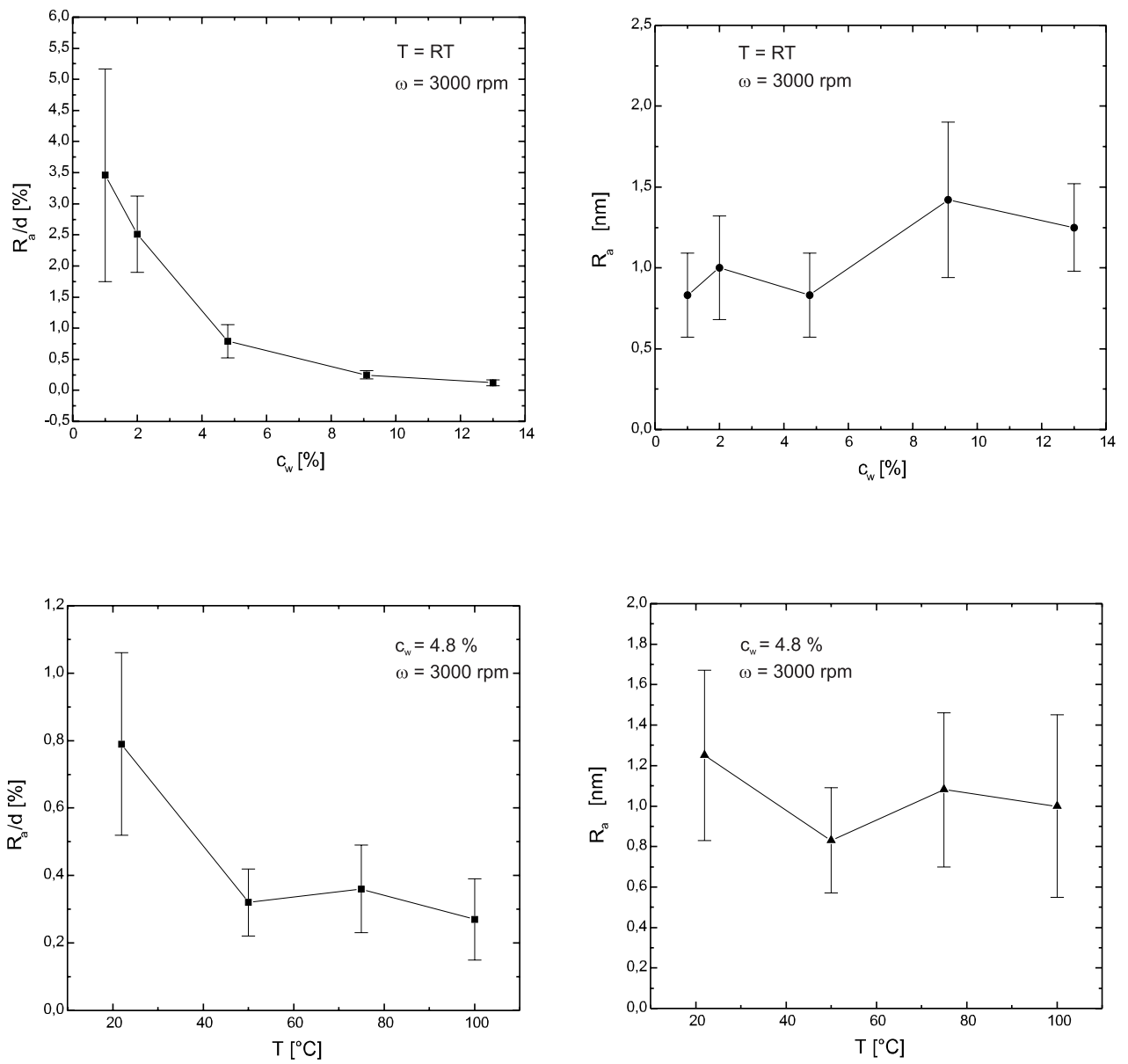


Abbildung 6.3 : Ergebnisse der PC-Filmpräparation aus PC/Cyclohexanon-Lösungen

## 7 Untersuchungen an konjugierten Polymeren

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Schichtpräparation und -charakterisierung von Filmen aus konjugierten Polymeren vorgestellt werden. Da die Substanzen teilweise nur in geringen Mengen zur Verfügung standen, waren die an Polystyrol und Polycarbonat gewonnenen Erfahrungen sehr hilfreich. Unter dem Gesichtspunkt der Anwendbarkeit im Bereich der optischen Signalverarbeitung bzw. für Wellenleiterbauelemente zum rein optischen Schalten sind vor allem die kubischen optischen Nichtlinearitäten der konjugierten Polymere und die Dämpfung von geführten Lichtwellenleitermoden interessant. Ziel dieser Untersuchungen war es, die Verarbeitung der Polymere zu Schichten mit geringen Lichtwellenleiter-Dämpfungswerten zu optimieren.

### 7.1 Substanzen

Die zur Schichtpräparation verwendeten konjugierten Polymere sind in Tab.7.1 dargestellt. Aus ihr geht hervor, daß sämtliche Polymere, abgesehen von Poly(p-phenylen-ethinyl) (Kurzbezeichnung PPE), seitengruppensubstituierte PPV-Derivate sind. Einige PPV-Derivate weisen darüberhinaus noch Modifikationen der Hauptkette auf. Durch den Einbau von Substituenten wird hauptsächlich eine verbesserte Verarbeitbarkeit und Löslichkeit im Vergleich zu unsubstituiertem PPV erreicht.

Das seitengruppensubstituierte Poly[2,5-diheptyl-co-2,5-diethylhexyl-phenylen vinylen] (C7/EH-PPV) wurde von D. Marsitzky zur Verfügung gestellt. Die Synthese ist in [127] beschrieben. Das Polymere war nur in geringen Mengen löslich. Das zur Schichtpräparation verwendete C7/EH-PPV hatte statistisch verteilte Diheptyl- bzw. Diethylhexyl-Seitengruppensubstituenten im Verhältnis  $x:y = 1:10$  und  $x:y = 1:7$ .

Poly[1,4-1,2-di(4-phenoxyphenyl)vinyl] (DPOP-PPV) ist ein weiteres seitengruppensubstituiertes konjugiertes Polymer mit einer Substitution an der Vinylgruppe. DPOP-PPV weist im Vergleich zu den anderen untersuchten PPV-Derivate mit  $T_g = 163\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine hohe Glas temperatur auf.

Das Poly[phenylimino-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-2,5-dioctoxy-1,4-phenylen-1,2-ethenyl-1,4-phenylen] (kurz: AA-PPV) besitzt eine Variation der Hauptkette durch eine Phenylaminogruppe. Die Konjugation wird durch die Phenylamino-Gruppen gestört, aber nicht vollständig unterbunden, da das freie Elektronenpaar des N-Atoms zur Konjugation beitragen kann. Als Seitengruppensubstituenten sind Octyloxygruppen am Phenylen vorhanden. Die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften von AA-PPV wurden bereits ausführlich untersucht [128].

Ein weiteres haupt- und seitenkettenmodifiziertes konjugiertes Polymer vom AK Hörhold ist das CN-Ether-Poly[p-phenylen-vinyl] (CNE-PPV). Es zeigt nur noch

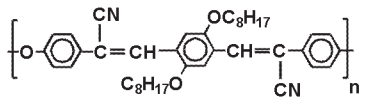
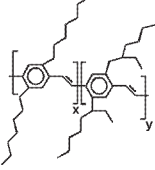
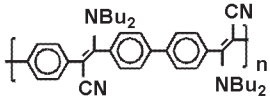
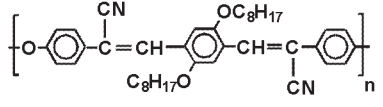
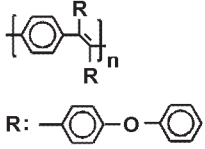
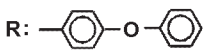
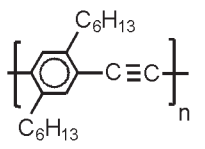
| Name      | Struktur                                                                                                                                                                  | M <sub>w</sub><br>[g/mol] | M <sub>n</sub><br>[g/mol] | Herkunft                           |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| AA-PPV    |                                                                                          | 38000                     | 21000                     | AK Hörhold<br>Uni Jena             |
| C7-EH-PPV |                                                                                          | 418000                    | 150000                    | AK Müllen<br>MPI-P<br>D. Marsitzky |
| D/A-PPV   |                                                                                          | 9500                      | 1100                      | AK Müllen<br>MPI-P<br>C. Former    |
| CNE-PPV   |                                                                                          | 28100                     | 13600                     | AK Hörhold<br>Uni Jena             |
| DPOP-PPV  | <br>R:  | 43000                     | 25000                     | AK Hörhold<br>Uni Jena             |
| PPE       |                                                                                         | 4373                      | 3200                      | AK Müllen<br>MPI-P<br>V. Francke   |

Tabelle 7.1 : *Chemische Struktur, Molekulargewicht und Herkunft der verwendeten konjugierten Polymere*

geringe strukturelle Verwandtschaft mit unsubstituiertem PPV. Als Seitenketten-substituenten wurden Zyanidgruppen verwendet und in die Hauptkette ist zusätzlich ein Phenylring eingebaut, an den wiederum Octyloxyketten substituiert sind. Außerdem ist die Hauptkette durch eine für einen Ether charakteristische Sauerstoffbrücke unterbrochen. CNE-PPV hat eine geringe Glasübergangstemperatur ( $T_g = 61\text{ }^\circ\text{C}$ ), was sich bei Temperungen ungünstig auf die Stabilität der Substanz auswirken kann.

Das von C. Former synthetisierte und zur Verfügung gestellte Donor/Akzeptor-Poly[p-phenylen-vinyl] (Kurzbezeichnung: D/A-PPV) verfügt über elektrophile und nucleophile Seitengruppen in der Vinylengruppe [129]. Als Elektronendonator wirkt die Dibuthylamingruppe, während die elektrophile Zyanidgruppe den Akzeptor darstellt. Die Hauptkette wurde durch Einbau eines zusätzlichen Phenylrings modifiziert. Die Glasübergangstemperatur von D/A-PPV liegt bei  $T_g = 86\text{ }^\circ\text{C}$ .

Das Poly[p-phenylen-ethinyl] (PPE) nimmt innerhalb der untersuchten Substanzen eine Sonderstellung ein. Es besitzt als einziges Polymer eine Dreifachbindung

in der Hauptkette und neigt zum Kristallisieren. Als Seitengruppensubstituenten dienen zur Steigerung der Löslichkeit zwei Hexylgruppen, die am Phenylring angebracht sind. Die Substanz wurde von V. Francke aus dem AK Müllen synthetisiert [130].

## 7.2 Ergebnisse der Schichtpräparation

Die Schichtpräparation mit konjugierten Polymeren diene in erster Linie zur Herstellung und Charakterisierung dämpfungsarmer Lichtwellenleiter. Es zeigte sich, daß hierfür nicht alle Substanzen gleichermaßen geeignet sind. Schwierigkeiten traten beispielsweise durch schlechte Löslichkeit und Kristallisationstendenzen auf. Außerdem waren die Substanzen oftmals nur in geringen Mengen vorhanden, so daß häufig nur eine kleine Zahl an Schichten hergestellt werden konnte.

Mit Ethyl-Hexyl-PPV (abgekürzt: EH-PPV), einer Vorläufersubstanz von C7/EH-PPV mit der chemischen Struktur des y-Anteils im C7/EH-PPV (siehe Tab.7.1 ), konnten nur sehr gering konzentrierte EH-PPV Lösungen angesetzt werden ( $c_w = 0.3 \%$  Lösungsmittel: Chloroform bzw.  $c_w = 0.4 \%$  Lösungsmittel: Toluol). Als Folge hiervon lagen die erreichten Schichtdicken deutlich unter der für Wellenleiteranwendungen erforderlichen Mindestschichtdicke.

Die Schichtpräparation mit C7/EH-PPV (x:y = 1:7) erfolgte aus einer  $c_w = 0.55 \%$  Lösung. Das verwendete Lösungsmittel war Toluol, mit welchem die konzentriertesten Lösungen möglich waren. Aus den zur Verfügung stehenden 4.2 ml Lösung konnten nur wenige Filme präpariert werden. Die Ergebnisse sind in Tab.7.2 gezeigt.

| Filmnummer | $\omega$ [rpm] | $T$ [°C] | $d$ [nm]     | $R_a$ [nm]      | $R_a/d$ [%]     |
|------------|----------------|----------|--------------|-----------------|-----------------|
| C7/EH-PPV1 | 500            | RT       | $95 \pm 6$   | $0.9 \pm 0.4$   | $0.9 \pm 0.4$   |
| C7/EH-PPV2 | 500            | 60       | $127 \pm 23$ | $19.5 \pm 5.8$  | $15.4 \pm 5.4$  |
| C7/EH-PPV3 | 500            | 75       | $153 \pm 61$ | $80.8 \pm 68.8$ | $52.8 \pm 49.6$ |

Tabelle 7.2 : Ergebnisse der Schichtpräparation mit C7/EH-PPV. Mit zunehmender Präparationstemperatur nimmt die Schichtdicke und die Schichtrauhigkeit zu. Eine Anregung von  $TE_0$ -Wellenleitermoden ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) war wegen der zu geringen Schichtdicken nicht möglich.

PPE war in ausreichender Menge vorhanden, um damit den Einfluß der Präparationstemperatur auf die Oberflächenrauhigkeit untersuchen zu können. Zu diesem Zweck wurde eine ca.  $c_w = 2.3 \%$  PPE/Toluol Lösung angesetzt und mit einem Filter der Porengröße  $0.5 \mu\text{m}$  gefiltert. Die bei Raumtemperatur hergestellten Filme zeigten eine griesige Struktur und waren trüb. Dies ist auf ein langsames Ausgelieren der Lösung zurückzuführen. Nach [131] sollte eine  $c_w = 2.3 \%$  PPE/Toluollösung bei RT jedoch noch stabil, d. h. ein Ausgelieren nicht zu beobachten sein. Bei  $T = 50 \text{ °C}$  beträgt die maximal mögliche Konzentration  $c_w = 5.4 \%$ . Für THF (Tetrahydrofuran) gilt entsprechend:  $c_w = 2.2 \%$  bei RT und  $c_w = 4.4 \%$  bei  $T = 50 \text{ °C}$ . Bei

höheren Temperaturen hergestellte Filme waren transparenter und hatten eine glattere Oberfläche. Für jede Temperatur wurden mindestens zwei Filme hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tab.7.3 und Abb. 7.1 dargestellt. Die Oberflächenrauigkeit der Filme wurde mit dem Stufenprofilometer ( $R_a$ ) und dem Phaseninterferenzmikroskop ( $R_{rms}$ ) gemessen. Zur Bestimmung von  $R_{rms}$  wurde die Oberflächenrauigkeit für jeden Film an zehn verschiedenen Stellen gemessen. Die  $R_a/d$ - bzw.  $R_{rms}/d$ -Werte sind im Bereich  $35\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 75\text{ }^{\circ}\text{C}$  am kleinsten.

| Film nummer | $c_w$ [%] | $\omega$ [rpm] | T [ $^{\circ}\text{C}$ ] | d [nm]        | $R_a$ [nm]    | $R_{rms}$ [nm] | $R_a/d$ [%]   | $R_{rms}/d$ [%] |
|-------------|-----------|----------------|--------------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|-----------------|
| PPE01       | 2.3       | 3000           | RT                       | $87 \pm 7$    | $7.2 \pm 2.1$ | $14.0 \pm 3.8$ | $8.3 \pm 2.4$ | $16.1 \pm 4.3$  |
| PPE02       |           |                | 35                       | $95 \pm 5$    | $1.3 \pm 0.4$ | $7.5 \pm 1.6$  | $1.4 \pm 0.4$ | $7.9 \pm 1.7$   |
| PPE03       |           |                | 50                       | $118 \pm 9$   | $0.9 \pm 0.3$ | $10.3 \pm 3.6$ | $0.8 \pm 0.3$ | $8.7 \pm 3.0$   |
| PPE04       |           |                | 75                       | $209 \pm 16$  | $1.3 \pm 0.5$ | $13.7 \pm 4.6$ | $0.6 \pm 0.2$ | $6.6 \pm 2.2$   |
| PPE05       |           |                | 100                      | $333 \pm 115$ | $5.0 \pm 2.8$ | $23.6 \pm 9.7$ | $1.5 \pm 0.8$ | $7.1 \pm 2.9$   |

Tabelle 7.3 : Ergebnisse der Schichtpräparation mit PPE. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet.

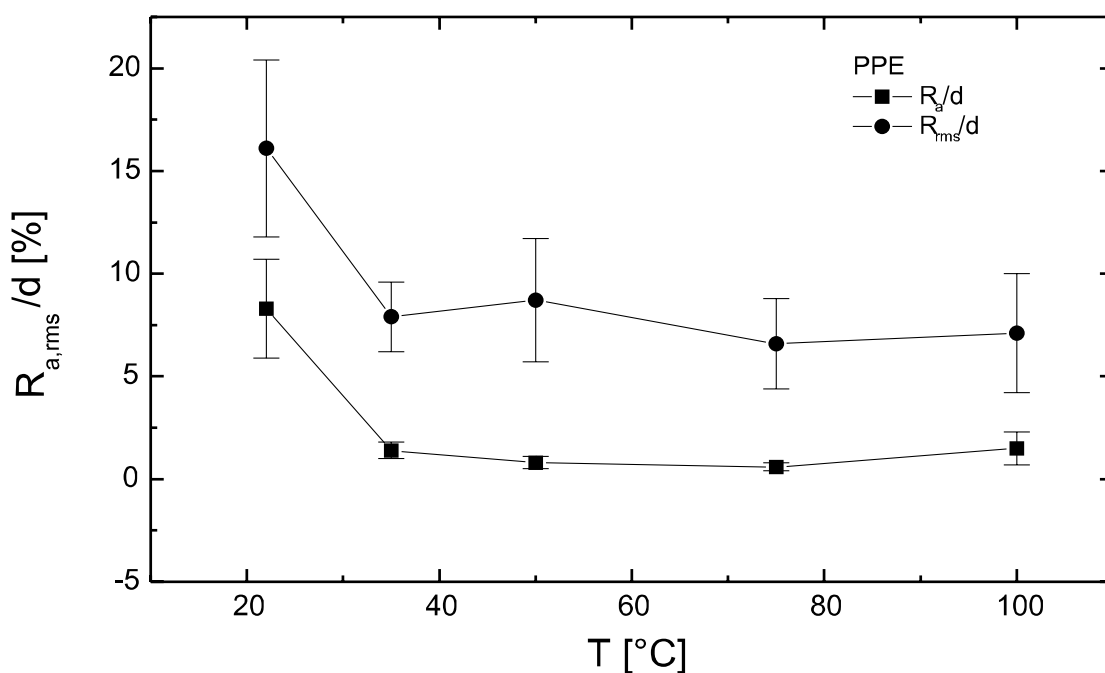


Abbildung 7.1 : Darstellung von  $R_a/d$  und  $R_{rms}/d$  gegen die Temperatur der Resultate aus Tab.7.3

Eine Anregung von  $TE_0$ -Lichtwellenleitermoden in PPE-Filmen war nicht möglich. Bei den erwarteten Einkoppelwinkeln trat sehr starke Streuung des in den Film

eindringenden Lichts auf. Eine Lichtwellenleitermode konnte sich durch diese erheblichen Streuverluste nicht ausbreiten. Folglich war auch keine Messung des Wellenleiterdämpfungskoeffizienten durchführbar. Eine mögliche Ursache der Streuung könnten polykristalline Domänen sein. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden deshalb umfangreiche Röntgenbeugungsmessungen vorgenommen. Die für die Beugungsexperimente präparierten Schichten sind in Tab.7.4 zusammengefaßt.

| Substrat  | Film<br>nummer | $c_w$<br>[%] | $T$<br>[°C] | $\omega$<br>[rpm] | $R_a$<br>[nm] | $d$<br>[nm]  | $R_a/d$<br>[%]  |
|-----------|----------------|--------------|-------------|-------------------|---------------|--------------|-----------------|
| Glas      | PPE06          | 5            | 60          | 1500              | $3.2 \pm 0.6$ | $572 \pm 24$ | $0.56 \pm 0.11$ |
|           | PPE07          | 5            | 60          | 1500              | $3.5 \pm 0.6$ | $586 \pm 18$ | $0.60 \pm 0.10$ |
|           | PPE08          | 5            | 60          | 1500              | $4.4 \pm 0.8$ | $657 \pm 12$ | $0.67 \pm 0.12$ |
|           | PPE09          | 5            | 75          | 2000              | $1.5 \pm 0.3$ | $649 \pm 20$ | $0.23 \pm 0.05$ |
|           | PPE10          | 5            | 85          | 1500              | $2.2 \pm 0.8$ | $841 \pm 74$ | $0.26 \pm 0.10$ |
| Si        | PPE11          | 3            | 50          | 1800              | $1.4 \pm 0.5$ | $317 \pm 5$  | $0.44 \pm 0.16$ |
|           | PPE12          | 3            | 60          | 1800              | $1.3 \pm 0.5$ | $320 \pm 6$  | $0.41 \pm 0.16$ |
|           | PPE13          | 3            | 75          | 1800              | $1.5 \pm 1.1$ | $434 \pm 16$ | $0.35 \pm 0.26$ |
|           | PPE14          | 5            | 60          | 1740              | $3.2 \pm 1.1$ | $631 \pm 17$ | $0.51 \pm 0.18$ |
|           | PPE15          | 5            | 75          | 2250              | $9.8 \pm 3.3$ | $649 \pm 27$ | $1.51 \pm 0.51$ |
| Quarzglas | PPE16          | 3            | 60          | 1000              | $1.4 \pm 0.4$ | $371 \pm 14$ | $0.38 \pm 0.11$ |
|           | PPE17          | 3            | 60          | 1000              | $1.2 \pm 0.4$ | $364 \pm 10$ | $0.33 \pm 0.11$ |
|           | PPE18          | 3            | 75          | 1310              | $1.7 \pm 0.5$ | $381 \pm 16$ | $0.45 \pm 0.13$ |
|           | PPE19          | 3            | 75          | 1440              | $1.5 \pm 0.3$ | $352 \pm 20$ | $0.43 \pm 0.09$ |

Tabelle 7.4 : *Präparationsbedingungen und Schichtdicken der PPE Filme für die Beugungsexperimente. Die Präparationsparameter waren die Konzentration, die Temperatur und das Substratmaterial. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet.*

Vom AA-PPV wurde nur ein Film für Lichtwellenleiter-Dämpfungsmessungen präpariert. Die Präparation des Films erfolgte auf einem Quarzglasobjektträger (Spektrosil 2000, Substratfläche  $25 \times 75 \text{ mm}^2$ ) aus einer  $c_w = 6.4 \text{ %}$  Lösung (Lösungsmittel: Toluol, verwendete Filterporengröße:  $5 \text{ }\mu\text{m}$ ) bei Raumtemperatur. Zur besseren Verteilung der geringen Lösungsmenge (ca.  $0.8 \text{ ml}$ ) wurde nach dem Aufbringen der Lösung auf das ruhende Substrat für  $t = 2 \text{ s}$  bei geringer Umdrehungszahl ( $\omega_1 = 400 \text{ rpm}$ ) vorgeschleudert. Der eigentliche Beschichtungsvorgang wurde bei  $\omega_2 = 1000 \text{ rpm}$  für  $t = 20 \text{ s}$  durchgeführt. Der dadurch erhaltene Film ist  $(939 \pm 27) \text{ nm}$  dick; die Oberflächenrauigkeit beträgt  $R_a = (1.9 \pm 0.3) \text{ nm}$ .

Für das Polymer D/A-PPV stellte sich Dimethylformamid (DMF) als geeignetes Lösungsmittel heraus. In anderen Lösungsmitteln wie Chlorbenzol, Toluol oder Xylol konnte D/A-PPV trotz mehrstündiger Behandlung im Ultraschall-Bad nicht gelöst werden. Auch eine kurzzeitige Erhitzung mit dem Heißluftgebläse führte nicht zum Erfolg. Die Filmpräparation aus D/A-PPV/DMF Lösungen war wegen der Verwendung von DMF nicht bei Raumtemperatur durchführbar, da sonst das D/A-PPV aus der Lösung ausfällt. Die Topographie der bei Raumtemperatur hergestellten D/A-PPV „Filme“ gleicht also den bei Raumtemperatur hergestellten Polycarbonatfilmen

aus PC/DMF-Lösungen (Abb. 5.2 ). Die Präparationsparameter und Schichteigenschaften sind in Tab.7.5 gezeigt.

| Film nummer | $c_w$ [%] | $T$ [°C] | $\omega$ [rpm] | $d$ [nm]     | $R_a$ [nm]     | $R_a/d$ [%]     |
|-------------|-----------|----------|----------------|--------------|----------------|-----------------|
| D/A-PPV1    | 5         | 75       | 400            | $554 \pm 39$ | $9.6 \pm 3.8$  | $1.73 \pm 0.70$ |
| D/A-PPV2    | 10        | 85       | 1000           | $779 \pm 22$ | $10.3 \pm 5.6$ | $1.32 \pm 0.72$ |
| D/A-PPV3    | 10        | 60       | 1000           | $547 \pm 15$ | $8.4 \pm 2.9$  | $1.54 \pm 0.53$ |
| D/A-PPV4    | 5         | 60       | 2000           | $442 \pm 22$ | $4.4 \pm 2.0$  | $1.00 \pm 0.46$ |
| D/A-PPV5    | 5         | 85       | 400            | $594 \pm 46$ | $6.1 \pm 4.2$  | $1.03 \pm 0.71$ |
| D/A-PPV6    | 7         | 60       | 500            | $670 \pm 35$ | $7.1 \pm 2.3$  | $1.06 \pm 0.34$ |

Tabelle 7.5 : Ergebnisse der Schichtpräparation von D/A-PPV aus D/A-PPV/DMF Lösungen

Die Schichtpräparation aus DPOP-PPV gestaltete sich hingegen unproblematisch. Von Prof. Hörhold, Universität Jena, wurde Toluol als Lösungsmittel empfohlen. Die Präparationsparameter, Schichtdicken und -rauigkeiten der zur Lichtwellenleitung vorgesehenen Filme sind in Tab.7.6 aufgeführt. Die Angaben beziehen sich auf nicht getemperte Filme.

| Filmnummer | $T$ [°C] | $d$ [nm]     | $R_a$ [nm]      | $R_{rms}$ [nm]  | $R_a/d$ [%]   |
|------------|----------|--------------|-----------------|-----------------|---------------|
| DPOP-PPV1  | $RT$     | $254 \pm 17$ | $0.75 \pm 0.26$ | $1.53 \pm 1.01$ | $0.3 \pm 0.1$ |
| DPOP-PPV2  | 35       | $319 \pm 10$ | $0.80 \pm 0.54$ | $1.10 \pm 0.10$ | $0.3 \pm 0.1$ |
| DPOP-PPV3  | 50       | $421 \pm 26$ | $0.90 \pm 0.57$ | $1.27 \pm 0.15$ | $0.2 \pm 0.1$ |
| DPOP-PPV4  | 60       | $452 \pm 42$ | $5.80 \pm 4.14$ | $2.60 \pm 0.87$ | $1.3 \pm 0.9$ |

Tabelle 7.6 : Ergebnisse der Schichtpräparation aus einer DPOP-PPV/Toluol Lösung ( $c_w = 5$  %,  $\omega = 1000$  rpm) . Wird eine Präparationstemperatur über 50 °C gewählt, steigt die Oberflächenrauigkeit an. Die Schichtdicken und Rauigkeitswerte beziehen sich auf nicht getemperte Filme.

Nachdem die Dämpfung der Lichtwellenleitermoden bei  $\lambda = 633$  nm und  $\lambda = 1064$  nm gemessen wurden, erfolgte die Temperung der DPOP-PPV Filme bei  $T = 80$  °C für ca. 16 h unter Vakuum. Die Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten der getemperten Filme sind in Tab.7.7 gezeigt.

| Filmnummer | $d$ [nm]     | $R_a$ [nm]      | $R_{rms}$ [nm]  | $R_a/d$ [%]   |
|------------|--------------|-----------------|-----------------|---------------|
| DPOP-PPV1  | $261 \pm 10$ | $0.60 \pm 0.21$ | $1.70 \pm 1.02$ | $0.2 \pm 0.1$ |
| DPOP-PPV2  | $313 \pm 8$  | $0.60 \pm 0.21$ | $1.10 \pm 0.53$ | $0.2 \pm 0.1$ |
| DPOP-PPV3  | $430 \pm 24$ | $0.70 \pm 0.26$ | $2.25 \pm 0.35$ | $0.2 \pm 0.1$ |
| DPOP-PPV4  | $457 \pm 15$ | $5.15 \pm 4.31$ | $1.70 \pm 0.63$ | $1.1 \pm 0.9$ |

Tabelle 7.7 : Schichtdicken und Rauigkeiten von getemperten DPOP-PPV Schichten. Ein Vergleich mit Tab.7.6 zeigt, daß die Temperung in diesem Fall keinen Einfluß auf die Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten hat.

Zur Untersuchung der Langzeit-Photostabilität wurden DPOP-PPV Filme aus  $c_w = 5 \%$  und  $c_w = 8 \%$  DPOP-PPV/Toluollösungen hergestellt. Mit Langzeit-Photostabilität ist hier die Lagerfähigkeit der Polymerfilme gemeint. Nur diejenigen Polymerfilme sollen mit langzeit-photostabil bezeichnet werden, deren Absorptionsspektren sich nach einer Temperung (bei Temperaturen unterhalb  $T_g$  und Vakuum) und nach mehrwöchiger Lagerung in der Dunkelheit und unter Luftatmosphäre nicht ändern. Hierzu wurden die in Tab.7.8 enthaltenen Filme hergestellt. Mit Hilfe dieser Schichten wurde auch das empirische Potenzgesetz  $d \propto c_w^\beta \omega^\alpha$  aufgestellt.

| Filmnummer | $c_w$ [%] | $\omega$ [rpm] | $d$ [nm]     | $R_a$ [nm]    |
|------------|-----------|----------------|--------------|---------------|
| DPOP-PPV5  | 5         | 500            | $340 \pm 12$ | $0.8 \pm 0.3$ |
| DPOP-PPV6  | 5         | 1500           | $213 \pm 9$  | $1.1 \pm 0.4$ |
| DPOP-PPV7  | 8         | 500            | $746 \pm 26$ | $1.3 \pm 0.7$ |
| DPOP-PPV8  | 8         | 1000           | $474 \pm 19$ | $0.9 \pm 0.4$ |

Tabelle 7.8 : *Ergebnisse der DPOP-PPV Schichtpräparation zur Bestimmung der Langzeit-Photostabilität. Die Herstellung der Filme erfolgte bei Raumtemperatur.*

Für CNE-PPV wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet. Die Präparation der Schichten fand bei Raumtemperatur statt. Tab.7.9 zeigt die erhaltenen Ergebnisse für ungetemperte Schichten.

| Filmnummer | $c_w$ [%] | $\omega$ [rpm] | $d$ [nm]      | $R_a$ [nm]      | $R_a/d$ [%]     |
|------------|-----------|----------------|---------------|-----------------|-----------------|
| CNE-PPV1   | 5         | 500            | $496 \pm 11$  | $1.08 \pm 0.20$ | $0.22 \pm 0.04$ |
| CNE-PPV2   | 5         | 1000           | $368 \pm 9$   | $0.92 \pm 0.20$ | $0.25 \pm 0.05$ |
| CNE-PPV3   | 8         | 500            | $1129 \pm 19$ | $2.33 \pm 0.61$ | $0.21 \pm 0.06$ |
| CNE-PPV4   | 8         | 1000           | $604 \pm 16$  | $0.83 \pm 0.26$ | $0.14 \pm 0.04$ |
| CNE-PPV5   | 2         | 2000           | $83 \pm 6$    | $0.67 \pm 0.26$ | $0.81 \pm 0.31$ |
| CNE-PPV6   | 5         | 3000           | $230 \pm 8$   | $1.2 \pm 0.3$   | $0.52 \pm 0.13$ |

Tabelle 7.9 : *Resultate der CNE-PPV Schichtpräparation zur Messung der Lichtwellenleiter-Dämpfung und der Langzeit-Photostabilität.*

Aus den Resultaten der DPOP-PPV- und CNE-PPV-Schichtpräparation konnten die Exponenten  $\alpha$  und  $\beta$  im Potenzgesetz  $d \propto c_w^\beta \omega^\alpha$  ermittelt werden, wodurch eine gezielte Einstellung der Schichtdicke möglich wird (Tab.7.10 ).

In Tab.7.10 sind auch die geeigneten Verarbeitungsbedingungen der konjugierten Polymere zusammengestellt. Das Kriterium für geeignete Verarbeitungsbedingungen sind geringe  $R_a/d$ -Werte der Schichten.

| Polymer   | Lösungsmittel | $c_w^{max}$<br>[%] | $T$<br>[°C]      | $\alpha$       | $\beta$        | $R_a/d$<br>[%] |
|-----------|---------------|--------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|
| C7/EH-PPV | Toluol        | 0.4                | RT               | –              | –              | $0.9 \pm 0.4$  |
| D/A-PPV   | DMF           | > 10               | 60-85            | –              | –              | 1.0-1.7        |
| PPE       | Toluol        | < 2.3              | 35-75            | $\approx -0.8$ | $\approx 1.3$  | 0.6-1.4        |
| DPOP-PPV  | Toluol        | > 8                | RT-50            | $\approx -0.7$ | $\approx 1.69$ | $0.2 \pm 0.1$  |
| CNE-PPV   | Toluol        | > 8                | RT <sup>a)</sup> | $\approx -0.4$ | $\approx 1.06$ | $0.2 \pm 0.1$  |

Tabelle 7.10 : Zusammenfassung geeigneter Verarbeitungsbedingungen der konjugierten Polymere.  $c_w^{max}$  bezieht sich auf die Maximalkonzentration bei Raumtemperatur.

<sup>a)</sup>: CNE-PPV Filme wurden ausschließlich bei Raumtemperatur (RT) hergestellt.

### 7.3 Linear-optische Messungen

Zunächst werden die Ergebnisse der Transmissions- und Reflexionsspektroskopie im UV/VIS/NIR-Spektralbereich vorgestellt. Aus den Transmissions- und Reflexionsmessungen erhält man die Absorptionsspektren der Polymere ( $\alpha(\lambda)$ ) und die Dispersion des Brechungsindex ( $n(\lambda)$ ). Weitere Untersuchungen bezogen sich auf die Messung des Photoabbaus nach Bestrahlung der Proben mit Licht verschiedener Wellenlängen und auf die Messung der Langzeit-Stabilität. Die Langzeit-Stabilität bedeutet hier die Lagerfähigkeit der Substanzen. Nur solche Substanzen sollen als langzeit-stabil gelten, deren Absorptionsspektren sich nach einer mehrwöchigen Lagerung in der Dunkelheit nicht ändert.

Die Absorptionsspektren sämtlicher konjugierter Polymere sind in der Abb. 7.2 zusammengefaßt. Die an den Luft/Film/Substrat Grenzflächen auftretenden Reflexionsverluste sind herauskorrigiert worden. Die charakteristischen Größen der Absorptionsspektren sind in Tab.7.11 zusammengestellt. Exemplarisch wird in Abb. 7.3 ein reflexionskorrigiertes Absorptionsspektrum mit einem nicht reflexionskorrigierten Spektrum verglichen. Hieran zeigt sich die Notwendigkeit zur Korrektur der entstehenden Reflexionsverluste an der Filmoberfläche, welche durch das von Schwarz und Ueberhofen [65, 66] entwickelte Programm **rtnk2** ermöglicht wird (Kap.3).

Die Spektren der Brechungsindexdispersion sind in Abb. 7.4 gezeigt. Zusätzlich sind in den Spektren die mit der Prismenkopplermethode gefundenen Brechungsindexwerte eingetragen.

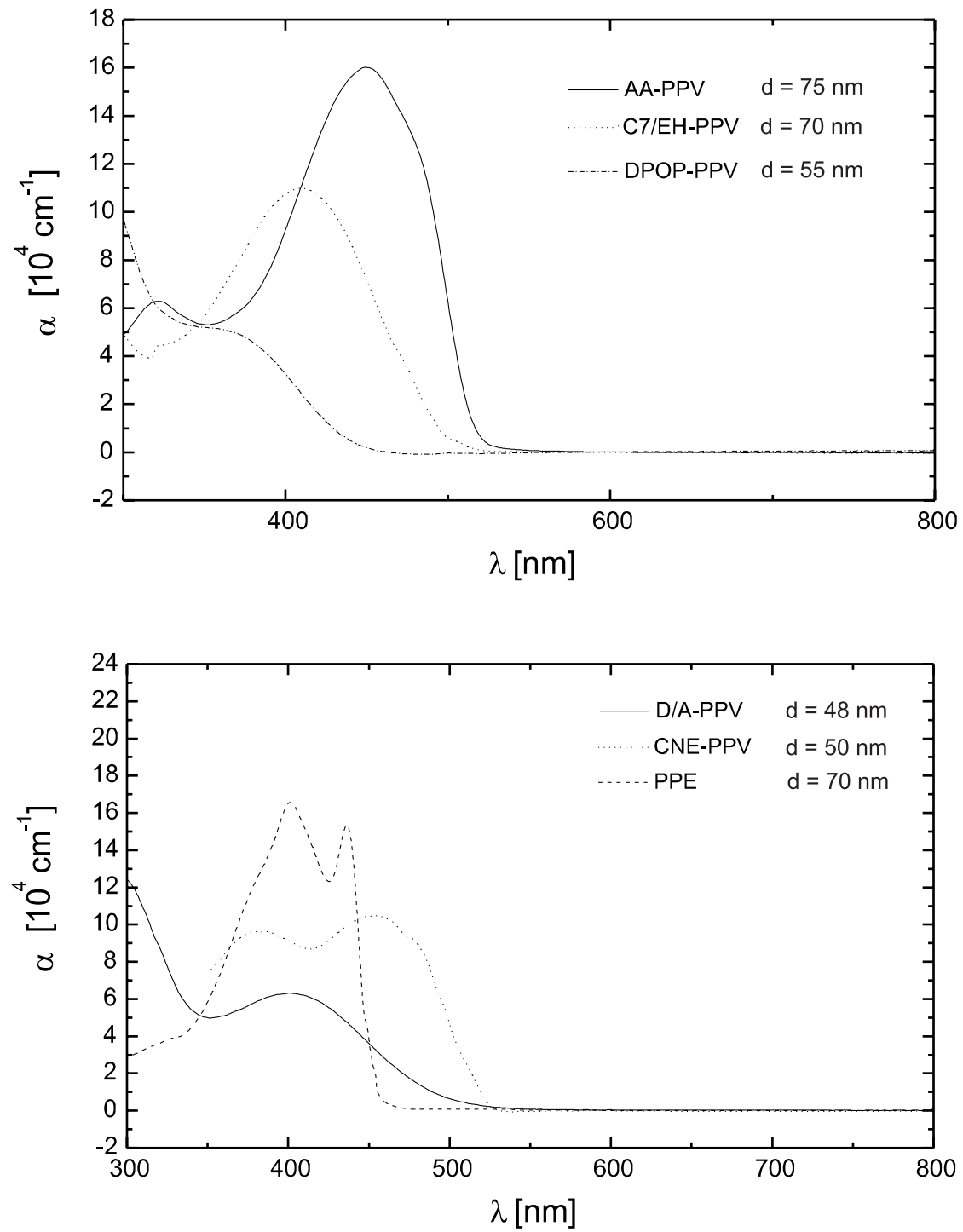


Abbildung 7.2 : Reflexionskorrigierte Absorptionsspektren der konjugierten Polymere

| Substanz  | $\lambda_{max}$ [nm] | $\alpha_{max}$ [ $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ] | $n_0(1064)$     |
|-----------|----------------------|-------------------------------------------|-----------------|
| C7/EH-PPV | 410                  | $11.0 \pm 0.3$                            | 1.60            |
| DPOP-PPV  | 356                  | $5.2 \pm 0.2$                             | $1.65 \pm 0.02$ |
| AA-PPV    | 449                  | $16.0 \pm 0.1$                            | $1.66 \pm 0.02$ |
| PPE       | 436                  | $15.4 \pm 0.3$                            | $1.59 \pm 0.03$ |
| CNE-PPV   | 454                  | $10.5 \pm 0.2$                            | $1.65 \pm 0.01$ |
| D/A-PPV   | 401                  | $6.3 \pm 0.2$                             | $1.60 \pm 0.01$ |

Tabelle 7.11 : Linear-optische Eigenschaften der konjugierten Polymere  $\lambda_{max}$ : Wellenlänge des Maximums der langwelligen Absorptionsbande,  $\alpha_{max}$ : Absorptionskoeffizient bei  $\lambda_{max}$ ,  $n(1064)$ : Der mit der Prismenkopplermethode bestimmte lineare Brechungsindex bei  $\lambda = 1064 \text{ nm}$

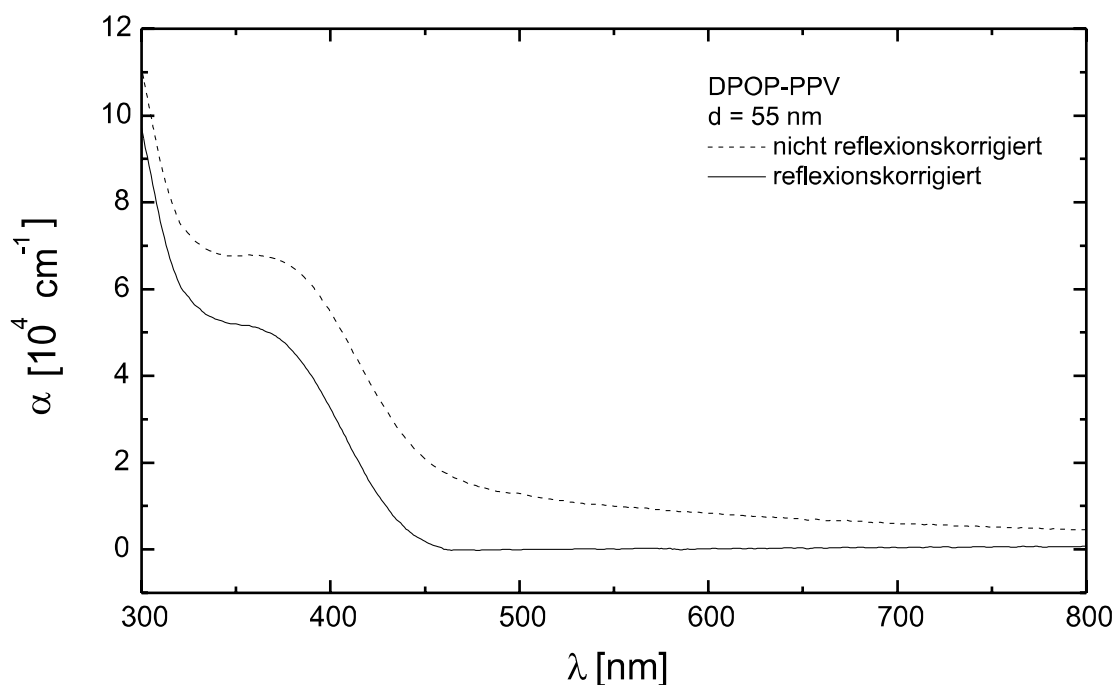


Abbildung 7.3 : Reflexionskorrigiertes und unkorrigiertes Absorptionsspektrum von DPOP-PPV. Die Dicke des Films betrug  $d = 55 \text{ nm}$ .

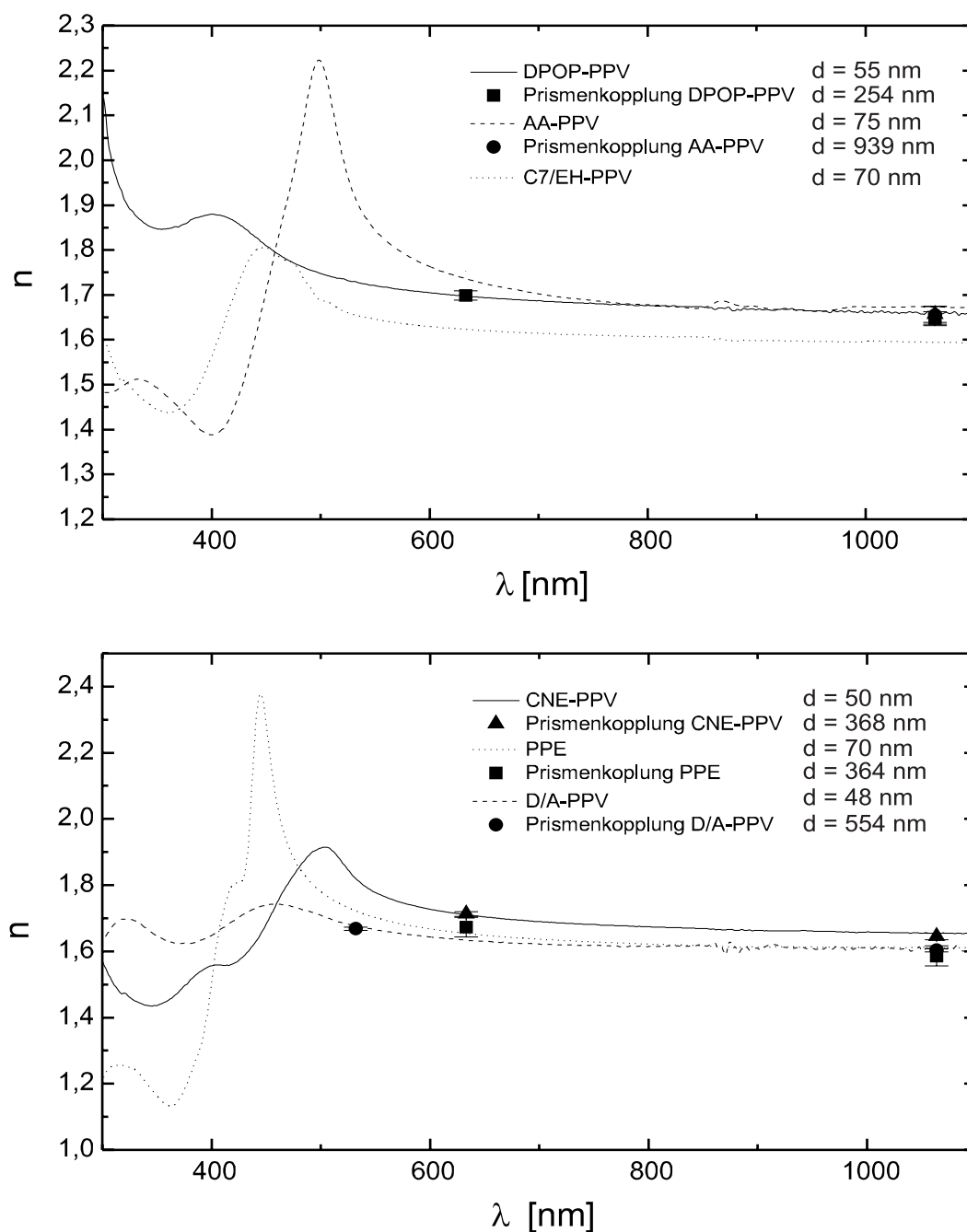


Abbildung 7.4 : Dispersion des Brechungsindex der konjugierten Polymere. Die mit der Prismenkopplung gemessenen Brechungsindexwerte sind ebenfalls eingetragen und in guter Übereinstimmung mit dem aus Absorptions- und Reflexionsmessungen bestimmten Brechungsindexspektrum

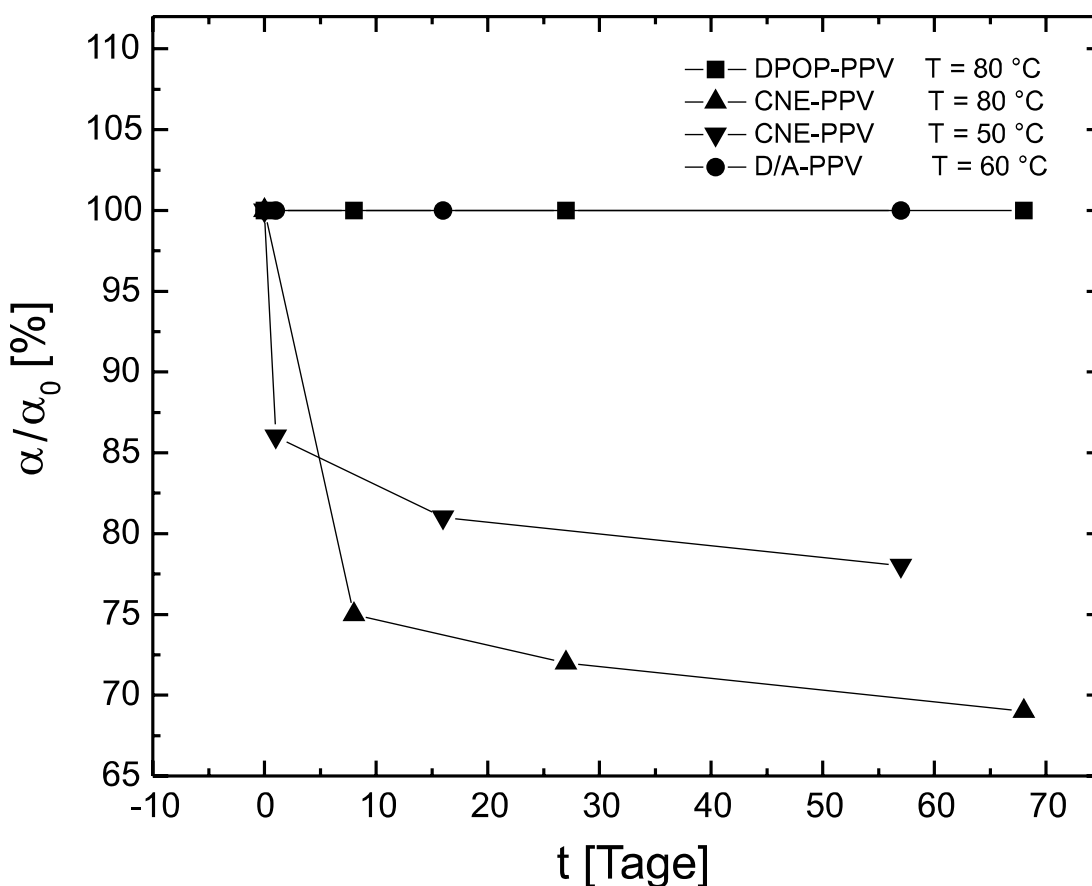


Abbildung 7.5 : Auswirkungen der Temperatur und Lagerungsdauer auf  $\alpha$  der CNE-PPV- und DPOP-PPV Schichten.

Zur Bestimmung des Brechungsindex mit der Prismenkoppler-Methode waren wesentlich dickere Filme erforderlich (einige hundert  $\mu m$ ) als für die Messungen der Transmissions- und Reflexionskurven ( $d \leq 100 \mu m$ ). Die Prismenkopplung lieferte die Brechungsindizes bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$  und/oder bei  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  (beim D/A-PPV wurde anstelle der  $633 \text{ nm}$  Wellenlänge  $532 \text{ nm}$  gewählt), die eine Kontrolle der Brechungsindexdispersionsspektren ermöglichten.

Die Abb. 7.5 verdeutlicht die Einflüsse der Temperatur und einer mehrwöchigen Lagerung in der Dunkelheit und unter Luftatmosphäre auf DPOP-PPV und CNE-PPV Schichten. Die zum Zeitpunkt  $t = 0$  durchgeführten Messungen beziehen sich auf nicht getemperte Filme. Während der Absorptionskoeffizient für die DPOP-PPV Schichten durch die Temperung ( $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ , Vakuum,  $16 \text{ h}$ ) unverändert bleibt, zeigt sich für CNE-PPV Schichten hingegen eine deutliche Abnahme der Absorption nach der Temperung bei Temperaturen von  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Vakuum für  $16 \text{ h}$  ( $T_g = 61 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Diese Ergebnisse zeigen, daß DPOP-PPV wesentlich langzeitstabiler ist als CNE-PPV. Auch an einem D/A-PPV Film wurde der Einfluß der Temperung auf den Absorptionskoeffizienten ermittelt (Abb. 7.5). Der Film wurde bei  $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Vakuum für  $t \approx 18\text{ h}$  getempert (Glastemperatur  $T_g = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und die Absorptionsspektren vor und nach der Temperung miteinander verglichen. Es zeigte sich wie beim DPOP-PPV keinerlei Änderung des Spektrums. Die Messung der Langzeitstabilität der anderen Polymere sind bei Eichner [132] beschrieben.

Zur Strukturierung von Polymerschichten können diese mit intensivem Licht bestrahlt und dadurch lokal ausgebleicht werden. An den bestrahlten Stellen tritt Photoabbau ein, wenn die Bestrahlungswellenlänge im Bereich der Absorptionsbande des Polymers liegt. Die Ergebnisse wurden durch Bestrahlen von D/A-PPV und AA-PPV Filmen mit intensivem Licht einer Xe-Lampe unter Luftatmosphäre gewonnen. Die Auswahl der verschiedenen Wellenlängenbereiche für die Bestrahlung erfolgte mit Kantenfiltern. Die in Abb. 7.6 angegebenen Wellenlängen beziehen sich auf die 50 % Transmissionswellenlänge, die vom entsprechenden Kantenfilter noch durchgelassen wird. Durch das sukzessive Entfernen der Kantenfilter wurde die Bestrahlung schrittweise zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Die gemessenen optischen Dichten  $OD$  sind auf die optische Dichte  $OD_0$  der unbestrahlten Probe normiert. Man erkennt den deutlichen Photoabbau der Proben bei einer Bestrahlung im Wellenlängenbereich der Absorption. Die Lampenintensität betrug in diesem Bereich (d. h. mit den Kantenfiltern, deren 50 % Transmissionwellenlängen  $\lambda = 395\text{ nm}$  und  $\lambda = 295\text{ nm}$  betragen) ca.  $400\text{ mW/cm}^2$  und die Bestrahlungszeit war jeweils  $t = 10\text{ min}$ . Abb. 7.6 zeigt die Resultate an AA-PPV.

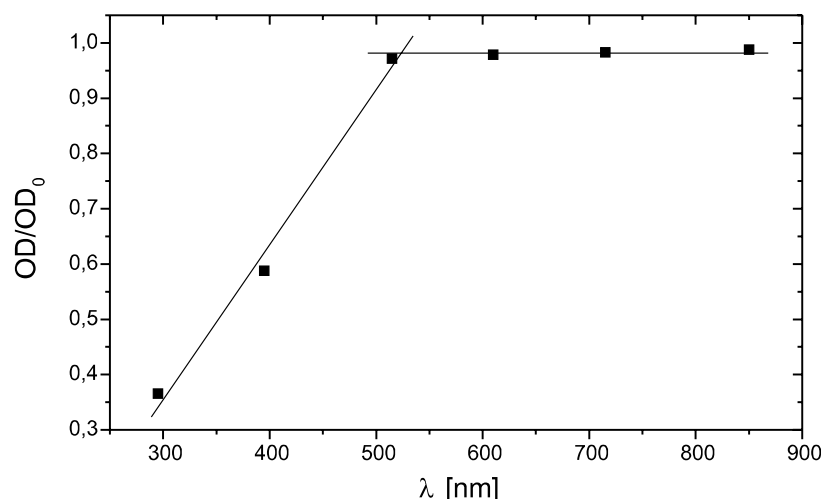


Abbildung 7.6 : Änderungen des Absorptionsspektrums von AA-PPV Filmen durch Bestrahlung mit Licht einer Xe-Lampe (Intensität bei  $\lambda_{max}$ : ca.  $400\text{ mW/cm}^2$ , Bestrahlungszeit:  $10\text{ min}$ . pro Wellenlängenbereich). Liegen die Bestrahlungswellenlängen im Bereich der Absorptionsbande des AA-PPV, tritt Photooxidation ein. Die bestrahlte Probe bleicht aus d.h. das Absorptionsmaximum nimmt ab und verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen.

## 7.4 Messung der Lichtwellenleiter-Dämpfung

Zur Bestimmung der Dämpfung von  $TE_0$ -Lichtwellenleitermoden wurden die Laserwellenlängen  $\lambda = 633 \text{ nm}$  und  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  eingesetzt. Aufgrund der geringeren elektronischen Absorption und der geringeren Lichtstreuung sind die Dämpfungswerte für  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  kleiner als diejenigen für  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . Mit  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  konnten teilweise Dämpfungswerte von unter  $1 \text{ dB/cm}$  erreicht werden.

In den Schichten aus D/A-PPV, AA-PPV, DPOP-PPV und CNE-PPV war eine Anregung von Wellenleitermoden möglich. An D/A-PPV wurde Wellenleitung an zwei Filmen demonstriert. Tab.7.12 zeigt die Ergebnisse.

| Film<br>nummer | $d$<br>[nm]  | $R_a$<br>[nm]  | $\alpha^{gw}(633)$<br>[dB/cm] | $\alpha^{gw}(1064)$<br>[dB/cm] | $P_2(1064)$ | $\alpha_2^{gw}(1064)$<br>[dB/cm] |
|----------------|--------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------|----------------------------------|
| D/A-PPV1       | $554 \pm 39$ | $9.6 \pm 3.8$  | $\geq 50$                     | $7.6 \pm 3.8$                  | 0.7552      | 10.1                             |
| D/A-PPV2       | $779 \pm 22$ | $10.3 \pm 5.6$ | $\geq 50$                     | $5.0 \pm 1.8$                  | 0.9195      | 5.4                              |

Tabelle 7.12 : Ergebnisse der Dämpfungsmessungen der  $TE_0$  Mode. Die Präparationsparameter sind in Tab.7.5 gezeigt.

Im  $d = 940 \text{ nm}$  dicken AA-PPV Film war die Mode bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$  nur  $4 - 5 \text{ mm}$  sichtbar und eine Messung des Dämpfungskoeffizienten damit nicht möglich. Legt man den in [56] angegebenen Empfindlichkeitsbereich des Auges von  $27 \text{ dB}$  zugrunde, so kann der Dämpfungskoeffizient bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$  grob abgeschätzt werden. Ist die geführte Mode  $0.4 \text{ cm}$  sichtbar, so beträgt der Dämpfungskoeffizient ungefähr  $\alpha^{gw}(633) \approx 27 \text{ dB}/0.5 \text{ cm} \approx 50 \text{ dB/cm}$ . Bei  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  wurde der AA-PPV an vier verschiedenen Stellen gemessen. Man erhält als Mittelwert  $\alpha^{gw}(1064) = (3.1 \pm 0.4) \text{ dB/cm}$ .

Die deutlich geringsten Dämpfungskoeffizienten lieferten Polymerfilme aus DPOP-PPV und CNE-PPV. Exemplarisch sind in der Abb. 7.7 Meßkurven gezeigt, anhand derer die Dämpfungskoeffizienten aus der (negativen) Geradensteigung gemäß Gl. 3.3 bestimmt werden können.

Die Moden waren unabhängig von der Wellenlänge schmal und zeigten keinerlei Auffächerung (beam fanning [84]). Die Resultate für DPOP-PPV sind in den Tabellen 7.13 und 7.14 zusammengestellt.

An den Daten der Tab.7.14 fällt auf, daß der Feldanteil  $P_2(633)$  bei einem etwa  $250 \text{ nm}$  dicken Film bereits bei  $75 \%$  liegt. Beim Polycarbonat (Kap.5) und Polystyrol (Kap.4) ist nur ein Anteil von ca.  $47 \%$  des geführten Feldes in den Schichten vergleichbarer Dicke vorhanden. Auch  $P_2(1064)$  liegt deutlich höher als die entsprechenden Werte für Polycarbonatfilme.

Die Ergebnisse der CNE-PPV Filme sind in den Tab.7.15 und 7.16 enthalten. Wie bei DPOP-PPV liegen auch bei CNE-PPV die in den Schichten geführten Anteile des elektromagnetischen Felds deutlich über den Werten der Polystyrol- (Kap.4) und Polycarbonatschichten (Kap.5) vergleichbarer Dicke.

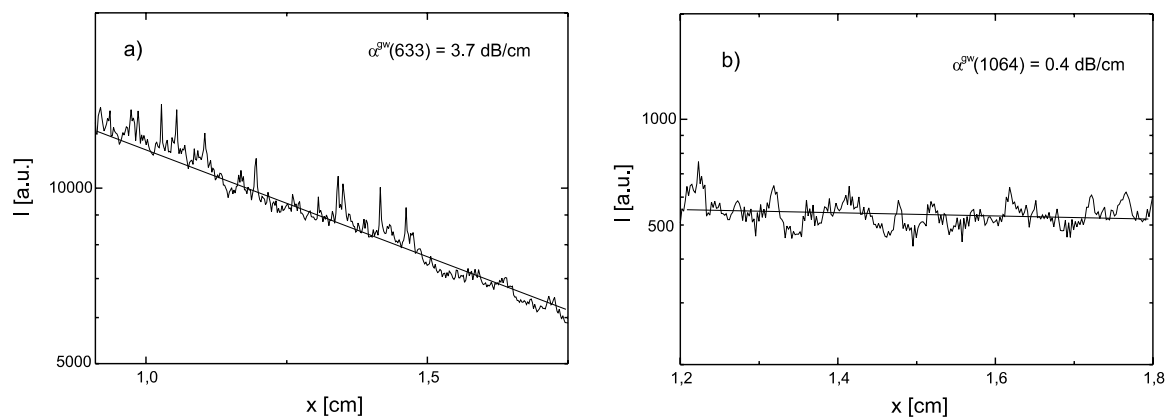


Abbildung 7.7 : Streulichtintensität der  $TE_0$  Mode eines CNE-PPV Wellenleiters ( $d = 604 \pm 16 \text{ nm}$ , Filmnummer: CNE-PPV4) als Funktion des Abstands vom Koppelprisma bei a)  $\lambda = 633 \text{ nm}$  und b)  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ .

| Film nummer | $d$ [nm]     | $R_a$ [nm]      | $\alpha_{ng}^{gw}(633)$ [dB/cm] | $\alpha_g^{gw}(633)$ [dB/cm] | $\alpha_{ng}^{gw}(1064)$ [dB/cm] | $\alpha_g^{gw}(1064)$ [dB/cm] |
|-------------|--------------|-----------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| DPOP-PPV1   | $254 \pm 17$ | $0.75 \pm 0.26$ | $4.0 \pm 0.3$                   | $4.3 \pm 0.7$                | $0.8 \pm 0.2$                    | $0.5 \pm 0.3$                 |
| DPOP-PPV2   | $319 \pm 10$ | $0.80 \pm 0.54$ | $3.7 \pm 0.5$                   | $4.6 \pm 0.8$                | $0.5 \pm 0.2$                    | $0.7 \pm 0.3$                 |
| DPOP-PPV3   | $421 \pm 26$ | $0.90 \pm 0.57$ | $3.6 \pm 0.7$                   | $4.4 \pm 0.7$                | $0.6 \pm 0.2$                    | $0.5 \pm 0.3$                 |
| DPOP-PPV4   | $452 \pm 42$ | $5.80 \pm 4.14$ | $4.3 \pm 0.5$                   | $4.5 \pm 0.6$                | $0.6 \pm 0.2$                    | $0.5 \pm 0.3$                 |

Tabelle 7.13 : Dämpfungskoeffizienten der nicht getemperten  $\alpha_{ng}^{gw}(633)$ ,  $\alpha_{ng}^{gw}(1064)$  und der getemperten  $\alpha_g^{gw}(633)$ ,  $\alpha_g^{gw}(1064)$  DPOP-PPV Schichten bei den Laserwellenlängen  $\lambda = 633 \text{ nm}$  und  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  ( $TE_0$  Mode). Eine Auswirkung der Temperung auf die Lichtwellenleiter-Dämpfung ist nicht erkennbar (siehe auch Tab.7.6).

| Film nummer | $P_2(633)$ | $\alpha_{2,ng}^{gw}(633)$ [dB/cm] | $\alpha_{2,g}^{gw}(633)$ [dB/cm] | $P_2(1064)$ | $\alpha_{2,ng}^{gw}(1064)$ [dB/cm] | $\alpha_{2,g}^{gw}(1064)$ [dB/cm] |
|-------------|------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| DPOP-PPV1   | 0.7527     | 5.3                               | 5.7                              |             |                                    |                                   |
| DPOP-PPV2   | 0.8530     | 4.3                               | 5.4                              | 0.4671      | 1.1                                | 1.5                               |
| DPOP-PPV3   | 0.9331     | 3.9                               | 4.7                              | 0.6726      | 0.9                                | 0.7                               |
| DPOP-PPV4   | 0.9532     | 4.5                               | 4.7                              | 0.7364      | 0.8                                | 0.7                               |

Tabelle 7.14 : Darstellung des in den DPOP-PPV Filmen geführten Feldanteils  $P_2(633)$  und  $P_2(1064)$  bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$  und  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  und der korrigierten DPOP-PPV Wellenleiterdämpfungskoeffizienten (siehe Kap.2, 4)

$\alpha_{2,ng}^{gw}(633)$ ,  $\alpha_{2,g}^{gw}(633)$ : korrigierte Dämpfungskoeffizienten der nicht getemperten bzw. der getemperten DPOP-PPV Filme bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

$\alpha_{2,ng}^{gw}(1064)$ ,  $\alpha_{2,g}^{gw}(1064)$ : korrigierte Dämpfungskoeffizienten der nicht getemperten bzw. der getemperten DPOP-PPV Filme bei  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ .

| Film<br>nummer | $d$<br>[nm]   | $R_a$<br>[nm]   | $\alpha_{ng}^{gw}(633)$<br>[dB/cm] | $\alpha_g^{gw}(633)$<br>[dB/cm] | $\alpha_{ng}^{gw}(1064)$<br>[dB/cm] | $\alpha_g^{gw}(1064)$<br>[dB/cm] |
|----------------|---------------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| CNE-PPV1       | $367 \pm 9$   | $1.08 \pm 0.20$ | $4.4 \pm 0.4$                      | $3.5 \pm 0.6$                   | $1.5 \pm 0.3$                       | $0.4 \pm 0.2$                    |
| CNE-PPV2       | $496 \pm 11$  | $0.92 \pm 0.20$ | $4.1 \pm 0.6$                      | $3.4 \pm 0.4$                   | $0.6 \pm 0.2$                       | $0.6 \pm 0.2$                    |
| CNE-PPV3       | $604 \pm 16$  | $2.33 \pm 0.61$ | $5.4 \pm 0.5$                      | $4.4 \pm 1.0$                   | $0.3 \pm 0.1$                       | $0.4 \pm 0.2$                    |
| CNE-PPV4       | $1129 \pm 19$ | $0.83 \pm 0.26$ | $4.4 \pm 0.2$                      | $4.1 \pm 0.8$                   | $0.3 \pm 0.1$                       | $0.3 \pm 0.1$                    |

Tabelle 7.15 : Dämpfungskoeffizienten der nicht getemperten  $\alpha_{ng}^{gw}(633)$ ,  $\alpha_g^{gw}(1064)$  und der getemperten  $\alpha_g^{gw}(633)$ ,  $\alpha_g^{gw}(1064)$  CNE-PPV Schichten bei den Laserwellenlängen  $\lambda = 633 \text{ nm}$  und  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ . Durch das Ausbleichen der CNE-PPV Schichten beim Tempern sind die Werte  $\alpha_g^{gw}(633)$  etwas kleiner als die  $\alpha_{ng}^{gw}(633)$ -Werte (siehe auch Tab.7.9 ).

| Film<br>nummer | $P_2(633)$ | $\alpha_{2,ng}^{gw}(633)$<br>[dB/cm] | $\alpha_{2,g}^{gw}(633)$<br>[dB/cm] | $P_2(1064)$ | $\alpha_{2,ng}^{gw}$<br>[dB/cm] | $\alpha_{2,g}^{gw}$<br>[dB/cm] |
|----------------|------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------|---------------------------------|--------------------------------|
| CNE-PPV1       | 0.8826     | 5.0                                  | 4.0                                 |             |                                 |                                |
| CNE-PPV2       | 0.9299     | 4.4                                  | 3.7                                 | 0.7842      | 0.8                             | 0.8                            |
| CNE-PPV3       | 0.9336     | 5.8                                  | 4.7                                 | 0.8139      | 0.4                             | 0.5                            |
| CNE-PPV4       | 0.9433     | 4.7                                  | 4.4                                 | 0.9475      | 0.3                             | 0.3                            |

Tabelle 7.16 : Darstellung des in den CNE-PPV Filmen geführten Feldanteils  $P_2(633)$  und  $P_2(1064)$  bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$  und  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  und der korrigierten CNE-PPV Wellenleiterdämpfungskoeffizienten.

$\alpha_{2,ng}^{gw}(633)$ ,  $\alpha_{2,g}^{gw}(633)$ : korrigierte Dämpfungskoeffizienten der nicht getemperten bzw. der getemperten CNE-PPV Filme bei  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

$\alpha_{2,ng}^{gw}(1064)$ ,  $\alpha_{2,g}^{gw}(1064)$ : korrigierte Dämpfungskoeffizienten der nicht getemperten bzw. der getemperten CNE-PPV Filme bei  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  (siehe auch Tab.7.9 ).

## 7.5 Resultate der Röntgenbeugung an PPE-Schichten

Da eine Anregung von Lichtwellenleitermoden in PPE-Schichten aufgrund erheblicher Streuung nicht möglich war, wurden Röntgenbeugungsexperimente an PPE-Filmen durchgeführt. Mit diesen Experimenten konnte die polykristalline Morphologie der PPE-Filmen nachgewiesen werden. Es stellte sich nun die Frage, ob diese polykristallinen Domänen als Ursache der Streuverluste anzusehen sind und in welcher Weise das Kristallisationsverhalten von der Ausgangskonzentration der Lösungen, der Präparationstemperatur und vom Substratmaterial abhängen. Hierzu wurden  $c_w = 3\%$  und  $c_w = 5\%$  PPE/Toluollösungen angesetzt und Schichten bei Präparationstemperaturen zwischen  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  hergestellt. Als Substratmaterial diente gewöhnliches Float-Glas, Quarzglas (Spektrosil 2000, Firma MGT) und Si-Waferstücke. Die Präparationsbedingungen sind in Tab.7.4 dargestellt. Vor der Untersuchung der PPE-Filme wurde ein Röntgenspektrum an einem PPE-Pulver aufgenommen. Hieraus wurde das Meßprogramm der PPE-Filmmessungen, wie z.B. der einzustellende Einfallswinkelbereich des Primärstrahls, entnommen. Das Pulverspektrum ist in Abb. 7.8 gezeigt.

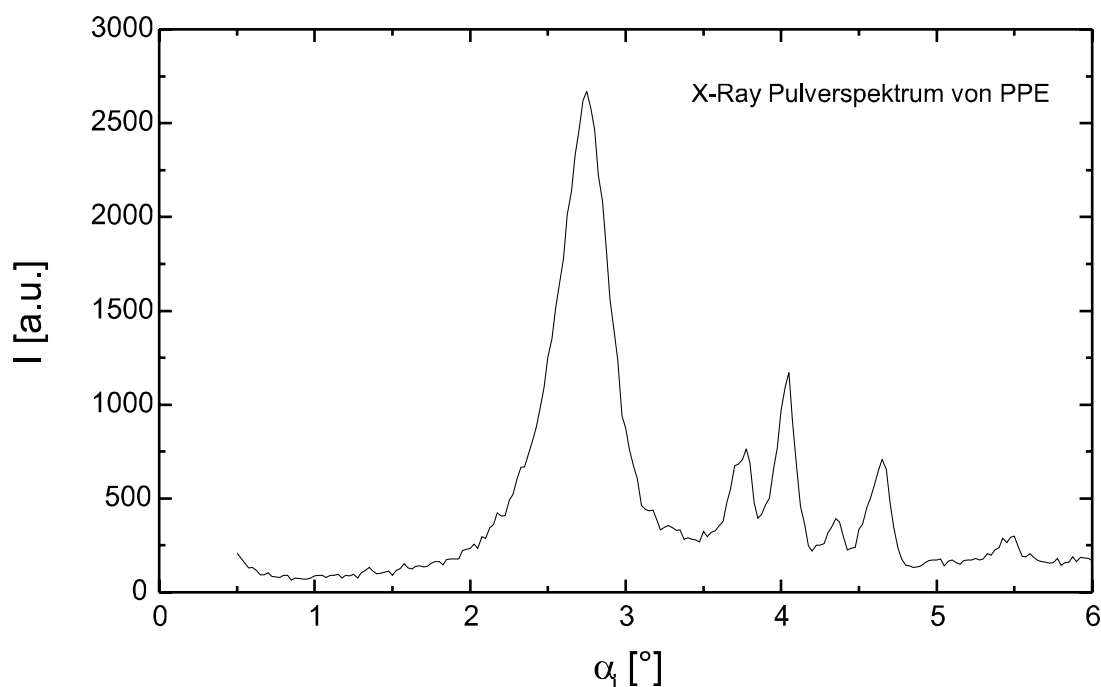


Abbildung 7.8 : Röntgenbeugungsspektrum an PPE-Pulver

Die Messungen erfolgten mit dem in Kap.3 beschriebenen  $2\Theta$ -Goniometer in enger Zusammenarbeit mit Dr. P. Müller-Buschbaum und J. Gutmann. In Abb. 7.9 sind die Röntgenstreu曲ven der Filme PPE06-PPE10 dargestellt. Diese Filme wurden alle auf Glassubstraten aus einer  $c_w = 5\%$  Lösung bei Präparationstemperaturen zwischen  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  hergestellt.

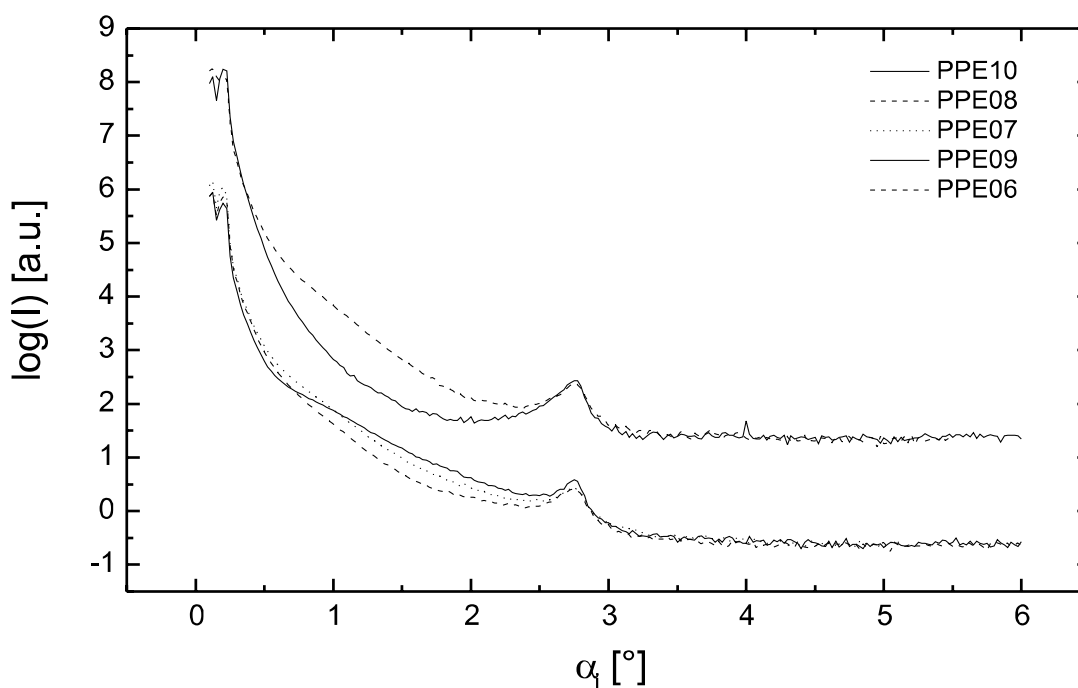


Abbildung 7.9 : Röntgenstreu曲ven der auf Glasobjektträgern hergestellten PPE-Filme. Aufgetragen ist der Logarithmus der Streuintensität über dem Einfallswinkel des Primärstrahls. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Streukurven der Filme PPE06 und PPE09 um den konstanten Betrag  $\log(I) = 2$  verschoben dargestellt.

Aus den Kurven ist ersichtlich, daß sich der Untergrund für Winkel  $\alpha_i < 2.5^\circ$  von Film zu Film stark unterscheidet. Hieraus folgt eine stark unterschiedliche Oberflächenrauigkeit der PPE-Filme. Nach der Theorie (siehe z. B. [133]) gilt für die Streuintensität  $I$  ab einem kritischen Wellenvektor  $k_c$  (bzw. Streuvektor  $q_c$ ) unter der Bedingung perfekt glatter Oberflächen  $I \propto q^{-4}$ . Ein stärkerer Abfall ist auf die Rauigkeit der Probenoberfläche zurückzuführen. Dieser verschiedenartige Verlauf der Streukurven bei Winkeln  $\alpha_i < 2.5^\circ$  verfälscht das in Kap.3 beschriebene Auswerteverfahren. Insofern ist eine quantitative Auswertung der integralen Beugungspeakflächen  $A$  und damit der auf die Schichtdicken normierten Peakflächen  $A/d$  der Filme PPE06-PPE10 nicht möglich. Die Peakflächen  $A$  und  $A/d$  liegen jedoch im Bereich der für PPE auf Quarzglas erhaltenen Peakflächen, wie weiter unten deutlich wird. Eine genaue Betrachtung der Abb. 7.9 ergibt, daß die Peakform und die Peakhöhe der Beugungspeaks aller Filme im wesentlichen unverändert bleibt, d.h. die Temperatur keinen signifikanten Einfluß auf die Beugungsdaten hat.

Inwieweit sich die erhaltenen Resultate mit anderen Substratmaterialien reproduzieren lassen, wurde durch die Wahl von Si-Wafern und Quarzglasobjektträgern überprüft. In Abb. 7.10 sind die Resultate der Beugungsmessungen der auf Quarzglasobjektträgern präparierten PPE-Schichten PPE16-PPE19 gezeigt. Die Schichten wurden aus einer  $c_w = 3\%$  PPE/Toluollösung bei  $T = 60^\circ\text{C}$  und  $T = 75^\circ\text{C}$  präpa-

riert. Die Umdrehungszahl wurde so eingestellt, daß die Schichtdicken aller Filme ungefähr gleich ist (Tab.7.4 ).

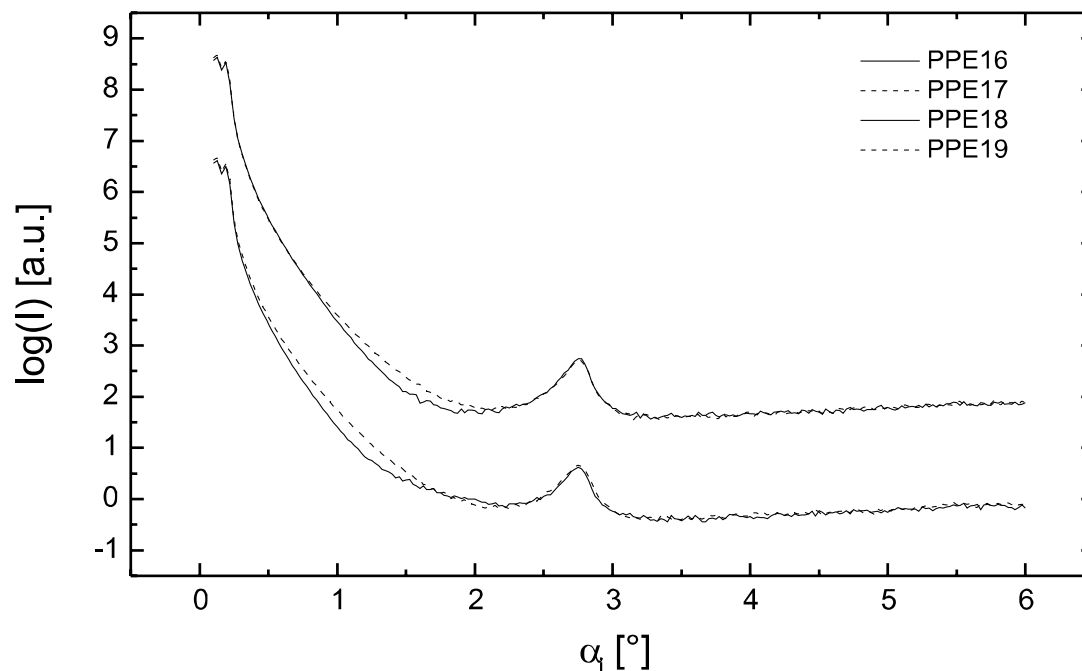


Abbildung 7.10 : Auftragung der logarithmischen Streuintensität gegen den Einfallswinkel des Primärstrahls der Filme PPE16-PPE19. Die Streukurven der Filme PPE18 und PPE19 sind um den konstanten Betrag  $\log(I) = 2$  verschoben dargestellt.

Das Verhalten der Streukurven im Winkelbereich  $\alpha_i < 2.5^\circ$  ist für alle Filme etwa gleich, so daß eine Auswertung nach dem in Kap.3 vorgestellten Verfahren möglich ist. Aus den geringfügigen Unterschieden folgen, verursacht durch das Auswerteverfahren, etwas kleinere Peakflächen  $A$  und  $A/d$  der bei  $T = 60^\circ\text{C}$  hergestellten PPE-Schichten. Unter Berücksichtigung dieser auswertebedingten Abweichungen zeigen die Daten in Tab.7.17, daß sich auch im Falle der Quarzglassubstrate die Form der Streupeaks und die Streuintensität mit der Präparationstemperatur nicht ändert. Ein Vergleich der Streukurven der auf Quarzglas hergestellten Schichten mit denjenigen der auf Glas präparierten Schichten ergibt keine signifikanten Unterschiede.

Deutliche Abweichungen zu den bisher gezeigten Resultaten traten bei den auf Si-Wafern hergestellten PPE-Filmen. Hier ist der Verlauf der Streuintensität in Abhängigkeit von  $\alpha_i$  ein völlig anderer. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.11 dargestellt.

Die Beugungspeaks sind weniger stark ausgeprägt als diejenigen für PPE auf Glas- und PPE auf Quarzglassubstraten. Auch die Peakbreite ist geringer, was etwas

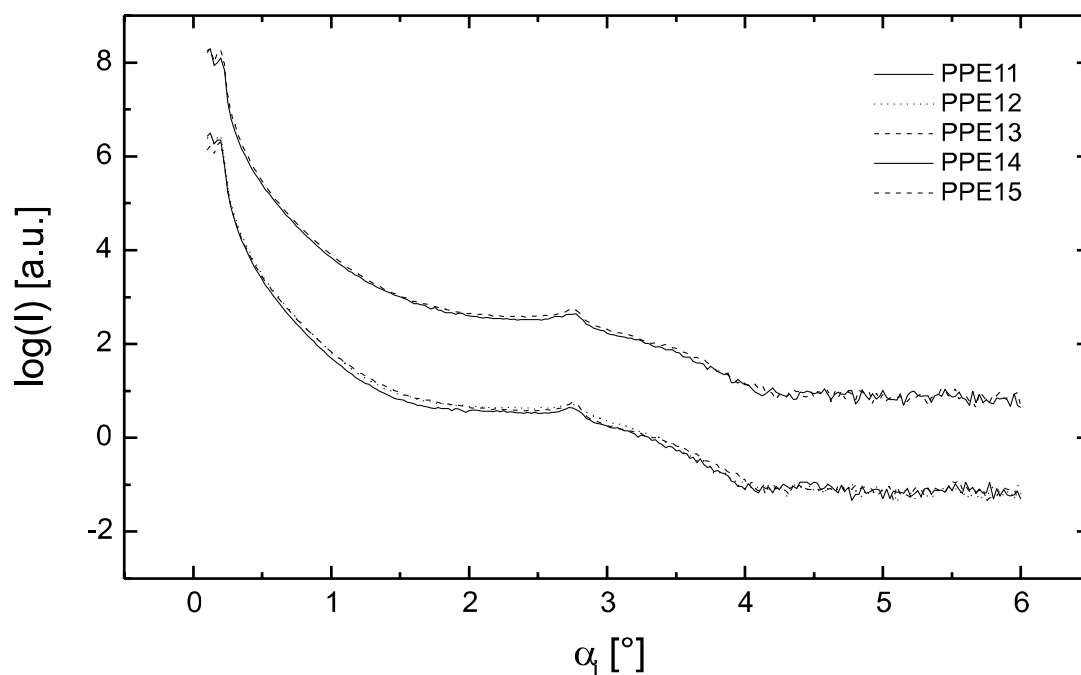


Abbildung 7.11 : Darstellung der logarithmischen Streuintensität über den Einfallswinkel  $\alpha_i$ . Die Streukurven von PPE14 und PPE15 sind zur besseren Übersicht um den konstanten Betrag  $\log(I) = 2$  verschoben dargestellt. Die Schulter zwischen ca.  $3^\circ$  und  $4^\circ$  kommt durch die Oxidschicht auf den Si-Wafern zustande [?]

größere Kristallitdomänen kennzeichnet. Das Kristallisationsverhalten des PPE wird demnach entscheidend vom Substratmaterial beeinflusst.

Die integralen Peakflächen  $A$  und die auf die Schichtdicke normierten integralen Peakflächen  $A/d$  sind mit den Präparationstemperaturen und den verwendeten Ausgangskonzentrationen der Lösungen in Tab.7.17 zusammengefaßt.

Aus der Lage des Beugungspeakmaximums kann mit Hilfe der Braggbedingung der Netzebenenabstand der Kristallite abgeschätzt werden. Das Peakmaximum liegt bei  $2.75^\circ$ . Hieraus ergibt sich ein Netzebenenabstand von ungefähr  $0.16 \text{ nm}$ . Ein weiterer Parameter zur Charakterisierung der Kristallite ist die Halbwertsbreite der Streupeaks. Die Halbwertsbreite ist über die Schererformel mit der Domänengröße verknüpft [134], [135]:

$$B_I = \frac{0.94 \cdot \lambda}{L \cdot \cos(\alpha_{max})} \quad (7.1)$$

$B_I$  bezeichnet die FWHM-Breite des intrinsischen Beugungspeaks,  $L$  ist die Dimension der als kubisch vorausgesetzten Kristallitdomänen,  $\alpha_{max}$  ist der Beugungswinkel beim Peakmaximum und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlen. In dem gemessenen Beugungspeak  $B_M$  ist das Strahlprofil  $B_S$  der Röntgenstrahlung noch enthalten. Unter der Annahme gaußförmiger Beugungspeak- und Strahlprofile erhält man die

| Substrat  | FilmNr | $c_w$ [%] | $T$ [°C] | $d$ [nm]     | $A$ [a.u.]        | $A/d \cdot 10^{-4}$ [a.u.] |
|-----------|--------|-----------|----------|--------------|-------------------|----------------------------|
| Glas      | PPE06  | 5         | 60       | $572 \pm 24$ |                   |                            |
|           | PPE07  | 5         | 60       | $586 \pm 18$ |                   |                            |
|           | PPE08  | 5         | 60       | $657 \pm 12$ |                   |                            |
|           | PPE09  | 5         | 75       | $649 \pm 20$ |                   |                            |
|           | PPE10  | 5         | 85       | $841 \pm 74$ |                   |                            |
| Si        | PPE11  | 3         | 50       | $317 \pm 5$  | $0.046 \pm 0.013$ | $1.45 \pm 0.41$            |
|           | PPE12  | 3         | 60       | $320 \pm 6$  | $0.034 \pm 0.004$ | $1.06 \pm 0.13$            |
|           | PPE13  | 3         | 75       | $434 \pm 16$ | $0.044 \pm 0.013$ | $1.01 \pm 0.30$            |
|           | PPE14  | 5         | 60       | $631 \pm 17$ | $0.045 \pm 0.012$ | $0.71 \pm 0.19$            |
|           | PPE15  | 5         | 75       | $649 \pm 27$ | $0.048 \pm 0.016$ | $0.74 \pm 0.25$            |
| Quarzglas | PPE16  | 3         | 60       | $371 \pm 14$ | $0.71 \pm 0.02$   | $19.1 \pm 0.90$            |
|           | PPE17  | 3         | 60       | $364 \pm 10$ | $0.90 \pm 0.05$   | $24.7 \pm 1.53$            |
|           | PPE18  | 3         | 75       | $381 \pm 16$ | $1.05 \pm 0.05$   | $27.6 \pm 1.75$            |
|           | PPE19  | 3         | 75       | $352 \pm 20$ | $0.98 \pm 0.08$   | $27.8 \pm 2.76$            |

Tabelle 7.17 : Zusammenstellung der an PPE-Schichten gewonnenen Röntgenbeugungsergebnisse. Die Beugungskurven der PPE/Glas-Schichten konnten aufgrund der zu starken Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit nicht vernünftig ausgewertet werden. Aus einem Vergleich mit den PPE/Quarzglaskurven folgt jedoch, daß die Peakflächen unabhängig vom Substratmaterial Glas oder Quarzglas ungefähr gleich groß sind. Die integralen Peakflächen der PPE/Si-Wafer Streukurven liegen über eine Größenordnung darunter.

Breite der intrinsischen Beugungskurve, die ausschließlich durch die Domänengröße der Kristallite hervorgerufen wird, durch folgende Beziehung:

$$B_M^2 = B_I^2 + B_S^2 \quad (7.2)$$

Mit den gemessenen Werten  $B_M \approx 0.3^\circ$  (Glas-/Quarzglassubstrate),  $B_M \approx 0.1^\circ$  (Si-Wafer) und  $B_S = 0.03^\circ$  ergibt sich mit der Schererformel eine Domänengröße  $L$  in der Größenordnung von  $30 \text{ nm}$  (Glas-/Quarzglassubstrate) und  $80 \text{ nm}$  (Si-Wafer).

In Abb. 7.12 ist zum Vergleich eine Beugungskurve eines DPOP-PPV Films gezeigt. In DPOP-PPV sind keine polykristallinen Domänen nachweisbar. Dieses Resultat unterstützt zusammen mit den geringen Lichtwellenleiter-Dämpfungskoeffizienten in DPOP-PPV Schichten die Vermutung, daß die polykristalline Morphologie der PPE-Schichten für die hohen Dämpfungsverluste verantwortlich ist.

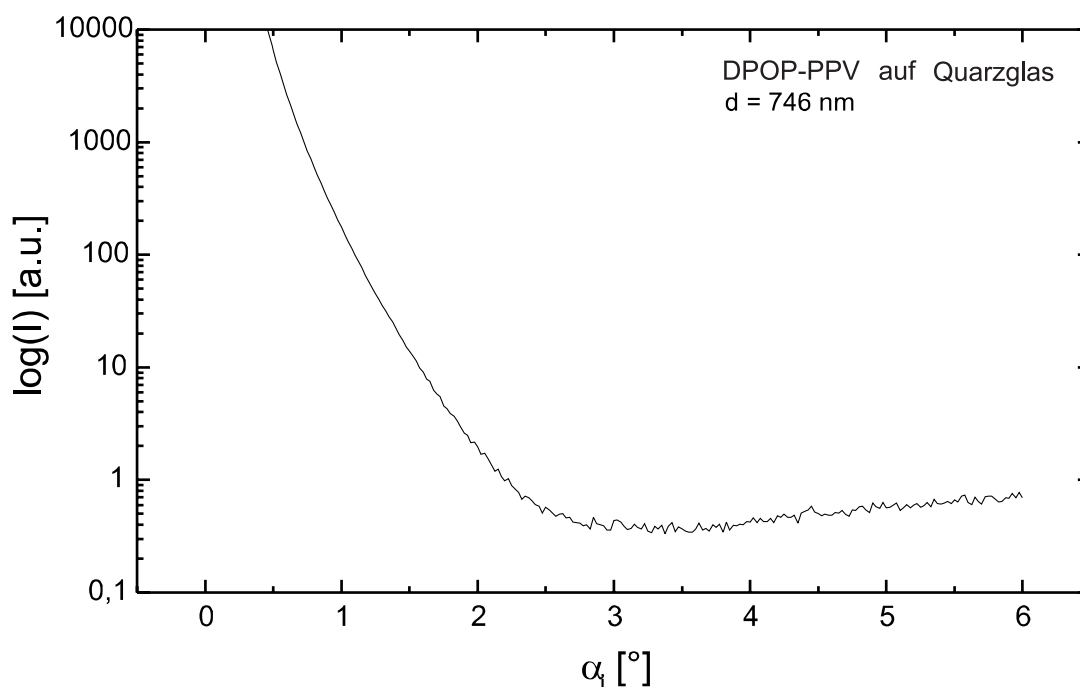


Abbildung 7.12 : Röntgenstreuurve an einem DPOP-PPV Film

## 7.6 Diskussion

Im Mittelpunkt der Diskussion stehen die Resultate der Wellenleiter-Dämpfungsmessungen. Aus den linear- und nichtlinear-optischen Messungen kann der Güteparameter  $W$  („Figure Of Merit (FOM)“), der konjugierten Polymerfilme berechnet werden. Er liefert ein Kriterium für die Brauchbarkeit organischer Materialien mit kubischen optischen Nichtlinearitäten im Bereich der optischen Signalverarbeitung bzw. für Wellenleiterbauelemente zum rein optischen Schalten (vgl. Kap.1). Der nichtlineare Brechungsindex  $n_2$  in Gl. 1.3 hängt nach [136, 5] mit der nichtlinearen Suszeptibilität  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$  folgendermaßen zusammen:

$$n_2[cm^2/W] = 0.039 \cdot n_0^{-2} \chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) \quad (7.3)$$

$I$  bezeichnet die Lichtintensität,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $\alpha_0$  ist der aus den Lichtwellenleiter-Dämpfungsmessungen bestimmte Dämpfungskoeffizient in der Einheit  $[cm^{-1}]$ . Es wird zunächst ein Überblick über die bisher veröffentlichten Dämpfungswerte von konjugierten Polymerfilmen gegeben und anschließend die in dieser Arbeit gewonnenen Resultate interpretiert.

### 7.6.1 Literaturüberblick

Die Messung der Lichtwellenleiterdämpfung von konjugierten Polymerfilmen wurde bisher hauptsächlich an zwei Substanzklassen demonstriert, an Polydiacetylenen

[137, 138, 139, 140] und Derivaten aus Poly(p-phenylen-vinyl) (PPV) [141, 142, 143, 144]. Die zum rein optischen Schalten erforderlichen hohen nichtresonanten kubischen Nichtlinearitäten der Polydiacetylene sind bereits seit Mitte der Siebziger Jahre bekannt [145]. Durch die teilweise schwierige Verarbeitbarkeit und Strukturierung konnten erst ungefähr zehn Jahre später dämpfungsarme Wellenleiter hergestellt werden [137]. In [137] wurde ein Richtkoppler aus dem Polydiacetylen Poly(4-BCMU) hergestellt. Die Wellenleiter hatten eine Länge von  $8.5\text{ mm}$  und eine Breite von  $4.5\text{ }\mu\text{m}$ . Die Abstände der Wellenleiter wurde von  $2\text{ }\mu\text{m}$  bis  $9\text{ }\mu\text{m}$  variiert. Die beobachtete intensitätsabhängige Transmissionsänderung bei  $\lambda = 1064\text{ nm}$  sind allerdings durch thermische Effekte und eine starke Zwei-Photonenabsorption verursacht. Die Wellenleiterdämpfung bei  $\lambda = 1064\text{ nm}$  von Poly(3-BCMU) und Poly(4-BCMU) wurde an  $700\text{ nm}$  bis  $1200\text{ nm}$  dicken Filmen mit Hilfe der Prismenkopplung gemessen [146]. Die Schichtpräparation erfolgte durch Schleuderbeschichtung.

In den Arbeiten [147] und [140] wurde ebenfalls Poly(4-BCMU) zur Untersuchung der Lichtwellenleiter-Dämpfung in dünnen Filmen verwendet. In [147] wurde zur Einkopplung ein Gitter verwendet. Die erreichte Koppeffizienz betrug über 45 %. Die Dämpfungswerte lagen bei ca.  $5\text{ dB/cm}$  ( $\lambda = 1064\text{ nm}$ ). Neben Poly(4-BCMU) Schichten, die durch Schleuderbeschichtung auf Quarz und Si/SiO<sub>2</sub>-Wafers ( $d(\text{SiO}_2) \approx 1.2\text{ }\mu\text{m}$ ) hergestellt wurden, untersuchten Krug et. al. [140] die Wellenleiterdämpfung in einkristallinen PTS-Polymerschichten der lateralen Ausdehnung von  $1\text{--}3\text{ cm}$  und der Dicke  $d = 500\text{--}2000\text{ nm}$ . Die Einkopplung des Laserlichts der Wellenlänge  $\lambda = 830\text{ nm}$  erfolgte an den glatten Filmkanten (Endflächeneinkopplung). Die erreichten Dämpfungswerte lagen abhängig vom Substrat und der Filmdicke zwischen  $2\text{ dB/cm}$  und  $20\text{ dB/cm}$  (Poly(4-BCMU)) und bei ca.  $8\text{ dB/cm}$  (PTS-Einkristalle).

Neben den Polydiacetylenen sind vor allem PPV und dessen Derivate für nichtlinear-optische Anwendungen untersucht worden. Die hohen Werte des nichtlinearen Brechungsindex  $n_2$  von  $5 \cdot 10^{-12}\text{ cm}^2/\text{W}$  ( $910\text{ nm} \leq \lambda \leq 950\text{ nm}$ ) und die vernachlässigbare Zwei-Photonenabsorption  $\alpha_2$  in diesem Wellenlängenbereich sowie die hohe Zerstörschwelle von  $5\text{ GW/cm}^2$  (bei  $\lambda = 1064\text{ nm}$ ) von PPV rechtfertigt umfangreiche Experimente mit dieser Substanzklasse [28]. Der Hauptnachteil von unsubstituiertem PPV ist die schlechte Verarbeitbarkeit zu dünnen Filmen mit geringen Dämpfungsverlusten. Aus diesem Grund wurden vor allem von Gabler et. al. [141, 142, 143] Experimente mit den sehr gut verarbeitbaren PPV-Derivaten durchgeführt, unter anderem auch mit dem in dieser Arbeit verwendeten DPOP-PPV. Mit Hilfe eines sogenannten semi-integrierten Mach-Zender Interferometers, welches im wesentlichen aus zwei benachbarten (Abstand:  $100\text{ }\mu\text{m}$ ) Streifenwellenleitern aus den PPV-Derivaten besteht, kann der nichtlineare Brechungsindex  $n_2$  und die Zwei-Photonenabsorption  $\alpha_2$  ermittelt werden. Im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 880\text{ nm}$  bis  $\lambda = 990\text{ nm}$  (Ar-Laser gepumpter Ti:Saphir Laser) liegt  $n_2$  für DPOP-PPV Schichten in der Größenordnung von  $10^{-14}\text{ cm}^2/\text{W}$  und  $\alpha_2$  schwankt zwischen nahezu Null und  $0.16\text{ cm/GW}$ . Die Wellenleiter-Dämpfungsverluste liegen in diesem Wellenlängenbereich unter  $1.5\text{ dB/cm}$ . Die Schichten sind amorph und wurden durch Schleuderbeschichtung auf Si-Wafers mit einer  $3.5\text{ }\mu\text{m}$  dicken SiON-Deckschicht hergestellt. Das im Falle dominanter Zweiphotonenabsorption geltende Gütekriterium

für nichtlinear-optische Anwendungen und Mach-Zender Interferometer lautet:

$$T = \frac{\alpha_2 \lambda}{n_2} < 2 \quad (7.4)$$

Dieses Kriterium ist beim DPOP-PPV deutlich erfüllt. Gabler et. al fanden  $T = 0.1$  ( $\lambda = 945$ ). Für kommerzielle Anwendungen ist DPOP-PPV wegen dem zu geringen  $n_2$ -Wert, der zwei Größenordnungen unter dem von unsubstituiertem PPV liegt, nicht gut geeignet, da zur Nutzung der Nichtlinearitäten zu hohe Laserintensitäten erforderlich wären. Zu Demonstrationszwecken ist DPOP-PPV jedoch brauchbar, da die Zerstörschwelle dieser Substanz bei über  $16 \text{ GW/cm}^2$  liegt [141].

In anderen Arbeiten [148, 81, 149, 150, 151] wurden weitere Filme aus PPV-Derivaten und PBZT (PBZT: Poly(p-phenylene-benzobisthiazol) bzw. PBZT-Derivaten untersucht. Im Mittelpunkt dieser Arbeiten stand die Bestimmung der Wellenleiter-Dämpfungskoeffizienten bei verschiedenen Wellenlängen, die Aufklärung molekularer Zustände und die Beobachtung von Solitonen in DP-PPV/DP-PFV Schichten.

### 7.6.2 Interpretation der Ergebnisse

Bei der Schichtpräparation mit den konjugierten Polymeren waren die an Polystyrol und Polycarbonat gemachten Erfahrungen nützlich. Durch die Variation der Präparationstemperatur wurde eine Herstellung von Wellenleiterschichten aus D/A-PPV überhaupt erst möglich. Das bei Raumtemperatur verarbeitete D/A-PPV fällt aus der D/A-PPV/DMF-Lösung aus, d. h. es bleibt ein staubartiger D/A-PPV Niederschlag auf dem Substrat zurück. Dieses Problem trat bereits bei der Verarbeitung von Polycarbonat bei Raumtemperatur aus PC/DMF Lösungen auf und konnte durch eine Erhöhung der Präparationstemperatur erfolgreich behoben werden. (vgl. Kap.5 und Abb. 5.2 , 5.3 ).

Ein weiterer positiver Effekt der Temperaturerhöhung ist ein Anwachsen der Schichtdicke. Bleibt die Verdunstungsrate hierbei noch genügend klein, so ist mit diesem Schichtdickenzuwachs nicht unbedingt ein Anstieg von  $R_a/d$  verbunden. Dies wird an den hergestellten DPOP-PPV Wellenleitern deutlich (Tab.7.6 ). Hier nimmt die Rauigkeit und  $R_a/d$  erst bei einer Präparationstemperatur von  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  dramatisch zu. Eine Verarbeitung bei höheren Temperaturen ist daher insbesondere für allgemein schwer lösliche Substanzen interessant, aus deren Lösungen keine Filme mit der zur Wellenleitung erforderlichen Mindestschichtdicke herstellbar sind, solange die Präparation bei Raumtemperatur erfolgt.

Das Ziel der Herstellung dämpfungsarmer Wellenleiterschichten aus konjugierten Polymeren konnte mit den beschriebenen Verarbeitungsmethoden realisiert werden. Zur besseren Einordnung der gemessenen Dämpfungswerte sind diese in Tab.7.18 in komprimierter Form zusammen mit den im Literaturüberblick beschriebenen Daten zusammengefaßt.

| Polymer      | $\lambda$<br>[nm] | $R_a/d$<br>[%]  | $\alpha^{gw}$<br>[dB/cm]       | $\alpha_2^{gw}$<br>[dB/cm]     | Quelle |
|--------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|
| AA-PPV       | 633<br>1064       | $0.20 \pm 0.03$ | $> 50$<br>$3.1 \pm 0.4$        | –                              |        |
| PPE          | 633<br>1064       | $0.43 \pm 0.13$ | $> 70$<br>$> 70$               | –<br>–                         |        |
| D/A-PPV      | 633<br>1064       | $1.53 \pm 0.71$ | $> 50$<br>$6.3 \pm 2.4$        | –<br>$7.8 \pm 3.5$             |        |
| DPOP-PPV     | 633<br>1064       | $0.2 \pm 0.1$   | $3.9 \pm 0.3$<br>$0.5 \pm 0.1$ | $4.5 \pm 0.6$<br>$0.7 \pm 0.3$ |        |
| CNE-PPV      | 633<br>1064       | $0.2 \pm 0.1$   | $3.9 \pm 0.5$<br>$0.4 \pm 0.1$ | $4.2 \pm 0.4$<br>$0.5 \pm 0.3$ |        |
| DMOP-PPV     | 633<br>830        |                 | $3.5 \pm 0.3$<br>$1.0 \pm 0.3$ |                                | [81]   |
| DPOP-PPV     | 880-990           |                 | $< 1.5$                        |                                | [141]  |
| PTS-Kristall | 830               |                 | 8                              |                                | [140]  |
| P4-BCMU      | 830               |                 | 2-20                           |                                | [140]  |
| P4-BCMU      | 1064              |                 | 5                              |                                | [147]  |
| P3-BCMU      | 1064              |                 | 1-2                            |                                | [146]  |
| P4-BCMU      |                   |                 | 1-2                            |                                |        |
| PCO-PBZT     | 633               |                 | $\approx 11$                   |                                | [149]  |
| PDMeOPV/PPV  | 633               |                 | $\approx 50$                   |                                | [150]  |

Tabelle 7.18 : Zusammenfassung der Dämpfungswerte an konjugierten Polymerfilmen. Zum Vergleich sind in der unteren Tabellenhälfte Literaturdaten angegeben.

Aus der Tab.7.18 folgt zweierlei. Erstens liegen insbesondere die an DPOP-PPV und CNE-PPV gemessenen Dämpfungswerte teilweise deutlich unter den in der Literatur beschriebenen Werten anderer Substanzen und bestätigen die in [81, 141] veröffentlichten Ergebnisse. Von den Polydiacetylenen wurden in erster Linie deren Vertreter Poly-3BCMU, Poly-4BCMU und PTS untersucht.

Zweitens zeigte sich, daß nicht alle untersuchten konjugierten Polymere gleichermaßen gut zu dämpfungsarmen Wellenleiterschichten verarbeitbar sind. So liegen die Dämpfungswerte von AA-PPV und D/A-PPV deutlich über denen von DPOP-PPV und CNE-PPV. An PPE konnten keine vernünftigen Messungen durchgeführt werden, die Werte in Tab. 7.18 sind grob abgeschätzt.

Als Ursache der Dämpfungsverluste kommen verschiedene Faktoren in Frage. Man unterscheidet hierbei Faktoren, die auf Substanzeigenschaften zurückzuführen sind und selbst unter optimalsten Präparationsbedingungen nicht beseitigt werden können und Faktoren, die durch den Verarbeitungsprozeß entstehen. In die erste Kategorie fallen die Ausläufer der elektronischen Absorptionsbanden und der Infrarot-Obertöne, die hauptsächlich durch Vibrationsschwingungen der C-H Bindungen verursacht werden. Obwohl die Absorptionsbanden der Infrarot-Oberschwingungen im

Wellenlängenbereich zwischen 2000 *nm* bis ca. 800 *nm* liegen, tragen ihre Ausläufer auch im sichtbaren Spektralbereich noch zu den Absorptionsverlusten bei [152].

Ein weiterer mit den Materialeigenschaften verknüpfter Verlustmechanismus sind Streuverluste an polykristallinen Domänen. Die Streuverluste hängen von der Domänengröße (einige *nm* bis einige *mm*), der Dichte und Verteilung der Domänen und von der Wellenlänge ab. Sind die Streuzentren wesentlich größer als die Wellenlänge, so geht die Streuung in eine Reflexion an den Domänenoberflächen über, liegt die Domänengröße im Bereich der Wellenlänge, spricht man von Mie-Streuung und für Domänengrößen, die kleiner als die Wellenlänge sind, von Rayleigh-Streuung [153]. Neben der Streuung an Kristalliten findet Streuung an Dichte- und Brechungsindexfluktuationen statt. Diese Inhomogenitäten werden größtenteils durch den Schichtpräparationsprozeß verursacht. Ein wesentlicher präparationsbedingter Verlustmechanismus ist die Streuung an der Filmoberfläche. Die Schichtrauigkeit bewirkt ein Auskoppeln oder Überkoppeln in andere Moden und kann dadurch erheblich zu den Streuverlusten beitragen. Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war es deshalb, durch eine optimierte Schichtpräparation diesen Faktor weitestgehend zu eliminieren. Schließlich erfolgt Streuung an Verunreinigungen, die sich trotz sorgfältiger Arbeitsweise nie vollständig ausschließen lassen. Eine quantitative Beschreibung und Abgrenzung der verschiedenen Streuprozesse erfordert eine weitreichende Charakterisierung des Polymersystems und der Wellenleiterschichten [152].

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Messung der Lichtwellenleiter-Dämpfung erfaßt alle beschriebenen Verlustfaktoren. Die Hauptbeiträge zu den in Tab.7.18 dargestellten Dämpfungskoeffizienten sind abhängig vom Polymeren unterschiedlich. Der Hauptanteil der hohen Dämpfungsverluste beim PPE wird durch Streuung und nicht durch Absorptionsverluste verursacht. Da die Filme eine geringe Oberflächenrauigkeit besitzen, ist der dominierende Streumechanismus nicht die Oberflächenstreuung, sondern Streuung im Filmvolumen an den polykristallinen Domänen und sonstigen Verunreinigungen. Absorptionsverluste sind im Vergleich zu den Streuverlusten zu vernachlässigen.

An DPOP-PPV wurden keine Kristallite festgestellt. Insofern beschränken sich die Streuverluste auf Streuung an Dichte- und Brechungsindexfluktuationen, Streuung an Verunreinigungen und an den Film/Luft- bzw. Film/Substrat-Grenzflächen. Desweiteren tragen Absorptionsverluste der elektronischen und vibronischen Banden zur Dämpfung der Moden bei. Aufgrund der geringeren elektronischen Absorption und der geringeren Rayleigh-Streuung, die proportional zu  $\lambda^{-4}$  ist, liegen die Dämpfungswerte für  $\lambda = 1064$  *nm* unter denen für  $\lambda = 633$  *nm*. Für CNE-PPV gelten die gleichen Ursachen der Dämpfungsverluste.

Bei D/A-PPV sind die Streuverluste vor allem an der Film/Luft-Grenzfläche wesentlich größer als bei DPOP-PPV und CNE-PPV, was durch den höheren  $R_a/d$  Wert zum Ausdruck kommt. Als Ursache der größeren Schichtdickenschwankungen sind Luftzirkulationen und Temperaturschwankungen in der Präparationszelle denkbar, die bei höheren Temperaturen eine sich lokal ändernde Verdunstungsrate des Lösungsmittels bewirken. Aus diesem Grund liegen auch die Dämpfungsverluste

über denen an DPOP-PPV und CNE-PPV Filmen gemessenen. Dennoch liegt der erreichte Wert von ca.  $6 \text{ dB/cm}$  ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) im Vergleich zu den Literaturdaten nicht schlecht.

Nun soll der Güteparameter  $W$  (Gl. 1.3 ) aus den Meßdaten bestimmt werden. Geringe Dämpfungsverluste sind zur Vergrößerung des Güteparameters wesentlich. Mit Hilfe der Gl. 7.3 und unter Verwendung der THG-Resultate mit der Annahme  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega) \approx \chi_0^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  erhält man den Brechungsindex  $n_2$  und kann damit den Güteparameter  $W$  berechnen. Die THG-Experimente wurden von Eichner an von mir hergestellten Schichten durchgeführt. Die Dokumentationen zum THG-Experiment und zu den Schichten sind bei Eichner vorhanden [132]. In Tab.7.19 sind die Güteparameter der Substanzen gezeigt.

| Polymer  | $\lambda$<br>[nm] | $\chi_0^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$<br>[ $\cdot 10^{-12} \text{ esu}$ ] | $n_0$           | $n_2$<br>[ $\cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/W$ ] | $\alpha_0$<br>[ $\text{cm}^{-1}$ ] | $W$  |
|----------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------|------------------------------------|------|
| D/A-PPV  | 1064              | $2.0 \pm 0.2$                                                                        | $1.60 \pm 0.01$ | 3.0                                          | 1.80                               | 0.08 |
| DPOP-PPV | 1064              | $1.5 \pm 0.2$                                                                        | $1.65 \pm 0.02$ | 2.2                                          | 0.16                               | 0.65 |
| CNE-PPV  | 1064              | $5.5 \pm 0.1$                                                                        | $1.65 \pm 0.01$ | 7.9                                          | 0.12                               | 3.09 |

Tabelle 7.19 : Güteparameter einiger Polymere. Zur Berechnung von  $W$  wurde eine Laserintensität von  $I = 1 \text{ GW/cm}^2$  angenommen.  $\alpha_0$  sind die auf  $\text{cm}^{-1}$  umgerechneten  $\alpha_2^{gw}$  Werte ( $\alpha_0 [\text{cm}^{-1}] = \alpha_2^{gw}/4.3429$ ).

Das DPOP-PPV wurde bereits im Zusammenhang mit der Zwei-Photonen-Absorption in Streifenwellenleitern diskutiert [141]. Es ist wegen seiner hohen Zerstörschwelle von über  $16 \text{ GW/cm}^2$  trotz des geringen  $n_2$ -Werts zu Demonstrationszwecken geeignet. CNE-PPV besitzt zwar einen geringfügig höheren Güteparameter, ist aber weder photostabil noch lagerfähig und deshalb für weitere Experimente nicht zu empfehlen. Ebenfalls als unbrauchbar herausgestellt hat sich D/A-PPV. Diese Substanz konnte nur unter Schwierigkeiten zu Schichten verarbeitet werden und weist zudem den geringsten Güteparameter auf. Die an den konjugierten Polymeren gewonnenen Resultate zeigen, daß die Dämpfungsverluste erheblich von den Substanzeigenschaften (Absorption, Streuung) bestimmt werden. Durch die Schichtpräparation sind lediglich die Schichttrauhigkeit und dadurch die Streuverluste an der Film/Luft Grenzfläche reduzierbar. Durch die Erhöhung der Präparationstemperatur wurde die Herstellung von Wellenleiterschichten aus D/A-PPV möglich. Die Dämpfungswerte der Polymerfilme liegen teilweise unter  $1 \text{ dB/cm}$  und zählen damit zu den geringsten an konjugierten Polymeren bisher gemessenen Werten.

Zum Abschluß der Diskussion sollen die Resultate aus den Röntgenbeugungsmessungen interpretiert werden. Unter Berücksichtigung der Daten in Tab.7.4 sowie der Abb. 7.9 , 7.10 und 7.11 lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die Ausgangskonzentration der Lösungen hat keinen signifikanten Einfluß auf das Kristallisationsverhalten von PPE. Dies wird durch den Vergleich der  $A/d$  Werte der Filme PPE12 mit PPE14 und PPE13 mit PPE15 und der entsprechenden Beugungskurven deutlich.

2. Die Präparationstemperatur bewirkt ebenfalls keine signifikanten Änderungen der PPE-Kristallisation. Dies geht aus den Abb. 7.9 , 7.10 und 7.11 hervor.
3. Die Peakflächen  $A$  bzw.  $A/d$  der auf Glas und Quarzglas hergestellten PPE Filme sind nahezu identisch. Die Beugungsdaten der auf Si-Wafern hergestellten Schichten weichen von denen auf Glas bzw. Quarzglas hergestellten Filme erheblich ab. Das Kristallisationsverhalten wird also entscheidend vom Substratmaterial beeinflusst. Zum tiefergehenden Verständnis dieses Sachverhalts müssen Untersuchungen zur Kristallisationsdynamik durchgeführt werden, die in dieser Arbeit nicht vorgenommen werden konnten.
4. Die polykristallinen Domänen haben bei PPE eine typische Größenordnung von  $30 - 80 \text{ nm}$ . Sie sind deshalb für die erheblichen Streuverluste verantwortlich. Eine andere Ursache für die Streuverluste könnten PPE-Gelpartikel sein. Allerdings wurden die Konzentrationen der Ausgangslösungen und die Präparationstemperaturen so gewählt, daß kein Ausgelieren der Lösungen auftreten kann. Die Gelpartikel müßten dann während der Präparation entstanden sein. Unter dem Polarisationsmikroskop waren jedoch keine Gelpartikel sichtbar. Die polykristalline Morphologie konnten ebenfalls nicht mit dem Polarisationsmikroskop (Vergrößerung:  $\times 400$ ) beobachtet werden. Die Streuzentren sind demnach viel kleiner als die Lichtwellenlänge, der dominante Streumechanismus ist die Rayleigh-Streuung.
5. Die Röntgenstreu Kurve des DPOP-PPV Films, in dem kein Beugungspeak vorhanden ist, beweist den bereits in [141] erwähnten amorphen Charakter des DPOP-PPV.

## 8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Bedeutung verschiedener Präparationsparameter auf die Schichtpräparation von Polymerfilmen durch Schleuderbeschichtung untersucht. Insbesondere war der Einfluß der Konzentration bzw. Viskosität der Polymerlösungen, der Umdrehungszahl und der Präparationstemperatur auf die Schichtdicke und Schichtrauhigkeit von Interesse. Eine systematische Variation der Präparationsparameter wurde an Polystyrol/Toluol-, Polycarbonat/DMF- und Polycarbonat/Cyclohexanon-Lösungen vorgenommen. Es stellte sich heraus, daß eine Schichtpräparation beim Gebrauch des Lösungsmittels DMF erst bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur möglich wurde. Das Auftreten von Defekten in den aus höherkonzentrierten Lösungen hergestellten Schichten ist möglicherweise auf die Bildung von Gelpartikeln in den Lösungen zurückzuführen. Die Lösungsmittelauswahl spielt daher eine Schlüsselrolle bei der Präparation defektfreier Schichten. Es sollte ein Lösungsmittel verwendet werden, dessen Löslichkeitsparameter mit dem des zu lösenden Polymeren idealerweise übereinstimmt und das einen hohen Siedepunkt besitzt.

Falls die Schichtdicke auf einen bestimmten Wert festgelegt ist, so folgen aus den Polystyrol- und Polycarbonatergebnissen unterschiedliche Schlußfolgerungen zur Reduzierung der Schichtrauhigkeit, die sich jedoch auf einen gemeinsamen Nenner bringen lassen. Betrachtet man die an Polystyrol- und Polycarbonatschichten gewonnenen Resultate gemeinsam, so erscheint es zur Reduzierung der Rauigkeit bei vorgegebener Schichtdicke sinnvoller, die Präparation bei großer Umdrehungszahl und hoher Konzentration durchzuführen als bei kleiner Umdrehungszahl aus niederkonzentrierten Lösungen.

Eine Variation der Präparationstemperatur erweist sich als außerordentlich hilfreich zur Optimierung der Schichtqualität. Dies zeigt sich insbesondere bei der Präparation von Polycarbonat-, D/A-PPV- und Polyvinylkarbazol-Schichten (siehe Anhang), wenn DMF als Lösungsmittel verwendet wird. Durch eine Temperaturerhöhung ist zudem eine größere Schichtdicke erreichbar. Dies kann sich unter Umständen bei schwerlöslichen Substanzen als vorteilhaft erweisen, um die für Wellenleiteranwendungen erforderliche Mindestschichtdicke zu erreichen.

Aus den Abhängigkeiten der Schichtdicke von den Präparationsparametern Konzentration und Umdrehungszahl lassen sich Potenzgesetze der Form  $d \propto c_w^\beta \omega^\alpha$  ableiten. Der Exponent  $\beta$  hängt vom speziellen Polymer/Lösungsmittelsystem und von der Temperatur ab; für  $\alpha$  wurde meistens ein Wert von -0.5 gefunden. Zur Bestimmung der Exponenten sind nur vier verschiedene Parametersätze  $(c_w, \omega)$  notwendig. Bei Kenntnis von  $\alpha$  und  $\beta$  kann die Schichtdicke für eine beliebige  $(c_w, \omega)$ -Kombination im voraus in guter Näherung bestimmt werden, was in der Praxis häufig nützlich ist.

Durch Beachtung dieser Präparationsregeln konnten neben dämpfungsarmen Polystyrol- und Polycarbonatschichten auch Filme aus konjugierten Polymeren herge-

stellt werden, deren Dämpfungskoeffizienten teilweise deutlich unter 1  $dB/cm$  lagen. Hier sind besonders die Resultate an DPOP-PPV und CNE-PPV Schichten hervorzuheben. Die erreichten Dämpfungswerte sind besser bzw. vergleichbar mit den geringsten Werten, die bisher in der Literatur zu konjugierten Polymerfilmen veröffentlicht wurden. Bei einigen Substanzen scheiterte die Präparation ausreichend dicker Filme bzw. Dämpfungsmessungen an einer zu geringen Löslichkeit oder an der Bildung polykristalliner Domänen bzw. sonstiger Defekte. Dies macht deutlich, daß eine erfolgreiche Schichtpräparation wesentlich von der chemischen Struktur abhängt.

Die Abschätzung des Güteparameters (Figure Of Merit) ergab mit den gemessenen nichtlinear-optischen Suszeptibilitäten  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  (vgl. hierzu [132]), daß die Güteparameter der untersuchten konjugierten Polymere trotz der geringen Dämpfungsverluste noch nicht hoch genug sind, um einen kommerziellen Einsatz zu ermöglichen. Es wurden in dieser Arbeit aber Wege aufgezeigt, wie man zu diesem Ziel gelangen kann. Insbesondere die Verwendung des DPOP-PPV ist aufgrund seiner hohen Photostabilität bereits zur Demonstration von rein optischen Schaltprozessen geeignet. Durch weitere Anstrengungen bei der Synthese konjugierter Polymere sollten deshalb zukünftig rein optisch betriebene Schaltelemente realisierbar sein.

## 9 Anhang

### 9.1 Tabellen zu allen Schichtpräparationen

| Film nummer  | $\omega$<br>[rpm] | $c_w$<br>[%] | T<br>[°C] | d<br>[nm]      | $R_a$<br>[nm]   | $R_a/d$<br>[%]  |
|--------------|-------------------|--------------|-----------|----------------|-----------------|-----------------|
| PS(I)/Tol/01 | 3000              | 1.0          | RT        | $27 \pm 2$     | $0.8 \pm 0.4$   | $3.0 \pm 1.5$   |
| PS(I)/Tol/02 |                   |              | 35        | $32 \pm 3$     | $1.5 \pm 0.4$   | $4.7 \pm 1.3$   |
| PS(I)/Tol/03 |                   |              | 50        | $43 \pm 3$     | $1.2 \pm 0.7$   | $2.8 \pm 1.6$   |
| PS(I)/Tol/04 |                   |              | 75        | $57 \pm 6$     | $4.0 \pm 1.0$   | $7.0 \pm 1.8$   |
| PS(I)/Tol/05 |                   | 2.0          | RT        | $60 \pm 4$     | $1.7 \pm 0.5$   | $2.8 \pm 0.8$   |
| PS(I)/Tol/06 |                   |              | 35        | $76 \pm 3$     | $2.5 \pm 2.3$   | $3.3 \pm 1.6$   |
| PS(I)/Tol/07 |                   |              | 50        | $93 \pm 5$     | $3.2 \pm 1.0$   | $3.4 \pm 1.1$   |
| PS(I)/Tol/08 |                   |              | 75        | $138 \pm 5$    | $16.5 \pm 4.6$  | $12.0 \pm 3.5$  |
| PS(I)/Tol/09 |                   | 4.8          | RT        | $208 \pm 7$    | $2.0 \pm 1.0$   | $1.0 \pm 0.5$   |
| PS(I)/Tol/10 |                   |              | 35        | $244 \pm 6$    | $6.3 \pm 1.6$   | $2.6 \pm 0.7$   |
| PS(I)/Tol/11 |                   |              | 50        | $322 \pm 15$   | $15.2 \pm 7.3$  | $4.7 \pm 2.3$   |
| PS(I)/Tol/12 |                   |              | 75        | $398 \pm 40$   | $37.0 \pm 7.8$  | $9.3 \pm 2.2$   |
| PS(I)/Tol/13 |                   | 9.1          | RT        | $531 \pm 13$   | $6.7 \pm 2.6$   | $1.3 \pm 0.5$   |
| PS(I)/Tol/14 |                   |              | 35        | $623 \pm 7$    | $9.2 \pm 3.8$   | $1.5 \pm 0.6$   |
| PS(I)/Tol/15 |                   |              | 50        | $748 \pm 31$   | $30.1 \pm 9.5$  | $4.0 \pm 1.3$   |
| PS(I)/Tol/16 |                   |              | 75        | $1048 \pm 62$  | $68.2 \pm 19.8$ | $6.5 \pm 1.9$   |
| PS(I)/Tol/17 |                   | 13.0         | RT        | $943 \pm 28$   | $6.5 \pm 2.6$   | $0.7 \pm 0.3$   |
| PS(I)/Tol/18 |                   |              | 35        | $1062 \pm 23$  | $11.5 \pm 6.0$  | $1.1 \pm 0.6$   |
| PS(I)/Tol/19 |                   |              | 50        | $1139 \pm 40$  | $22.5 \pm 9.4$  | $2.0 \pm 0.8$   |
| PS(I)/Tol/20 |                   |              | 75        | $1553 \pm 32$  | $71.2 \pm 22.3$ | $4.6 \pm 1.4$   |
| PS(I)/Tol/21 |                   | 16.7         | RT        | $1746 \pm 155$ | $10.3 \pm 4.7$  | $0.59 \pm 0.27$ |
| PS(I)/Tol/22 |                   |              | 35        | $1946 \pm 51$  | $35.5 \pm 23.9$ | $1.82 \pm 1.23$ |
| PS(I)/Tol/23 |                   |              | 50        | $2166 \pm 115$ | $57.8 \pm 15.1$ | $2.67 \pm 0.71$ |
| PS(I)/Tol/24 |                   |              | 75        | $2442 \pm 83$  | $87.7 \pm 15.4$ | $3.59 \pm 0.64$ |
| PSII/Tol/01  | 2000              | 4.8          | RT        | $232 \pm 9$    | $0.9 \pm 0.3$   | $0.39 \pm 0.13$ |
| PSII/Tol/02  |                   |              | RT        | $243 \pm 10$   | $1.0 \pm 0.4$   | $0.41 \pm 0.17$ |
| PSII/Tol/03  |                   |              | RT        | $254 \pm 7$    | $0.9 \pm 0.4$   | $0.35 \pm 0.16$ |
| PSII/Tol/04  |                   |              | RT        | $262 \pm 8$    | $0.9 \pm 0.3$   | $0.34 \pm 0.11$ |
| PSII/Tol/05  |                   |              | 50        | $380 \pm 12$   | $7.3 \pm 2.0$   | $1.92 \pm 0.53$ |
| PSII/Tol/06  |                   |              | 50        | $391 \pm 13$   | $7.1 \pm 2.1$   | $1.82 \pm 0.54$ |
| PSII/Tol/07  |                   |              | 50        | $392 \pm 6$    | $5.6 \pm 2.2$   | $1.43 \pm 0.56$ |
| PSII/Tol/08  |                   |              | 50        | $395 \pm 11$   | $5.6 \pm 2.3$   | $1.42 \pm 0.58$ |

Resultate der Schichtpräparation mit PSI und PSII.

| Film<br>nummer | $c_w$<br>[%] | $\omega$<br>[rpm] | $T$<br>[°C] | $d$<br>[nm]   | $R_a$<br>[nm] | $R_a/d$<br>[%]  |
|----------------|--------------|-------------------|-------------|---------------|---------------|-----------------|
| PSI/Tol/25     | 4.8          | 500               | RT          | $476 \pm 10$  | $1.9 \pm 1.0$ | $0.40 \pm 0.21$ |
| PSI/Tol/26     |              | 1000              |             | $354 \pm 10$  | $2.4 \pm 0.9$ | $0.68 \pm 0.26$ |
| PSI/Tol/27     |              | 2000              |             | $249 \pm 7$   | $1.7 \pm 0.9$ | $0.68 \pm 0.36$ |
| PSI/Tol/28     |              | 3000              |             | $207 \pm 5$   | $1.7 \pm 0.5$ | $0.82 \pm 0.24$ |
| PSI/Tol/29     |              | 4000              |             | $180 \pm 8$   | $1.5 \pm 0.7$ | $0.83 \pm 0.39$ |
| PSI/Tol/30     |              | 6000              |             | $141 \pm 7$   | $1.7 \pm 0.7$ | $1.21 \pm 0.50$ |
| PSII/Tol/09    | 16.7         | 500               |             | $3908 \pm 55$ | $21 \pm 6$    | $0.54 \pm 0.15$ |
| PSII/Tol/10    |              | 1000              |             | $2722 \pm 18$ | $15 \pm 5$    | $0.55 \pm 0.18$ |
| PSII/Tol/11    |              | 2000              |             | $1928 \pm 18$ | $16 \pm 6$    | $0.83 \pm 0.31$ |
| PSII/Tol/12    |              | 3000              |             | $1553 \pm 24$ | $8 \pm 3$     | $0.71 \pm 0.19$ |
| PSII/Tol/13    |              | 4000              |             | $1359 \pm 28$ | $8 \pm 3$     | $1.10 \pm 0.37$ |
| PSII/Tol/14    |              | 6000              |             | $1098 \pm 38$ | $5 \pm 3$     | $1.00 \pm 0.46$ |

*PSI und PSII Schichtpräparation bei variablem  $\omega$*

| Film<br>nummer | Lösungs<br>mittel | $\omega$<br>[rpm] | $d$<br>[nm]   | $R_{rms}$<br>[nm] | $R_{rms}/d$<br>[%] |
|----------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------------|--------------------|
| PSIII/01       | Dichlormethan     | 500               | $1063 \pm 89$ | $30.6 \pm 2.3$    | $2.9 \pm 0.3$      |
| PSIII/02       |                   | 1000              | $752 \pm 64$  | $33.5 \pm 8.2$    | $4.5 \pm 1.2$      |
| PSIII/03       |                   | 1500              | $610 \pm 48$  | $31.2 \pm 8.9$    | $5.1 \pm 1.5$      |
| PSIII/04       |                   | 2000              | $468 \pm 32$  | $29.7 \pm 13.7$   | $6.4 \pm 3.0$      |
| PSIII/05       |                   | 3500              | $360 \pm 25$  | $41.7 \pm 6.9$    | $11.6 \pm 2.1$     |
| PSIII/06       | Chloroform        | 500               | $1270 \pm 79$ | $9.9 \pm 3.6$     | $0.8 \pm 0.3$      |
| PSIII/07       |                   | 1000              | $854 \pm 73$  | $16.1 \pm 7.3$    | $1.9 \pm 0.9$      |
| PSIII/08       |                   | 1500              | $739 \pm 66$  | $12.9 \pm 6.3$    | $1.8 \pm 0.9$      |
| PSIII/09       |                   | 2000              | $580 \pm 74$  | $14.7 \pm 7.4$    | $2.5 \pm 1.3$      |
| PSIII/10       |                   | 3500              | $441 \pm 35$  | $11.7 \pm 3.8$    | $2.7 \pm 0.9$      |
| PSIII/11       | Tetrahydrofuran   | 500               | $631 \pm 42$  | $14.0 \pm 4.9$    | $2.2 \pm 0.8$      |
| PSIII/12       |                   | 1000              | $480 \pm 26$  | $13.1 \pm 4.3$    | $2.7 \pm 0.9$      |
| PSIII/13       |                   | 1500              | $304 \pm 24$  | $18.1 \pm 6.7$    | $6.0 \pm 2.2$      |
| PSIII/14       |                   | 2000              | $276 \pm 13$  | $14.2 \pm 4.6$    | $5.1 \pm 1.7$      |
| PSIII/15       |                   | 3500              | $215 \pm 19$  | $16.7 \pm 6.2$    | $7.8 \pm 2.9$      |
| PSIII/16       | Toluol            | 500               | $315 \pm 17$  | $2.6 \pm 1.8$     | $0.8 \pm 0.6$      |
| PSIII/17       |                   | 1000              | $207 \pm 9$   | $2.3 \pm 0.5$     | $1.1 \pm 0.2$      |
| PSIII/18       |                   | 1500              | $188 \pm 11$  | $1.9 \pm 0.5$     | $1.0 \pm 0.3$      |
| PSIII/19       |                   | 2000              | $140 \pm 5$   | $2.0 \pm 0.5$     | $1.4 \pm 0.4$      |
| PSIII/20       |                   | 3500              | $115 \pm 6$   | $1.3 \pm 0.1$     | $1.1 \pm 0.1$      |

Lösungsmittel- und umdrehungszahlabhängige Schichtdicken- und Rauigkeitsmeßergebnisse mit PSIII. Die Präparation der Schichten fand bei Raumtemperatur statt ( $c_w = 2.5$  %).

| Film<br>nummer | $c_w$<br>[%] | $\omega$<br>[rpm] | $d$<br>[nm]   | $R_a$<br>[nm]   | $R_a/d$<br>[%]    |
|----------------|--------------|-------------------|---------------|-----------------|-------------------|
| PSIV/1         | 20           | 9000              | $1700 \pm 24$ | $0.94 \pm 0.32$ | $0.055 \pm 0.019$ |
| PSIV/2         | 15           | 2920              | $1626 \pm 22$ | $5.15 \pm 2.48$ | $0.32 \pm 0.15$   |
| PSIV/3         |              | 2670              | $1684 \pm 20$ | $4.07 \pm 1.77$ | $0.24 \pm 0.10$   |
| PSIV/4         | 10           | 600               | $1703 \pm 9$  | $4.95 \pm 2.02$ | $0.29 \pm 0.12$   |
| PSIV/5         |              |                   | $1671 \pm 22$ | $3.15 \pm 1.61$ | $0.19 \pm 0.10$   |
| PSIV/6         | 16.7         | 9000              | $1036 \pm 19$ | $0.75 \pm 0.38$ | $0.072 \pm 0.037$ |
| PSIV/7         | 15           | 9000              | $908 \pm 23$  | $0.75 \pm 0.27$ | $0.083 \pm 0.030$ |
| PSIV/8         | 10           | 2150              | $888 \pm 15$  | $1.44 \pm 0.68$ | $0.16 \pm 0.08$   |
| PSIV/9         | 8            | 920               | $926 \pm 15$  | $1.25 \pm 0.53$ | $0.13 \pm 0.06$   |
| PSIV/10        | 10           | 7350              | $485 \pm 8$   | $0.67 \pm 0.26$ | $0.14 \pm 0.05$   |
| PSIV/11        | 8            | 3130              | $508 \pm 15$  | $1.25 \pm 0.53$ | $0.25 \pm 0.11$   |
| PSIV/12        | 5            | 680               | $512 \pm 5$   | $1.13 \pm 0.64$ | $0.22 \pm 0.12$   |

*Schichtrauhigkeiten für verschiedenen  $(c_w, \omega)$  Kombinationen und konstanter Schichtdicke. Die aus hochkonzentrierten Lösungen und großer Umdrehungszahl präparierten Schichten weisen die geringsten Rauigkeiten auf.*

| Film nummer | $\omega$<br>[rpm] | $c_w$<br>[%] | T<br>[°C] | d<br>[nm]      | $R_a$<br>[nm]   | $R_a/d$<br>[%]  | Defekte<br>[+,O,-] |
|-------------|-------------------|--------------|-----------|----------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| PC/DMF/01   | 3000              | 1            | RT        | -              | -               | -               | -                  |
| PC/DMF/02   |                   |              | 35        | $18 \pm 3$     | $1.5 \pm 0.6$   | $8.3 \pm 2.4$   | +                  |
| PC/DMF/03   |                   |              | 50        | $27 \pm 3$     | $1.4 \pm 0.5$   | $5.2 \pm 1.3$   | +                  |
| PC/DMF/04   |                   |              | 75        | $36 \pm 4$     | $1.4 \pm 0.6$   | $3.9 \pm 1.4$   | +                  |
| PC/DMF/05   |                   |              | 100       | $46 \pm 5$     | $1.9 \pm 0.5$   | $4.1 \pm 1.2$   | +                  |
| PC/DMF/06   |                   | 2            | RT        | -              | -               | -               | -                  |
| PC/DMF/07   |                   |              | 35        | $33 \pm 2$     | $1.1 \pm 0.5$   | $3.3 \pm 1.5$   | +                  |
| PC/DMF/08   |                   |              | 50        | $49 \pm 4$     | $1.5 \pm 0.5$   | $3.1 \pm 1.1$   | +                  |
| PC/DMF/09   |                   |              | 75        | $71 \pm 5$     | $1.4 \pm 0.5$   | $2.0 \pm 0.7$   | +                  |
| PC/DMF/10   |                   |              | 100       | $88 \pm 6$     | $1.0 \pm 0.5$   | $1.1 \pm 0.6$   | +                  |
| PC/DMF/11 * |                   | 4.8          | RT        | -              | -               | -               | -                  |
| PC/DMF/12   |                   |              | 35        | $112 \pm 8$    | $1.2 \pm 0.7$   | $1.1 \pm 0.6$   | O                  |
| PC/DMF/13   |                   |              | 50        | $166 \pm 12$   | $1.6 \pm 0.5$   | $1.0 \pm 0.3$   | +                  |
| PC/DMF/14   |                   |              | 75        | $220 \pm 14$   | $1.5 \pm 0.5$   | $0.7 \pm 0.2$   | +                  |
| PC/DMF/15   |                   |              | 100       | $261 \pm 7$    | $0.9 \pm 0.4$   | $0.3 \pm 0.1$   | +                  |
| PC/DMF/16 * |                   | 9.1          | RT        | -              | -               | -               | -                  |
| PC/DMF/17   |                   |              | 35        | $322 \pm 13$   | $1.3 \pm 0.5$   | $0.4 \pm 0.2$   | -                  |
| PC/DMF/18   |                   |              | 50        | $454 \pm 22$   | $1.8 \pm 0.5$   | $0.4 \pm 0.1$   | -                  |
| PC/DMF/19   |                   |              | 75        | $537 \pm 30$   | $1.8 \pm 0.8$   | $0.3 \pm 0.1$   | -                  |
| PC/DMF/20   |                   |              | 100       | $574 \pm 26$   | $2.1 \pm 1.0$   | $0.4 \pm 0.2$   | O                  |
| PC/DMF/21 * |                   | 13           | RT        | -              | -               | -               | -                  |
| PC/DMF/22 * |                   |              | 35        | $694 \pm 44$   | $2.4 \pm 1.2$   | $0.4 \pm 0.2$   | -                  |
| PC/DMF/23   |                   |              | 50        | $874 \pm 34$   | $2.5 \pm 0.9$   | $0.3 \pm 0.1$   | -                  |
| PC/DMF/24   |                   |              | 75        | $1012 \pm 52$  | $1.7 \pm 0.6$   | $0.2 \pm 0.1$   | -                  |
| PC/DMF/25   |                   |              | 100       | $1283 \pm 48$  | $2.1 \pm 0.7$   | $0.2 \pm 0.1$   | -                  |
| PC/DMF/26 * |                   | 16.7         | RT        | -              | -               | -               | -                  |
| PC/DMF/27 * |                   |              | 35        | $1271 \pm 104$ | $1.8 \pm 0.6$   | $0.15 \pm 0.05$ | -                  |
| PC/DMF/28 * |                   |              | 50        | $1501 \pm 63$  | $2.8 \pm 1.3$   | $0.19 \pm 0.09$ | -                  |
| PC/DMF/29   |                   |              | 75        | $1683 \pm 81$  | $2.2 \pm 1.1$   | $0.13 \pm 0.07$ | -                  |
| PC/DMF/30   |                   |              | 100       | $1812 \pm 116$ | $3.1 \pm 1.7$   | $0.2 \pm 0.1$   | -                  |
| PC/DMF/31   | 500               | 4.8          | 50        | $468 \pm 17$   | $1.95 \pm 0.78$ | $0.4 \pm 0.2$   | +                  |
| PC/DMF/32   | 1000              |              |           | $326 \pm 20$   | $1.32 \pm 0.58$ | $0.4 \pm 0.2$   | +                  |
| PC/DMF/33   | 2000              |              |           | $225 \pm 8$    | $1.56 \pm 0.86$ | $0.7 \pm 0.4$   | +                  |
| PC/DMF/34   | 3000              |              |           | $176 \pm 7$    | $1.20 \pm 0.52$ | $0.7 \pm 0.3$   | +                  |
| PC/DMF/35   | 4000              |              |           | $157 \pm 9$    | $1.03 \pm 0.47$ | $0.7 \pm 0.3$   | +                  |
| PC/DMF/36   | 6000              |              |           | $124 \pm 5$    | $1.03 \pm 0.37$ | $0.8 \pm 0.3$   | +                  |
| PC/DMF/37   | 1000              |              |           | $372 \pm 15$   | $1.06 \pm 0.38$ | $0.3 \pm 0.1$   | +                  |
| PC/DMF/38   | 500               |              | 75        | $600 \pm 42$   | $1.13 \pm 0.35$ | $0.2 \pm 0.1$   | +                  |
| PC/DMF/39   | 500               | 9.1          |           | $1473 \pm 110$ | $1.44 \pm 0.50$ | $0.10 \pm 0.04$ | -                  |

Ergebnisse der Polycarbonat-Schichtpräparation aus PC/DMF Lösungen verschiedener Konzentrationen  $c_w$  und Präparationstemperaturen  $T$ .

★: Gelbildung der Lösung nach einigen Stunden

+: Defektzahl pro  $mm^2$  kleiner 20

o: Defektzahl pro  $mm^2$  zwischen 20 und 50

-: Defektzahl pro  $mm^2$  größer als 50 oder die bei RT präparierten Filme (siehe Text).

| Film nummer   | $\omega$ [rpm] | $c_w$ [%] | T [°C] | d [nm]         | $R_a$ [nm]         | $R_a/d$ [%]     | Defekte [+,-] |
|---------------|----------------|-----------|--------|----------------|--------------------|-----------------|---------------|
| PC/Cyhexon/01 | 3000           | 1.0       | 22     | $24 \pm 3$     | $0.83 \pm 0.41$    | $3.46 \pm 1.71$ | +             |
| PC/Cyhexon/02 |                |           | 50     | $31 \pm 2$     | $0.83 \pm 0.26$    | $2.68 \pm 0.84$ | +             |
| PC/Cyhexon/03 |                |           | 75     | $41 \pm 2$     | $0.85 \pm 0.34$    | $2.07 \pm 0.83$ | +             |
| PC/Cyhexon/04 |                |           | 100    | $49 \pm 2$     | $1.17 \pm 0.26$    | $2.39 \pm 0.53$ | +             |
| PC/Cyhexon/05 |                | 2.0       | 22     | $57 \pm 3$     | $1.43 \pm 0.35$    | $2.51 \pm 0.61$ | +             |
| PC/Cyhexon/06 |                |           | 50     | $76 \pm 7$     | $1.00 \pm 0.32$    | $1.32 \pm 0.42$ | +             |
| PC/Cyhexon/07 |                |           | 75     | $97 \pm 4$     | $1.08 \pm 0.38$    | $1.11 \pm 0.39$ | +             |
| PC/Cyhexon/08 |                |           | 100    | $138 \pm 8$    | $1.08 \pm 0.20$    | $0.78 \pm 0.14$ | +             |
| PC/Cyhexon/09 |                | 4.8       | 22     | $159 \pm 7$    | $1.25 \pm 0.42$    | $0.79 \pm 0.27$ | +             |
| PC/Cyhexon/10 |                |           | 50     | $262 \pm 4$    | $0.83 \pm 0.26$    | $0.32 \pm 0.10$ | +             |
| PC/Cyhexon/11 |                |           | 75     | $297 \pm 14$   | $1.08 \pm 0.38$    | $0.36 \pm 0.13$ | +             |
| PC/Cyhexon/12 |                |           | 100    | $372 \pm 18$   | $1.00 \pm 0.45$    | $0.27 \pm 0.12$ | +             |
| PC/Cyhexon/13 |                | 9.1       | 22     | $557 \pm 35$   | $1.42 \pm 0.38$    | $0.25 \pm 0.07$ | -             |
| PC/Cyhexon/14 |                |           | 50     | $743 \pm 11$   | $1.42 \pm 0.48$    | $0.19 \pm 0.06$ | +             |
| PC/Cyhexon/15 |                |           | 75     | $857 \pm 27$   | $0.75 \pm 0.27$    | $0.09 \pm 0.03$ | +             |
| PC/Cyhexon/16 |                |           | 100    | $1290 \pm 105$ | $70.17 \pm 21.54$  | $5.44 \pm 1.67$ | +             |
| PC/Cyhexon/17 |                | 13.0      | 22     | $1087 \pm 43$  | $1.33 \pm 0.52$    | $0.12 \pm 0.05$ | -             |
| PC/Cyhexon/18 |                |           | 50     | $1336 \pm 86$  | $1.25 \pm 0.27$    | $0.09 \pm 0.02$ | -             |
| PC/Cyhexon/19 |                |           | 75     | $1527 \pm 72$  | $3.05 \pm 2.05$    | $0.20 \pm 0.13$ | -             |
| PC/Cyhexon/20 |                |           | 100    | $1970 \pm 142$ | $107.33 \pm 68.74$ | $5.45 \pm 3.49$ | -             |
| PC/Cyhexon/21 |                | 2.0       | 22     | $55 \pm 2$     | $1.25 \pm 0.35$    | $2.27 \pm 0.64$ | +             |
| PC/Cyhexon/22 |                | 9.1       | 100    | $994 \pm 68$   | $71.19 \pm 3.82$   | $7.16 \pm 3.82$ | +             |
| PC/Cyhexon/23 | 1000           | 9.1       | RT     | $1043 \pm 52$  | $1.40 \pm 0.99$    | $0.13 \pm 0.09$ | -             |
| PC/Cyhexon/24 | 3000           | 13.0      | 22     | $1149 \pm 113$ | $11.40 \pm 6.14$   | $0.99 \pm 0.53$ | -             |
| PC/Cyhexon/25 | 3000           | 16.7      | 22     | $1732 \pm 112$ | $3.15 \pm 1.63$    | $0.18 \pm 0.09$ | -             |

Resultate der Polycarbonat Schichtpräparation aus PC/Cyclohexanonlösungen. Die Schichtdicken und Rauigkeiten beziehen sich auf ungetemperte Schichten

+: < 20 Defekte pro  $mm^2$

o: 20-50 Defekte pro  $mm^2$

-: > 50 Defekte pro  $mm^2$

| Filmnummer | $\omega$ [rpm] | T [°C] | d [nm]       | $R_a$ [nm]      | $R_a/d$ [%]     |
|------------|----------------|--------|--------------|-----------------|-----------------|
| C7/EH-PPV1 | 500            | RT     | $95 \pm 6$   | $0.9 \pm 0.4$   | $0.9 \pm 0.4$   |
| C7/EH-PPV2 | 500            | 60     | $127 \pm 23$ | $19.5 \pm 5.8$  | $15.4 \pm 5.4$  |
| C7/EH-PPV3 | 500            | 75     | $153 \pm 61$ | $80.8 \pm 68.8$ | $52.8 \pm 49.6$ |

Ergebnisse der Schichtpräparation mit C7/EH-PPV. Mit zunehmender Präparationstemperatur nimmt die Schichtdicke und die Schichtrauigkeit zu. Eine Anregung von  $TE_0$ -Wellenleitermoden ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) war wegen der zu geringen Schichtdicken nicht möglich.

| Film nummer | $c_w$ [%] | $\omega$ [rpm] | T [°C] | d [nm]        | $R_a$ [nm]    | $R_{rms}$ [nm] | $R_a/d$ [%]   | $R_{rms}/d$ [%] |
|-------------|-----------|----------------|--------|---------------|---------------|----------------|---------------|-----------------|
| PPE01       | 2.3       | 3000           | RT     | $87 \pm 7$    | $7.2 \pm 2.1$ | $14.0 \pm 3.8$ | $8.3 \pm 2.4$ | $16.1 \pm 4.3$  |
| PPE02       |           |                | 35     | $95 \pm 5$    | $1.3 \pm 0.4$ | $7.5 \pm 1.6$  | $1.4 \pm 0.4$ | $7.9 \pm 1.7$   |
| PPE03       |           |                | 50     | $118 \pm 9$   | $0.9 \pm 0.3$ | $10.3 \pm 3.6$ | $0.8 \pm 0.3$ | $8.7 \pm 3.0$   |
| PPE04       |           |                | 75     | $209 \pm 16$  | $1.3 \pm 0.5$ | $13.7 \pm 4.6$ | $0.6 \pm 0.2$ | $6.6 \pm 2.2$   |
| PPE05       |           |                | 100    | $333 \pm 115$ | $5.0 \pm 2.8$ | $23.6 \pm 9.7$ | $1.5 \pm 0.8$ | $7.1 \pm 2.9$   |

Ergebnisse der Schichtpräparation mit PPE. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet.

| Substrat  | Film nummer | $c_w$ [%] | T [°C] | $\omega$ [rpm] | $R_a$ [nm]    | d [nm]       | $R_a/d$ [%]     |
|-----------|-------------|-----------|--------|----------------|---------------|--------------|-----------------|
| Glas      | PPE06       | 5         | 60     | 1500           | $3.2 \pm 0.6$ | $572 \pm 24$ | $0.56 \pm 0.11$ |
|           | PPE07       | 5         | 60     | 1500           | $3.5 \pm 0.6$ | $586 \pm 18$ | $0.60 \pm 0.10$ |
|           | PPE08       | 5         | 60     | 1500           | $4.4 \pm 0.8$ | $657 \pm 12$ | $0.67 \pm 0.12$ |
|           | PPE09       | 5         | 75     | 2000           | $1.5 \pm 0.3$ | $649 \pm 20$ | $0.23 \pm 0.05$ |
|           | PPE10       | 5         | 85     | 1500           | $2.2 \pm 0.8$ | $841 \pm 74$ | $0.26 \pm 0.10$ |
| Si        | PPE11       | 3         | 50     | 1800           | $1.4 \pm 0.5$ | $317 \pm 5$  | $0.41 \pm 0.16$ |
|           | PPE12       | 3         | 60     | 1800           | $1.3 \pm 0.5$ | $320 \pm 6$  | $0.35 \pm 0.26$ |
|           | PPE13       | 3         | 75     | 1800           | $1.5 \pm 1.1$ | $434 \pm 16$ | $0.51 \pm 0.18$ |
|           | PPE14       | 5         | 60     | 1740           | $3.2 \pm 1.1$ | $631 \pm 17$ | $1.51 \pm 0.51$ |
|           | PPE15       | 5         | 75     | 2250           | $9.8 \pm 3.3$ | $649 \pm 27$ | $0.38 \pm 0.11$ |
| Quarzglas | PPE16       | 3         | 60     | 1000           | $1.4 \pm 0.4$ | $371 \pm 14$ | $0.33 \pm 0.11$ |
|           | PPE17       | 3         | 60     | 1000           | $1.2 \pm 0.4$ | $364 \pm 10$ | $0.45 \pm 0.13$ |
|           | PPE18       | 3         | 75     | 1310           | $1.7 \pm 0.5$ | $381 \pm 16$ | $0.43 \pm 0.09$ |
|           | PPE19       | 3         | 75     | 1440           | $1.5 \pm 0.3$ | $352 \pm 20$ |                 |

Präparationsbedingungen und Schichtdicken der PPE Filme für die Beugungsexperimente. Die Präparationsparameter waren die Konzentration, die Temperatur und das Substratmaterial. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet.

| Film nummer | $c_w$ [%] | T [°C] | $\omega$ [rpm] | d [nm]       | $R_a$ [nm]     | $R_a/d$ [%]     |
|-------------|-----------|--------|----------------|--------------|----------------|-----------------|
| D/A-PPV1    | 5         | 75     | 400            | $554 \pm 39$ | $9.6 \pm 3.8$  | $1.73 \pm 0.70$ |
| D/A-PPV2    | 10        | 85     | 1000           | $779 \pm 22$ | $10.3 \pm 5.6$ | $1.32 \pm 0.72$ |
| D/A-PPV3    | 10        | 60     | 1000           | $547 \pm 15$ | $8.4 \pm 2.9$  | $1.54 \pm 0.53$ |
| D/A-PPV4    | 5         | 60     | 2000           | $442 \pm 22$ | $4.4 \pm 2.0$  | $1.00 \pm 0.46$ |
| D/A-PPV5    | 5         | 85     | 400            | $594 \pm 46$ | $6.1 \pm 4.2$  | $1.03 \pm 0.71$ |
| D/A-PPV6    | 7         | 60     | 500            | $670 \pm 35$ | $7.1 \pm 2.3$  | $1.06 \pm 0.34$ |

Ergebnisse der Schichtpräparation von D/A-PPV aus D/A-PPV/DMF Lösungen

| Filmnummer | $T$ [°C] | $d$ [nm]     | $R_a$ [nm]      | $R_{rms}$ [nm]  | $R_a/d$ [%]   |
|------------|----------|--------------|-----------------|-----------------|---------------|
| DPOP-PPV1  | $RT$     | $254 \pm 17$ | $0.75 \pm 0.26$ | $1.53 \pm 1.01$ | $0.3 \pm 0.1$ |
| DPOP-PPV2  | 35       | $319 \pm 10$ | $0.80 \pm 0.54$ | $1.10 \pm 0.10$ | $0.3 \pm 0.1$ |
| DPOP-PPV3  | 50       | $421 \pm 26$ | $0.90 \pm 0.57$ | $1.27 \pm 0.15$ | $0.2 \pm 0.1$ |
| DPOP-PPV4  | 60       | $452 \pm 42$ | $5.80 \pm 4.14$ | $2.60 \pm 0.87$ | $1.3 \pm 0.9$ |

Ergebnisse der Schichtpräparation aus einer DPOP-PPV/Toluol Lösung ( $c_w = 5\%$ ,  $\omega = 1000\text{ rpm}$ ). Wird eine Präparationstemperatur über  $50\text{ °C}$  gewählt, steigt die Oberflächenrauigkeit an. Die Schichtdicken und Rauigkeitswerte beziehen sich auf nicht getemperte Filme.

| Filmnummer | $c_w$ [%] | $\omega$ [rpm] | $d$ [nm]     | $R_a$ [nm]    |
|------------|-----------|----------------|--------------|---------------|
| DPOP-PPV5  | 5         | 500            | $340 \pm 12$ | $0.8 \pm 0.3$ |
| DPOP-PPV6  | 5         | 1500           | $213 \pm 9$  | $1.1 \pm 0.4$ |
| DPOP-PPV7  | 8         | 500            | $746 \pm 26$ | $1.3 \pm 0.7$ |
| DPOP-PPV8  | 8         | 1000           | $474 \pm 19$ | $0.9 \pm 0.4$ |

Ergebnisse der DPOP-PPV Schichtpräparation zur Bestimmung der Langzeit-Photostabilität. Die Herstellung der Filme erfolgte bei Raumtemperatur.

| Filmnummer | $c_w$ [%] | $\omega$ [rpm] | $d$ [nm]      | $R_a$ [nm]      | $R_a/d$ [%]     |
|------------|-----------|----------------|---------------|-----------------|-----------------|
| CNE-PPV1   | 5         | 500            | $496 \pm 11$  | $1.08 \pm 0.20$ | $0.22 \pm 0.04$ |
| CNE-PPV2   | 5         | 1000           | $368 \pm 9$   | $0.92 \pm 0.20$ | $0.25 \pm 0.05$ |
| CNE-PPV3   | 8         | 500            | $1129 \pm 19$ | $2.33 \pm 0.61$ | $0.21 \pm 0.06$ |
| CNE-PPV4   | 8         | 1000           | $604 \pm 16$  | $0.83 \pm 0.26$ | $0.14 \pm 0.04$ |
| CNE-PPV5   | 2         | 2000           | $83 \pm 6$    | $0.67 \pm 0.26$ | $0.81 \pm 0.31$ |
| CNE-PPV6   | 5         | 3000           | $230 \pm 8$   | $1.2 \pm 0.3$   | $0.52 \pm 0.13$ |

Resultate der CNE-PPV Schichtpräparation zur Messung der Lichtwellenleiter-Dämpfung und der Langzeit-Photostabilität.

## 9.2 PVK-Resultate

Die Abhängigkeit des Lichtwellenleiter-Dämpfungskoeffizienten  $\alpha^{gw}(633)$  von  $R_a/d$  wurde an Polyvinylkarbazol-Filmen (PVK) demonstriert. Hierzu wurden von der indonesischen Gastwissenschaftlerin F. Fitrilawati in enger Kooperation mit mir PVK-Schichten mit unterschiedlichen Dicken- und Rauigkeitswerten hergestellt. Das PVK wurde kommerziell von der Firma Aldrich erworben und hatte ein Molekulargewicht von  $M_w = 1100000 \text{ g/mol}$  bzw.  $M_n = 916600 \text{ g/mol}$ . Die chemische Struktur von PVK ist in Abb. 9.1 gezeigt. Die Präparationsparameter sind zusam-

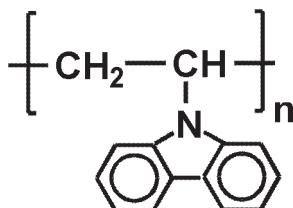


Abbildung 9.1 : Struktur von PVK

men mit den Dämpfungskoeffizienten in Tab.9.1 gezeigt. In Abb. 9.2 ist  $\alpha^{gw}(633)$

| $c_w$<br>[%] | $T$<br>[°C] | $\omega$<br>[rpm] | $R_a$<br>[nm] | $d$<br>[nm]  | $R_a/d$<br>[%] | $\alpha_{gw}(633)$<br>[dB/cm] |
|--------------|-------------|-------------------|---------------|--------------|----------------|-------------------------------|
| 5            | 53 ± 2      | 4000              | 3.6 ± 1.0     | 162 ± 2.5    | 2.2 ± 0.6      | 4.3 ± 1.1                     |
| 5            | 53 ± 2      | 3000              | 3.5 ± 1.0     | 198 ± 5.0    | 1.8 ± 0.5      | 2.9 ± 0.9                     |
| 5            | 52 ± 2      | 2000              | 4.3 ± 2.0     | 222 ± 8.0    | 1.9 ± 0.9      | 1.9 ± 0.2                     |
| 7.5          | 52 ± 2      | 9000              | 2.9 ± 1.4     | 246.4 ± 13.8 | 1.2 ± 0.6      | 1.7 ± 0.3                     |
| 7.5          | 52 ± 2      | 6000              | 2.2 ± 1.9     | 296.3 ± 7.9  | 0.7 ± 0.6      | 2.2 ± 0.7                     |
| 5            | 52 ± 2      | 1000              | 14 ± 4        | 322 ± 9      | 4.3 ± 1.2      | 9.0 ± 1.5                     |
| 10           | 50 ± 2      | 7000              | 3.2 ± 0.8     | 424 ± 7      | 0.8 ± 0.2      | 2.9 ± 0.5                     |
| 7.5          | 52 ± 2      | 4000              | 2.1 ± 1.2     | 427 ± 12     | 0.5 ± 0.3      | 1.6 ± 0.7                     |
| 7.5          | 52 ± 2      | 3000              | 2.9 ± 0.9     | 520 ± 11     | 0.6 ± 0.2      | 2.3 ± 1.0                     |
| 10           | 44 ± 2      | 2000              | 36 ± 4        | 532 ± 49     | 6.8 ± 1.0      | 7.6 ± 1.2                     |
| 10           | 50 ± 2      | 4000              | 2.6 ± 1.2     | 585 ± 11     | 0.4 ± 0.2      | 1.7 ± 0.1                     |
| 7.5          | 52 ± 2      | 1000              | 18.3 ± 3.9    | 905 ± 39     | 2.0 ± 0.4      | 2.8 ± 0.8                     |
| 10           | 54 ± 2      | 2000              | 7.4 ± 1.3     | 1015 ± 13    | 1.0 ± 0.5      | 1.0 ± 0.3                     |
| 10           | 58 ± 2      | 2000              | 20 ± 9        | 1174 ± 16    | 1.5 ± 0.8      | 1.2 ± 0.1                     |
| 7.5          | 52 ± 2      | 500               | 62.6 ± 7.9    | 1513 ± 46    | 4.1 ± 0.5      | 2.5 ± 0.6                     |

Tabelle 9.1 : Präparationsparameter der PVK-Schichten [154]

gegen die Schichtdicke  $d$ , die Rauigkeit  $R_a$  und gegen  $R_a/d$  aufgetragen. Aus Abb. 9.2 wird deutlich, daß das Verhältnis  $R_a/d$  aus Rauigkeit und Schichtdicke die Wellenleiter-Dämpfung bestimmt und nicht die Schichtdicke oder die Rauigkeit alleine. Teile dieser Ergebnisse wurden bereits publiziert [155].

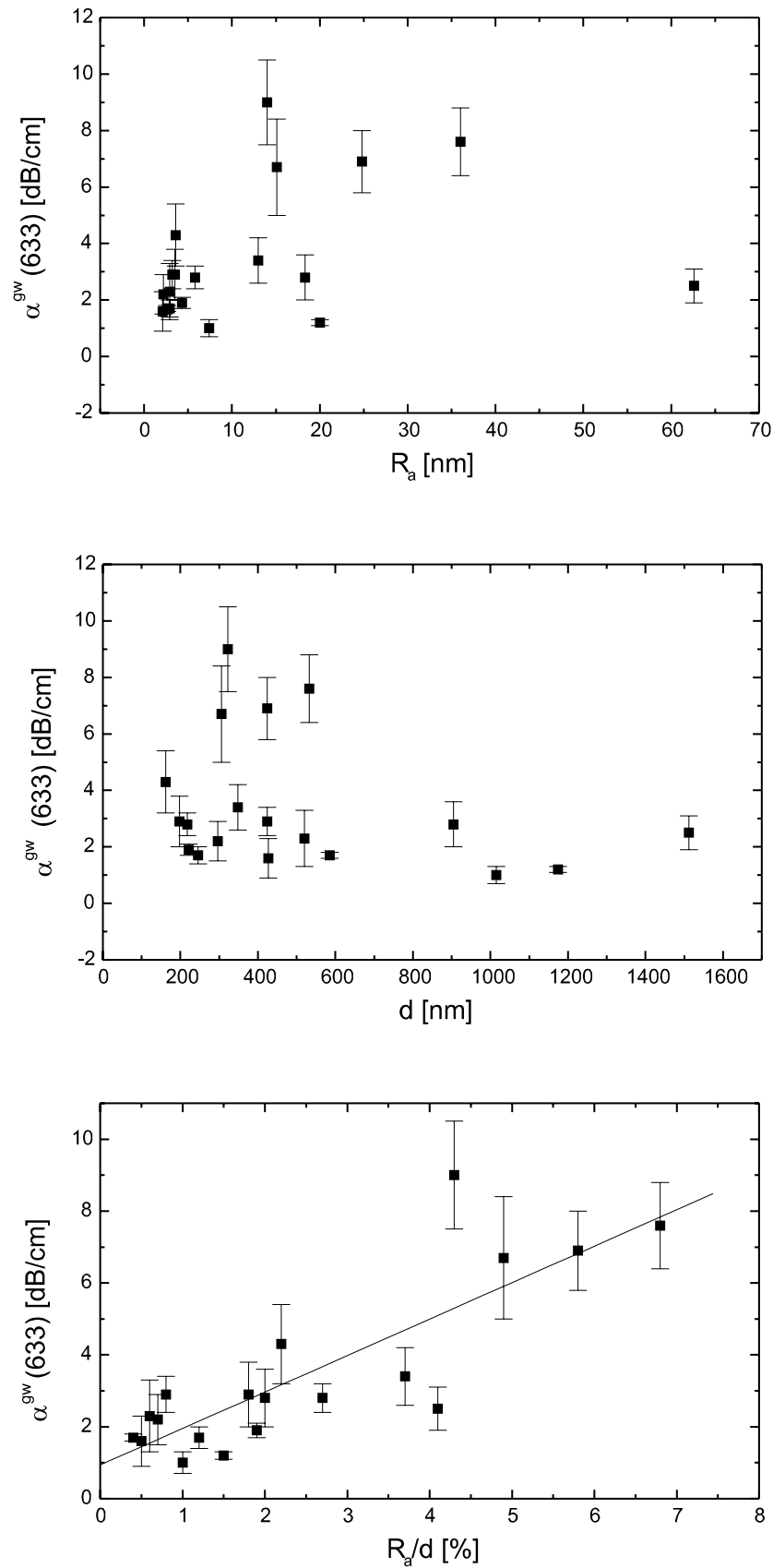


Abbildung 9.2 : Abhängigkeit der Wellenleiter-Dämpfungsverluste von  $R_a$ ,  $d$  und  $R_a/d$  für PVK-Filme. Die Resultate bestätigen Gl. 2.95, wonach  $\alpha_{gw}$  vom Verhältnis  $R_a/d$  abhängt.

### 9.3 Präparation einkristalliner Schichten

Da auch bei einkristallinen Schichten mit geringen Streuverlusten zu rechnen ist, wurden ausgiebige Versuche zur Herstellung einkristalliner dünner Polymerfilme unternommen. Die Vorgehensweise bestand darin, zunächst das von Thakur et. al. [24, 25] beschriebene Verfahren zu reproduzieren. Dieses Verfahren wurde von Thakur et. al. mit Schermethode bezeichnet und ist in Abb. 9.3 schematisch dargestellt. Zwischen den beiden Substraten wird die Substanz aufgebracht und aufgeschmol-

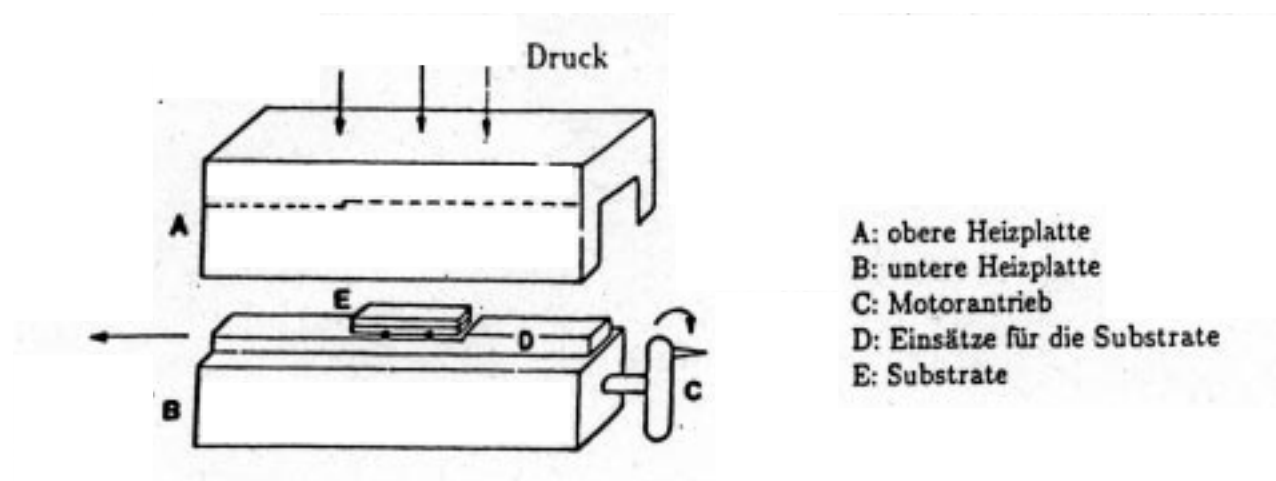


Abbildung 9.3 : Schematischer Aufbau der Schermethode

zen. Nach dem Aufschmelzen erfolgt ein langsamer Abkühlvorgang der Schmelze ( $\approx 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}/h$ ) und eine Verscherung der beiden Substrate gegeneinander (Verscher-rate:  $1 \text{ mm}/s$ ) bei konstantem Druck. Der Druck auf die Substrate dient zum Einstellen der Filmdicke. Die Verscherung soll die in der Schmelze vorhandenen wachstumsfähigen Keime orientieren und dadurch ein monokristallines Kristallwachstum erzeugen. Mit diesem Verfahren gelang es Thakur et. al. angeblich, einkristalline Bereiche von ca.  $1 \text{ cm}^2$  herzustellen. Über die Temperatur, bei der der Verscherprozeß gestartet wird, sind in [24, 25] keine Angaben gemacht. Zur Bestimmung der Verschertemperatur wurde deshalb folgende Arbeitshypothese aufgestellt. Die Starttemperatur  $T_{\text{Start}}$ , bei der die Verscherung gestartet wird, muß unterhalb des Schmelzpunkts der untersuchten Substanz liegen, da sich nur dann wachstumsfähige Keime bilden können, d.h. zur Überschreitung des kritischen Keimradius  $r^*$  ist eine Unterkühlung der Schmelze erforderlich. Nach den gängigen Vorstellungen zur Kristallisation zerfallen Kristallite mit Radien kleiner als  $r^*$  wieder, Kristallite mit  $r > r^*$  sind wachstumsfähig und bilden Keime [156, 157, 158]. Da der kritische Keimradius umgekehrt proportional zur Unterkühlung  $\Delta T$  ist ( $r^* \propto \frac{1}{\Delta T}$ ), wird bei zunehmender Unterkühlung ein immer kleinerer kritischer Keimradius erforderlich, so daß bei der sogenannten Keimbildungstemperatur die Keimbildungsrate zunächst

schlagartig ansteigt. Ist die Unterkühlung zu groß, nehmen die Keimbildungs- und Wachstumsrate aufgrund der stark zurückgehenden Beweglichkeit der einzelnen Moleküle wieder ab. Die Starttemperatur der Verscherung muß also zwischen Schmelz- und Kristallisationspunkt der Substanz liegen.

Als Substanz wurde das Diacetylen Monomer 5,7-dodecadiyne-1,12-diol bis(phenylurethan) der Kurzbezeichnung TCDU verwendet, welches aus der Schmelze verarbeitet werden kann und auch von Thakur et. al. benutzt wurde. Die Substanz wurde von M. Steiert (Arbeitsgruppe V. Enkelmann, AK Wegner) am Max-Planck-Institut für Polymerforschung synthetisiert. Die chemische Struktur der Substanz ist in Abb. 9.4 gezeigt. Der Schmelzpunkt von TCDU liegt bei  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die Kristallisationstem-

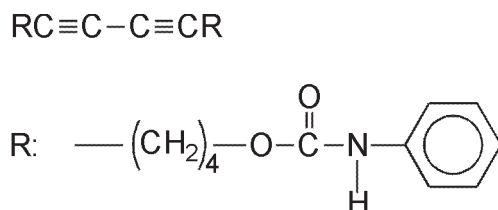


Abbildung 9.4 : *Struktur des Poly-Diacetylens TCDU*

peratur bei  $128\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Trotz zahlreicher Verbesserungen des experimentellen Aufbaus und umfangreicher Verscherexperimente konnten nur einkristalline Domänen einiger  $\text{mm}^2$  hergestellt werden, obwohl die experimentellen Parameter von Thakur et. al. [24] exakt reproduziert wurden. Zudem wurde festgestellt, daß die einkristallinen Domänen nicht in Verscherichtung orientiert sind. Die Verscherung hat folglich keinerlei Bedeutung auf den Wachstumsprozeß.

Großflächigere einkristalline Bereiche der Dimension  $0.5 - 1\text{ cm}^2$  konnten durch Verzicht auf die Verscherung erreicht werden d.h. die TCDU-Schmelze wurde dazu langsam abgekühlt. Durch Volumenänderungen, die vermutlich durch die Polymerisation des TCDU-Monomers und durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Substrate und des TCDU hervorgerufen werden, weisen die Schichten Risse auf und sind daher nicht zur Lichtwellenleitung geeignet.

Auch Krug et. al.[140] gelang es nicht, die von Thakur et. al. angegebenen großflächigen Bereiche herzustellen. Die Dimension der in [140] mit der Schermethode erreichten einkristallinen Domänen liegt im  $\text{mm}^2$  Bereich. Durch Verdunsten des Lösungsmittels konnten Krug et. al. einkristalline Bereiche des Polydiacetylens PTS im  $\text{cm}^2$  Bereich aus einer PTS Lösung präparieren. Auch von Krug et. al. wurde das Problem der hierbei entstehenden Risse erkannt und offenbar gelöst. Eine Beschreibung hierzu fehlt allerdings. Die Ergebnisse von Krug et. al. stützen damit die in dieser Arbeit beschriebenen Resultate.

Eine aktuelle Arbeit von Bloor [159] steht der Schermethode ebenfalls kritisch gegenüber. Bloor verweist insbesondere auf die schnelle Relaxation der ausgerichteten

Keime, die im Widerspruch zu dem von Thakur et. al. beschriebenen einkristallinen Wachstum steht.

Schließlich wurde uns auf Nachfrage von D. Sandman [160], der über den tatsächlichen Stand der mit der Schertechnik gewonnenen Ergebnisse informiert war, mitgeteilt, daß auch Thakur et. al. nicht in der Lage waren, großflächige einkristalline Bereiche zu präparieren. Die von ihnen erreichten Domänengrößen hatten laut Sandman eine Länge von ein paar Millimetern. Zudem war keine Korrelation zwischen der Orientierung der monokristallinen Bereiche und der Verscherrichtung gegeben.

Die Verscherexperimente wurden daraufhin eingestellt. Wir sind zu dem Schluß gekommen, daß die von Thakur et. al. veröffentlichten Ergebnisse [24, 25] erheblich anzuzweifeln sind.

## Literatur

- [1] B. E. A. Saleh, M. C. Teich: *Fundamentals of Photonics*, Wiley, New York, 1991
- [2] N. Peyghambarian, H. M. Gibbs: *Optical Nonlinearity, Bistability, and Signal Processing in Semiconductors*, **Journal of the Optical Society of America**, B2 (1985) 1215-1227
- [3] J. Fick, G. Vitrant: *Fast Optical Switching in Nonlinear Prism Couplers*, **Optics Letters**, 20 (1995) 1462-1464
- [4] G. I. Stegeman: *Applications of Organic Materials in Third-Order Nonlinear Optics* in: H. S. Nalwa, S. Miyata (Eds: *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, **CRC Press, Inc.**, 1997
- [5] J. L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons: *Third-Order Nonlinear Optical Response in Organic Materials: Theoretical and Experimental Aspects*, **Chemical Reviews**, 94 (1994) 243-278
- [6] G. I. Stegeman, R. H. Stolen: **Journal of the Optical Society of America B**, 6 (1989) 652
- [7] G. I. Stegeman: *Material figures of merit and implications to all-optical waveguide switching*, **SPIE-Proceedings of Nonlinear Optical Properties of Advanced Materials**, 1852 (1993) 75-89
- [8] A. G. Astill: *Material Figures Of Merit For Nonlinear Optics*, **Thin Solid Films**, 204 (1991) 1-17
- [9] C. Bubeck: *Relations Between Structure and Third-Order Nonlinearities of Molecules and Polymers*, in F. Kajzar, D. J. Swalen (Eds.): *Science and Technology of Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics*, **Gordon & Breach Publishers, New York**, 1996
- [10] B. M. Pierce: *Theoretical Insight into the Design of Organic Molecules for Third-Order Nonlinear Optical Applications*, **Molecular and Biomolecular Electronics: Symposium of the American Chemical Society**, (1994) 243-303
- [11] J. R. Heflin, A. F. Garito, L. A. Hornak (Eds.): *Polymers for Lightwaves and Integrated Optics*, **Marcel Dekker, New York**, 1992
- [12] C. R. Menyuk, P.-K. A. Wai: *Optical Solitons - Theory and Experiment*, **Cambridge University Press**, 1992
- [13] N. de la Rosa-Fox: *Optical gain at room temperature in PPV-related materials*. **Optical Materials**, 12(2-3) (1999) 267-271

- [14] E. K. Miller, M. D. McGehee, M. Diaz-Garcia, V. Srikant, A. J. Heeger: *Index of refraction and waveguiding in thin films of a conjugated polymer which exhibits stimulated emission*, **Synthetic Metals**, 102(1-3) (1999) 1091-1092
- [15] C. Zenz, G. Kranzelbinder, W. Gaupner, S. Tasch, G. Leising: *Blue green stimulated emission of a high gain conjugated polymer*, **Synthetic Metals**, 101(1-3) (1999) 222-225
- [16] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkel, U. Lemmer, J. Feldmann, M. C. Amann, U. Scherf: *Nonlinear emission and recombination in conjugated polymer waveguides*, *Journal of Applied Physics*, 85(2) (1999) 1124-1130
- [17] B. D. Washo: *Rheology and Modeling of the Spin Coating Process*, **IBM Journal of Research Development**, 21 (1977) 190-198
- [18] C. J. Lawrence: *The mechanics of spin-coating of polymer films*, **Physics of Fluids**, 31(10) (1988) 2786-2795
- [19] D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven: *On the Modeling of Spin Coating*, **Journal of Imaging Technology**, 13(4) (1987) 122-130
- [20] R. A. Pethrick, K. E. Rankin: *Criteria for uniform thin film formation for polymeric materials*, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 10 (1999) 141-144
- [21] W. J. Daughton, F. L. Givens: *An Investigation of the Thickness Variation of Spun-on Thin Films Commonly Associated with the Semiconductor Industry*, **Journal of the Electrochemical Society: Solid State Science and Technology**, 129(1) (1982) 173-179
- [22] B. T. Chen: *Investigation of the Solvent-Evaporation Effect on Spin Coating of Thin Films*, **Polymer Engineering and Science**, 23(7) (1983) 399-404
- [23] 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 and Science**, 30(11) (1990) 644-653
- [24] M. Thakur, S. Meyler: *Growth of Large-Area Thin-Film Single Crystals of Poly(diacetylenes)*, **Macromolecules**, 18 (1985) 2341-2344
- [25] M. Thakur, Y. Shani, G. C. Chi, K. J. O'Brien: *Thin Single Crystal Films of Organics; Waveguiding in PTS Films*, **Synthetic Metals**, 28 (1989) D595-D604
- [26] K. Vorotilov, V. Petrovsky, V. Vasiljev: *Spin Coating of Sol-Gel Silicate Film Deposition: Effect of Spin Speed and Processing Temperature*, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 5 (1995) 173-183

- [27] K. A. Vorotilov, V. I. Petrovsky, V. A. Vasiljev: *Effect of Processing Temperature During Spin-on Applications on the Properties of Sol-Gel Silica Films*, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 2 (1994) 559-562
- [28] K. Ueberhofen, A. Deutesfeld, K. Koynov, C. Bubeck: *Nonlinear Optical Waveguide Spectroscopy of a Conjugated Polymer: Poly(p-Phenylenevinylene)*, **Journal of the Optical Society of America B**, 16 (1999) 1921-1935
- [29] A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck: *Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk*, **Journal of Applied Physics**, 29(5) (1958) 858-862
- [30] D. E. Bornside: *Spin Coating*, PhD thesis, Universität Minnesota, Minneapolis, 1988
- [31] A. Acrivos, M. J. Shah, E. E. Petersen: *On the Flow of Non-Newtonian Liquid on a Rotating Disk*, **Journal of Applied Physics**, 31(6) (1960) 963-968
- [32] S. A. Jenekhe, S. B. Schuldt: *Coating Flow of Non-Newtonian Fluids on a Flat Rotating Disk*, **Industrial Engineering and Chemical Fundamentals**, 23 (1984) 432-436
- [33] R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager: *Dynamics of Polymeric Liquids in Voll: Fluid Mechanics*, **Wiley, N.Y.**, 1977
- [34] S. Middleman: *The effect of induced air-flow on the spin coating of viscous liquids*, **Journal of Applied Physics**, 62(6) (1987) 2530-2532
- [35] D. Meyerhofer: *Characteristics of resist films produced by spinning*, **Journal of Applied Physics**, 49(7) (1978) 3993-3997
- [36] P. C. Sukanek: *Spin-Coating*, **Journal of Imaging Technology**, 11 (1985) 184-190
- [37] S. A. Jenekhe: *Effects of Solvent Mass Transfer on Flow of Polymer Solutions on a Flat Rotating Disk*, **Industrial Engineering and Chemical Fundamentals**, 23 (1984) 425-432
- [38] F. Kreith, J. H. Taylor, J. P. Chong: *Heat and mass transfer from a rotating disk*, **Journal of Heat Transfer**, 81 (1959) 95-105
- [39] E. M. Sparrow, J. L. Gregg: *Mass transfer, flow, and heat transfer about a rotating disk*, **Journal of Heat Transfer**, 82 (1960) 294-302
- [40] E. M. Sparrow, J. L. Gregg: *Heat transfer from a rotating disk to fluids of any Prandtl number*, **Journal of Heat Transfer**, 81 (1959) 249-251
- [41] W. Brodtkorb, J. M. Köhler, O. Ritzel: *A Hydrodynamic Model for the Spin-Coated Substrate Topography I: Basic Equations for the Calculation of Film Contour*, **Experimentelle Technik der Physik**, 37(6) (1989) 519-525

- [42] W. Brodkorb, J. M. Köhler, O. Ritzel: *A Hydrodynamical Model for Spin-Coated Substrate Topography II: Calculation of the Thickness Variation of Viscous Liquids on Plane Substrates and Topographic Features*, **Experimentelle Technik der Physik**, 37(6) (1989) 527-540
- [43] D. E. Bornside: *Mechanism for the Local Planarization of Microscopically Surfaces by Drying Thin Films of Spin-Coated Polymer/Solvent Solutions*, **Journal of the Electrochemical Society**, 137(8) (1990) 2589-2595
- [44] F.-C. Chou, P.-Y. Wu, S.-C. Gong: *Analytical Solutions of Film Planarization during Spin Coating*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 37 (1998) 4321-4327
- [45] B. T. Poh, B. T. Ong: *Dependence of Viscosity of Polystyrene Solutions on Molecular Weight and Concentration*, **European Polymer Journal**, 20(10) (1984) 975-978
- [46] D. W. van Krevelen: *Properties of Polymers*, **Elsevier**, 1997
- [47] S. Shimoji: *Numerical analysis of the spin-coating process*, **Journal of Applied Physics**, 66(6) (1989) 2712-2718
- [48] D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven: *Spin coating: One-dimensional model*, **Journal of Applied Physics**, 66(11) (1989) 5185-5193
- [49] R. G. Hunsperger: *Integrated Optics: Theory and Technology*, **Springer Verlag**, 1984
- [50] D. L. Lee: *Electromagnetic Principles of Integrated Optics*, **John Wiley & Sons**, 1986
- [51] P. K. Tien, R. Ulrich, R. J. Martin: *Modes of Propagating Light Waves in Thin Deposited Semiconductor Films*, **Applied Physics Letters**, 14(9) (1969) 291-294
- [52] P. K. Tien, R. Ulrich: *Theory of Prism-Film Coupler and Thin-Film Light Guides*, **Journal of the Optical Society of America**, 60(10) (1970) 1325-1337
- [53] R. Th. Kersten: *Numerical Solution of the Mode-Equation of Planar Dielectric Waveguides to Determine their Refractive Index and Thickness by means of a Prism-Film Coupler*, **Optics Communication**, 9(4) (1973) 427-431
- [54] R. Ulrich, R. Torge: *Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler*, **Applied Optics**, 12(12) (1973) 2901-2908
- [55] P. K. Tien: *Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides*, **Reviews of Modern Physics**, 49(2) (1977) 361-416

- [56] P. K. Tien: *Light Waves in Thin Films and Integrated Optics*, **Applied Optics**, 10(11) (1971) 2395-2413
- [57] P. Beckmann, A. Spizzichino: *The Scattering of Electromagnetic Waves*, **International Series of Monographs on Electromagnetic Waves**, Oxford, New York, 1963
- [58] D. Marcuse: *Mode Conversion Caused by Surface Imperfections of a Dielectric Slab Waveguide*, **The Bell System Technical Journal**, 48 (1969) 3187-3215
- [59] D. Marcuse: *Radiation Losses of Dielectric Waveguides in Terms of the Power Spectrum of the Wall Distortion Function*, **The Bell System Technical Journal**, 48 (1969) 3232-3242
- [60] D. Marcuse: *Radiation Losses of Tapered Dielectric Slab Waveguides*, **The Bell System Technical Journal**, 49 (1970) 273-290
- [61] D. Marcuse: *Higher-Order Scattering Losses in Dielectric Waveguides*, **The Bell System Technical Journal**, 51 (1972) 1801-1817
- [62] E. Hecht: *Optik*, **Addison-Wesley**, 1991
- [63] S.O. Heavens: *Optical Properties of Thin Solid Films*, **Butterworths Sci.Publ. London**, 1955
- [64] A. Yariv, P. Yeh: *Optical Waves in Crystals*, **John Wiley & Sons**, New York, 1984
- [65] R. Schwarz: *Reflexions- und Transmissionsspektroskopie an ultradünnen Polymerschichten und quantitative Bestimmung ihres komplexen Brechungsindex*, **Dissertation, Universität Mainz**, 1992
- [66] K. Ueberhofen: *Nichtlinear-optische Wellenleiterspektroskopie an konjugierten Polymeren*, **Dissertation, Universität Mainz**, 1996
- [67] D.P. Birnie, B.J.J. Zelinski, S.P. Marvel, S.M. Melpolder, R.L. Roncone: *Film/substrate/vacuum-chuck interactions during spin-coating*, **Optical Engineering**, 31(9) (1992) 2012-2020
- [68] J. M. Bennett: *Recent developments in surface roughness characterization*, **Measurement Science and Technology**, 3 (1992) 1119-1127
- [69] M. Stamm: *Polymer Interfaces on a Molecular Scale: Comparison of Techniques and some Examples*, **Advances in Polymer Science**, 100 (1992) 357-400
- [70] M. Stamm: *Die Untersuchung von Polymeroberflächen und Grenzflächen mit molekularer Auflösung*, **Habilitationsschrift, Universität Mainz**, 1992

- [71] M. Stamm: *Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films Studied by X-ray and Neutron Reflectometry* in: K. Mortenson, W. Brown (Eds): *Scattering in Polymeric and Colloidal Systems*, **Gordon & Breach Publishers**, Version 1.12.1998
- [72] M. H. Adão, A. C. Fernandes, B. Saramago, A. M. Cazabat: *Influence of preparation method on the surface topography and wetting properties of polystyrene films*, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 132 (1998) 181-192
- [73] G. Reiter: *Unstable Thin Polymer Films: Rupture and Dewetting Processes*, **Langmuir**, 9 (1993) 1344-1351
- [74] J. R. Dutcher, Z. Wang, B. J. Neal, T. Copeland, J.R. Stevens: *Effect of Annealing on High Frequency Viscoelastic Waves in Spincoated Polymer Thin Films*, **Materials Research Society Symposium Proceedings**, 356 (1995) 535-540
- [75] P. Müller-Buschbaum, M. Stamm: *Dewetting of thin polymer films: an X-ray scattering study*, **Physica B**, 248 (1998) 229-237
- [76] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke: *Polymer Handbook*, 4th Edition, **John Wiley & Sons, New York**, 1999
- [77] K. J. Skrobis, D. D. Denton, A. V. Skrobis: *Effect of Early Solvent Evaporation on the Mechanism of the Spin-Coating of Polymeric Solutions*, **Polymer Engineering and Science**, 30(3) (1990) 193-196
- [78] D. W. Schubert: *Spin coating as a method for polymer molecular weight determination*, **Polymer Bulletin**, 38 (1997) 177-184
- [79] C. W. Extrand: *Spin Coating of Very Thin Polymer Films*, **Polymer Engineering and Science**, 34(5) (1994) 390-394
- [80] D. E. Bornside, C. W. Macosko, L. E. Scriven: *Spin Coating of a PM-MA/Chlorobenzene Solution*, **Journal of the Electrochemical Society**, 138(1) (1991) 317-320
- [81] F. Michelotti, T. Gabler, H. Hörhold, R. Waldhausl, A. Bräuer: *Prism coupling in DMOP-PPV optical waveguides*, **Optics Communications**, 114 (1995) 247-254
- [82] D. R. Lide (Ed.): *Handbook of Chemistry and Physics*, **CRC Press**, 76th Edition, 1995-1996
- [83] R. C. Weast (Ed.): *Handbook of Chemistry and Physics*, **CRC Press**, 65th Edition, 1984

- [84] J. T. Ives, W. M. Reichert: *Polymer Thin Film Integrated Optics: Fabrication and Characterization of Polystyrene Waveguides*, **Journal of Applied Polymer Science**, 36 (1988) 429-443
- [85] M. Daoud, C. E. Williams (Eds.): *Soft Matter Physics*, **Springer Verlag**, 1999
- [86] H. E. Huppert: *Flow and Instability of a Viscous Current down a Slope*, **Nature**, 300(3891) (1982) 427-429
- [87] S. M. Troian, E. Herbolzheimer, S. A. Safran, J. F. Joanny: *Fingering Instabilities of Driven Spreading Films*, **Europhysics Letters**, 10(1) (1989) 25-30
- [88] J. B. Brzoska, F. Brochard-Wyart, F. Rondelez: *Exponential-Growth of Fingering Instabilities of Spreading Films under Horizontal Thermal-Gradients*, **Europhysics Letters**, 19(2) (1992) 97-102
- [89] J. B. Fournier, A. M. Cazabat: *Tears of Wine*, **Europhysics Letters**, 20(6) (1992) 517-522
- [90] R. Fondecave, F. B. Wyart: *Polymers as Dewetting Agents*, **Macromolecules**, 31 (1998) 9305-9315
- [91] J. Gu, M.D. Bullwinkel, G.A. Campbell: *Measurement and Modeling of Solvent Removal for Spin Coating*, **Polymer Engineering and Science**, 36(7) (1996) 1019-1026
- [92] W. W. Graessley: *Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power*, **Polymer**, 21 (1980) 258-262
- [93] S. A. Gupta, R. K. Gupta: *A Parametric Study of Spin Coating over Topography*, **Industrial Engineering and Chemical Research**, 37 (1998) 2223-2227
- [94] D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson: *Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films*, **Polymer Engineering and Science**, 38(12) (1998) 2039-2045
- [95] B. Singh, K. N. Tripathi, N. K. Bishambhu, J. C. Joshi, S. K. Kapoor, A. L. Dawar: *Fabrication of low-loss optical waveguides of polystyrene*, **Journal of Materials Science Letters**, 11 (1992) 382-385
- [96] C. B. Walsh, E. I. Franses: *Thickness and quality of spin-coated polymer films by two-angle ellipsometry*, **Thin Solid Films**, 347 (1999) 167-177
- [97] T. G. Stange, R. Mathew, D. F. Evans, W. A. Hendrickson: *Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy characterization of polystyrene spin-coated onto silicon surfaces*, **Langmuir**, 8 (1992) 920-926

- [98] H. Gnamm, O. Fuchs: *Lösungsmittel und Weichmachungsmittel, Band I, Band II*, **Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart**, 1980
- [99] J. H. Lai: *An Investigation of Spin Coating of Electron Resists*, **Polymer Engineering and Science**, 19(15) (1979) 1117-1121
- [100] U. Thiele, M. Mertig, W. Pompe: *Dewetting of an Evaporating Liquid Film: Heterogeneous Nucleation and Surface Instability*, **Physical Review Letters**, 80(13) (1998) 2869-2872
- [101] C. Rendon, F. Brochard-Wyart, F. Rondelez: *Dynamics of Dewetting*, **Physical Review Letters**, 66(6) (1991) 715-718
- [102] K. Jacobs, S. Herminghaus, K. R. Mecke: *Thin Liquid Polymer Films Rupture via Defects*, **Langmuir**, 14(4) (1998) 965-969
- [103] F. Brochard-Wyart, J. Daillant: *Drying of solids wetted by thin liquid films*, **Canadian Journal of Physics**, 68 (1990) 1084-1088
- [104] H. S. Kheshti, L. E. Scriven: *Dewetting: Nucleation and Growth of Dry Regions*, **Chemical Engineering Science**, 46(2) (1991) 519-526
- [105] G. Reiter, A. Sharma, A. Casoli, M.-O. David, R. Khanna, P. Auray: *Thin Film Instability Induced by Long-Range Forces*, **Langmuir**, 15(7) (1999) 2551-2558
- [106] G. Henn, D. G. Bucknall, M. Stamm, P. Vanhoorne, R. Jerome: *Chain End Effects and Dewetting in Thin Polymer Films*, **Macromolecules**, 29 (1996) 4305-4313
- [107] G. Reiter: *Dewetting of Thin Polymer Films*, **Physical Review Letters**, 68(1) (1992) 75-78
- [108] A. Sharma, G. Reiter: *Instability of thin polymer films on coated substrates: Rupture, dewetting and drop formation*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 178(2) (1996) 383-399
- [109] R. Xie, A. Karim, J. F. Douglas, C. C. Han, R. A. Weiss: *Spinodal Dewetting of Thin Polymer Films*, **Physical Review Letters**, 81(6) (1998) 1251-1254
- [110] L. Golubovic, R. P. U. Karunasiri: *Spinodal Decomposition of the Interface in Nonlinear Edwards Wilkinson Model*, **Physical Review Letters**, 66(24) (1991) 3156-3159
- [111] P. Müller-Buschbaum, M. Stamm: *Correlated Roughness, Long-Range Correlations, and Dewetting of Thin Polymer Films*, **Macromolecules**, 31(11) (1998) 3686-3692
- [112] T. G. Stange, D. F. Evans: *Nucleation and Growth of Defects Leading to Dewetting of Thin Polymer Films*, **Langmuir**, 13(16) (1997) 4459-4465

- [113] M. B. Williams, S. H. Davis: *Nonlinear Theory of Film Rupture*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 90(1) (1982) 220-228
- [114] E. S. Mounir, A. Takahara, T. Kajiyama: *Effect of End Group-Substrate Interaction on Aggregation Structure of Polystyrene Ultrathin Films*, **Polymer Journal**, 31(1) (1999) 89-95
- [115] R. Yerushalmi-Rozen, J. Klein, L. J. Fetters: *Suppression of Rupture in Thin, Nonwetting Liquid Films*, **Science**, 263 (1994) 793-795
- [116] A. Kawai, H. Nagata: *Wetting Failure of Photoresist on Spin-On-Glass (SOG) Substrate by Spin Coating*, **Japanese Journal of Applied Physics**, 33 (1994) 1355-1357
- [117] U. Hecht, C. M. Schilz, M. Stratmann: *Influence of Relative Humidity during Film Formation Processes on the Structure of Ultrathin Polymeric Films*, **Langmuir**, 14 (1998) 6743-6748
- [118] L. Holland: *The Properties of Glas Surfaces*, **Chapman and Hall, London** 1964
- [119] K. Jacobs: persönliche Mitteilung
- [120] P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, **Cornell University Press**, 1953
- [121] H. J. Elias: *An Introduction to Polymer Science*, **VCH-Verlag**, 1997
- [122] F. A. Bovey, F. H. Winslow: *Macromolecules-An Introduction to Polymer Science*, **Academic Press**, 1979
- [123] F. W. Billmeyer: *Textbook of Polymer Science*, **Interscience Publishers**, 1965
- [124] J. M. G. Cowie: *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, **Vieweg Verlag**, 1997
- [125] S. Singh, A. Kapoor, S. C. K. Misra, K. N. Tripathi: *Optimization of Waveguide Parameters of Bisphenol A Polycarbonate*, **Solid State Communications**, 100(7) (1996) 503-506
- [126] W. A. Levinson, A. Arnold, O. Dehodgins: *Spin Coating of Polyimide Precursor Solutions*, **Polymer Engineering and Science**, 33(15) 1993 980-988
- [127] D. Marsitzky: **Dissertation, Universität Mainz**, in Vorbereitung
- [128] U. Baier: *Nichtlinear-optische Spektroskopie an konjugierten Polymeren*, **Dissertation, Universität Mainz**, 1996

- [129] C. Former: *Synthese und Charakterisierung neuer Donor- und Akzeptor-substituierter Oligo- und Poly(phenylenvinylene)*, **Dissertation, Universität Mainz**, 1998
- [130] V. Franke: **Dissertation, Universität Mainz**, in Vorbereitung
- [131] V. Francke: persönliche Mitteilung
- [132] H. Eichner: *Nichtlineare Laserspektroskopie an dünnen Polymerschichten*, **Diplomarbeit, Universität Mainz**, 1999
- [133] T. P. Russell: *X-ray and neutron reflectivity for the investigation of polymers*, **Materials Science Reports, North-Holland**, 5 (1990) 171-271
- [134] L. E. Alexander: *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, **Robert E. Krieger Publishing Company**, 1985
- [135] B. E. Warren: *X-Ray Diffraction*, **Addison Wesley**, 1991
- [136] C. Bubeck: *Measurement of Nonlinear Optical Susceptibilities* in: G. Zerbi (Ed.) *Organic Materials for Photonics*, **Elsevier Science**, 1993
- [137] P. D. Townsend, J. L. Jackel, G. L. Baker, J. A. Shelburne, S. Etemad: *Observation of nonlinear optical transmission and switching phenomena in polydiacetylene-based directional couplers*, **Applied Physical Letters**, 55 (1989) 1829-1831
- [138] P. D. Townsend, G. L. Baker, N. E. Schlotter, C. F. Kausner, S. Etemad: *Waveguiding in Spun Films of Soluble Polydiacetylenes*, **Applied Physical Letters**, 53 (1988) 1782-1784
- [139] K. B. Rochford, R. Zaroni, Q. Gong, G. I. Stegeman: *Fabrication of Integrated Optical Structures in Polydiacetylene Films by Irreversible Photoinduced Bleaching*, **Applied Physical Letters**, 55 (1989) 1161-1163
- [140] W. Krug, E. Miao, M. Derstine, J. Valera: *Optical absorption and scattering losses of PTS and poly(4-BCMU) thin-film waveguides in the near infrared*, *Journal of the Optical Society of America B*, 6(4) (1989) 726-732
- [141] Th. Gabler, R. Waldhäusl, A. Bräuer, U. Bartuch, R. Stockmann, H.-H. Hörhold: *Nonresonant  $n_2$  and two-photon-absorption dispersion measurements of DPOP-PPV and DP-PPV/DP-PFV polymer strip waveguides*, **Optics Communications**, 137 (1997) 31-36
- [142] Th. Gabler, R. Waldhäusl, A. Bräuer, F. Michelotti, H.-H. Hörhold, U. Bartuch: *Spectral broadening measurements in poly(phenylene vinylene) polymer channel waveguides*, **Applied Physical Letters**, 70 (1997) 928-930

- [143] Th. Gabler, A. Bräuer, R. Waldhäusl, U. Bartuch, H.-H. Hörhold, F. Michelotti: *Nonresonant  $n_2$  and TPA coefficient measurement in polymer waveguides by different measurement techniques*, **Pure and Applied Optics**, 7 (1998) 159-168
- [144] U. Bartuch, A. Bräuer, P. Dannberg, H.-H. Hörhold, D. Raabe: *Measurement of high nonresonant third-order nonlinearity in MP-PPV waveguides*, **International Journal of Optoelectronics**, 7(2) (1992) 275-279
- [145] C. Sauteret, J.-P. Hermann, R. Frey, F. Pradère, J. Ducuing, R. H. Baughman, R. R. Chance: *Optical Nonlinearities in One-Dimensional-Conjugated Polymer Crystals*, **Physical Review Letters**, 36(16) (1976) 956-959
- [146] P. D. Townsend, G. L. Baker, N. E. Schlotter, S. Etemad: *Linear and Nonlinear Optical Properties of Polydiacetylene Waveguide Structures*, **Synthetic Metals**, 28 (1989) 636-638
- [147] Q. Gong, G. Assanto, R. Zanoni, G. I. Stegeman, R. Burzynski, P. N. Prasad: *Efficient grating coupling to poly-4BCM optical waveguides*, **Applied Optics**, 3887-3890
- [148] U. Bartuch, U. Peschel, Th. Gabler, R. Waldhäusl, H.-H. Hörhold: *Experimental investigations and numerical simulations of spatial solitons in planar polymer waveguides*, **Optics Communications**, 134 (1997) 49-54
- [149] J. W. Lee, C. S. Wang, S. Caracci, D. M. Husband: *Optical loss in rod-like polymer thin films*, **Polymer**, 39(13) (1998) 2765-2768
- [150] R. W. Gymer, R. H. Friend, H. Ahmed, P. L. Burn, A. M. Kraft, A. B. Holmes: *The Fabrication and Assesment of Optical Waveguides in Poly(p-phenylenevinylene)/Poly(2,5-dimethoxy-p-phenylenevinylene) copolymer*, **Synthetic Metals**, 55-57 (1993) 3683-3688
- [151] R. Burzynski, P. N. Prasad, F. E. Karasz: *Large Optical Birefringence in Poly(p-phenylene vinylene) Films Measured by Optical Wave Guide Techniques*, **Polymer**, 31 (1990) 627-630
- [152] F. Kajzar, J. D. Swalen (Ed.): *Organic thin films for waveguiding nonlinear optics*, **Advances in Nonlinear Optics Vol.3**, Gordon & Breach Publishers, 1996
- [153] P. Kloczek (Ed.): *Handbook of Infrared Optical Materials*, Marcel Dekker, 1991
- [154] : F. Fitrilawati: *Doktorarbeit und Veröffentlichung in Vorbereitung*
- [155] F. Fitrilawati, M. O. Tjia, J. Ziegler, C. Bubeck: *Planar Waveguides of Poly(N-vinylcarbazole)*, **SPIE Proceedings**, 3896 (1999) 697-704

- [156] Kleber, Bautsch, Bohm: *Einführung in die Kristallographie*, **Verlag Technik, Berlin**, 1990
- [157] B. Chalmers: *Principles of Solidification*, **Krieger Publishing Company**, 1982
- [158] G. Wegner: *Schmelzvorgang und Kristallisation* in H. Batzer: *Polymere Werkstoffe Band 1: Chemie und Physik*, **Thieme Verlag Stuttgart**, 1985
- [159] D. Bloor: *Growth of Thin, Single Crystal Films of para-Toluene Sulphonate Polydiacetylene for Non-Linear Optical Measurements and Applications*, **Non-linear Optics**, 19 (1998) 61-77
- [160] D. Sandman: persönliche Mitteilung

# Abbildungsverzeichnis

|     |                                                                                                 |    |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Struktur von PPV . . . . .                                                                      | 4  |
| 2.1 | Zur Ableitung der Kontinuitätsgleichung . . . . .                                               | 6  |
| 2.2 | Veranschaulichung der kinematischen Randbedingung . . . . .                                     | 9  |
| 2.3 | Verdeutlichung der zeitlichen Trennung von Spin-Off und Verdunstung                             | 12 |
| 2.4 | Darstellung der Feldverteilung in einem Wellenleiter bei verschiedenen $\beta$ Werten . . . . . | 16 |
| 2.5 | Darstellung von Luft-, Substrat- und geführten Moden . . . . .                                  | 17 |
| 2.6 | Ableitung der Phasenbeziehung für ausbreitungsfähige Moden . . . . .                            | 18 |
| 2.7 | Schema der Prismenkopplung . . . . .                                                            | 21 |
| 2.8 | $P_2$ als Funktion der Schichtdicke . . . . .                                                   | 24 |
| 2.9 | Mehrfachreflexionen in einem Mehrschichtsystem . . . . .                                        | 27 |
| 3.1 | Experimenteller Aufbau der Schleuderbeschichtung . . . . .                                      | 30 |
| 3.2 | Temperatureichung der Heizzelle . . . . .                                                       | 31 |
| 3.3 | Definition der Schichtdicke . . . . .                                                           | 32 |
| 3.4 | Definition der Rauigkeit der Schichtoberfläche . . . . .                                        | 32 |
| 3.5 | Schichtrauigkeit über verschiedene Längenskalen . . . . .                                       | 33 |
| 3.6 | Meßprinzip des Phaseninterferenz-Mikroskops . . . . .                                           | 34 |
| 3.7 | Versuchsaufbau der Prismenkoppler-Methode . . . . .                                             | 35 |
| 3.8 | Schema der Transmissions- und Reflexionsmessungen . . . . .                                     | 37 |
| 3.9 | Versuchsanordnung der Röntgenbeugung . . . . .                                                  | 38 |
| 4.1 | Oberflächenprofile von PSI Schichten . . . . .                                                  | 42 |
| 4.2 | Darstellung von $R_a$ gegen $c_w$ . . . . .                                                     | 43 |
| 4.3 | Darstellung von $R_a$ gegen $T$ . . . . .                                                       | 43 |
| 4.4 | Abhängigkeit der Schichtdicke $d$ von $c_w$ . . . . .                                           | 44 |
| 4.5 | Abhängigkeit von $d$ von der Temperatur $T$ . . . . .                                           | 45 |
| 4.6 | Schichtdickenabhängigkeit von der Umdrehungszahl für PSI Filme . .                              | 45 |

|      |                                                                                                                 |    |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.7  | Darstellung von $R_a$ gegen $[\eta] \cdot c$ . . . . .                                                          | 48 |
| 4.8  | Abhängigkeit der Rauigkeit von der Umdrehungszahl . . . . .                                                     | 49 |
| 4.9  | Abhängigkeit von $R_{rms}$ vom Dampfdruck $p_D$ für PSIII-Schichten . . . .                                     | 51 |
| 4.10 | $R_a/d$ gegen $c_w$ . . . . .                                                                                   | 60 |
| 4.11 | $R_a/d$ gegen $T$ . . . . .                                                                                     | 61 |
| 4.12 | $R_a/d$ gegen die Umdrehungszahl $\omega$ . . . . .                                                             | 61 |
| 5.1  | Chemische Struktur von Polycarbonat . . . . .                                                                   | 64 |
| 5.2  | Mikroskopaufnahmen von Polycarbonat-Filmen . . . . .                                                            | 67 |
| 5.3  | Schichtdickenprofile von PC-Schichten . . . . .                                                                 | 67 |
| 5.4  | Schichtdickenabhängigkeit von der Konzentration für PC/DMF Schichten . . . . .                                  | 68 |
| 5.5  | Schichtdickenabhängigkeit von der Temperatur für PC/DMF Schichten                                               | 68 |
| 5.6  | Schichtdickenabhängigkeit von der Umdrehungszahl für PC/DMF Schichten . . . . .                                 | 69 |
| 5.7  | Darstellung der Defektzahl pro $mm^2$ gegen die Konzentration . . . . .                                         | 73 |
| 5.8  | Darstellung der Defektzahl pro $mm^2$ gegen die Präparationstemperatur                                          | 73 |
| 5.9  | Auftragung von $R_a$ gegen $c_w$ für PC-Filme aus PC/Cyclohexanon<br>Lösungen . . . . .                         | 74 |
| 5.10 | Auftragung von $R_a$ gegen $T$ für PC-Filme aus PC/Cyclohexanon<br>Lösungen . . . . .                           | 74 |
| 5.11 | $d$ in Abhängigkeit von $c_w$ für PC/Cyclohexanon . . . . .                                                     | 75 |
| 5.12 | $d$ in Abhängigkeit von $T$ . . . . .                                                                           | 75 |
| 5.13 | Ergebnisse der HPLC-Analyse . . . . .                                                                           | 79 |
| 5.14 | Darstellung von $\alpha^{gw}(633)$ und $\alpha^{gw}(1064)$ gegen die Schichtdicke von<br>PC-Schichten . . . . . | 82 |
| 5.15 | Vergleich von $R_a/d(c_w)$ für PC/DMF und PC/Cyclohexanon . . . . .                                             | 88 |
| 5.16 | Vergleich von $R_a/d(T)$ für PC/DMF und PC/Cyclohexanon . . . . .                                               | 89 |
| 5.17 | Abhängigkeit von $R_a/d$ von $\omega$ für PC/DMF Schichten . . . . .                                            | 90 |
| 6.1  | Ergebnisse der PS-Filmpräparation aus PS/Toluol-Lösungen . . . . .                                              | 97 |

|      |                                                                                                                                   |     |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.2  | Ergebnisse der PC-Filmpräparation aus PC/DMF-Lösungen . . . . .                                                                   | 98  |
| 6.3  | Ergebnisse der PC-Filmpräparation aus PC/Cyclohexanon-Lösungen . . . . .                                                          | 99  |
| 7.1  | Darstellung von $R_a/d$ und $R_{rms}/d$ gegen die Temperatur . . . . .                                                            | 103 |
| 7.2  | Reflexionskorrigierte Absorptionsspektren der konjugierten Polymere . . . . .                                                     | 108 |
| 7.3  | Vergleich eines reflexionskorrigierten mit einem unkorrigierten Absorptionsspektrum . . . . .                                     | 109 |
| 7.4  | Dispersion des Brechungsindex der konjugierten Polymere . . . . .                                                                 | 110 |
| 7.5  | Auswirkungen der Temperung und Lagerungsdauer auf $\alpha$ der CNE-PPV- und DPOP-PPV Schichten . . . . .                          | 111 |
| 7.6  | Darstellung der normierten optischen Dichte über die Wellenlänge für AA-PPV Filme . . . . .                                       | 112 |
| 7.7  | Lichtwellenleiter-Dämpfungsmessung an einem CNE-PPV Film bei $\lambda = 633 \text{ nm}$ und $\lambda = 1064 \text{ nm}$ . . . . . | 114 |
| 7.8  | Röntgenbeugungsspektrum an PPE-Pulver . . . . .                                                                                   | 116 |
| 7.9  | Röntgenstreuкурven der auf Glasobjektträgern hergestellten PPE-Filme . . . . .                                                    | 117 |
| 7.10 | Röntgenstreuкурven der auf Quarzglas hergestellten PPE-Filme . . . . .                                                            | 118 |
| 7.11 | Röntgenstreuкурven der auf Si-Wafern hergestellten PPE-Filme . . . . .                                                            | 119 |
| 7.12 | Röntgenstreuкурve an einem DPOP-PPV Film . . . . .                                                                                | 121 |
| 9.1  | Struktur von PVK . . . . .                                                                                                        | 137 |
| 9.2  | Dämpfungsverluste von PVK-Filmen in Abhängigkeit von $R_a$ , $d$ und $R_a/d$ . . . . .                                            | 138 |
| 9.3  | Schematischer Aufbau der Schermethode . . . . .                                                                                   | 139 |
| 9.4  | Struktur des Poly-Diacetylen TCDU . . . . .                                                                                       | 140 |

# Tabellenverzeichnis

|      |                                                                                                             |    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1  | Chemische Struktur und Molekulargewichte der verwendeten Polystyrole . . . . .                              | 40 |
| 4.2  | Resultate der Schichtpräparation mit PSI und PSII . . . . .                                                 | 41 |
| 4.3  | PSI und PSII Schichtpräparation bei variablem $\omega$ . . . . .                                            | 46 |
| 4.4  | Exponenten $\alpha$ und $\beta$ der Relation $d \propto c_w^\beta \omega^\alpha$ . . . . .                  | 46 |
| 4.5  | Resultate der Viskositätsmessungen, Teil I . . . . .                                                        | 47 |
| 4.6  | Resultate der Viskositätsmessungen, Teil II . . . . .                                                       | 47 |
| 4.7  | Temperung an PSII Filmen . . . . .                                                                          | 49 |
| 4.8  | Lösungsmittleigenschaften I . . . . .                                                                       | 50 |
| 4.9  | Lösungsmittel- und umdrehungszahlabhängige Schichtdicken und und-<br>rauhigkeiten an PSIII Filmen . . . . . | 52 |
| 4.10 | Rauhigkeiten für verschiedenen $(c_w, \omega)$ Kombinationen und konstan-<br>ter Schichtdicke . . . . .     | 52 |
| 4.11 | Ergebnisse der Dämpfungsmessungen an Polystyrol-Schichten . . . . .                                         | 54 |
| 5.1  | Lösungsmittleigenschaften II . . . . .                                                                      | 64 |
| 5.2  | Ergebnisse der Polycarbonat-Schichtpräparation aus PC/DMF Lösun-<br>gen . . . . .                           | 66 |
| 5.3  | Exponenten $\beta$ der Polycarbonatfilme aus PC/DMF-Lösungen . . . . .                                      | 69 |
| 5.4  | Resultate der Viskositätsmessungen an PC/DMF-Lösungen, Teil I . . .                                         | 70 |
| 5.5  | Resultate der Viskositätsmessungen an PC/DMF-Lösungen, Teil II . .                                          | 70 |
| 5.6  | Resultate der Schichtpräparation aus PC/Cyclohexanon-Lösungen . . .                                         | 72 |
| 5.7  | Exponenten $\beta$ der aus PC/Cyclohexanonlösungen hergestellten Filme .                                    | 76 |
| 5.8  | Resultate der Viskositätsmessungen an PC/Cyclohexanon-Lösungen,<br>Teil I . . . . .                         | 76 |
| 5.9  | Resultate der Viskositätsmessungen an PC/Cyclohexanon-Lösungen,<br>Teil II . . . . .                        | 77 |
| 5.10 | Schichtdicken und Rauhigkeiten von getemperten und ungetemperten<br>PC-Schichten . . . . .                  | 78 |

|      |                                                                                                   |     |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.11 | Zusammensetzung der Eluenslösung für die HPLC Analyse . . . . .                                   | 78  |
| 5.12 | Dämpfungswerte von PC-Filmen aus PC/DMF-Lösungen . . . . .                                        | 80  |
| 5.13 | Dämpfungswerte von PC-Filmen aus PC/Cyclohexanon Lösungen . . .                                   | 81  |
| 5.14 | Feldanteile der in den Polycarbonatfilmen geführten $TE_0$ Moden . . .                            | 82  |
| 7.1  | Chemische Struktur, Molekulargewicht und Herkunft der verwendeten konjugierten Polymere . . . . . | 101 |
| 7.2  | Ergebnisse der Schichtpräparation mit C7/EH-PPV . . . . .                                         | 102 |
| 7.3  | Ergebnisse der Schichtpräparation mit PPE . . . . .                                               | 103 |
| 7.4  | PPE-Schichten für die Röntgenbeugung . . . . .                                                    | 104 |
| 7.5  | Ergebnisse der Schichtpräparation von D/A-PPV aus D/A-PPV/DMF Lösungen . . . . .                  | 105 |
| 7.6  | Ergebnisse der Schichtpräparation von DPOP-PPV . . . . .                                          | 105 |
| 7.7  | Schichtdicken und -rauigkeiten von getemperten DPOP-PPV Filmen                                    | 105 |
| 7.8  | DPOP-PPV Filme zur Bestimmung der Langzeit-Photostabilität . . .                                  | 106 |
| 7.9  | Tabelle der hergestellten CNE-PPV Filme . . . . .                                                 | 106 |
| 7.10 | Zusammenfassung der geeigneten Verarbeitungsbedingungen konjugierter Polymere . . . . .           | 107 |
| 7.11 | Linear-optische Eigenschaften der konjugierten Polymere . . . . .                                 | 109 |
| 7.12 | Ergebnisse der Dämpfungsmessungen an D/A-PPV Filmen . . . . .                                     | 113 |
| 7.13 | Ergebnisse der Lichtwellenleiter-Dämpfungsmessungen an DPOP-PPV Filmen, Teil I . . . . .          | 114 |
| 7.14 | Ergebnisse der Lichtwellenleiter-Dämpfungskoeffizienten an DPOP-PPV Filmen, Teil II . . . . .     | 114 |
| 7.15 | Ergebnisse der Lichtwellenleiter-Dämpfungsmessungen an CNE-PPV Schichten, Teil I . . . . .        | 115 |
| 7.16 | Ergebnisse der Lichtwellenleiter-Dämpfungsmessungen an CNE-PPV Schichten, Teil II . . . . .       | 115 |
| 7.17 | Röntgenbeugungsergebnisse an PPE-Filmen . . . . .                                                 | 120 |
| 7.18 | Zusammenfassung der Dämpfungswerte an konjugierten Polymerfilmen                                  | 124 |
| 7.19 | Die Güteparameter einiger Polymere . . . . .                                                      | 126 |
| 9.1  | Präparationsparameter der PVK-Schichten . . . . .                                                 | 137 |