

Polyacrylate und Polylactone für Anwendungen
in einmodigen, integriert optischen,
passiven Wellenleitern

genehmigte
Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

eingereicht von

Dipl.-Chem. Matthias Jöhnck
aus Wildeshausen

Dortmund, Juni 2000

Die vorliegende Arbeit wurde am Arbeitsgebiet Mikrostrukturtechnik an der Universität Dortmund unter der Anleitung von Prof. Dr. A. Neyer und Prof. Dr. W. Kreiser (Organische Chemie) in der Zeit von Februar 1996 bis Dezember 1999 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Kreiser danke ich für die Betreuung dieser Arbeit und jegliche Form der Unterstützung. Herrn Prof. Dr. A. Neyer danke ich für die hervorragenden Arbeitsbedingungen am Arbeitsgebiet Mikrostrukturtechnik, die Themenstellung sowie die Betreuung.

Herrn Prof. Dr. J.W. Hofstraat, ehemals Akzo Nobel Central Research Arnhem, jetzt Phillips Eindhoven, danke ich für die Unterstützung bei zahlreichen analytischen Fragestellungen.

Allen Kollegen, Diplomanden, Studienarbeitern und Angestellten in der Mikrostruktechnik und im Lehrstuhl Hochfrequenztechnik danke ich für die jeweilige Unterstützung meiner Arbeit und das stets hervorragende und kollegiale Arbeitsklima, welches ein wesentlicher Schlüssel für den Erfolg dieser Arbeit war. Ebenfalls möchte ich den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt Elektrotechnik, der Glasbläserei Chemie, den technischen Mitarbeitern des Fachbereiches Chemie sowie Mitarbeitern bei Akzo Nobel Central Research Arnhem Dept. RGL für ihre Unterstützung danken.

Auf eine namentliche Nennung all dieser Personen möchte ich verzichten, um nicht den Fehler begehen zu können, jemanden unbeabsichtigt zu vergessen. Jedoch, keine Regel ohne Ausnahme, deshalb besonderer Dank an das zeitlich letzte „single-mode Team“ mit Stefan Lehmacher, Matthias Maluck und Guido Pompe.

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. W. Kreiser

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. A. Neyer

Tag der Einreichung:

17. April 2000

Tag der mündlichen Prüfung:

27. Juni 2000

Für Mama und Lennard

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
1 Einleitung.....	3
2 Polymere für optische Anwendungen	6
2.1 Herstellung einmodiger Polymerwellenleiter: Literaturübersicht.....	6
2.2 Das SIGA-Verfahren zur Wellenleiterherstellung.....	19
2.3 Anforderungsprofil verwendeter Materialien	29
3 Synthese von Wellenleitermaterialien.....	38
3.1 Partiiell halogenierte Acrylate und Methacrylate	38
3.1.1 Synthese partiiell halogenerter Acrylate und Methacrylate	38
3.1.2 Volumenänderung durch Polymerisation.....	44
3.1.3 Ungesättigkeitsbestimmungen und thermische Analysen.....	48
3.2 Partiiell halogenierte α -Methylenlactone	61
3.2.1 Synthese von partiiell halogenierten α -Methylenlactonen.....	61
3.2.2 Volumenänderung durch Polymerisation.....	68
3.2.3 Ungesättigkeitsbestimmungen und thermische Analysen.....	70
4 Optische Verlustmechanismen in Polymerwellenleitern.....	73
4.1 Übersicht der Dämpfungsfaktoren.....	73
4.2 Optische Eigenschaften der Wellenleitermaterialien.....	74
4.2.1 Dämpfung im Nahinfrarot-Bereich	74
4.2.2 Brechungsindizes der Wellenleitermaterialien.....	89
4.3 Theoretische Betrachtungen - BPM-Simulationen	93
4.3.1 Einfluß der Substratdämpfung auf die Gesamtdämpfung	93
4.3.2 Einfluß der Wellenleiterraueheiten auf die Gesamtdämpfung.....	95
4.3.3 Koppelverluste	102
5 Eingesetzte Materialsysteme - Wellenleitercharakterisierung	103
5.1 Methoden der Wellenleitercharakterisierung.....	103
5.2 TeCEA/PFPMA-Copolymere.....	109
5.2.1 Polymerisation - Ungesättigkeitsbestimmungen - thermische Analysen	109
5.2.2 Optische Eigenschaften.....	111
5.2.3 Wellenleitercharakterisierung	113
5.3 TeCEA/PFPA-Copolymere	120
5.3.1 Polymerisation – Ungesättigkeitsbestimmungen- thermische Analysen.....	120
5.3.2 Optische Eigenschaften.....	123
5.3.3 Wellenleitercharakterisierung	125
5.4 TeCEMA/PFPMA-Copolymere	129
5.4.1 Polymerisation - Ungesättigkeitsbestimmungen - thermische Analysen	130
5.4.2 Optische Eigenschaften.....	131
5.4.3 Wellenleitercharakterisierung	132
5.5 MML/PFPMA-Copolymere	132
5.5.1 Polymerisation – Ungesättigkeitsbestimmungen - thermische Analysen.....	133
5.5.2 Optische Eigenschaften.....	133
5.5.3 Wellenleitercharakterisierung	134
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	136
7 Experimenteller Teil	140

7.1	Allgemeine Arbeits- und Meßmethoden.....	140
7.1.1	Chemikalien und Lösungsmittel	140
7.1.2	Reinigung der Produkte	140
7.1.3	Polymerisation / Probenpräparation.....	140
7.1.4	Instrumentelle Analytik.....	142
7.2	Synthese halogener Acrylate und Methacrylate	144
7.2.1	Propensäure-1,2,2,2-tetrachlorethylester (TeCEA).....	144
7.2.2	2-Methylpropensäure-1,2,2,2-tetrachlorethylester (TeCEMA).....	145
7.2.3	Propensäure-2,3,5,6-tetrafluorphenylester (TeFPA).....	146
7.2.4	Propensäure-2,4,6-trifluorphenylester (TrFPA).....	148
7.2.5	2-Methylpropensäurepentafluorphenylester (PFPPMA).....	150
7.2.6	2-Methylpropensäure-2,3,5,6-tetrafluorphenylester (TeFPMA).....	151
7.2.7	2-Methylpropensäure-2,4,6-trifluorphenylester (TrFPMA).....	153
7.2.8	2-Chlormethylpropensäurepentafluorphenylester (CIMPFPMA).....	155
7.2.9	2-Methylpropensäurepentafluorphenylthioester (PFPTMA)	157
7.3	Synthese halogener 3-Methylendihydrofuran-2-one	159
7.3.1	5-Methyl-3-methylen-5-trifluormethyl-dihydrofuran-2-on (TFMML)	159
7.3.2	3-Methylen-5-pentafluorphenyl-dihydrofuran-2-on (PFPPML).....	161
7.3.3	3-Methylen-5-trifluormethyl-dihydrofuran-2-on ²⁰¹ (TFML).....	163
7.3.4	5-Dichlormethyl-5-methyl-3-methylendihydrofuran-2-on (11DCIML)	165
7.3.5	5,5-Bis-chlormethyl-3-methylendihydrofuran-2-on ²⁰² (13DCIML).....	167
7.3.6	5,5-Bis-chlordifluormethyl-3-methylendihydrofuran-2-on (DCITFML).....	169
8	Literaturverzeichnis	171
9	Verwendete Abkürzungen	186

1 Einleitung

Die optische Übertragungstechnik hat sich zur Schlüsseltechnologie im Telekommunikations- und Informationssektor entwickelt und nimmt in ihrer aktuellen und zukünftigen Form einen hohen Stellenwert im individuellen Kommunikationsbereich wie auch im sich zunehmend globalisierenden Wirtschaftsgeschehen ein. Die innerhalb weniger Jahre selbstverständlich gewordene globale Vernetzung von Rechnern über das Internet ist ein eindrucksvolles Beispiel der Leistungsfähigkeit der optischen Übertragungstechnik. Gleichzeitig offenbaren sich am Beispiel des Internet auch die Grenzen der z. Zt. verwendeten Übertragungssysteme. Es existieren einerseits kontinentale und interkontinentale Glasfaserweitverkehrsverbindungen mit hohen Datenkapazitäten von typisch 2,5 Gbit/s pro Faser und weltweit ca. 100 Millionen km installierter Einmoden-Standardglasfaser¹. Die Anbindung des Einzelteilnehmeranschlusses an dieses sehr schnelle Netz erfolgt jedoch aufgrund der hohen Kosten integriert optischer Komponenten und zugehöriger Installationstechnik in der Regel über konventionelle elektrische Datenleitungen. Für eine mögliche Erweiterung des optischen Netzes bis hin zum optischen Endteilnehmeranschluß, welcher durch Begriffe wie fibre to the home (FTTH) und fibre to the curb (FTTC) abgekürzt wird, werden aber die Kosten entscheidend sein.

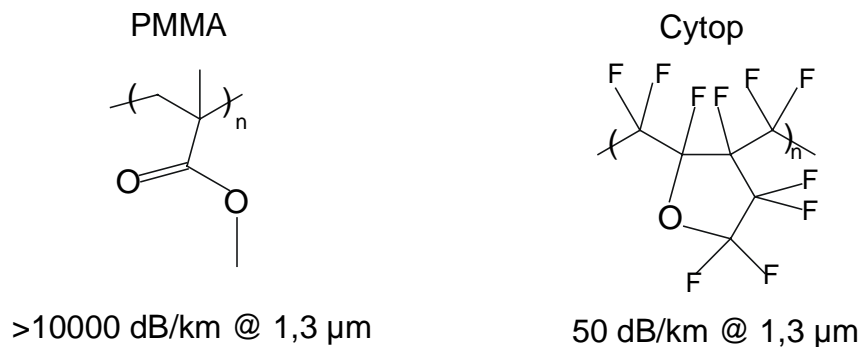
Maßgebliche Triebkraft der Forschungs- und Entwicklungstätigkeiten im Bereich der integrierten Optik waren und sind aufgrund der präsenten Marktpotentiale die technologischen Bedürfnisse des optischen Weitverkehrsnetzes, welches in Einmodentechnik bei Wellenlängen von 1,30 μm und 1,55 μm betrieben wird. Kommerziell erhältlich für den Einsatz in diesen Netzen sind einmodige Wellenleiterkomponenten auf Basis ionenausgetauschter Gläser^{2,3}, von LiNbO_3 ⁴, von SiO_2 auf Si ^{5,6} und Komponenten, die durch geeignetes Verschmelzen von Glasfasern hergestellt sind⁷.

Besonders interessant ist die Entwicklung einmodiger integriert optischer Komponenten auf Polymerbasis, da der Einsatz von Polymeren die theoretische Möglichkeit zur drastischen Reduktion der Herstellungskosten eröffnet. Auch könnte die Herstellung polymer optischer ein- oder mehrmodiger Komponenten mit bestehenden Massenfabrikationstechniken z.B. zur Herstellung von Platinen kombiniert werden^{8,9}.

Neben dem Einsatz in einmodigen Wellenleiterkomponenten, wie z.B. optischen Verteilern, Schaltern, Multiplexern und Demultiplexern, sind Polymere mit entsprechenden linearen optischen Eigenschaften insbesondere für die Verwendung in Polymer Optischen Fasern (POF) und somit im Mehrmodenbetrieb von Interesse. Zwar können Polymerfasern aufgrund deutlich höherer Dämpfung in Abhängigkeit der Wellenlänge nur in Bereichen unterhalb von ca. 1 km sinnvoll eingesetzt werden, doch sind insbesondere ihre hohe Flexibilität bei gleichzeitig großen Wellenleiterquerschnitten von bis zu 1 mm und ihre typischerweise große numerische Apertur von 0,5 Voraussetzung für eine kostengünstige Installation. Die POF ist daher attraktiv als Übertragungsmedium auf

dem letzten Kilometer bis zum Endteilnehmer oder als Übertragungsmedium in sogenannten LAN's (Local Area Networks). Auch die Verwendung als Übertragungsmedium mit sehr großen Bandbreiten auf Chip-to-Chip- oder Board-to-Board-Ebene ist ein interessantes Einsatzgebiet von POF's^{10,11}.

Die Entwicklung linear optischer Polymere mit niedrigen Dämpfungen bei den in Abhängigkeit der Anwendung verwendeten Wellenlängen ist sowohl für integriert optische Komponenten als auch für POF's durch ein gemeinsames Merkmal geprägt. Dieses ist das Erreichen geringer optischer Dämpfung durch Substitution von Wasserstoff gegen schwerere Elemente wie Deuterium, Chlor oder Fluor. Eindrucksvolles Beispiel für die Reduktion der Dämpfung als Funktion der strukturellen Eigenschaft des verwendeten Polymers ist der Vergleich der Dämpfung sehr guter PMMA-basierender POF¹² mit vor kurzem entwickelten POF's auf Basis perfluorierter Materialien (Cytop[®], cyclisch polymerisierter perfluorierter 1-Butenvinylether)¹³:



In dieser Arbeit sollen die wesentlichen Abhängigkeiten der optischen Dämpfung passiver integriert einmodiger Polymerwellenleiter von den strukturellen Eigenschaften der verwendeten Materialien als auch von den technologischen Rahmenbedingungen der Wellenleiterherstellung aufgeklärt werden.

Dazu sind Beiträge zur systematischen Entwicklung von geeigneten polymeren Materialsystemen für Anwendungen bei Wellenlängen von 1,30 μm und 1,55 μm in der linearen Optik dokumentiert. Diese Entwicklung ist an den Bedürfnissen der zur Wellenleiterherstellung verwendeten SIGA-Technologie orientiert. Die Analyse dieser Technologie stellt daher neben der Materialentwicklung einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Hinsichtlich der einzusetzenden Materialien erfolgt u.a. aufgrund der technologischen Rahmenbedingungen eine Einschränkung auf partiell halogenierte Acrylate und Methacrylate sowie α-Methylenlactone. Letztere Verbindungsklasse ist insbesondere zur Erhöhung der thermischen Stabilität von Polyacrylaten und Polymethacrylaten von Bedeutung. Wesentliche Schwerpunkte der Materialentwicklung sind die Synthese, die optische und thermische Charakterisierung sowie die Verarbeitbarkeit von Monomeren und Polymeren.

In Kapitel 2 wird die am AG Mikrostrukturtechnik verwendete Technologie zur Herstellung einmodiger Polymerwellenleiter beschrieben und die theoretischen Anforderungen an die verwendeten Materialien werden zusammengefaßt. Um die Vor- und Nachteile dieser Technik im Vergleich mit anderen Herstellungstechniken beurteilen zu können, wird eine detaillierte Literaturübersicht gegeben. Kapitel 3 beinhaltet die Synthese sowie die thermischen und chemischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Monomere und Homopolymere. In Kapitel 4 werden die optischen Eigenschaften verwendeter Homopolymere und Monomere zusammengefaßt. Die auf Basis dieser Eigenschaften und der spezifischen Charakteristik der verwendeten Technologie zu erwartenden optischen Wellenleitereigenschaften werden theoretisch abgeschätzt. Die optischen und thermischen Eigenschaften der zur Wellenleiterherstellung eingesetzten Copolymersysteme werden in Kapitel 5 zusammengefaßt und abschließend bewertet. Die zur Wellenleitercharakterisierung verwendeten Techniken werden in diesem Zusammenhang beschrieben. Eine Zusammenfassung und der Ausblick dieser Arbeit werden in Kapitel 6 gegeben.

2 Polymere für optische Anwendungen

Die Einsatzgebiete polymerer Werkstoffe mit dem Hintergrund optischer Anwendungen sind zahlreich und stark differenziert. Historisch betrachtet begann der großtechnische Einsatz optisch transparenter Polymere 1934. In diesem Jahr startete die Fa. Röhm & Haas, Darmstadt, die Produktion und den Vertrieb von PMMA unter dem Handelsnamen Plexiglas¹⁴. Dieses Produkt, mittlerweile von mehreren Firmen weltweit produziert, ist gemeinsam mit Polycarbonat im Bereich optisch transparenter Polymere mit weitem Abstand umsatzstärkstes Produkt und findet im wesentlichen als Ersatz von Glas Verwendung.

PMMA war auch Basismaterial der ersten Polymer Optischen Faser (POF, DuPont, 1968)¹² und ist dies auch heute noch. Wesentliche Gründe hierfür sind die gute Verarbeitbarkeit und die kostengünstige Verfügbarkeit bei ausreichend guter optischer Transparenz. Ausreichend deshalb, da die POF für Anwendungen im sichtbaren Bereich bei den Dämpfungsminima 650 nm und 570 nm in nur relativ kurzen Übertragungstrecken vorgesehen ist. Neben dem Einsatz von Polystyrol und Polycarbonat sowie deuteriertem PMMA gab es bis 1996 keine hier erwähnenswerte Materialentwicklung im Bereich der POF's. Die Entwicklung einer Gradientenindex-POF auf Basis eines perfluorierten cyclischen Polymers (Cytop[®]) 1996 stellt einen Meilenstein in der Materialentwicklung dar¹³.

Die im Rahmen zahlreicher Veröffentlichungen dokumentierte Materialentwicklung für Anwendungen im Bereich einmodiger integriert optischer passiver Komponenten ist hingegen deutlich vielseitiger.

2.1 Herstellung einmodiger Polymerwellenleiter: Literaturübersicht

Zahlreiche Technologien zur Herstellung polymerer, integriert optischer Komponenten sind beschrieben. Diese lassen sich im wesentlichen untergliedern in die Ionenimplantation, das Photobleaching, das Photolocking, die selektiv induzierte Laser- bzw. UV-Polymerisation, das reaktive Ionenätzen (RIE) und die Replikationstechnologien. Die verschiedenen Herstellungstechnologien repräsentieren das primäre Ordnungsprinzip der folgenden Literaturübersicht. Soweit möglich, bilden die eingesetzten Materialien das sekundäre Ordnungsprinzip. Generell anzumerken ist, daß die verwendeten Materialsysteme im allgemeinen nur unzureichend beschrieben sind.

Ionenimplantation

Integriert optische mehrmodige Wellenleiter durch Implantation von H^+ , He^+ , Li^+ , B^+ , N^+ in PMMA, PVA, PI, PC und anderen Polymeren ergaben beste Dämpfungen von 1 dB/cm bei 633 nm¹⁵⁻¹⁹. Da bessere Dämpfungswerte aufgrund von Strahlungsschäden in den Polymeren nicht zu erwarten sind und diese Herstellungstechnologie aufwendig ist, erscheint eine Kommerzialisierung auch langfristig unrealistisch.

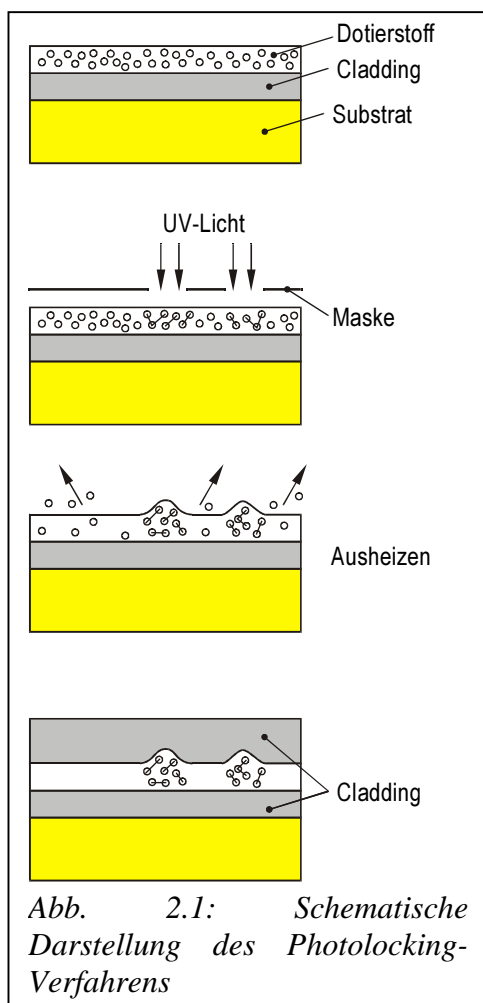
Photobleaching

Beim Photobleaching werden durch Bestrahlung mit UV-Licht selektiv Brechzahländerungen in Polymeren generiert. In den bestrahlten Bereichen wird im allgemeinen die Brechzahl erniedrigt²⁰⁻³³. Die nicht bestrahlten Bereiche können somit als Lichtwellenleiter genutzt werden. Materialien, die diesen Effekt zeigen, sind nichtlinear optisch aktive Polymere. Die für die nichtlinearen Eigenschaften verantwortlichen Strukturelemente bzw. Moleküle können entweder über sogenannte Spacer direkt an die Polymerhauptkette gebunden sein (side-chain polymers)²⁹ oder in der Polymermatrix gelöst sein (guest-host System)³⁰. Typische nichtlinear optisch aktive Verbindungen sind z.B. das 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DANS), Polyacetylene, Polydiacetylene, Polyphenyle oder Polythiophene³¹. Der zugrundeliegende Effekt der strahlungsinduzierten Brechzahlerniedrigung ist noch nicht aufgeklärt²⁶, doch wird nicht etwa eine der Übersetzung des Begriffes Bleaching entsprechende Polymerdegradation, sondern eine cis-trans-Konformationsänderung in Kombination mit einem oxidativen Prozeß vermutet²⁹. Grundlegende Technologieschritte zur Herstellung integrierter Wellenleiter sind das Aufschleudern polymerer Layer (Cladding, Core, Cladding) auf ein Substrat und das Bestrahlen durch eine Metallmaske hindurch. Wesentliche theoretische Vorteile dieser Technologie sind die prinzipielle Möglichkeit, sowohl nichtlinear als auch linear aktive optische Bauelemente in vergleichbarer Technologie herzustellen sowie die hohe Qualität der Wellenleiteroberflächen.

Wurden zunächst von Möhlmann et al. (AkzoNobel) Wellenleiterdämpfungen von 0,4 dB/cm bei 1300 nm berichtet²², verbesserten sich die Werte derselben Arbeitsgruppe auf 0,06 dB/cm bei 1310 nm und 0,1 dB/cm bei 1550 nm²⁴. Diese Werte stellen die niedrigsten Dämpfungswerte der Literatur dar. Hergestellt auf Basis des Photobleaching wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen Power Splitter²², Modulatoren^{22,23}, Modenkoppler^{22,24}, Mach-Zehnder-Interferometer²², holographische Gitter²⁶ und thermo-optische Schalter^{22,24,25}. Als problematisch erweist sich jedoch die Stabilität der hergestellten Komponenten. So berichten Diemeer et al. über die Degradation von Wellenleitern, die auf Basis nichtlinear optisch aktiver Polymere hergestellt wurden, im Betrieb bei 1,30 μm ²⁸. Ursache der Degradation ist eine photoinduzierte Oxidation olefinischer Bindungen im verwendeten Polymer durch Singulett-Sauerstoff.

Mechanistisch grundsätzlich verschieden, aber dem Photobleaching entsprechend der Begrifflichkeit gleichfalls zu zuordnen, ist die Photolyse von PMMA durch UV-Strahlung³⁴⁻³⁸. Hierbei wird durch Zersetzung das Molekulargewicht des Polymers verringert. Die einhergehende Erhöhung der Dichte bedingt eine Brechzahlerhöhung. Als Substrate können planare PMMA-Platten verwendet werden, die durch eine Metallmaske hindurch belichtet werden. Die Kombination der PMMA Photolyse mit der Replikationstechnologie ermöglicht eine maskenlose Bestrahlung zur Formulierung der Wellenleiter und eine passive Faserjustage. Erreicht wurden von Frank et al. (Deutsche Telekom) Wellenleiterdämpfungen (einmodig) von 0,5 dB/cm bei 1300 nm und 0,8 dB/cm bei 1550 nm³⁶. Die Glasübergangstemperatur sinkt durch die Verringerung des Molekulargewichtes allerdings von 105 °C auf 70 °C. Die Polarisationsabhängigkeit ist stark von der Bestrahlungsdosis abhängig und kann für die Generierung von Polarisatoren genutzt werden. Vorgeschlagen, aber bislang nicht realisiert, ist die Übertragung dieser Technologie auf temperaturstabilere Thermoplaste³⁷.

Photolocking



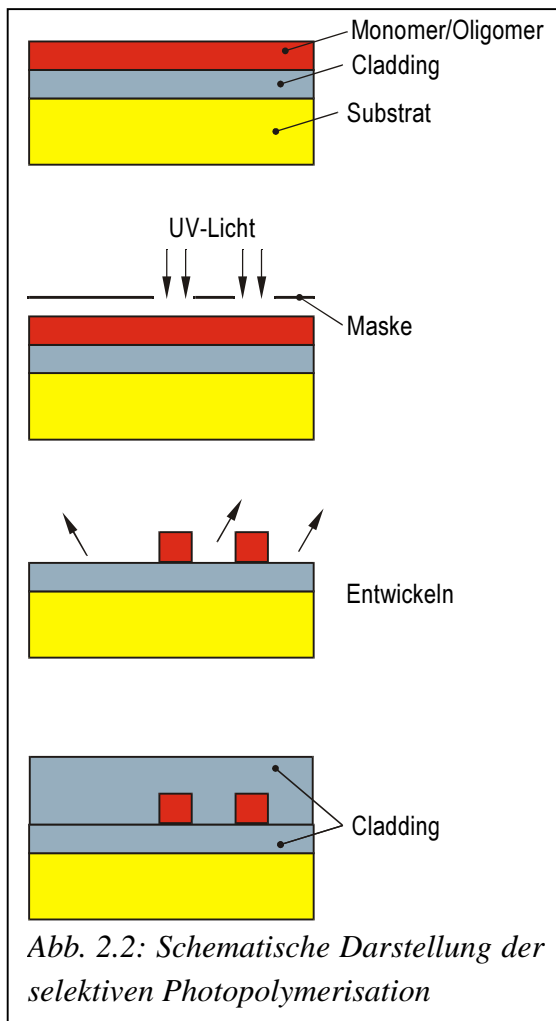
Der Begriff Photolocking, erstmals von Chandross et al. (Bell Labs, Holmdel) 1974 geprägt, beschreibt allgemein Verfahren, in denen unter der Einwirkung von UV-Strahlung selektiv Brechzahlerhöhungen durch Polymerisationsreaktionen erzeugt werden³⁹. Selektiv polymerisiert werden in einer Polymermatrix gelöste Monomere oder Photoinitiatoren („Dotierstoffe“), die entweder Homopolymere mit einem höheren Brechungsindex als das Matrixpolymer bilden, die das Matrixpolymer vernetzen oder die an dieses gebunden werden. In der Matrix nicht reagiertes „Dopant“ wird in der Regel thermisch ausgetrieben. Abschließend wird eine weitere Cladding-Schicht aufgebracht (Abb. 2.1). Ein bereits in dieser ersten Veröffentlichung gezeigter Vorteil dieser Technik sind die sehr geringen Wellenleiterrauhigkeiten, die indirekt durch hervorragend geringe Differenzen zwischen optischen Wellenleiterverlusten und Verlusten in z.B. Polymerfilmen bewiesen werden.

Hergestellt mit dieser Technologie wurden thermooptische Schalter auf Basis eines Benzil-

dimethylketal/PMMA-Wellenleitermaterials mit Wellenleiterdämpfungen von 0,3 dB/cm bei 1,30 μm und 0,8 dB/cm bei 1,55 μm und möglichen Brechzahl-differenzen von 0,03⁴⁰⁻⁴². PMMA als Substrat wird hierbei aufgrund seiner geringen Kristallisationsneigung und hohen Löslichkeit für verschiedene Monomere und Photo-initiatoren verwendet. Die selektive Ausbildung eines Polyacrylates in einer Cellulose-acetat-Butyrat-Matrix zur Formulierung von integriert optischen Wellenleitern, deren Abmessungen nicht nur durch die bestrahlte Fläche, sondern außerdem durch Diffusionsprozesse (Diffusion von Monomeren aus nicht bestrahlten in bestrahlte Bereiche) bestimmt werden, wurde von Booth et al. (Du Pont de Nemours) intensiv untersucht⁴³⁻⁴⁶. Auf Basis des resultierenden PolyguideTM-Verfahrens sind von Booth et al. einmodige Wellenleiter mit Dämpfungen von 0,20 dB/cm bei 1,30 μm und 0,60 dB/cm bei 1,55 μm und verschiedene optische Komponenten hergestellt worden⁴³⁻⁴⁶. In Abhängigkeit des Packaging werden kurzzeitige Temperaturstabilitäten (1 min) von 260 °C berichtet. Das Verfahren eignet sich für die Herstellung von Wellenleiter-querschnitten von 4 bis über 200 μm^2 . Mehrmodige PolyguideTM-Wellenleiter werden in flexiblen optischen board und backplane Verbindungen eingesetzt⁴⁷. Nachteilig ist die bislang nicht zufriedenstellende Faser-Wellenleiter-Kopplung. Publi-zierte Verfahren wie das Laser-Ablatieren von Faserführungsstrukturen oder das Microtom-Schneiden haben zwar gute Koppeleffizienzen von bis zu 0,1 dB erreicht, erscheinen aber unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten als nicht zufriedenstellend^{48,49}.

Selektive Photopolymerisation

Das direkte „Schreiben“ von Wellenleiterstrukturen mittels laserinduzierter Polymerisation oder Belichtung durch eine Maske hindurch zählt definitionsgemäß nicht zu den Photolocking-Verfahren, da hier eine zunächst homogene planare, aufgeschleuderte Monomer- bzw. Oligomerschicht selektiv polymerisiert wird (keine Matrix). Die nicht bestrahlten und somit nicht polymerisierten Bereiche werden nach der Belichtung durch geeignete Lösungsmittel entfernt (Entwicklung). Abschließend werden bei beiden Vari-anten die Wellenleiter mit einem geeigneten Claddingmaterial vergossen (*Abb. 2.2*). Der Vorteil der Lasertechnik ist der mögliche Verzicht auf eine elektronenstrahl-geschriebene Maske und der damit verbundene Zeitvorteil bei Designänderungen. Demgegenüber steht der erhöhte Zeitbedarf für das Schreiben der einzelnen Struktur. Die einmalige Belichtung mit einer UV-Lampe durch eine Maske hindurch ist somit bei hohen Stückzahlen mit identischer Struktur deutlich kostengünstiger.

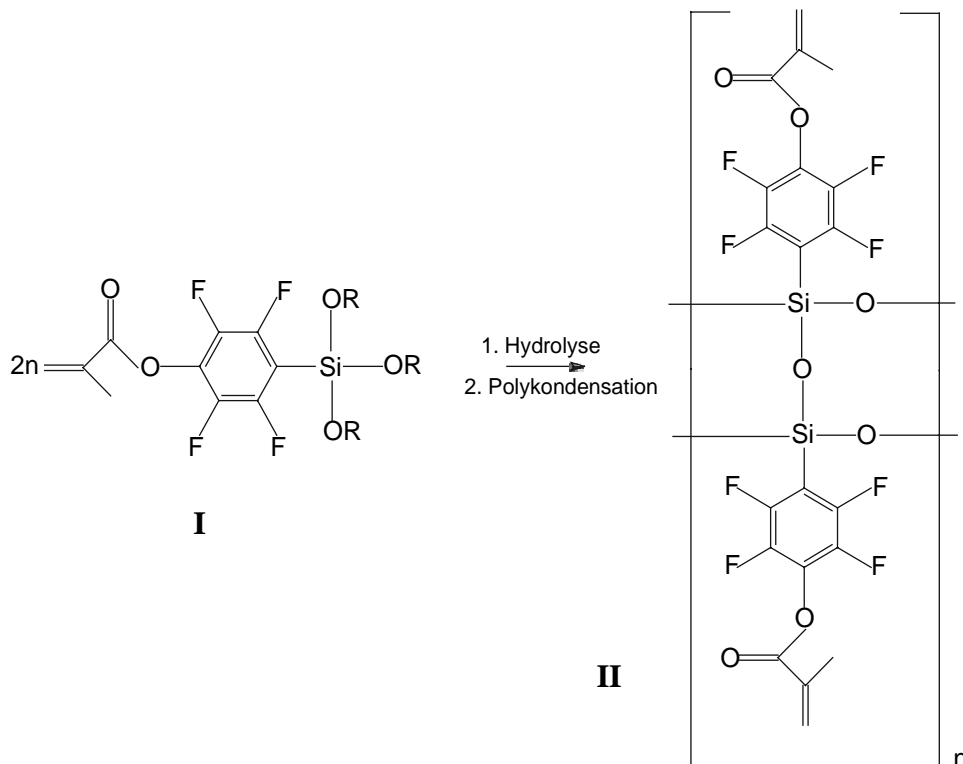


Eldada et al. (Allied Signal) haben Eigenschaften stark vernetzter Polyacrylate publiziert, die in Bulk-Proben ausgezeichnete Dämpfungen von 0,001 dB/cm bei 840 nm, 0,03 dB/cm bei 1,30 μm und 0,05 dB/cm bei 1,55 μm aufweisen⁵⁰⁻⁵⁸. Mittels selektiver laserinduzierter Photopolymerisation hergestellte einmodige Wellenleiter ergaben Dämpfungen von 0,04 dB/cm bei 840 nm und 0,44 dB/cm bei 1,55 μm ⁵¹. Die Differenz der Dämpfung zwischen Bulk-Material und Wellenleiter bei 1,55 μm beträgt somit 0,39 dB/cm, was einen relativ hohen Wert für technologiebedingte Zusatzverluste darstellt. Kommentiert wird diese große Differenz jedoch nicht. Da die Angabe der Temperaturstabilität eines Polymers insbesondere in Abhängigkeit der äußeren Parameter wie Luftfeuchte und Sauerstoffkonzentration ein generelles Problem darstellt, haben Eldada et al. die Wellenleiterverluste in Abhängigkeit der Temperaturbelastung gemessen und das

Ergebnis mit dem Arrhenius-Gesetz gefittet⁵⁰. Sie erhalten so eine Stabilitätsangabe von 65 Jahren bei 100 °C. Auch konnten die Autoren zeigen, daß die Vergilbung des Wellenleitersmaterials bei hoher thermischer Belastung auf die optischen Verluste bei 1,30 μm und 1,55 μm nur einen vernachlässigbaren Einfluß hat⁵². Der thermooptische Koeffizient des vernetzten Polymers wird mit $5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ angegeben. Dieser Wert ist im Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Werten für Polymethacrylate von ca. $1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ insofern von Bedeutung, als daß mit dem hochvernetzten Material bei Verwendung in einem thermooptischen Schalter eine um Faktor 2 höhere Temperatur benötigt würde. Angaben bzgl. der chemischen Zusammensetzung des Polymers werden jedoch, wie sehr häufig, nicht gemacht. Ebenfalls mittels direkter laserinduzierter thermischer Polymerisation haben Hewak et al. auf Basis kommerzieller Polyimide Wellenleiter hergestellt, doch sind die erzielten Dämpfungen von 5-10 dB/cm bei 633 nm unakzeptabel hoch⁵⁹. Krhnavek et al. haben auf Basis eines kommerziellen Klebers (Norland NOA 61) mittels laserinduzierter Polymerisation einmodige Wellenleiter mit 0,4 dB/cm bei 633 nm hergestellt⁶⁰. Nakagawa et al. und Phelps et al. haben auf Basis kommerzieller, nicht halogener Di- und Triacrylate (u.a. Derivate

von Ethylenglykoldiacrylat und 1,2,3-Propantrioltriacrylat) mittels Belichten durch eine Maske, in der Literatur häufig unter dem Begriff „contact lithography“ zu finden, einmodige Wellenleiter mit Dämpfungen von 0,56 dB/cm bei 1,3 μm Wellenlänge hergestellt^{61,62}. Trotz der Multifunktionalität, aus der ein hoher Vernetzungsgrad zu erwarten wäre, wurde auch nach thermischer Nachbehandlung nur ein T_g von 81 °C erreicht.

Schönfeld et al. (Robert Bosch), Rösch et al. (Robert Bosch) und Dannberg et al. (Fraunhofer, Jena) stellen Wellenleiter auf Basis eines anorganisch-organischen Copolymers (Ormocer™, Fraunhofer Gesellschaft Deutschland) her⁶³⁻⁶⁵. Bei Ormoceren™ handelt es sich um Silanole **I**, welche aliphatische und aromatische Gruppen mit Vinyl-, Acrylat- oder Methacrylatfunktionalitäten aufweisen. In einer zweistufigen Reaktionsfolge, Hydrolyse und Polykondensation, wird zunächst ein vernetztes Polysiloxan **II** erhalten. Dieses kann, in organischem Lösungsmittel gelöst, aufgeschleudert und mit UV-Belichtung gehärtet werden. Für eine geringe Dämpfung ist dabei insbesondere von Bedeutung, in dem folgenden thermischen Ausheizprozeß die OH-Konzentration des Materials zu minimieren.

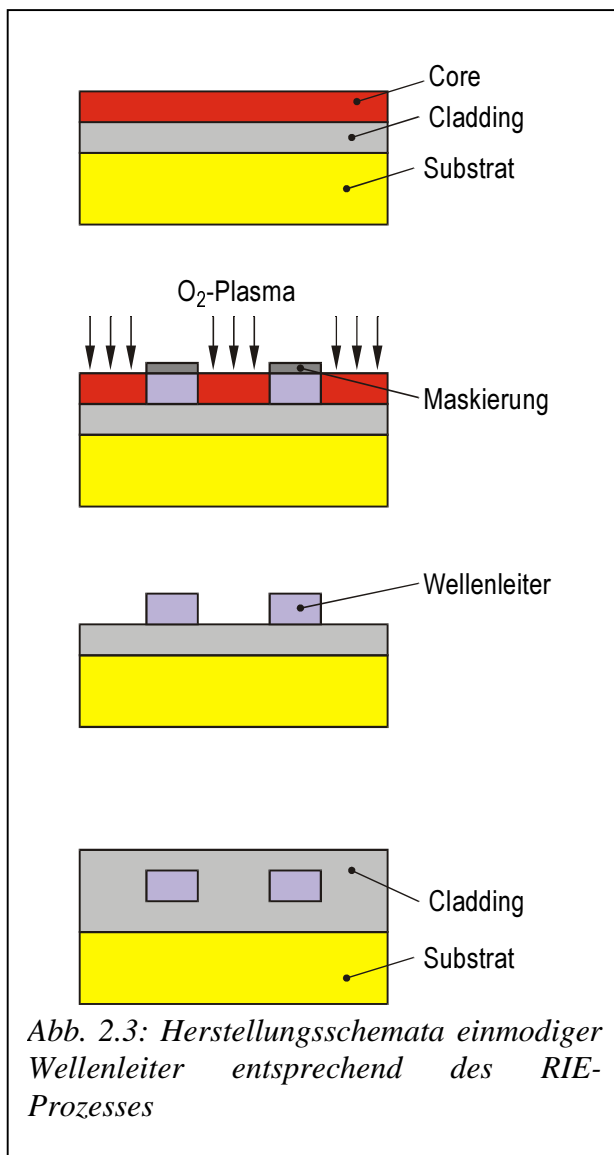


Das resultierende vernetzte Polymer weist Temperaturstabilität bis 180 °C auf. Notwendige Brechungsindexeinstellungen des Core-Polymers werden durch Zugabe von fluorierten Methacrylatmonomeren, wie z.B. Tetrafluorpropylmethacrylat (TFPMA) realisiert⁶⁴. Zur Formulierung von Wellenleitern sind die direkte proximity-Belichtung durch eine Maske und ein Reaktionsguß-Replikationsverfahren beschrieben. Dämpf-

fungen für einmodige Wellenleiter von 0,25 dB/cm bei 1,31 μm und 0,51 dB/cm bei 1,55 μm sind mittels direkter Belichtung der Wellenleiterstrukturen zur Herstellung von thermooptischen Schaltern erreicht worden. Diese Ergebnisse werden neben den Materialeigenschaften wesentlich auf die außerordentlich guten Seitenwandrauheiten der Wellenleiter ($R_q = 12,5 \text{ nm}$) zurückgeführt⁶⁴.

Reaktives Ionenätzen (RIE)

Das reaktive Ionenätzen (RIE) ist das z. Zt. am häufigsten angewendete Verfahren zur Formulierung von polymeren integriert optischen Wellenleitern- und Komponenten⁶⁷⁻¹⁰⁸. Es handelt sich bei diesem Verfahren um einen trockenen anisotropen Ätzprozeß in einem Sauerstoffplasma zur Strukturierung planarer Polymerschichten durch eine Maske (Metallmaske oder Photoresist) hindurch. Basisschritte für die Herstellung von

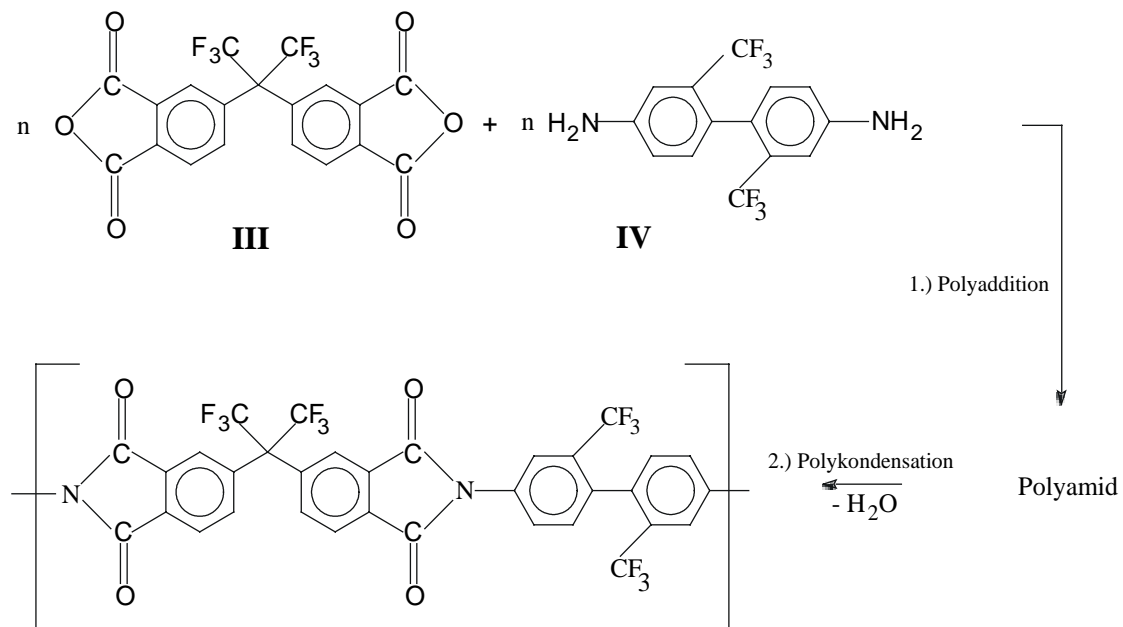


integrierten Wellenleitern in dieser Technik sind das Aufschleudern einer Cladding-Schicht, das Aufschleudern der Core-Schicht, der Ätzprozeß und das abschließende Aufbringen einer weiteren Cladding-Schicht (Abb. 2.3).

Gründe für die starke Verbreitung dieser Technologie sind die sehr hohe Variabilität der einzusetzenden Materialien und die Verfügbarkeit entsprechender Anlagen (Plasma-ätzenanlagen, Lackschleudern, Belichter), die standardmäßig für die Strukturierung von Silizium und anderen Halbleitermaterialien verwendet werden. Auch erhofft man sich die mögliche Integration dieser Wellenleitertechnologie in die bestehenden Herstellungstechnologien elektrischer- und elektronischer Komponenten. Kritischer Parameter hierbei ist insbesondere die hohe Temperaturbelastung während des Lötprozesses (kurzfristig $>220^\circ\text{C}$). Diesen Anforderungen in Verbindung mit hoher optischer

Transparenz werden Polyimide⁶⁷⁻⁸⁴, Polyetherimide, Polybenzocyclobutene (BCB), Polycyanurate⁴² und die Gruppe der Polysiloxane gerecht. Auch Polyacrylate mit entsprechender Temperaturstabilität sind veröffentlicht¹⁰⁶. Die auf Basis von deuterierten und fluorierten PMMA mittels RIE hergestellten Komponenten und Wellenleiter erreichen jedoch nicht diese hohe thermische Stabilität⁹⁶⁻¹⁰⁵.

Die ersten Anwendungen von Polyimid als optische Wellenleiter gehen auf Franke et al.^{66,67}, Reuter et al.⁶⁸, Sullivan⁸, Salvaraj et al.⁶⁹ und Feger et al.⁷⁰ zurück. Allen Autoren gemeinsam ist, daß sie Polyimid als temperaturbeständiges Material mit dem Potential einer Integration optischer Komponenten in die Herstellungstechnologie elektrischer Schaltungen erkannten und untersuchten. Wellenleiter auf Basis von Polyimiden haben dabei Temperaturstabilitäten von bis zu 300°C Gebrauchstemperatur erreicht. Synthetisiert werden Polyimide durch Polyaddition von Disäureanhydriden mit Diaminen zu Polyamidsäuren, die durch Polykondensation bei 350°C in Stickstoffatmosphäre in die entsprechenden Polyimide überführt werden. Matsuura et al. (NTT) haben die optischen Eigenschaften von Polyimiden, welche z.B. durch Polymerisation von 2,2'-Bis-(Trifluormethyl)-4,4'-diaminobiphenyl **IV** mit 2,2-Bis-(3,4-Dicarboxyphenyl)-hexafluorpropandianhydrid **III** synthetisiert wurden, ausführlich untersucht und angemerkt, daß das Freisetzen von Wasser während der Herstellung optischer Polyimidfilme zur Bildung von Blasen und Brechungsindexfluktuationen führen kann⁷¹⁻⁷³.



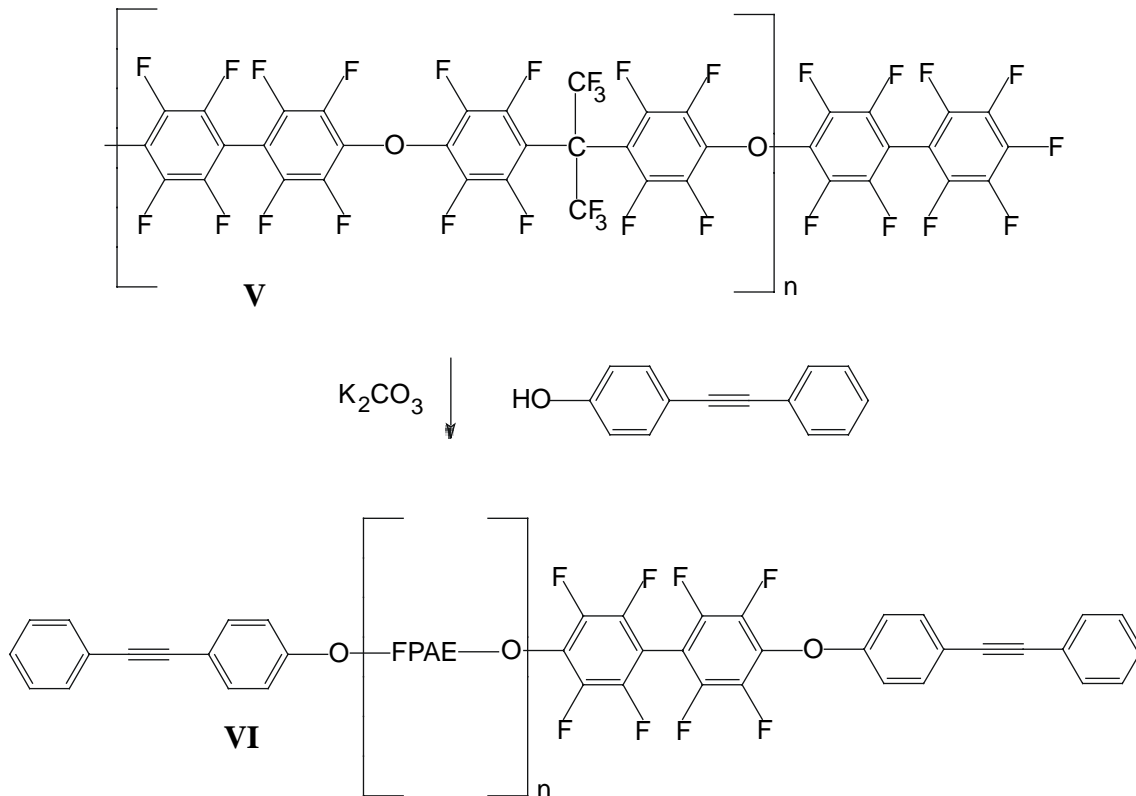
Matsuura et al. haben auf Basis dieses Materials Wellenleiterdämpfungen von 0,3 dB/cm bei 1,32 μm Wellenlänge erreicht^{74,75}. Kobayashi et al. erreichen mit identischem Material ebenfalls minimale Wellenleiterdämpfungen von 0,3 dB/cm bei 1,3 μm (TE-Mode)⁷⁶. Nach einer Temperaturbelastung von 1 h bei 350 °C wurden von

den Autoren Änderungen in der Dämpfung von kleiner 0,05 dB/cm gemessen. Dies stellt einen hervorragenden Wert dar. Hergestellt wurden auf Basis dieses Materials thermooptische Schalter mit Schaltzeiten von kleiner 8 ms und Wellenleiterdämpfungen von 0,6 dB/cm bei 1,55 μm Wellenlänge⁷⁷. Die Polymerisation von Polyimiden wird von Brekner et al.^{78,79} und Takahashi et al.⁸⁰ am Beispiel der Herstellung von KaptonTM detailliert untersucht. Ein sich in Abhängigkeit der Monomerstruktur ergebender Nachteil vieler Polyimide ist die hohe lokale optische Anisotropie, die große Differenzen der TE- und TM-Brechungsindizes bedingt⁸¹. Ursache dieser Anisotropie sind Monomere hoher Symmetrie, wie z.B. dem Pyromellitsäuredianhydrid, die zur Ausbildung parallel angeordneter und steifer Makromoleküle führen. Das Polymer ist somit entlang der Kettenlängsachse stärker polarisierbar als senkrecht dazu. Diese Anisotropie wird in einem Beitrag von Okada zur Herstellung eines Polarisators mit einer Extinktion von 28 dB bei 1,30 μm genutzt⁸². Durch Erniedrigung der Symmetrie der Monomerstruktur kann das Problem der optischen Anisotropie überwunden werden, was Maruno (NTT) durch Bestimmung der TE- und TM-Brechungsindizes an Polyimidmischungen zeigen konnte⁸³. Durch Fluorierung kann auch die Wasseraufnahme auf bis zu 0,2 % gesenkt werden. Dämpfungen für einmodige Wellenleiter von 0,3 dB/cm bei 1,30 μm wurden gemessen. Kowalczyk et al. haben Absorption als maßgebliche Dämpfungsursache in Polyimidwellenleitern mit Hilfe der Photothermischen-Deflektions-Spektroskopie (PDS) bestimmt⁸⁴.

Auf Polyetherimid (ULTEMTM-1010 L, GE/Honeywell) basierende einmodige Wellenleiter mit BCB als Cladding-Polymer werden von Liu et al. mittels RIE oder Laserablation hergestellt⁸⁵. Die Brechungsindizes des Core und Cladding Polymers betragen 1,64 bzw. 1,54 bei 800 nm. Für eine Wellenlänge von 830 nm werden Wellenleiterdämpfungen von 0,24 dB/cm berichtet.

Keil et al. (HHI Berlin) haben thermooptische Schalter mit Wellenleiterdämpfungen von 0,2 dB/cm bei 1,3 μm und 0,5 dB/cm bei 1,55 μm auf Basis von Polycyanuraten (Lieferant FhG-IZM) realisiert⁴⁰. Für dieses vermutlich hoch vernetzte Material wird eine Glasübergangstemperatur von 350 °C angegeben.

Lee et al.⁸⁶ und Oh et al.^{87,88} berichten über einen partiell fluorierten Polyarylether **VI**, der über Ethinyl-Bindungen thermisch vernetzt werden kann und in Abhängigkeit des Fluorgehalts Glasübergangstemperaturen von bis zu 288 °C erreicht. Die Ethinyl-Funktionalität wird durch Substitution von Fluor in dem Polyarylether **V** mit 4-Phenylethinylphenol eingeführt.



Auf Basis dieses Polymers wurden mittels RIE Strukturierung einmodige Wellenleiter mit hervorragenden Dämpfungen von 0,2 dB/cm bei 1,55 μm hergestellt. Der Brechungsindex des Polymers kann in Abhängigkeit des Fluorgehalts zwischen 1,495 und 1,530 bei 1,55 μm eingestellt werden. In Kombination mit PFCB als Cladding-Material haben Oh et al. thermooptische 2 x 2 Schalter und Wellenlängenfilter hergestellt^{87,88}.

Usui et al.⁸⁹⁻⁹¹ (NTT) und Hikita et al.⁹² (NTT) beschreiben die Herstellung von Wellenleitern (RIE) auf Basis von deuterierten Polysiloxanen mit Dämpfungen von 0,17 dB/cm bei 1,31 μm und 0,43 dB/cm bei 1,55 μm . Eine Temperaturstabilität von mindestens 30 min bei 200 °C wurde gezeigt. Ueno et al. (Kyocera Corp.) haben auf Basis von durch Dotierung mit TiO_2 oder GeO_2 in der Brechzahl angepaßten Polysiloxan-Wellenleitern Dämpfungen von 0,14 dB/cm bei 1,3 μm Wellenlänge erreicht⁹³. Watanabe et al.⁹⁴ und Toyoda et al.⁹⁵ haben auf Basis eines nicht genauer beschriebenen Polysiloxans Koppler, einen AWG Multi-/Demultiplexer und einen thermooptischen Schalter realisiert. Dämpfungen von 0,2 dB/cm bei 1,3 μm und 0,5 dB/cm bei 1,55 μm werden angegeben.

Ebenfalls mittels RIE hergestellt wurden von Imamura et al.^{96,97}, Hida et al.⁹⁸⁻¹⁰¹, Usui et al.¹⁰² und Yoshimura et al.^{103,104} (alle NTT) verschiedene Wellenleiterkomponenten auf Basis von $[\text{D}_8]$ -PMMA und gemischt deuterierten und fluorierten PMMA. Sehr gute Wellenleiterdämpfungen von 0,1 dB/cm bei 1,31 μm sind dokumentiert. Die Glasübergangstemperaturen der verwendeten Polymere variieren je nach Zusammensetzung

zwischen 80 °C und 114 °C. Ein erheblicher Nachteil des deuterierten PMMA ist, neben der unakzeptabel hohen Dämpfung bei 1,55 µm, die mit $-4,7 \times 10^{-5}$ pro % RL (bei 80 °C) starke Abhängigkeit des Brechungsindex von der Luftfeuchtigkeit, die wesentlich durch die hohe $[D_8]$ -PMMA Sättigungswasseraufnahme von 2 wt% bei 25 °C bedingt ist. Hydrophobere Polymere, wie Silicone und Epoxydharze, zeigen unter gleichen Bedingungen RI-Feuchteabhängigkeiten von $-1,5 \times 10^{-5}$ und $-7,6 \times 10^{-6}$ pro % RL¹⁰⁵.

In Cook et al. (Nortel Technology) wurden mit RIE strukturierten einmodigen Wellenleitern auf Basis von Polyacrylaten Dämpfungen von 0,5 dB/cm bei 1,30 µm erreicht¹⁰⁶. Kurzfristige (5 min) Temperaturstabilität von 300 °C, die für Lötbadern ausreicht, sowie langfristige Stabilität (500 h, 150 °C) wurden demonstriert. Die erzeugten Wellenleiter sind, wie bei der photochemischen Polymerisation stark vernetzender Acrylatsysteme geringer Symmetrie erwartet, polarisationsunabhängig. Eine Beschreibung des Polymers hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung wird nicht gegeben.

Auch die Wellenleiterstrukturierung in der ersten kommerziell verfügbaren integriert optischen Komponente auf Polymerbasis (beam boxTM) wird mit RIE durchgeführt. Angaben hinsichtlich des Materials werden nicht gemacht, doch liegt die Dämpfung für Filmwellenleiter unter 0,1 dB/cm bei 1,3 µm und 1,55 µm. Die Temperaturstabilität, bestimmt durch IR-Spektroskopie, wird mit größer 100 Jahre bei 100 °C angegeben²⁸.

Generell problematisch in auf Silizium aufgeschleuderten Polymerschichten, aber nur von Diemeer et al. angesprochen, ist die Gefahr der Ribbildung aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten. Diemeer et al. konnten für das von ihnen verwendete Materialsystem zeigen, daß dieses auch nach sehr hohen Temperatursprüngen ($\Delta T \approx 300^\circ\text{C}$) keine Risse zeigt²⁸.

Replikationstechnologien

Die Replikationstechnologien bieten allgemein den Vorteil, die oftmals aufwendige Mikrostrukturierung zur Erzeugung integriert optischer Komponenten auf die einmalige Erzeugung einer sogenannten Masterstruktur zu reduzieren. Diese Masterstruktur wird in einen zumeist metallischen Formeinsatz übertragen und kann mittels Reaktionsguß, Spritzguß oder der Heißprägetechnik vielfach und kostengünstig in Polymere übertragen werden. Während die Spritzguß- und Heißprägetechnik standardmäßig auf den Einsatz von Thermoplasten beschränkt sind, bietet die Reaktionsgußvariante den Vorteil der größeren Materialvariabilität. Die Compact Disk (CD) ist das Beispiel einer in Kombination von Mikrostrukturtechnik und Spritzgußtechnik hergestellten kostengünstigen optischen Struktur. Zur Erzeugung optischer Wellenleiter werden die erzeugten Mikrostrukturen in der Regel mit optischen Klebern aufgefüllt.

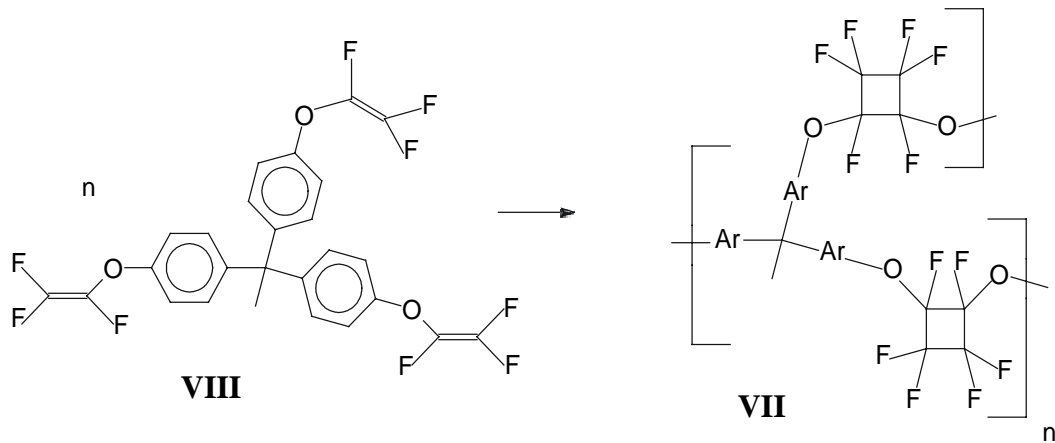
Die Herstellung integriert optischer Komponenten mit Hilfe der Replikationstechnologie wurde erstmals von Ulrich et al.¹⁰⁷ 1972 (Bell Labs, Holmdel) und Aumiller

et al.¹⁰⁸ (Bell Labs, 1974) beschrieben. Neyer et al. haben einmodige Wellenleiter auf Basis sowohl spritzgegossener als auch heißgeprägter PMMA Substrate und verschiedener Acrylatsysteme als Wellenleitermaterial hergestellt, die in Kombination mit integrierten Spiegeln u.a. auf die Anwendung in Backplanes und thermooptischen Schaltern zielen¹⁰⁹⁻¹¹⁵. Die zugrundeliegende SIGA-Technologie wird in *Kap.* 2.2 detailliert behandelt. Paatzsch¹¹⁶ (IMM, Mainz), Cush et al.¹¹⁷, Harvey et al.^{118,119} und Ryan et al.¹²⁰ (jeweils GEC Marconi, GB) haben in vergleichbarer Technologie einmodige Leistungsteiler realisiert. Die besten angegebenen Dämpfungen dieser Gruppe betragen 0,36 dB/cm bei 1,3 μm ¹¹⁷. Kragl et al. (Robert Bosch) haben auf der Reaktionsgußtechnik basierend mit modifiziertem PMMA einmodige Wellenleiter mit 0,6 dB/cm bei 1,3 μm und 1,5 dB/cm bei 1,55 μm hergestellt und gezeigt, daß die Dämpfungen für zweimodige Wellenleiter (größerer Wellenleiterquerschnitt) mit gleichem Materialsystem aufgrund des geringeren Wandrauheitinflusses um ca. 0,3 dB/cm geringer ausfallen^{121,122}. Auf die Verwendung von Ormoceren in der Replikationstechnologie wurde bereits verwiesen⁶⁴.

Andere Techniken

Maruo et al. (NTT) nutzen die durch Elektronenstrahlbelichtung in Polyimid-Mehrfachschichten erzeugten Brechungsindexveränderungen zum direkten „Schreiben“ eingebetteter Wellenleiterstrukturen, wodurch sich die Gesamtprozessierung wesentlich verkürzt¹²³. Für einmodige Wellenleiter wurden Dämpfungen von 0,29 dB/cm (TE-Mode) und 0,33 dB/cm (TM-Mode) bei 1,3 μm Wellenlänge gemessen.

Das Auffüllen von in Silizium geätzten und mit Cladding-Material beschichteten Gräben mit Wellenleiterpolymeren ist ein nicht replikatives Verfahren und findet sich in der Literatur meist unter dem Begriff „trench filling technique“¹²⁴. Es wird erstmals von Salvaraj et al.⁶⁹ mit Polyimid vorgeschlagen und von Moosburger et al.¹²⁵⁻¹²⁹ (TU Berlin) mit Polybenzocyclobuten (BCB) als Wellenleitermaterial in SiO_2 Gruben zur Herstellung von optischen Schaltmatrizen und Filtern verwendet. In analoger Technologie werden von Hill et al. elektrooptische Modulatoren hergestellt¹³⁰. Einmodige Wellenleiter auf Basis von Poly-1,1,1-triphenylethanperfluorocyclobutylether (PFCB, Dow Chemical, XU 35121), wie BCB ebenfalls als Dielektrikum für die Fabrikation integrierter Schaltungen entwickelt, haben bei Verwendung gleicher Technik bei 1550 nm mit 0,2 dB/cm eine ausgezeichnete Dämpfung für einmodige Wellenleiter bei dieser Wellenlänge erreicht (Fischbeck et al., TU Berlin)¹³¹. Auch bei 1310 nm wurden Dämpfungen von 0,25 dB/cm gemessen. Das PFCB **VII** wird durch thermisch induzierte [2+2]-Cycloaddition von 1,1,1-Tris(4'-trifluorovinyl-oxyphenyl)ethan **VIII** erhalten und als Polymerlösung vertrieben^{132,133}.



Das Aufschleudern erfolgt auf SiO₂. Die Glastemperatur des hochvernetzten PFCB wird mit 400°C angegeben.

Das Beschichten mittels Tauchbenetzung (dip-coating) resultiert bislang in zu hohen Wellenleiterverlusten und ist vermutlich insbesondere aufgrund der unzureichenden Schichthomogenität ein ungeeignetes Verfahren zur Herstellung einmodiger Wellenleiter¹³⁴.

In *Tabelle 2.1* sind die wichtigsten Ergebnisse der Literaturübersicht, d.h. im wesentlichen Dämpfung und Temperaturstabilität einmodiger Wellenleiter, zusammengefaßt.

Material	Dämpfung / dB/cm @ nm	Brechungs- indizes @ nm	Temperatur- stabilität / °C T _g , Zers. Oder Test	Strukturierung	Literatur
Polyimid	0,3 @ 1300 0,6 @ 1550	1,52-1,65 @ 1300	350	RIE	74,75 76, 77
Polyetherimid (ULTEM™)	0,24 @ 830	1,64 @ 800	180	RIE, Laserabl.	85
PMMA	0,3 @ 1300 0,8 @ 1550	-	100	Photolocking	42
PMMA	0,5 @ 1300 0,8 @ 1550	1,49 @ 589	70	Photo- bleaching	34-38
PMMA d8	0,1 @ 1300	-	100	RIE	96, 99, 100
PMMA D _n F _m	0,1 @ 1310	-	80-114	RIE	101, 104

Material	Dämpfung / dB/cm @ nm	Brechungs- indizes @ nm	Temperatur- stabilität / °C Tg , Zers. Oder Test	Strukturierung	Literatur
Polyacrylat	0,04 @ 840 0,44 @ 1550	1,30-1,60	150	laser oder UV induz. Poly- merisation	50-58
Polyacrylat	0,36 @ 1300	-	-	RIE	117
Polyacrylat	0,5 @ 1300	-	150	RIE	106
Polyacrylat (Polyguide™)	0,20 @ 1300 0,60 @ 1550	-	abhängig vom Material	Photolocking	43-46
Polyacrylat	0,06 @ 1310 0,1 @ 1550	-	-	Photo- bleaching	24
Polyacrylat	0,1 @ 1300 0,1 @ 1550	-	100	RIE	28
Polyacrylat (Di- und Triacrylate)	0,56 @ 1300	-	81	laserinduz. Poly- merisation	61, 62
Polysiloxane (deutert)	0,17 @ 1310 0,43 @ 1550	-	200	RIE	91, 92
Ormocere™	0,25 @ 1300 0,51 @ 1550	1,52-1,47 @ 633	180	UV Poly- merisation	64
PFCB	0,25 @ 1310 0,2 @ 1500	1,49 @ 589	400	trench filling	131
Benzocyclo- buten (BCB)	0,4 @ 1300	1,54 @ 589	350	trench filling	125
Polycyanurate	0,2 @ 1300 0,5 @ 1550	-	350	RIE	42
Polyarylether	0,2 @ 1550	1,495-1530 @ 1550	288	RIE	86-88

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der publizierten einmodigen Wellenleiter und ihrer grundlegenden Eigenschaften

2.2 Das SIGA-Verfahren zur Wellenleiterherstellung

Das SIGA-Verfahren zur Herstellung von integriert optischen Komponenten auf Polymerbasis ist den Replikationsverfahren zuzuordnen. Das Gesamtverfahren ist in

zwei wesentliche Abschnitte zu gliedern, die Substratherstellung und die eigentliche Bauteilfertigung.

Die **Substratherstellung** erfolgt entsprechend der SIGA-Technologie (Silizium-Galvanik-Abformung), welche schematisch in *Abbildung 2.4* dargestellt ist. Dieser Prozeß ist grob zu untergliedern in die Si-Mikrostrukturierung, die galvanische Replikation der Si-Struktur und die Abformung in Kunststoff. Das Ziel dieses Verfahrens ist es, kostengünstige polymere Substrate zur Verfügung zu stellen, in denen sich Gräben mit Querschnittsabmessungen von typisch $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ befinden. Diese Gräben bilden nach dem Auffüllen mit einem optisch höherbrechenden Polymer die optischen Wellenleiter. Die Anbindung dieser Wellenleiter an eine optische „Außenwelt“ erfolgt durch Glasfasern, welche vor den Wellenleitern positioniert werden müssen.

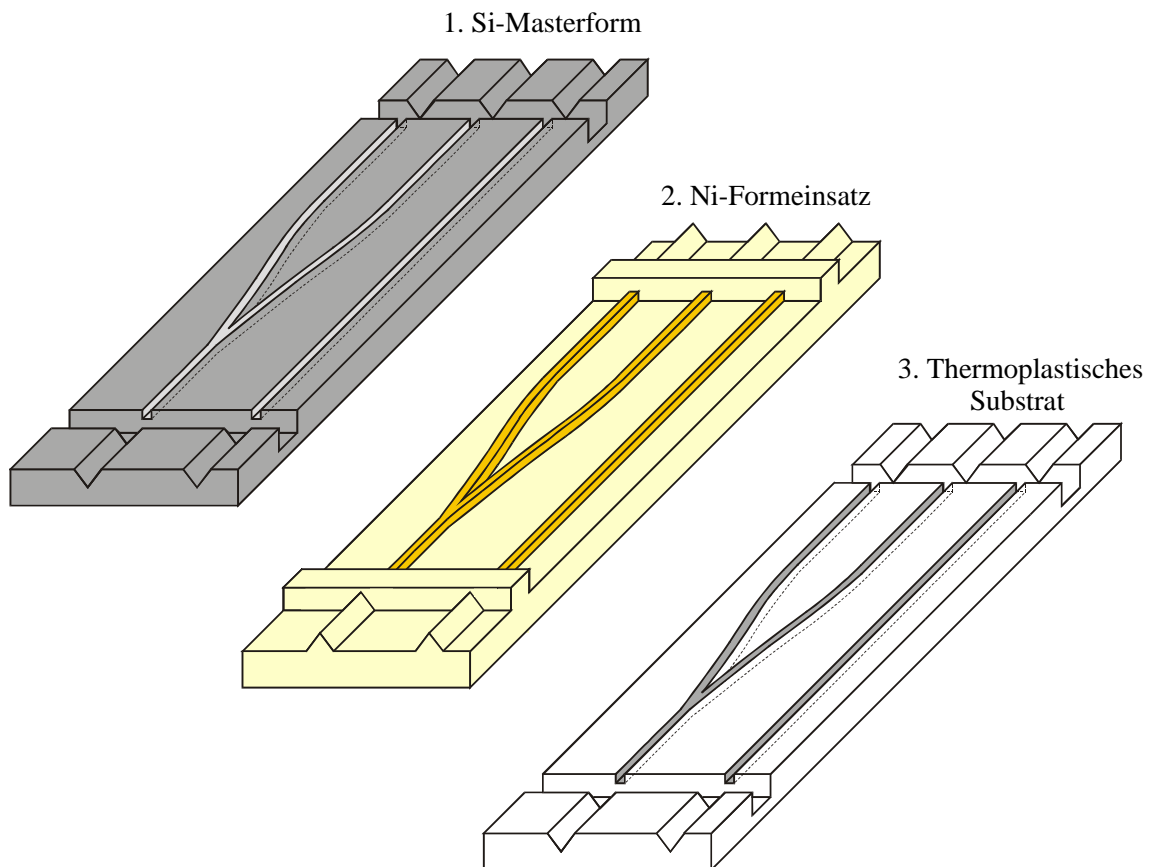


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der SIGA-Technologie

Die Mikrostrukturierung eines [1,0,0]-Si-Wafers erfolgt in einem mehrstufigen Prozeß. Zunächst werden mittels naßchemischem KOH-Ätzen V-Gruben mit einem Öffnungswinkel von $70,5^\circ$ für die Aufnahme bzw. Ankopplung von Einmodenglasfasern geätzt. Bei einem Faserdurchmesser von $125,0 \mu\text{m}$ und einer Solltiefe der Faserachse von $3,0 \mu\text{m}$ unterhalb der Waferoberfläche zur optischen Ankopplung an typischerweise

$6 \times 6 \mu\text{m}^2$ Wellenleiter ergibt sich für die Breite der V-Gruben an der Waferoberfläche ein theoretischer Wert von $157,3 \mu\text{m}$. Die Schrumpfkompensation der folgenden Prozessierung ist in diesem Wert nicht berücksichtigt. Nach dem folgenden anisotropen reaktiven Trockenätzen zur Generierung der Wellenleiterstrukturen in einem $\text{SF}_6/\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ -Plasma¹³⁵ wird abschließend ein Sägeschnitt zwischen der V-Grube zur Faseraufnahme und den Wellenleiterstrukturen eingebracht. Der Sägeschnitt ist notwendig, da beim naßchemischen Ätzen der V-Nuten geneigte Flächen vor dem Wellenleitergraben entstehen. Die Glasfaser kann aufgrund dieser Fläche nicht direkt an den Wellenleiter herangeführt werden und muß daher durch Sägen entfernt werden¹³⁶.

Wellenleiterstrukturen, die durch RIE-Prozesse in Silizium hergestellt werden, weisen eine nicht vernachlässigbare Seitenwandrauheit auf. Die Größenordnung dieser Rauheit ist wesentlich von den Prozeßparametern des Ätzprozesses abhängig. *Bild 2.5* zeigt den Boden (rechte untere Bildhälfte) und die Seitenwände (linke obere Bildhälfte) eines RIE-strukturierten Wellenleiters mit einem Querschnitt von $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ ¹³⁶.

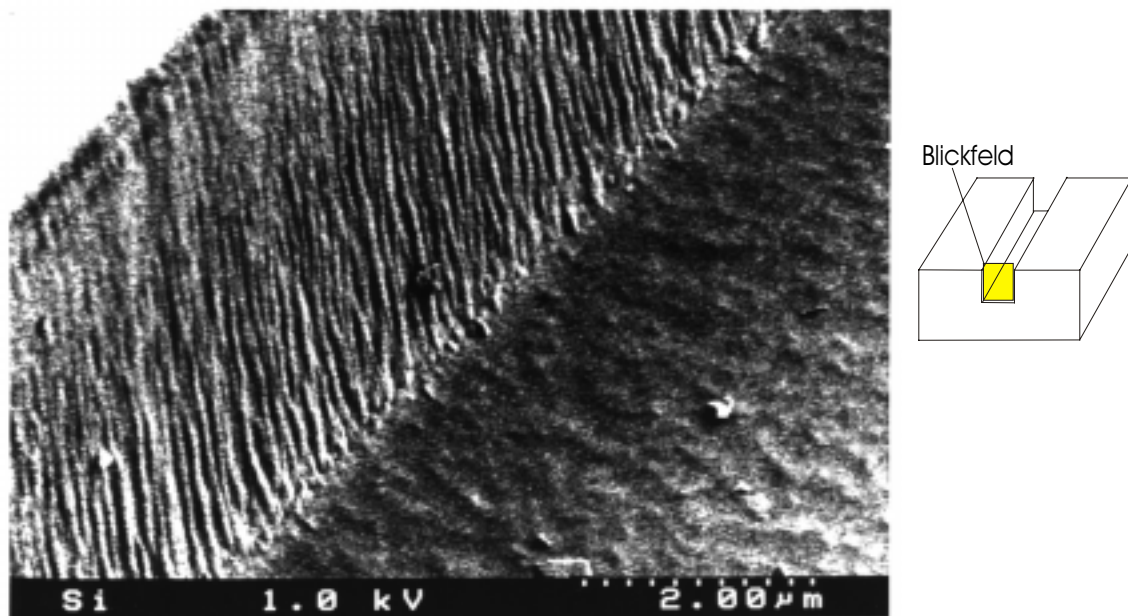


Bild 2.5: Mittels RIE in Si eingebrachter Wellenleitergraben; Tiefe $6 \mu\text{m}$; linke Bildhälfte zeigt die Wellenleiterseitenwand, rechte Bildhälfte den Boden

Obgleich die beim RIE-Ätzen erhaltenen Ergebnisse verschiedener Wafer nicht in der Weise reproduzierbar sind, daß aus den REM-Aufnahmen eines Wafers auf alle weiteren interpoliert werden könnte, stellt *Bild 2.5* doch ein typisches Ergebnis dar. Auf Basis von REM-Aufnahmen dieses Wafers unter verschiedenen Blickwinkeln wird für die dargestellte Wellenleiterwand ein Rauheitswert von ca. $R_q \approx 100 \text{ nm}$ abgeschätzt. Für den Wellenleiterboden wird ein Wert von $R_q = (17 \pm 7) \text{ nm}$ gemessen.

Selten treten auch Defekte während der RIE-Strukturierung im Bereich des Überganges zwischen Wellenleiterboden und Seitenwand auf (*Bild 2.6*), die insbesondere hinsichtlich einer optischen Anwendung drastische Dämpfungen bedingen.

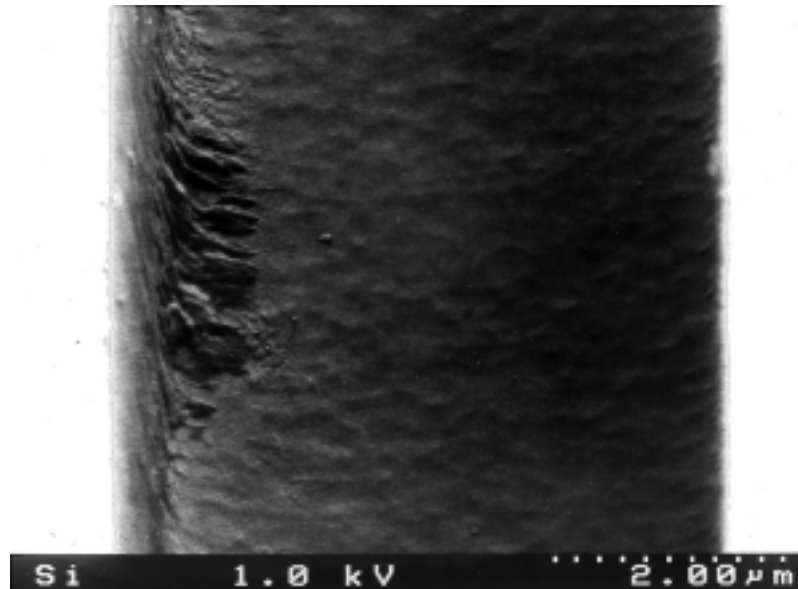


Bild 2.6: Blick von oben in einen RIE-strukturierten Wellenleitergraben (Störstelle auf dem Boden); an der linken Bildseite befindet sich eine Wand des Grabens

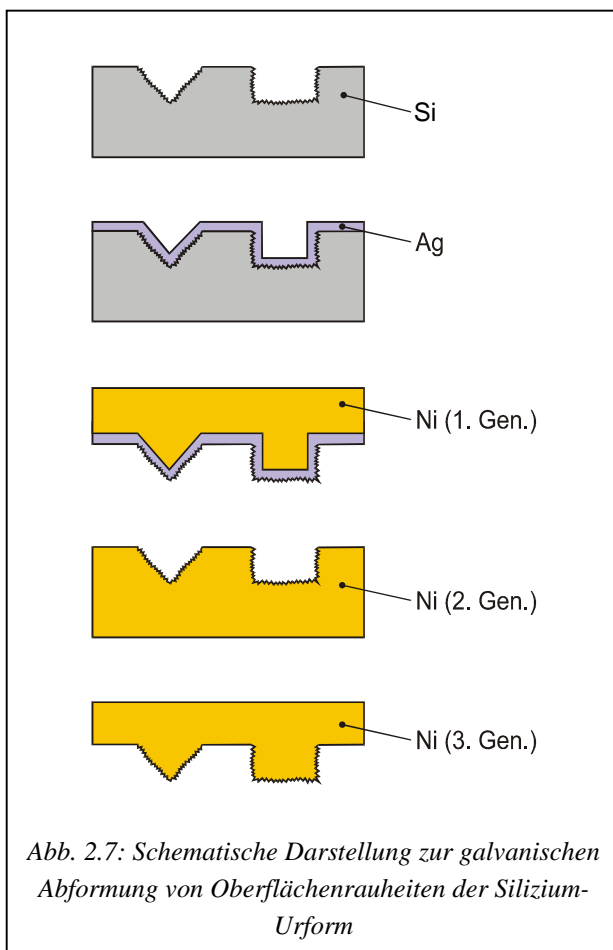
Nach der Reinigung der Waferoberfläche in einem O₂-Hochfrequenz-Plasma wird der Wafer mit 200 nm Ag in einem Sputterprozeß metallisiert und in Nickel abgalvanisiert¹³⁶⁻¹³⁸.

Der Galvanikprozeß wird in einem Nickelsulfamat-Galvanikelektrolyten bei einer Ni²⁺-Konzentration von 76 g/l bei einem pH-Wert von 3,65, einer Borsäure-Konzentration von 40 g/l und einer Temperatur von 45 °C durchgeführt¹³⁸. Die kathodische Wasserstoffentwicklung und das damit verbundene Ansteigen des pH-Wertes wird durch eine automatische Säureregulierung (Sulfaminsäuredosierung) kompensiert. Das Badvolumen der verwendeten Anlage beträgt ca. 22 l. Das Bad selbst wird mit einer Frequenz von 0,5/min durch einen 0,2 μm Filter filtriert, da kleinste Partikel sich in den Mikrostrukturen festsetzen könnten, was zu nicht strukturtreuer Abformung führen könnte. Um organische Verunreinigungen, welche insbesondere in Haftproblemen oder Löchern resultieren, zu entfernen, wird der Elektrolyt in regelmäßigen Abständen durch einen Aktivkohlefilter gereinigt. Auf den Einsatz von Netzmitteln oder anderen Additiven wird verzichtet, da eine kontinuierliche Kontrolle dieser Badparameter nur mit apparateintensivem Aufwand (z.B. mittels regelmäßiger HPLC) möglich wäre. Der Verzicht auf Netzmittel ist u.a. aufgrund der starken Anspülung der Kathode durch den Elektrolyten möglich. Ein Minimum zwischen Druck- und Zugspannungen bei der galvanischen Abscheidung wurde bei Stromdichten von 6,4 A/dm² gefunden¹³⁸. Für einen 4 Zoll-

Wafer resultiert daraus bei einer gewünschten Ni-Schichtdicke von 1000 μm und einem Strom von ca. 8 A ein Zeitbedarf von ca. 8 h.

Man verwendet jedoch nicht direkt das erste resultierende Nickelblech als Formeinsatz, sondern erzeugt durch weitere Galvanikprozesse Replika dieses 1. Bleches, sogenannte 3. Generation Bleche, und verwendet diese. Der Grund hierfür liegt in dem hohen finanziellen Wert des 1. Gen. Nickelbleches. Eine Veränderung in der Oberflächengüte zwischen den Nickelvorlagen und den Kopien ist meßtechnisch nicht erfaßbar. Daher können von einer guten Nickelvorlage zahlreiche Kopien kostengünstig hergestellt werden. Das Zusammenwachsen der Nickel-Bleche bei der galvanischen Kopierung (z.B. 3. Gen. Ni durch Abformung der 2. Gen. Ni) wird durch Oxidation der Oberfläche der Vorlage in einer Kaliumdichromatlösung verhindert.

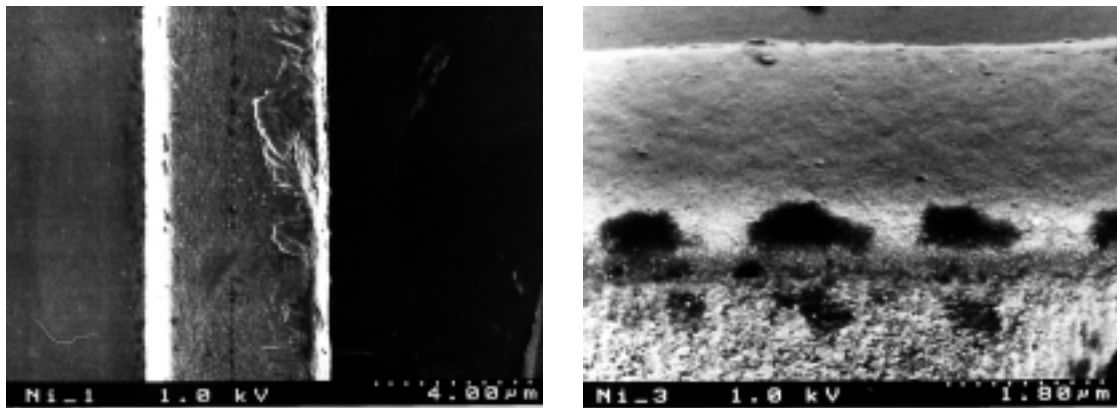
Erfahrungsgemäß wird die Rauheit der Wellenleiterstruktur auf dem Si-Wafer durch den Sputterprozeß gemindert. Da jedoch die gesputterte Silberschicht mit auf die 1.



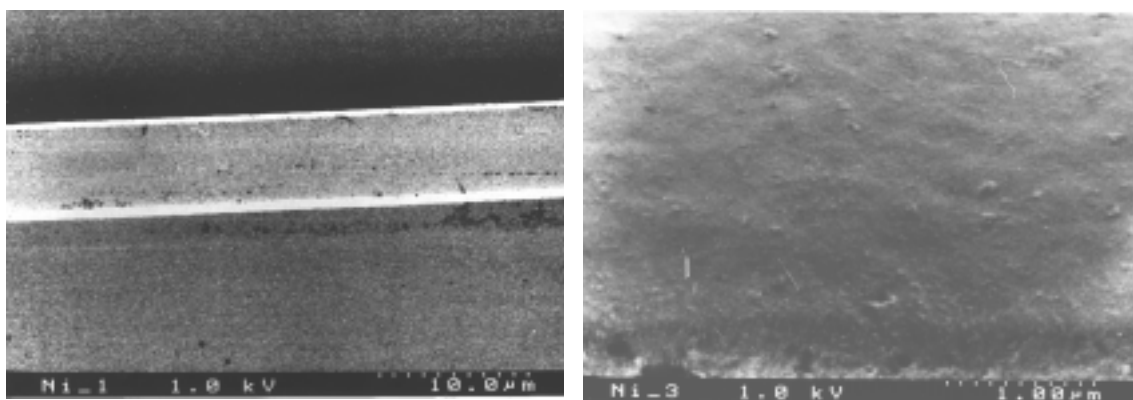
Generation Nickel übertragen wird und auf dieser fest haftet und von dieser wieder eine direkte Kopie (2. Generation) abgalvanisiert wird, sollten die Rauheitswerte der Silizium-Masterform und der 2. und höheren Nickel-Generationen identisch sein (Abb. 2.7).

Experimentell wurden jedoch entgegen obiger Annahmen auch auf 2. Generation Nickelblechen in REM-EDX-Messungen Silberpartikel nachgewiesen. Ein uneinheitliches Abreißen der Silberschicht von der 1. Generation auf die 2. Generation Nickel aber führt theoretisch zu punktuell drastischen Steigerungen der Rauheitswerte. Es wäre daher ratsam, in zukünftigen Arbeiten vor der galvanischen Vervielfältigung der 1. Nickel-Generation die darauf befindliche Silberschicht abzulösen. Damit

verhinderte man sowohl das punktuelle Abreißen der Silberschicht als nutzte man auch die rauheitsmindernde Wirkung des Sputterprozesses. Die Bilder 2.8 a,b zeigen Beispiele für typische Fehlstellen in den Nickelstempeln und die Bilder 2.9 a,b Beispiele für gelungene Nickelstempel.

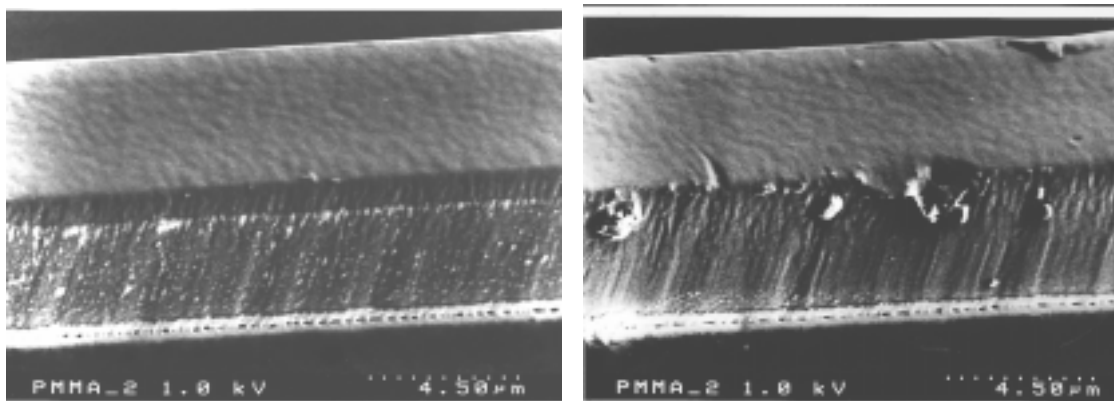


Bilder 2.8 a,b: a (links) zeigt die Aufsicht auf einen 1. Gen. Nickel Wellenleitersteg, auf dem flächig in großen Bereichen Abrisse des Silberfilmes (ca. 200 nm dick) zu erkennen sind (REM-EDX-Nachweis). b (rechts) zeigt typische Defekte auf einem 3. Gen. Nickel Wellenleitersteg (seitliche Aufsicht auf einen Wellenleitersteg, unteres Bilddrittel die Seitenwand des Steges). Zu erkennen ist auch die relativ glatte Oberfläche (obere Bildhälfte) des Steges zur rauhen Seitenfläche (unteres Bilddrittel).



Bilder 2.9 a,b: a (links) zeigt die Aufsicht auf einen 1. Gen. Ni Wellenleitersteg. b zeigt die seitliche Aufsicht auf die Oberfläche eines 3. Gen. Ni Wellenleiterstegs (gleicher Blickwinkel wie bei Bild 2.8 b)

Das erhaltene 3. Generation Nickelblech kann nach mechanischer Rückseitenplanarisierung als Formeinsatz sowohl im Spritzgieß-, Heißpräge- als auch im Reaktionsgußverfahren zur Herstellung von Polymersubstraten verwendet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate wurden mittels variothermem Spritzprägeverfahren oder Heißprägetechnik hergestellt¹³⁹. Um einen besseren Eindruck der Oberflächenqualität der Wellenleiterstrukturen zu bekommen, wurden auch mit 2. Gen. Nickel-Formeinsätzen Testsubstrate mittels Heißprägen hergestellt. Es resultieren in diesem Fall Stege in PMMA, wie sie in den Bildern 2.10 a,b zu erkennen sind.



Bilder 2.10 a,b: a (links) zeigt einen gut abgeformten PMMA-Wellenleitersteg; deutlich zu erkennen der Rauheitsunterschied zwischen Wellenleiterboden und Seitenwand. b (rechts) zeigt typische Defektstellen: oben rechts im Bild ein Defekt, welcher vermutlich auf ein teilweises Abreißen der Silberschicht von der 1. Gen. Nickel zurückzuführen ist; auf der vorderen Kante Ausbrüche, wie sie durch Defekte (vgl. Bild 2.7) während der Si-Strukturierung auftreten können.

Für die Wellenleiterherstellung werden zu Bild 2.10 inverse Strukturen, geprägt mit 3. Gen. Nickel-Formeinsätzen, verwendet. Um einen Eindruck von der Seitenwandrauheit dieser zur Wellenleiterherstellung verwendeten Substrate zu erhalten, wurden solche entlang der Wellenleitergräben mit einer Wafersäge zerschnitten (Bild 2.11).

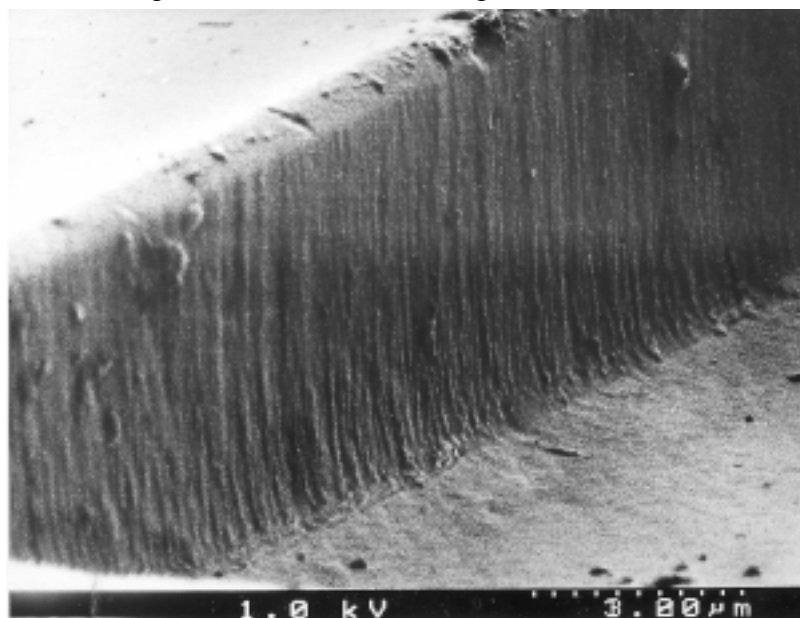


Bild 2.11: Wellenleiterstruktur in einem PMMA Substrat, wie es zur Wellenleiterherstellung verwendet wird. Unteres rechtes Bilddrittel der Wellenleiterboden, mittlerer Bildbereich die Seitenwand des Wellenleiters.

Vergleicht man dieses REM-Bild mit *Bild 2.5*, welches unter vergleichbarem Blickwinkel eine Si-Vorform zeigt, so kann man qualitativ die Aussage treffen, daß die Oberflächenqualität der Si-Vorform detailgetreu in PMMA kopiert wurde. Aufnahmen der PMMA- als auch der Si-Wellenleiterwand unter verschiedenen Blickwinkeln erlauben außerdem eine qualitative Abschätzung der Seitenwandrauheit, die in *Tabelle 2.2* eingetragen ist. Eine meßtechnische Erfassung der Seitenwandrauheit sowohl mittels Tastnadelgerät als auch optischem Oberflächenprofilometer ist auch nach aufwendiger Probenpräparation (Zersägen der Proben entlang der Wellenleitergräben) nicht möglich.

Die typischen Rauheitswerte der einzelnen Prozeßschritte des SIGA-Verfahrens wie es am AG MST durchgeführt wird, sind in *Tabelle 2.2* zusammengefaßt. Das Auftreten punktueller Defektstellen, die durch Material- oder Prozessierungsfehler verursacht sein können und drastische Auswirkungen auf die Eigenschaften optischer Wellenleiter haben, ist in diesen Zahlen nicht berücksichtigt.

Material	Wellenleiterboden	Wellenleiterwand
Silizium	$R_a = (8 \pm 6) \text{ nm}$ $R_q = (10 \pm 6) \text{ nm}$ $R_z = (45 \pm 23) \text{ nm}$	$R_q = (100 \pm 30) \text{ nm}^{\text{Schätzwert}}$
Nickel 1. Gen.	$R_a = (8 \pm 4) \text{ nm}$ $R_q = (11 \pm 5) \text{ nm}$ $R_z = (65 \pm 36) \text{ nm}$	-
Nickel 2. Gen.	$R_a = (13 \pm 5) \text{ nm}$ $R_q = (17 \pm 7) \text{ nm}$ $R_z = (85 \pm 26) \text{ nm}$	-
Nickel 3. Gen.	$R_a = (12 \pm 7) \text{ nm}$ $R_q = (15 \pm 8) \text{ nm}$ $R_z = (78 \pm 29) \text{ nm}$	-
PMMA	$R_a = (12 \pm 5) \text{ nm}$ $R_q = (16 \pm 6) \text{ nm}$ $R_z = (113 \pm 43) \text{ nm}$	$R_q = (100 \pm 30) \text{ nm}^{\text{Schätzwert}}$

Tabelle 2.2: Rauheitswerte der Wellenleiterstrukturen in den einzelnen Stufen des SIGA-Prozesses

Die eigentliche **Bauteilfertigung** beinhaltet das Auffüllen der in die polymeren Substrate eingebrachten Gräben mit einem optisch höherbrechenden Polymer. Hierdurch werden die optischen Wellenleiter generiert.

Die typischen Abmessungen der spritzgeprägten Substrate sind $10 \times 40 \text{ mm}^2$, wobei die mit Wellenleiterstrukturen belegte Fläche etwa $8 \times 30 \text{ mm}^2$ beträgt.

Auf diese Substrate wird nun ein flüssiges Monomer- oder Monomer/Polymergemisch mit Photoinitiatoren aufgegeben, mit einem Deckel abgedeckt und unter Druck mittels UV-Licht-Bestrahlung polymerisiert. Schematisch ist der Verklebeprozess in *Abbildung 2.12* dargestellt.

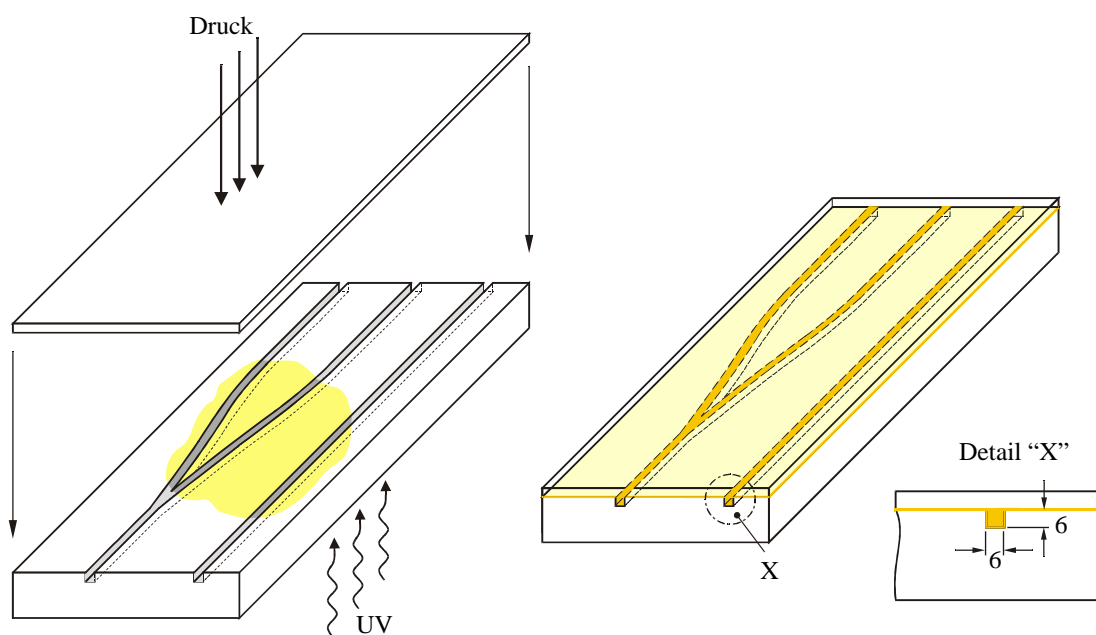


Abb. 2.12: Schematische Bauteilfertigung (Faserpositionierung nicht dargestellt)

Das Verklebeprozess ist in mehrere Schritte zu gliedern. Die 2 mm dicken Substrate werden nach sorgfältiger Reinigung unter Reinraumbedingungen mit wenigen Tropfen, typischerweise ca. 15-20 mg, Monomer/PI-Gemisch beträufelt. Nun wird unter Argon-Spülung eine 125 µm dicke Deckelfolie so aufgelegt, daß keine Gasblasen eingeschlossen werden. In Abhängigkeit des verwendeten Klebers wird mittels kurzfristiger UV-Bestrahlung zunächst die Viskosität der Monomermischung erhöht („Vorpolymerisation“). Nach Auflegen zweier 100 µm Mylar-Folie, die gegeneinander verrutschen können, und eines Silikon-Druckkissens wird die Anordnung in einer pneumatischen Presse mit einer Kraft von 1360 N bei einer Auflagefläche von $1 \times 4 \text{ cm}^2$ zusammengepreßt ohne mit UV-Licht bestrahlt zu werden. Dadurch wird überschüssiges Monomer aus dem strukturierten Bereich herausgedrückt. Das Silikonkissen dient dabei als Ausgleich für die stets vorhandenen Durchbiegungen der Substrate, die in Längsrichtung typischerweise ca. 15 µm, in Querrichtung hingegen ca. 5 µm betragen¹³⁹. Das Druckkissen muß so ausgelegt sein, daß es auch unter Druck nicht über die Seitenränder des Substrates hinausragt. Um Keilfehler des gesamten Aufbaus zu vermeiden, ist die obere Andruckplatte der Anordnung zusätzlich kardanisch aufgehängt.

Unter Beibehaltung des Druckes, der zur Vermeidung von schrumpfbedingten Defekten wie Blasenbildung notwendig ist, wird das Monomer schließlich ausgehärtet. Die Verklebeanordnung bzw. die Verklebepresse ist in den *Abbildungen 2.13 a,b* dargestellt.

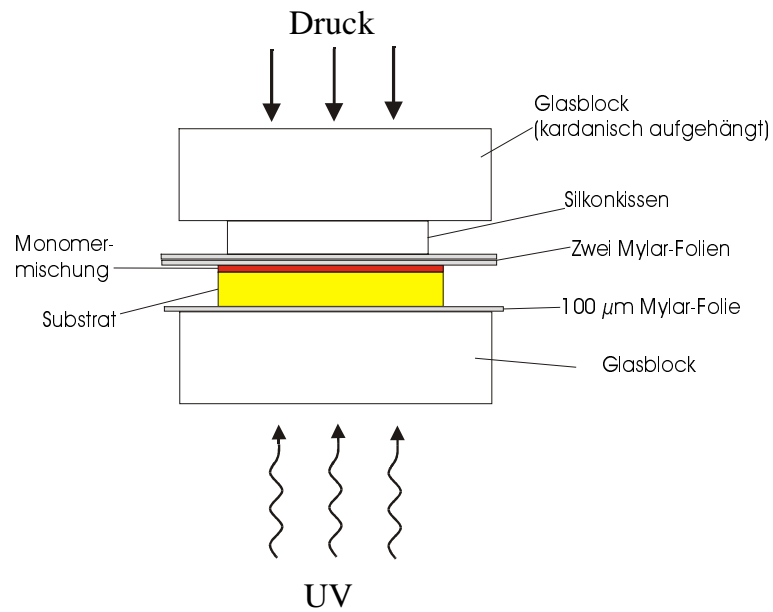


Abb. 2.13 a: Schematischer Querschnitt der Verklebepresse

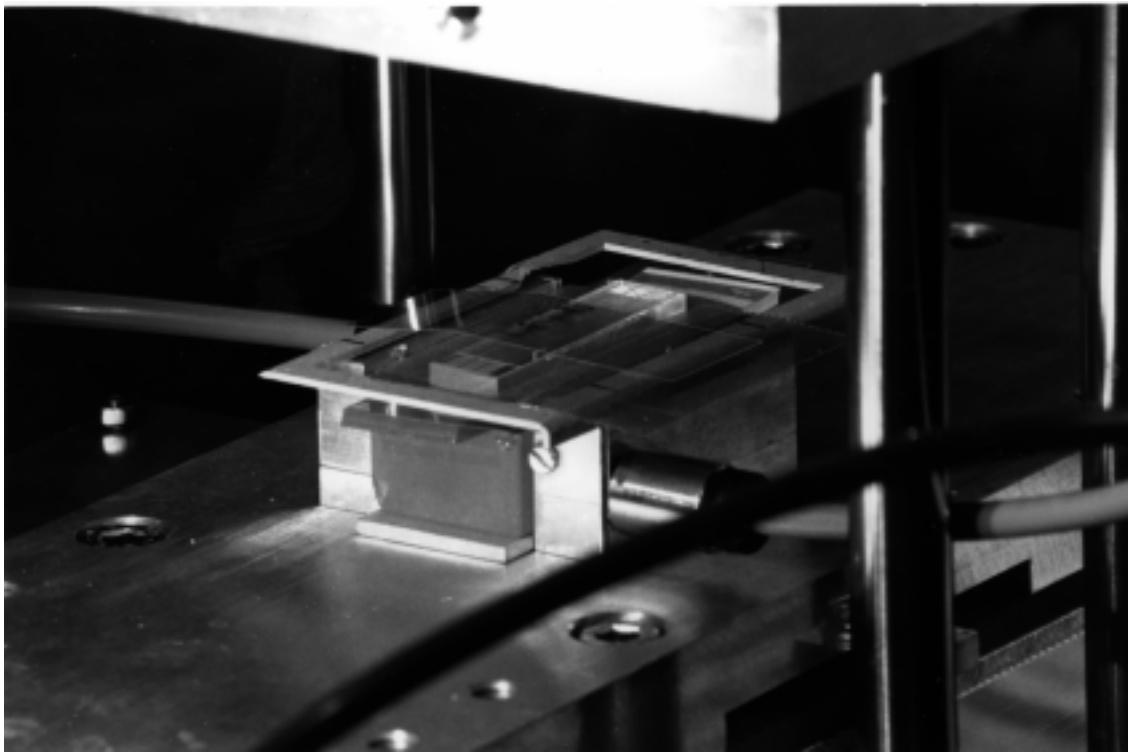


Abbildung 2.13 b: Verklebepresse; in der Mitte des Bildes ist das Substrat mit Abmessungen von 10 x 30 x 2 mm³ zu erkennen

Als Strahlungsquelle kommt in den verwendeten Verklebepressen ausschließlich eine Quecksilber-Hochdruckdampfampe (HQL 125, Osram, Lampenkörper entfernt) zum Einsatz. Insbesondere die charakteristische Quecksilberemissionswellenlänge von 366 nm ist für die homolytische Bindungsspaltung im ausschließlich verwendeten Photoinitiator Darocur™ 1173 (Ciba Geigy; 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on) verantwortlich. Die im Wellenlängenbereich kleiner 366 nm liegenden Emissionslinien der verwendeten Quecksilberlampen werden durch einen WG 360 Kantenfilter absorbiert, um Strahlungsschäden in den polymeren Werkstoffen zu verhindern. Ein Aufheizen der Proben durch IR-Anteile der Strahlungsquellen wird durch ein BK 7-Glas (14 mm Stärke) verhindert. Der Zusammenhang zwischen Absorption und Reaktivität des Photoinitiators mit Filtercharakteristik und Lampencharakteristik ist in *Abb. 2.14* gezeigt.

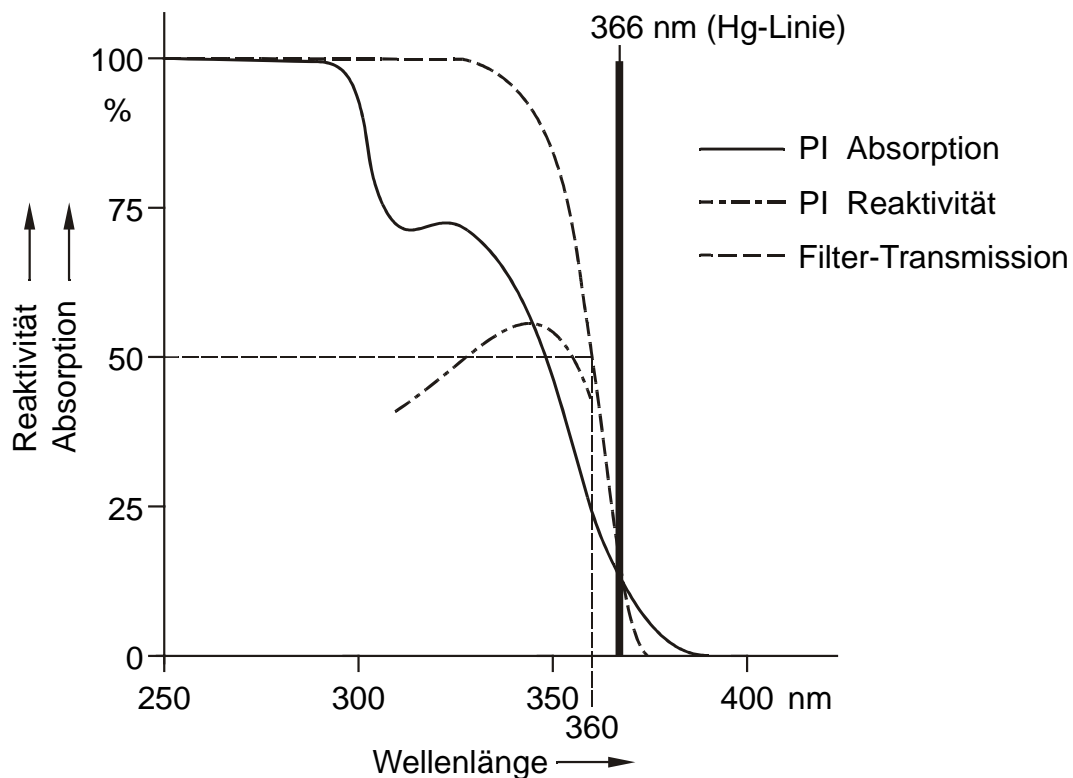


Abb. 2.14: Absorption und relative Reaktivität des PI Darocur 1173 (Datenblatt Ciba Geigy); WG 360 Filtercharakteristik (gemessen), Hg-Linien

2.3 Anforderungsprofil verwendeter Materialien

Das Anforderungsprofil an Polymersysteme für die Anwendung der SIGA-Technologie zur Herstellung integriert optischer Wellenleiterkomponenten ist einerseits komplex, da zwei Polymere, nämlich Wellenleiter- und Substratmaterial, bezüglich ihrer

Eigenschaften aufeinander abgestimmt werden müssen. Andererseits bietet diese Technologie aber auch zahlreiche Variations- und Anpassungsfreiheitsgrade, die konkurrierende anorganische Materialien in der integrierten Optik nicht aufweisen können. Eingeschränkt wird diese Variabilität durch die kommerzielle Verfügbarkeit geeigneter Substratmaterialien.

Das Substratmaterial ist idealerweise:

- kostengünstig und kommerziell erhältlich,
- ein spritzgieß-, heißpräge- oder reaktionsgußfähiger amorpher Thermoplast,
- von hoher optischer Transparenz bei den zur UV-Härtung verwendeten Wellenlängen,
- von ausreichender thermischer, mechanischer und chemischer Stabilität,
- von geringer Partikelbelastung und niedriger Wasseraufnahmekapazität,
- optisch niedrig dämpfend bei Wellenlängen von 1,3 μm und 1,55 μm
- und zeigt geringe optische Doppelbrechung.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Abformtreue der verwendeten Materialien, in die z.B. Parameter wie Viskosität bei hohen Temperaturen (MFI: melt flow index) und linearer Ausdehnungskoeffizient, aber wesentlich natürlich auch die gewählten Maschinenparameter eingehen. Zu den Kosten der Substratmaterialien bleibt anzumerken, daß bei Substratgewichten von ca. 1 g diese, insbesondere in Relation zu den Gesamtkosten des Prozesses, vernachlässigbar sind. Die Wasseraufnahmekapazität ist hinsichtlich der Dämpfung im NIR-Bereich von Bedeutung (Kapitel 4).

Spritzgußgranulate und Halbzeuge, die derartigen Anforderungen entsprechen, stehen z.B. für Anwendungen bei der Compact-Disk- und Kunststoffglasherstellung zur Verfügung. Das kommerzielle Angebot begrenzt allerdings über den vorgegebenen Brechungsindex die Wahlmöglichkeiten hinsichtlich des Wellenleitersmaterials. Die Reaktionsgußvariante hat diesen begrenzenden Faktor nicht, ist sowohl für die Herstellung thermoplastischer als auch duroplastischer Materialien geeignet, aber bezüglich der Herstellung von Substraten aufgrund höherer Zykluszeiten kostenintensiver.

Polymerblends oder gefüllte Polymere und teilkristalline oder kristalline Polymere sind in der Regel opak und können daher nicht verwendet werden.

Eine Zusammenfassung kommerziell verfügbarer Substratmaterialien, welche für Anwendungen entsprechend der untersuchten Technologie theoretisch verwendet werden können, wird in *Tabelle 2.3* gegeben. Die Dämpfung der Substratmaterialien bei den Wellenlängen 1,3 μm und 1,55 μm wird, soweit nicht anders angegeben, mittels linearer Regression der Ergebnisse bestimmt, die durch Messungen an unterschiedlich langen Polymerproben erhalten werden. Die Proben werden durch Aufschmelzen der entsprechenden kommerziell erhältlichen Granulate unter Argon-Atmosphäre hergestellt. Die Granulate werden hierzu zunächst mit filtriertem Wasser unter Reinraumbedingungen gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die resultierenden Proben sind

nur näherungsweise mit den mittels Spritzguß- oder Heißprägen hergestellten Substraten bezüglich der Dämpfungswerte vergleichbar, da Einflüsse wie z.B. das Auftreten von Brechungsindexfluktuationen verursacht durch Fließfronten im Spritzgußprozeß nicht enthalten sind.

Polymer /Hersteller bzw. Lieferant	chem. Be- zeichnung/ Handelsname/ Typ	Dämpfung bei 1,30 μm [dB/cm]	Dämpfung bei 1,55 μm [dB/cm]	T _g [°C]	Wasser- aufnahme % (24 h, 23°C)	n _{589 nm}
PMMA Röhm	Polymethyl- methacrylat Plexiglas VQ 101 S	0,4	1,0	100	0,3	1.491
PMMI Röhm	Polymethacryl- methylimid Plex 8805	0,4	1.8	150	0,3	1.53
PMMA- Lacton Degussa	<i>Technikums- produkt</i>	0,4	0,8	150	-	1.496
PC Bayer	Polycarbonat Makrolon™	-	-	150	0,15	1.59
COC Ticona	Polyethylen- norboren Topas 5013™	1,5	1,7	130		1.536
PMP Mitsui	Poly-2- methylpenten TPX™	0,9	1,0	173	0,02	1,463
Polyolefin	Nippon Zeon Zeonex R 480	0,4	0,7	140	0,01	1,528

Tabelle 2.3: Potentielle kommerziell als Granulat erhältliche Substratmaterialien

Ein weiterer wichtiger Parameter bei der Substratwahl ist die optische Dispersion, d.h. die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge (δ_n/δ_λ). Eine große Materialdispersion hat negativen Einfluß auf die Datenübertragungskapazität.

Die Dispersion aller untersuchten Substratmaterialien ist in *Tabelle 2.4* zusammengefaßt. Die dargestellten Daten werden durch Messung auf einem kommerziellen Abbe-Refraktometer erhalten, welches um NIR-Lichtquellen und eine NIR-Kamera erweitert ist¹⁴⁰. Kontaktöl ist in allen Fällen 4-Bromnaphthalin, die Meßtemperatur beträgt 22°C.

In *Abbildung 2.15* sind exemplarisch die Dispersionen von PMMA VQ 101 S und eines MMA/ α -Methylen- γ -butyrolacton-Copolymers (spritzgegossene Probe) graphisch dargestellt. Diesem prinzipiellen Verlauf entsprechen die Dispersionen aller untersuchter Substratmaterialien.

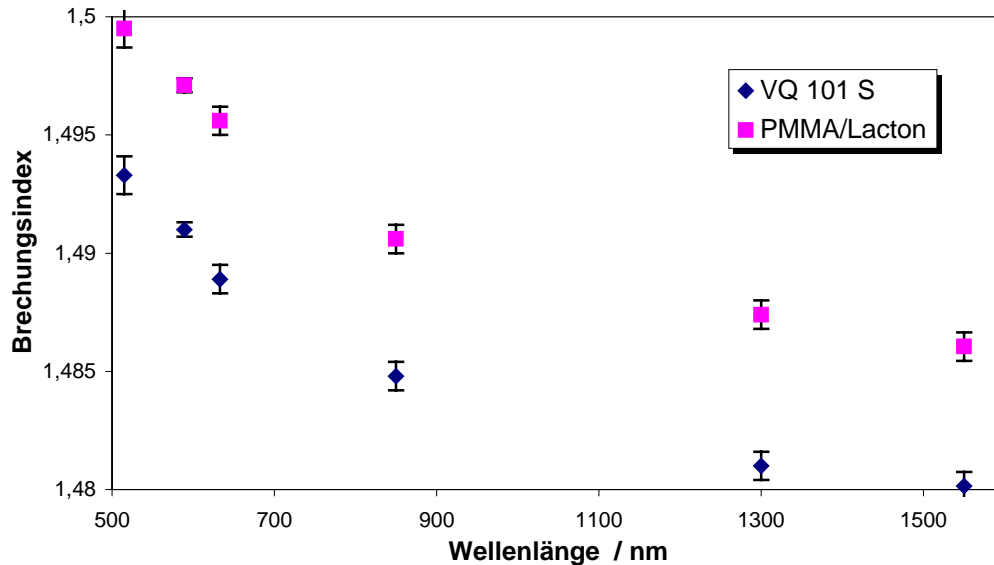


Abb. 2.15: Dispersion von spritzgegossenen PMMA VQ 101 S- und P(MMA/Lacton)-Proben bei 22 °C. Kontaktöl ist 4-Bromnaphthalin.

λ	VQ 101 S	Zeonex	Plex 8805	PMMA/Lacton	Topas 5013	Plex 8817	8805	8817 F	PC
515	1,4933	1,5269	1,5357	1,4995	1,5363	1,5372	1,5326	1,5420	1,5929
589	1,4910	1,5242	1,5315	1,4971	1,5342	1,5344	1,5276	1,5383	1,5850
633	1,4889	1,5229	1,5291	1,4956	1,5314	1,5319	1,5253	1,5367	1,5824
850	1,4848	1,5172	1,5236	1,4906	1,5256	-	1,5198	1,5291	1,5703
1300	1,4810	1,5138	1,5195	1,4874	1,5221	1,5213	1,5164	1,5246	1,5633
1550	1,4802	1,5132	1,5185	1,4861	1,5214	1,5199	1,5161	1,5234	1,5611

Tab 2.4: Brechungsindizes verschiedener Substratmaterialien bei unterschiedlichen Wellenlängen für 22°C

Die Anlösung der Polymerproben durch Bromnaphthalin bei längeren Meßzeiten führt zu einer Zunahme der Unschärfe der Hell-Dunkel-Grenze. Dies gilt insbesondere für die Messungen von Topas und PC. Auch die Oberflächenqualität der Proben ist eine kritische Größe. Der Meßfehler beträgt für alle angegebenen Meßwerte $\pm 0,0008$ bei 515 nm, $\pm 0,0003$ bei 589 nm und $\pm 0,0006$ für die übrigen Wellenlängen.

Für die Pleximidsorten sind jeweils zwei Wertepaare angegeben. Die Probenbezeichnungen „Plex 88xx“ und „Zeonex“ repräsentieren spritzgegossene Proben, die Bezeichnung „88xx“ entspricht gegossenen Probenplatten der Fa. Röhm. Bei der Topas-

Probe handelt es sich um eine aus Granulat hergestellte heißgeprägte Folie. Die PC-Probe ist eine kommerziell erhältliche Europlex PC (MakrolonTM)-Folie der Fa. Wolff, Bochum.

Um experimentell zu prüfen, ob und mit welcher Genauigkeit aus einem bekannten Brechungsindex bei 589 nm Indizes bei anderen Wellenlängen abgeschätzt werden können, werden die 589 nm-Werte zu 0 normiert und die Differenzen zu den Indizes bei anderen Wellenlängen in *Abbildung 2.16* zusammengefaßt.

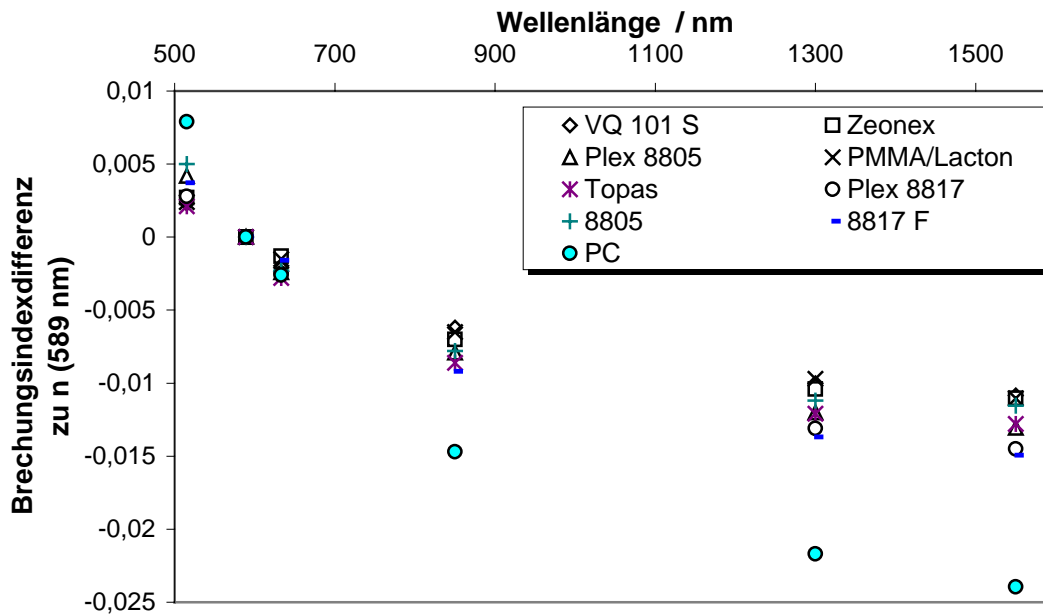


Abb. 2.16: Brechungsindexdifferenzen zu n_D für verschiedene Polymere bei 22°C

Der Mittelwert und die Standardabweichung der Brechungsindexdifferenzen zu n_D für die verschiedenen Wellenlängen (PC nicht berücksichtigt) sind in *Tabelle 2.5* zusammengefaßt. Die Anwendbarkeit der tabellierten Werte gilt mindestens für den n_D -Bereich zwischen 1,49 und 1,54 (589 nm).

λ / nm	Mittelwert	Standard-abw.
515	0,0032	0,0010
633	-0,0021	0,0005
850	-0,0076	0,0011
1300	-0,0115	0,0015
1550	-0,0125	0,0016

Tab. 2.5: Mittelwert und Standardabweichung der Brechungsindexdifferenzen zu n_D für die verschiedenen Wellenlängen

Mit Ausnahme von PC gelingt die Abschätzung des Brechungsindex im NIR auf Basis von n_D gut. Da im Bereich der Herstellung einmodiger Wellenleiterkomponenten für den Betrieb bei 1,30 μm oder 1,55 μm jedoch das Einstellen von Wellenleiter- zu Substratbrechungsindex auf ca $\pm 0,0005$ genau sein muß, ist die Abschätzung der Brechungsindizes aufgrund obiger Zusammenhänge zu ungenau.

Die Anforderungen an das Wellenleitermaterial sind zusammengefaßt:

- sehr hohe Transmission bei den Wellenlängen 1,30 μm und 1,55 μm
- geeignete Brechzahl bzw. geeigneter Brechzahlhub zum Substratpolymer
- chemische Verträglichkeit mit Substratpolymer (Anlösung, Spannungsrisse)
- amorph, thermisch, chemisch und mechanisch stabil
- idealerweise geringer Schrumpf durch Polymerisation
- geringe Wasseraufnahme
- gute Verarbeitbarkeit (flüssig und geringe Viskosität als Monomer bei RT, photochemisch polymerisierbar)
- möglichst geringe Toxizität

Die Kosten des Wellenleitermaterials sind aufgrund der sehr geringen benötigten Mengen (ca. 10 mg für ein 1 x 3 cm^2 Device) als nicht kritisch zu betrachten.

Dieses allgemeine Anforderungsprofil bedingt für die zu synthetisierenden Monomeren folgendes Strukturprofil:

- 1.) Die Polymerisation des Wellenleitermaterials soll bei Raumtemperatur und Normaldruck mit Photoinitiatoren in vertretbaren Zeiträumen (Minutenskala) durchgeführt werden. Auch soll der Kleber Topfzeiten von einigen Tagen aufweisen und unempfindlich gegenüber Umgebungsbedingungen wie z.B. Luftfeuchte sein, d.h. Cyanacrylsäureester sind z.B. ungeeignet. Eine sehr schnelle Polymerisation bei Bestrahlung (wenige Sekunden) ist ebenfalls ungeeignet, da dadurch das Einhalten präziser Prozeßparameter zu einem kritischen Faktor wird. Polykondensationsreaktionen sind nicht möglich, da die Reaktionsprodukte nicht abgeführt werden können. Die geeignete Polymerisationsreaktion ist daher die radikalische Polyaddition.
- 2.) Partielle Halogenierung der Monomere ist Voraussetzung für hohe optische Transmission im Nahinfrarot-Bereich (detaillierte Begründung in Kap. 4). Eine vollständige Halogenierung ist nicht möglich, da eine photoinduzierte radikalische Polymerisation bei Raumtemperatur im allgemeinen nur mit nicht oder nur partiell halogenierten Doppelbindungen möglich ist.

- 3.) Um bei Raumtemperatur bei geringer Viskosität flüssig zu sein, dürfen die Monomere keine hohen Molekulargewichte und starke Van-der-Waals- oder Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen. Ein hoher Fluoranteil ist unter diesen Gesichtspunkten von Vorteil.
- 4.) Ein großes Verhältnis von an der Polymerisation nicht beteiligten Gruppen zu an der Polymerisation beteiligten funktionellen Gruppen bedingt im allgemeinen eine geringe polymerisationsbedingte Volumenverminderung. Hohe Molekulargewichte und raumfüllende Gruppen sind unter diesem Gesichtspunkt vorteilhaft.
- 5.) Lange aliphatische perfluorierte Gruppen erniedrigen zwar Viskosität und Festpunkt sowie die optische Dämpfung im NIR, senken aber deutlich die Glasübergangstemperaturen (T_g) der Polymere¹⁶⁷. Sperrige Gruppen, wie aliphatische und aromatische cyclische Gruppen, erhöhen aufgrund der Einschränkung der Rotationsfreiheit der Makromoleküle die Glasübergangstemperaturen. Auch starke intermolekulare Wechselwirkungen aufgrund stark polarer Gruppen behindern die Rotation und erhöhen somit die Glasübergangstemperaturen. Hohe Molekulargewichte und Vernetzungspunkte führen ebenfalls zur Erhöhung der T_g . Verzweigungen hingegen senken die Packungsdichte und begünstigen die Rotation, wodurch die T_g sinkt. Der Einsatz von multifunktionellen Monomeren ist daher nur dann sinnvoll, wenn bei hohen Umsätzen eine wirkliche Vernetzung stattfindet. Angestrebt ist eine Temperaturstabilität im Bereich zwischen -40°C bis 85°C , für thermooptische Schalter bis 125°C . Für Hybridtechnologien, d.h. die Kombination von optischen Wellenleiterkomponenten mit elektrischen und elektrooptischen Komponenten, ist außerdem eine kurzfristige Lötstabilität von ca. 180°C erforderlich.
- 6.) Das Anlösen der Substratmaterialien darf bei Prozeßzeiten (flüssiges Monomergemisch auf Substrat) von bis zu 20 min eine Größenordnung von wenigen 10 nm nicht überschreiten. Spannungsrißinduzierende Bestandteile im Monomergemisch sind zu vermeiden. Insbesondere stark fluorierte Monomere sind sehr schlechte Lösungsmittel für die verwendeten Substratmaterialien, wie z.B. PMMA und PMMI und daher gut geeignet.
- 7.) Zur Einstellung geeigneter Brechungsindizes ist in der Regel das Mischen zweier oder mehrerer Monomere mit unterschiedlichen Brechungsindizes notwendig. Um Brechzahlfluktuationen und somit optische Streuung zu vermeiden, müssen die eingesetzten Monomere idealerweise statistisch copolymerisieren. Das Ausmaß der Streuung bei nicht statistischer Copolymerisation wird wesentlich durch die Brechzahldifferenz zwischen den einzelnen Monomeren bestimmt. Je größer diese Differenz, desto stärker ist die zu erwartende Streuung. Daher sollten auch die Brechungsindizes der zu kombinierenden Homopolymere möglichst nahe an dem Index des Substratpolymers liegen. Idealerweise kann der zu erzielende Brechzahlhub zwischen Wellenleiter und Substratpolymer durch ein einzelnes Monomer

erreicht werden. Das Risiko von Brechzahlfluktuationen aufgrund einer nicht statistischen Copolymerisation eines Monomergemisches wäre damit unmittelbar ausgeschlossen. Um eine statistische Copolymerisation erwarten zu können, muß insbesondere die Polymerisationskinetik verschiedener Monomere vergleichbar sein. Brechzahldifferenzen zwischen der Einmodenglasfaser ($n = 1,46$) und den polymeren Wellenleitern führen zu Fresnel-Verlusten. Für ein perfluoriertes Polymer mit theoretisch $n = 1,30$ betragen die Fresnel-Verluste bereits 0,12 dB pro Koppelstelle.

- 8.) Teilkristalline und kristalline Polymere führen zu ausgeprägter optischer Dämpfung aufgrund von Streuung und sind deshalb ungeeignet. Nicht kristallisierbar sind vernetzte und verzweigte Polymere, ataktische Polymere und statistische Copolymere.
- 9.) Thermische Ausdehnungskoeffizienten und thermooptische Koeffizienten von Wellenleitermaterial und Substratmaterial sollten vergleichbare Beträge aufweisen. Ist der thermische Ausdehnungskoeffizient für die mechanische Stabilität des Bauteils bei Erwärmung von Bedeutung, so ist der thermooptische Koeffizient für die optische Funktionalität entscheidend. Die Brechungsindexdifferenz zwischen Wellenleiter und Substrat darf auch bei Erwärmung lediglich in Bereichen von $\pm 0,0005$ schwanken.
- 10.) Es ist eine möglichst geringe Toxizität herzustellender Materialien anzustreben. Auch die Lagerstabilität sollte ausreichend sein.

Zusammenfassung zur Auswahl von Substrat- und Kernmaterial:

In hoher optischer Qualität, d.h. mit geringer Partikelbelastung und ohne Zusatz von Stabilisatoren oder anderen Zusätzen, sind kommerziell mit langfristiger Verfügbarkeit PMMA und PC erhältlich. Der Brechungsindex von PC ist allerdings so hoch, daß es sehr schwierig ist, ein Wellenleitermaterial mit einem noch höheren Brechungsindex zu entwickeln. Das MMA/Lacton-Copolymer ist bislang nur ein Technikumsprodukt der Degussa-Hüls AG, die PleximideTM der Fa. Röhm haben bei 1550 nm unakzeptabel hohe optische Dämpfungen. Die COC Polymere (TopasTM) der Ticona haben bei 1300 nm und 1550 nm unakzeptabel hohe Dämpfungen und sind ebenfalls noch nicht unbegrenzt verfügbar. Allerdings wird eine Großproduktion dieser Polymere z. Zt. realisiert. ZeonexTM-Proben haben akzeptable Dämpfungsbeträge und Brechungsindizes. Die Verfügbarkeit des Materials ist allerdings nicht eindeutig bekannt. TPXTM ist sowohl hinsichtlich des Brechungsindexes als auch der thermischen Stabilität attraktiv. Der niedrige Brechungsindex von TPXTM erlaubt eine starke Fluorierung der Wellenleitermaterialien, was hinsichtlich der Wellenleitermaterialdämpfung günstig ist.

Die Dämpfung von TPX bei 1550 nm ist akzeptabel, bei 1300 nm im Vergleich mit anderen Substratmaterialien jedoch zu hoch.

Aufgrund des geeigneten Brechungsindex, der akzeptablen Dämpfung bei 1300 nm und 1550 nm sowie der Verfügbarkeit ist PMMA das Substrat-Basismaterial in der Entwicklung der SIGA-Technologie zur Herstellung integrierter optischer Wellenleiter. Auch liegen hinsichtlich der Verarbeitung des Rohmaterials zu Wellenleitersubstraten mit Spritzguß- und Heißprägen umfangreiche Erfahrungen vor^{137,139}.

In Kombination mit PMMA entsprechen insbesondere Acrylate und Methacrylate prinzipiell den genannten Anforderungen an Wellenleitermaterialien. Sie sind in der Regel unproblematisch bei RT photochemisch polymerisierbar und ihre optischen und chemischen Eigenschaften können durch Variation der alkoholischen Komponente des Esters in weiten Bereichen variiert werden, ohne die polymerisationsbestimmende funktionelle Gruppe in ihrem Eigenschaftsprofil stark zu beeinflussen. α -Methylenlactone, auch als cyclische Acrylate aufzufassen, zeigen ähnliche Polymerisationscharakteristika. Wesentlicher Unterschied zu den aliphatischen Acrylaten ist die zu erwartende deutlich höhere thermische Stabilität aufgrund der starken Einschränkung der Rotationsfreiheitsgrade der Polymerhauptkette. Sie eignen sich daher zur Erhöhung der thermischen Stabilität von Acrylaten und Methacrylaten.

3 Synthese von Wellenleitermaterialien

In diesem Kapitel wird eine Übersicht über die Synthesen von halogenierten Monomeren gegeben, die potentiell als Wellenleitermaterial verwendet werden können.

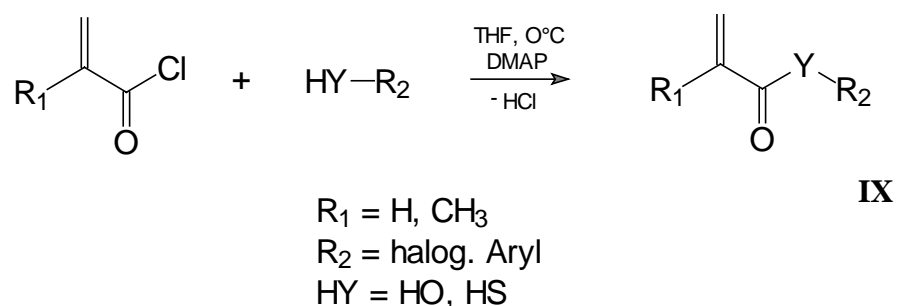
Zielsetzung der Synthesen ist die Herstellung von halogenierten Acrylaten und Methacrylaten sowie α -Methylenlactonen, die das in Kapitel 2.3 beschriebene Anforderungsprofil erfüllen. Der Zusammenhang zwischen wichtigen optischen Zielparametern (Brechungsindex, Dämpfung) und der Monomerstruktur ist in Kapitel 4 dargestellt.

Den Beschreibungen der Synthesen folgt die Zusammenfassung der Polymerisationseigenschaften der Monomere. Abschließend werden die thermischen Eigenschaften synthetisierter Homopolymere beschrieben.

3.1 Partiiell halogenierte Acrylate und Methacrylate

3.1.1 Synthese partiell halogener Acrylate und Methacrylate

Generelle Verfahrensweise zur Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Acrylate bzw. Methacrylate (**IX**) ist die Umsetzung der entsprechenden halogenierten Phenole bzw. Thiophenole mit Acryl- bzw. Methacrylsäurechlorid¹⁴¹.



Gewöhnlich wird das in dieser Umsetzung freiwerdende Hydrogenchlorid mit Pyridin abgefangen (Einhorn-Variante)¹⁴¹. Der Nachteil der Verwendung von Pyridin ist die Tendenz zur Initiierung einer nucleophil induzierten Polymerisation der entsprechenden Acrylate- bzw. Methacrylate¹⁴².

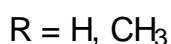
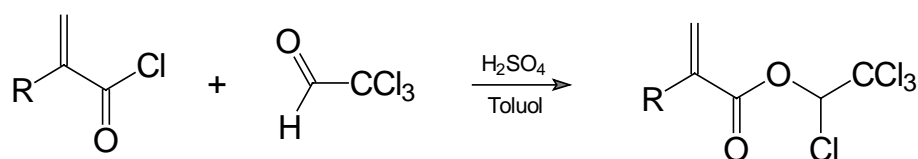
Durch Verwendung der sterisch gehinderten Base 2,6-Dimethylpyridin zum Abfangen des Hydrogenchlorids kann dieses Problem minimiert werden; alternativ ist auch die Verwendung von 2,6-Di-tert-butylpyridin möglich. Durch einen Überschuß an Base

kann auch die als Nebenreaktion auftretende Addition von HCl an die aktivierte Doppelbindung der Acrylate unterbunden werden¹⁴².

Alle Veresterungen werden in Diethylether oder THF mit 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin (DMAP) als Katalysator durchgeführt¹⁴³. Die Wirkung des Katalysators beruht gemäß Höfle et al. auf der Bildung stationär hoher Konzentrationen an *N*-Acylpyridiniumsalzen¹⁴³.

Eine Entfernung überschüssigen Säurechlorids in der Aufarbeitung der Reaktionsansätze kann in der Regel nicht durch Extraktion mit Wasser erfolgen, da sonst Michael-Addition an den halogenierten (Meth)acrylaten erfolgt¹⁴⁴. Alternativ wird die Entfernung des Säurechlorids durch absorptive Filtration über Florisil® durchgeführt¹⁴². Wird nach Abziehen des Lösungsmittels die gewünschte Produktreinheit nicht erreicht, muß durch fraktionierende Destillation aufgearbeitet werden. Die damit einhergehende Temperaturbelastung führt aufgrund der im allgemeinen ausgeprägten Polymerisationsneigung nur unter erheblichen Ausbeuteeinbußen zu den gewünschten hochreinen (> 99 %) Produkten.

Ausnahmen dieser generellen Verfahrensweise sind die Synthesen von 1,2,2,2-Tetrachlorethylacrylat (TeCEA) und 1,2,2,2-Tetrachlorethylmethacrylat (TeCEMA), die durch Schwefelsäure katalysierte Umsetzung von 1,1,1-Trichlorethanal mit Acryl- bzw. Methacrylsäurechlorid synthetisiert werden.

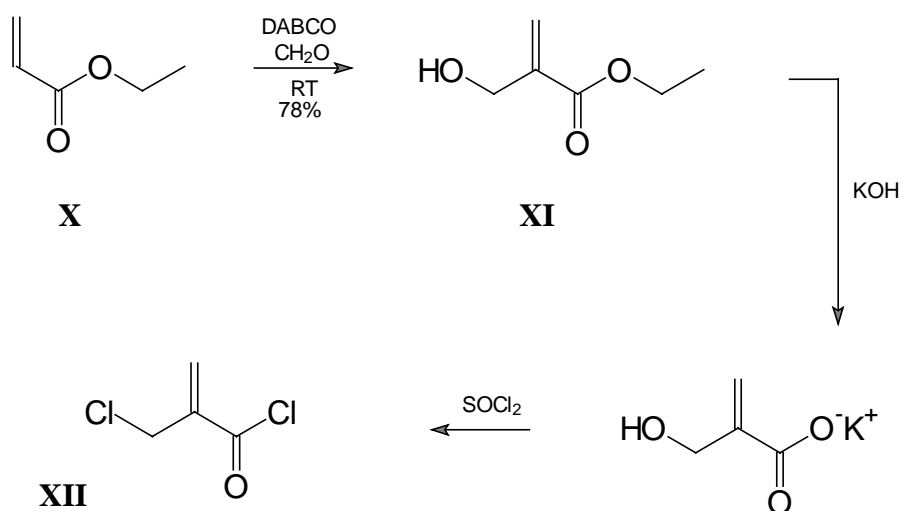


Hrabák et al. haben diese Synthesen mit FeCl₃ als Katalysator durchgeführt¹⁴⁵. Der Ersatz des FeCl₃ durch H₂SO₄ resultiert in unveränderten Ausbeuten und erspart die säulenchromatographische Reinigung des Produktes, so daß ein Eintrag von Partikeln aus dem Säulenmaterial (Lichtstreuung) und Fe³⁺-Ionen (Absorption im NIR) in das Produkt ausgeschlossen werden kann¹⁴⁶.

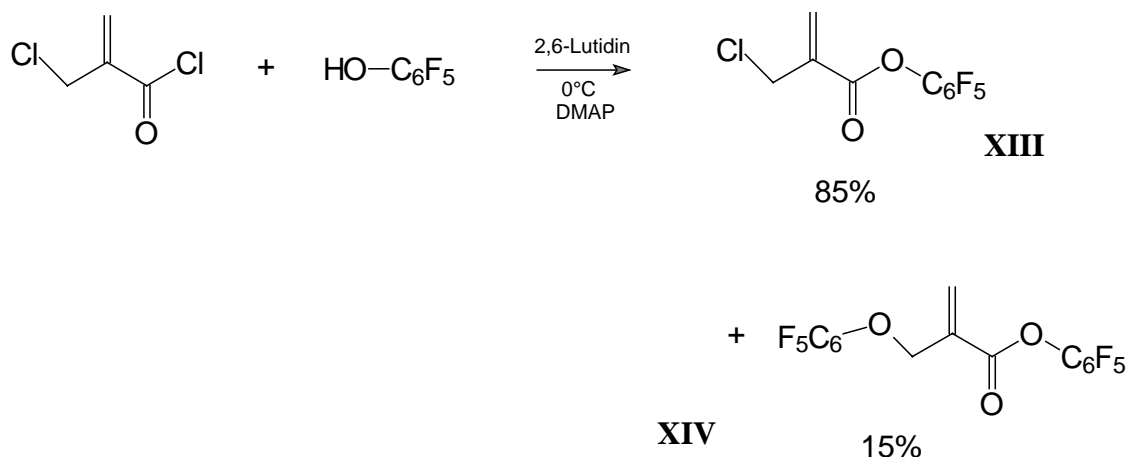
Zur Brechungsindexanhebung von Acrylaten und Methacrylaten, welche perfluorierte alkoholische Phenole wie z.B. Pentafluorphenol als Strukturelemente beinhalten, ist die Einführung von Chlor eine geeignete Methode. Hierzu können entweder Monochlor-tetrafluorphenol oder Dichlortrifluorphenol als alkoholische Esterkomponente verwendet werden¹⁴⁴. Alternativ wird Chlor in 2-Position des Acrylates oder als Chlormethyl-Gruppe eingefügt. Die Darstellung von *n*-Chlor-(5-*n*)-Fluor-Phenolen führt jedoch stets zu nicht gleichartig substituierten Gemischen, deren Auftrennung kaum möglich ist¹⁴⁴.

Somit ist auch ein reproduzierbares Einstellen des Brechungsindex auf diesem Wege nur schwer möglich. Diese Problematik zeigt sich auch bei der Verwendung von gemischt fluorierten- und chlorierten Pyridylacrylaten¹⁴⁷.

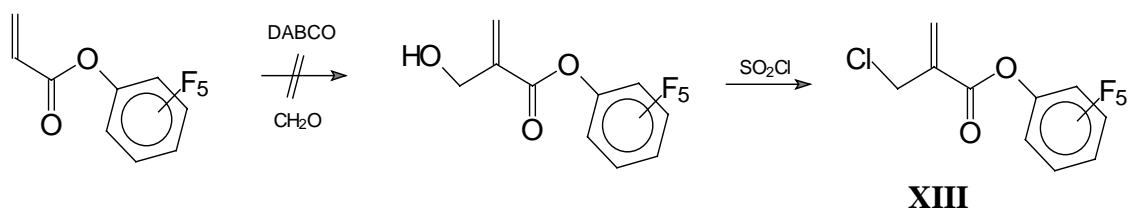
Zur Darstellung von 2-Chlormethylacrylsäureestern wird das entsprechende 2-Chlormethylacrylsäurechlorid (**XII**) in einer dreistufigen Reaktionsfolge aus Acrylsäureethylester (**X**) hergestellt. Die Formulierung des 2-Hydroxymethylacrylsäureethylesters (**XI**) erfolgt durch eine nucleophile Additionsreaktion der vinylogenen Carbonylverbindung **X** an Formaldehyd¹⁴⁸. Das Anion von **X** wird dabei durch die sterisch anspruchsvolle Base 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO) generiert. Nach Verseifung des Esters **XI** erfolgt die Substitution der Hydroxygruppe und die Formulierung des Säurechlorids durch Thionylchlorid¹⁴⁹.



Die Veresterung von 2-Chlormethylacrylsäurechlorid mit Pentafluorphenol liefert auch bei 0 °C und langsamer Zugabe des Phenols zu einem Überschuß Säurechlorid als Nebenprodukt 2-Pentafluorphenoxymethylpentafluorphenylacrylat (**XIV**). Das flüssige und farblose Hauptprodukt 2-Chlormethylpentafluorphenylacrylat (ClMPFPA, **XIII**) kann aufgrund seines deutlich geringeren Siedepunktes destillativ vom Nebenprodukt **XIV** abgetrennt werden. Das Verhältnis von Hauptprodukt zu Nebenprodukt beträgt typisch 85:15 (GC).

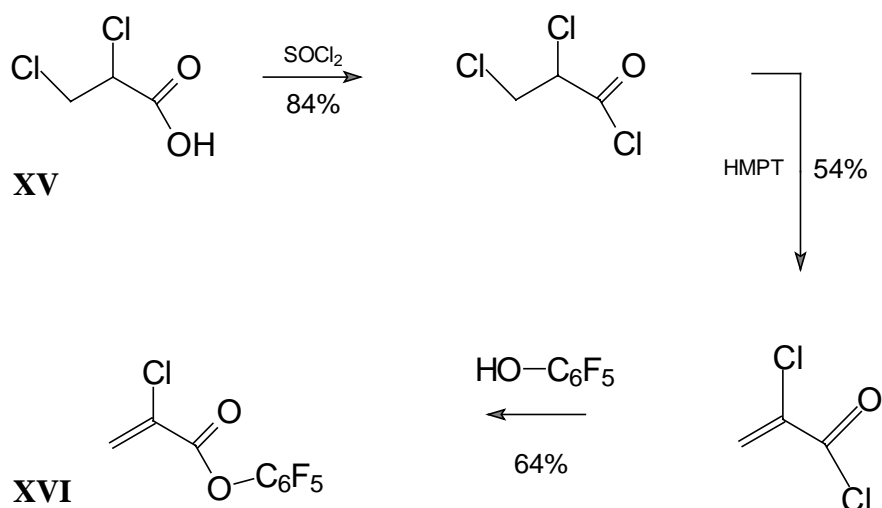


Eine alternative Synthesefolge führt über die Addition einer Hydroxymethylgruppe in 2-Position von Pentafluorphenylacrylat (PFPA) mit nachfolgender Substitution der Hydroxygruppe gegen Chlor theoretisch ebenfalls zu **XIII**.



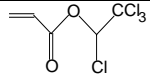
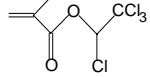
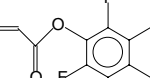
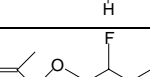
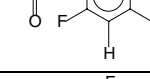
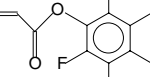
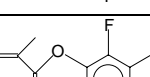
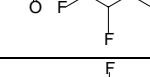
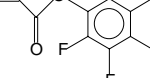
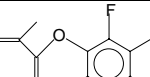
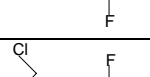
Bereits bei der Einführung der Hydroxymethylgruppe ist jedoch kein Umsatz feststellbar.

2-Chlorpentafluorphenylacrylat (CIPFPA, **XVI**) wird in einer von Boutevin et al. beschriebenen dreistufigen Reaktionsfolge aus 1,2-Dichlorpropionsäure (**XV**) dargestellt¹⁵⁰. Nach Bildung des Säurechlorids mit Thionylchlorid wird basenkatalysiert HCl eliminiert. Die Alkohololyse des Säurechlorids mit Pentafluorphenol ergibt **XVI**, einen bei 32°C schmelzenden farblosen Feststoff.



In *Tabelle 3.1* sind die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Acrylate und Methacrylate zusammengefaßt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf Produktreinheiten von mindestens 98 % (GC).

Die zur Herstellung von 2,4,6-Trifluor- und 2,3,5,6-Tetrafluorphenylacrylat (TrFPA und TeFPA) sowie 2,4,6-Trifluor- und 2,3,5,6-Tetrafluorphenylmethacrylat (TrFPMA und TeFPMA) verwendeten Phenole werden mit einer Reinheit von ≥ 98 % kommerziell erworben.

Monomer	Kurzbezeichnung	Ausbeute %	Aggregatzustand	Reaktionsbedingungen
	TeCEA	58	l	0 °C/24 h
	TeCEMA	41	l	0 °C/24 h
	TrFPA	74	l	0 °C/2 h
	TrFPMA	38	s	RT/20 h
	TeFPA	89	l	0 °C/2 h
	TeFPMA	46	l	RT/18 h
	PFPA	89	l	0 °C/1 h
	PFPMA	63	l	RT/24 h
	CIMPFPA	65	l	RT/6 h
	PFPTMA	53	l	0 °C/2 h
	CIPFPA	64	s	0 °C/1 h

Tab. 3.1: Synthese halogenerter Acrylate und Methacrylate (l: flüssig; s: fest)

Alle flüssigen Monomeren sind farblose Flüssigkeiten. Während die Methacrylate einen teilweise angenehmen Geruch aufweisen (Ausnahme: TeCEMA), haben die Acrylate einen äußerst stechenden und unangenehmen Geruch und wirken tränenreizend. Bei Ihrer Handhabung ist u.a. auf gute Abzugsmöglichkeiten zu achten.

3.1.2 Volumenänderung durch Polymerisation

Mit der Polymerisation der (Meth)acrylat-Monomeren verändert sich deren Volumen. In der Regel verläuft die Polymerisation dieser Substanzklasse unter Dichteerhöhung bzw. Volumenverminderung. Dieser Sachverhalt ist hinsichtlich der Herstellung von Wellenleitern insofern von Bedeutung, als daß er gravierenden Einfluß auf die zu wählenden Prozeßparameter, wie Vorpolymerisationszeit und Klebedruck hat. Eine Volumenänderung von 0 % ist erstrebenswert, da in einem solchen Fall keine Kompensation der Volumenänderung durch zusätzliche Prozeßparameter notwendig ist. Genauer diskutiert werden die Zusammenhänge zwischen Volumenänderung und Prozeßparametern in den Kapiteln 2.3 und 5.1.

Das Ausmaß der Volumenänderung kann theoretisch abgeschätzt werden, indem man sowohl für die Monomere als auch für die Polymere auf Basis vorhandener und tabellierter Daten die Dichte der Monomere und Polymere berechnet. Die Dichteberechnung der Monomere wird mit Hilfe des Programmes ChemSketch 3.5 (ACD/Labs Software, Toronto, Kanada) durchgeführt. Der angegebene Fehler der Berechnung beträgt $\pm 0,060 \text{ g/cm}^3$. Die Polymerdichten werden mit den von van Krevelen tabellierten Werten für die Inkremente V_i der Van-der-Waals Radien polymerer Baugruppen bestimmt¹⁵¹. Die Dichte kann mit der bekannten molaren Masse der Monomereinheit M für amorphe Polymere mit einer Glasstemperatur $\geq 25 \text{ }^\circ\text{C}$ auf Basis der einfachen Beziehung

$$\rho = \frac{M}{\sum V_i \cdot 1,6} \quad (1)$$

berechnet werden. Der Fehler dieser Berechnung wird aus dem Vergleich einer Vielzahl berechneter Polymerdichten mit experimentell bestimmten Dichten empirisch bestimmt und wird mit einer Toleranz des Faktors 1,6 im Nenner von $\pm 0,045$ angegeben¹⁵¹. Hieraus ergibt sich im Dichtebereich zwischen $1-1,8 \text{ g/cm}^3$ ein Fehler von maximal $\pm 0,053 \text{ g/cm}^3$. Hierbei ist jedoch zusätzlich zu beachten, daß die thermische Vorgeschichte des Polymers die Dichte beeinflussen kann, da sich ein Polymer unterhalb der Glasstemperatur nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und die Dichte auch von den Polymerisationsbedingungen beeinflusst wird. Für den theoretisch berechneten Schrumpf werden die angegebenen Fehler mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung

auf Basis der Monomerfehler von $\pm 0,06 \text{ g/cm}^3$ und der Polymerfehler von $\pm 0,053 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Die experimentellen Dichten werden pyknometrisch bestimmt. Der Fehler der Monommessung beträgt $\pm 0,003 \text{ g/cm}^3$. Der Fehler der Polymermessung beträgt $\pm 0,015 \text{ g/cm}^3$. Der größere Fehler beruht vermutlich wesentlich auf Benetzungseffekten (Wasser) der Polymerproben, sowie geringen Einschlüssen von Luft oder Schrumpfbblasen. Die Polymerproben (2 cm^3) werden bei RT durch photochemische Polymerisation der Monomere (1 w% Darocur 1173TM) hergestellt.



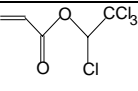
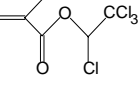
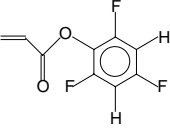
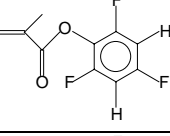
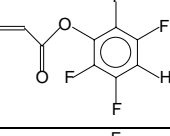
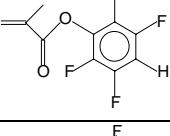
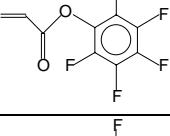
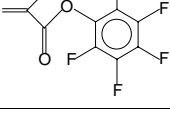
Der Einfluß der Monomerstruktur auf die Dichte ist exemplarisch in der Literatur beschrieben.¹⁵² Demnach ist das Ausmaß der Volumenverminderung reziprok proportional zur Molekülgröße des Monomers (*Tabelle 3.2*). Voluminöse Gruppen führen allerdings häufig auch zu einem festen Aggregatzustand der Monomere, wodurch die Verwendung als Wellenleitermaterial auszuschließen ist.

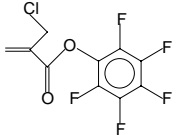
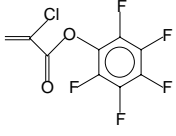
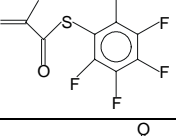
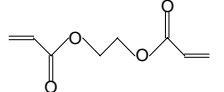
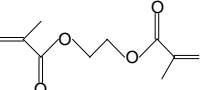
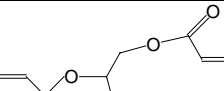
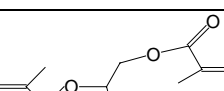
Verbindung	Schrumpf (%)
Methylmethacrylat	21,2
Ethylmethacrylat	17,8
Butylmethacrylat	14,3
Isobutylmethacrylat	12,9

Tabelle 3.2: Schrumpf durch Polymerisation in Abhängigkeit der Monomerstruktur¹⁵²

Neben der Einflußnahme auf die Monomerstruktur kann der Schrumpf entsprechend der jeweiligen Applikation durch Verwendung eines Präpolymers, d.h. einer Lösung von Polymer in Monomer, der technologischen Problemstellung vorgelagert werden.

In *Tabelle 3.3* sind berechnete und experimentell bestimmte Dichten und der daraus resultierende Schrumpf für im Rahmen dieser Arbeit verwendete Monomere zusammengefaßt.

Monomer	Kurzbezeichnung	Monomer	Polymer	Schrumpf
		$\rho_{\text{Experiment}}$ (ρ_{Theorie}) $\rho_{\text{Literatur}}$ g/cm ³	$\rho_{\text{Experiment}}$ (ρ_{Theorie}) $\rho_{\text{Literatur}}$ g/cm ³	
	MA	0,956 (0,924) -	- (1,171) -	- (21,1 ±6,2) -
	MMA	0,936 (0,914) -	1,163 (1,098) -	19,3 ±0,3 (16,8 ±6,8) 21,2 ¹⁵²
	TeCEA	1,488 (1,528) 1,4633 ¹⁴⁵	1,641 (1,674) 1,60 ¹⁴⁵	9,3 (8,7 ±4,6) 13,9 ¹⁴⁵
	TeCEMA	1,422 (1,465) 1,4187 ¹⁴⁵	1,610 (1,590) 1,70 ¹⁴⁵	11,7 (7,9 ±4,9) 11,3 ¹⁴⁵
	TrFPA	1,303 (1,336) -	- (1,529) -	- (12,6 ±5,0) -
	TrFPMA	- (1,289) -	- (1,456) -	- (11,5 ±5,2) -
	TeFPA	1,382 (1,415) -	1,528 (1,579) -	9,6 (10,4 ±4,8) -
	TeFPMA	1,342 (1,362) -	1,467 (1,501) -	8,5 (9,3 ±5,1) -
	PFPA	1,455 (1,490) -	1,682 (1,665) -	13,5 (10,5 ±4,6) -
	PFPMA	1,406 (1,432) -	1,614 (1,583) 1,59 ¹⁵³	12,9 (9,5 ±4,9) -

Monomer	Kurzbezeichnung	Monomer $\rho_{\text{Experiment}}$ (ρ_{Theorie}) $\rho_{\text{Literatur}}$ g/cm³	Polymer $\rho_{\text{Experiment}}$ (ρ_{Theorie}) $\rho_{\text{Literatur}}$ g/cm³	Schrumpf Experiment (Theorie) Literatur %
	CIMPFA	1,537 (1,529) -	- (1,662) -	- (8,0 ± 4,6) -
	CIPFA	- (1,594) 1,55 ¹⁵⁰	- (1,744) -	- (8,6 ± 4,4) -
	PFPTMA	1,478 (-) -	1,548 (-) -	4,5 (-) -
	EGDA	- (1,078) -	- (1,253) -	- (14,0 ± 6,0) -
	EGDMA	1,053 (1,041) -	1,350 (1,177) -	22,0 (11,6 ± 6,5) -
	Glyctria	- (1,141) -	- (1,282) -	- (11,0 ± 6,0) -
	Glyctrima	- (1,090) -	- (1,199) -	- (9,1 ± 6,4) -

Tab. 3.3: Dichten halogenerter (Meth)acrylate (Monomere und Polymere)

Die theoretisch bestimmte Volumenverminderung der synthetisierten halogenierten Acrylate und Methacrylate beträgt gemäß *Tabelle 3.3* zwischen 7,9 % und 12,6 %. Die experimentellen Ergebnisse betragen zwischen 4,5 % und 13,5 %.

Schrumpf in dieser Größenordnung ist technologisch beherrschbar, verlangt aber die Ermittlung präziser Prozeßparameter, um Schrumpfbblasenbildung zu vermeiden und gleichzeitig geringe Zwischenschichtdicken zu erreichen.

Die experimentell ermittelte Dichtedifferenz zwischen Acrylat- und Methacrylat-Monomeren entspricht den theoretischen Vorgaben. Demnach haben Methacrylate generell eine geringfügig kleinere Dichte als die korrespondierenden Acrylate. Die Volumen-

verminderung durch Polymerisation sollte bei den halogenierten Methacrylaten theoretisch um 0,6 % bis 1,2 % geringer sein als bei den Acrylaten. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann diese Aussage experimentell nicht bestätigt werden.

Die nicht halogenierten Monomere MA und MMA zeigen im Vergleich mit den halogenierten Verbindungen theoretisch und experimentell einen deutlich höheren Schrumpfung von ca. 20 %. Die sterisch anspruchsvolleren alkoholischen Strukturelemente in den halogenierten Acrylaten und Methacrylaten sind für deren geringeren Schrumpfung verantwortlich zu machen.

Vergleicht man den theoretischen Schrumpfung von strukturähnlichen nicht halogenierten mono-, di- und trifunktionellen Acrylaten und Methacrylaten, so ergibt sich mit steigender Funktionalität eine Abnahme des Schrumpfens. Eine hohe Vernetzungsdichte mehrfunktioneller Monomere führt allerdings häufig zu sehr harten und spröden Polymeren. Wesentlich nachteiliger ist der bei der photochemischen Bulk-Polymerisation hohe Prozentsatz nicht umgesetzter funktioneller Gruppen. Insbesondere hinsichtlich der chemischen Stabilität des Polymers ist dies als bedenklich zu beurteilen. Daher ist nur ein geringer Zusatz mehrfunktioneller Monomere zur thermischen Stabilitätssteigerung von Polymeren auf Basis monofunktioneller Monomere sinnvoll.

Insgesamt ist die photochemische Bulk-Homopolymerisation der flüssigen Acrylate und Methacrylate bei RT weitestgehend unproblematisch und ergibt bei allen durchgeführten Versuchen farblose, transparente Polymere.

3.1.3 Ungesättigkeitsbestimmungen und thermische Analysen

Ungesättigkeitsbestimmungen

Geeignete Methoden zur Bestimmung der Ungesättigkeit und somit der Polymerisationskinetik in halogenierten Poly(meth)acrylaten sind u.a. die quantitative FT-IR und FT-Raman-Spektroskopie, deren Auswertung auf der Bestimmung relativer Bandenintensitätsverhältnisse beruht¹⁵⁴⁻¹⁵⁶. Hierbei wird die durch die Polymerisationsreaktion bedingte Intensitätsabnahme der vinylischen Banden bzw. Linien mit der Intensität von Banden und Linien verglichen, welche näherungsweise nicht durch die Polymerisation beeinflusst werden. Weitere im Rahmen dieser Arbeit angewandte Methoden zur Ungesättigkeitsbestimmung bzw. zur Bestimmung flüchtiger Bestandteile (Restmonomer u.a.) sind die thermogravimetrische Analyse und die NMR-Spektroskopie. Die Interpretation der schwingungsspektroskopischen Ungesättigkeitsbestimmungen beruht auf der Annahme, daß die im Polymer vorhandene Ungesättigkeit ausschließlich von Monomer herrührt und daher mit dem Restmonomergehalt gleichzusetzen ist.

Generell ist für Ungesättigkeitsbestimmungen in Poly(meth)acrylaten die Raman-Technik aufgrund der hohen Intensitäten der Acrylat-Linien deutlich geeigneter als die IR-Technik. In der Literatur sind zahlreiche Beispiele für quantitative Bestimmungen mittels Raman-Spektroskopie zu finden^{158,159,161-165}.

Für die Raman-Messungen werden die flüssigen Monomere mit 1 w% Darocur 1173TM versetzt und in Quarzglaskapillaren gefüllt. Diese werden vor der Polymerisation sorgfältig mit Argon gespült und mit Parafilm verschlossen. Die IR-Proben werden auf KBr-Pellets hergestellt, indem man unter Argon-Spülung ca. 10 µm dicke Monomerschichten auf diese aufträgt und mit einer 15 µm dicken FEP-Folie abdeckt, um ein Abdampfen der Monomere zu verhindern. Für IR-Messungen wird nach der Aushärtung die Folie abgenommen und durch ein zweites KBr-Pellet ersetzt, um auch ein Verdampfen von Monomer innerhalb der Probenkammer des IR-Gerätes zu verhindern. Gehärtet wird unabhängig von der Präparation bei RT mit der in Kapitel 7.1.4 beschriebenen Bestrahlungsapparatur. Die Schichtdicken bei IR-Messungen sind so einzustellen, daß die Absorption im Bereich zwischen 0,3 bis 0,7 liegt¹⁶⁶.

In der quantitativen Infrarotspektroskopie können bei allen verwendeten Acrylaten und Methacrylaten die intensiven Carbonyl-Banden bei 1760 cm⁻¹ (Monomer) bzw. bei 1780 cm⁻¹ (Polymer) als Referenzbanden verwendet werden. Alle Acrylate und Methacrylate, welche eine fluorierte Phenylgruppe beinhalten, zeigen im IR eine sehr intensive Bande bei 1520 cm⁻¹, welche einer (C-C)_{aryl}-Streckschwingung zuzuordnen ist. Auch diese eignet sich sehr gut als Referenzbande. Da C-F- bzw. C-Cl-Bindungen an der Polymerisationsreaktion nicht unmittelbar beteiligt sind, könnten diese potentiell ebenfalls als Referenzbanden verwendet werden. Aufgrund zu starker Überlappung mit anderen Banden ist dies allerdings mit hinreichender Genauigkeit in der IR-Spektroskopie nicht möglich. Alle Acrylat-Monomere zeigen sowohl in IR- als auch in Raman-Spektren typische Banden bei 1635 cm⁻¹ (ν_{C=C}) und 1625 cm⁻¹ (ν_{C=C}), wobei die Intensität dieser Banden in den Raman-Spektren sehr intensiv, in den IR-Spektren hingegen nur sehr schwach ist. Bei Methacrylaten ist sowohl in IR- als auch in Raman-Spektren nur die 1635 cm⁻¹-Bande zu beobachten. In Raman-Spektren zeigen Acrylate und Methacrylate durch die vinylische Bindung bedingte Banden bei 1407 cm⁻¹ (mittlere Intensität, δ_{=CH₂}). Diese ist ebenfalls in IR-Spektren mit starker Intensität bei Acrylaten und sehr schwacher Intensität bei Methacrylaten zu beobachten. Bei 1290 cm⁻¹ ist nur bei Acrylaten sowohl in Raman- und IR-Spektren eine ebenfalls durch die Doppelbindung verursachte Resonanz zu beobachten (schwache Intensität, δ_{=CH₂}). Banden, die durch C-F- und C-Cl-Bindungen verursacht werden, können bei der Auswertung der Raman-Spektren als Referenzbanden verwendet werden, da sie hinreichend von anderen Banden separiert werden können.

Die *Abbildungen 3.1 a,b* zeigen exemplarisch die IR- und Raman-Spektren von PFPA und P-PFPA.

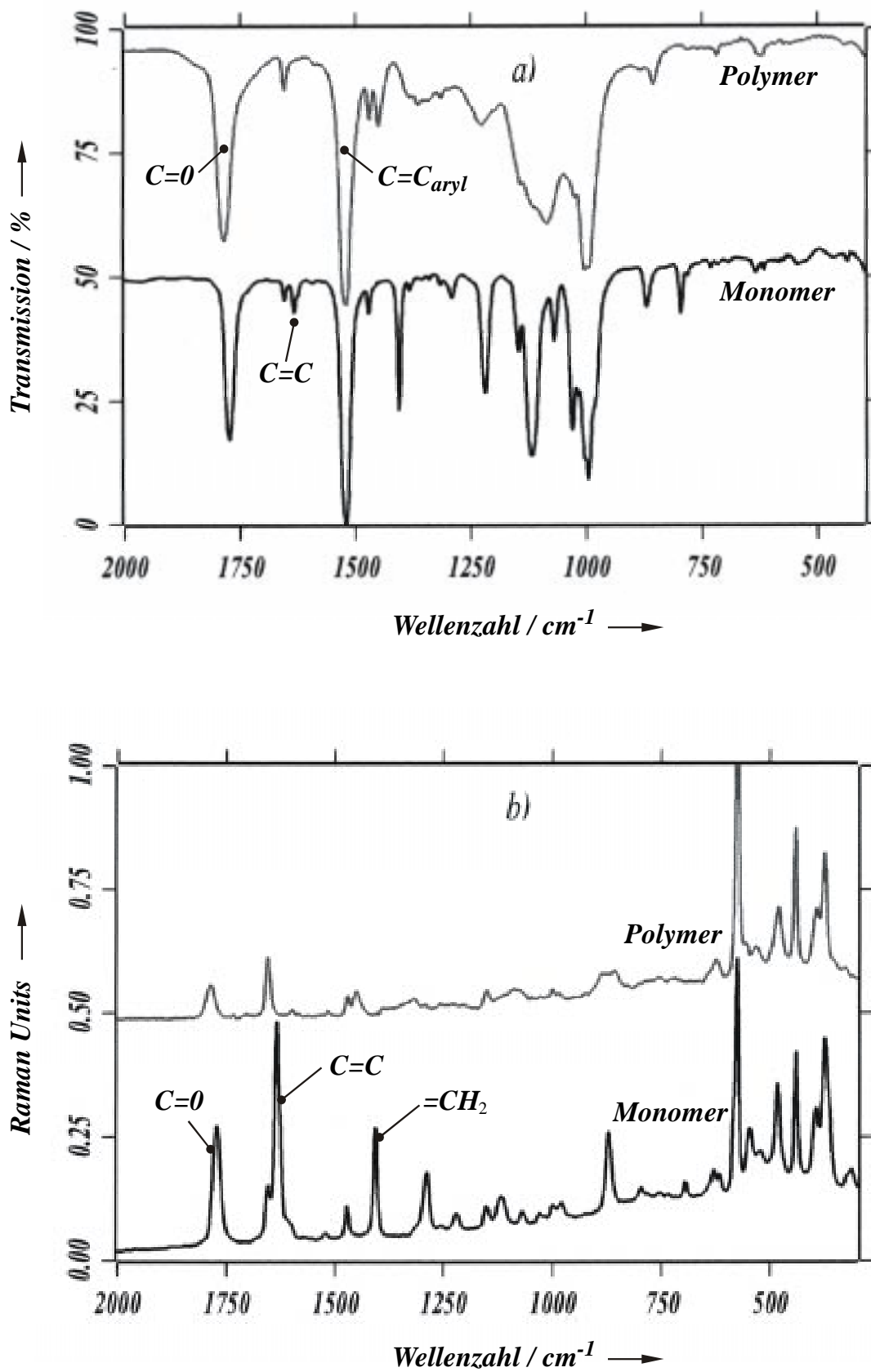


Abb. 3.1: FT-IR- (a) und Raman-Spektren (b) von PFPA Monomer und Polymer

Der Vergleich verschiedener Referenzbanden bei der mittels Raman-Spektroskopie verfolgten Polymerisation von TeCEA zeigt, wie kritisch die Wahl einer geeigneten Referenzbande ist¹⁵⁴. In *Abbildung 3.2* ist der bestimmte Ungesättigkeitsgehalt gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen. Zur Bestimmung wird hierbei die relative Intensität der sehr intensiven Bande bei 1635 cm^{-1} zu verschiedenen Referenzbanden bestimmt.

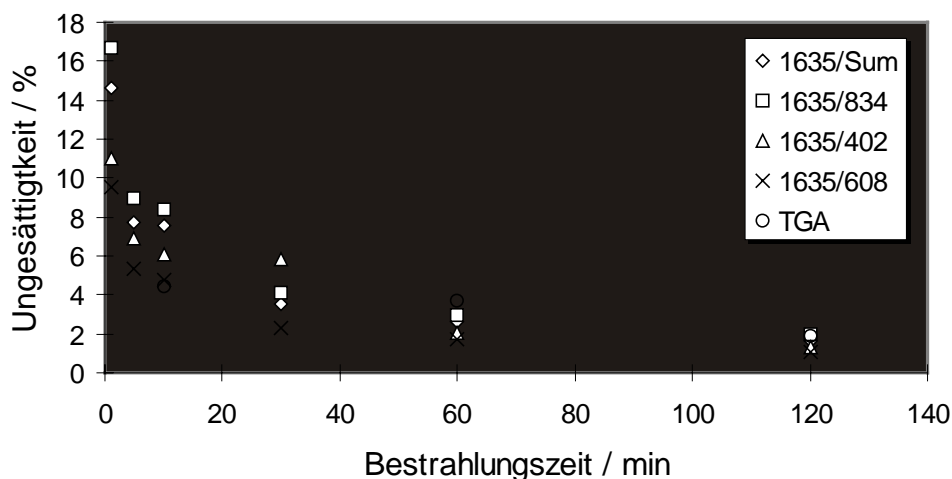


Abb. 3.2: Photochemische Polymerisation von 99 w% TeCEA/ 1 w% D. 1173 verfolgt mittels Raman-Spektroskopie. Ungesättigkeit als Funktion der Bestrahlungszeit bei Verwendung verschied. Referenzbanden. „Sum“=Bereich zwischen $244\text{--}305\text{ cm}^{-1}$

In Abhängigkeit der gewählten Referenzbande variieren die Ergebnisse verhältnismäßig stark. Setzt man die relativen Intensitäten aller verwendeten Referenzbanden zu der Referenzbande bei 834 cm^{-1} vor der Polymerisation gleich 1 und bestimmt die relativen Intensitäten erneut für das Polymer, so erhält man folgende Intensitätsabfolge:

$$1,77_{608\text{cm}^{-1}} > 1,41_{402\text{cm}^{-1}} > 1,16_{244\text{--}305\text{cm}^{-1}} > 1_{834\text{cm}^{-1}} > 0,44_{\text{C=O}}$$

Die Carbonylbande hat z.B. gegenüber der Bande bei 834 cm^{-1} durch die Polymerisation um mehr als die Hälfte an Intensität verloren. Ein Vergleich der Ungesättigkeitswerte mit TGA-Ergebnissen zeigt, daß die durch Verwendung der Carbonylbande erhaltenen Restmonomergehalte falsch sind. Vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich der Verwendung der Carbonylbande als Referenzbande erhält man auch bei Raman-Messungen aller übrigen Acrylate und Methacrylate. Bei den Raman-Ergebnissen der Polymerisation von PFPA verliert die Carbonylbande gegenüber den Referenzbanden, welche durch die Pentafluorphenylgruppe bedingt sind, bereits um einen Faktor 4 an Intensität. Die Carbonylbande wird daher generell nicht zur Restmonomerbestimmung in der Raman-Spektroskopie verwendet.

Auch die Ergebnisse der IR-Spektroskopie zeigen in Abhängigkeit der verwendeten Referenzlinien unterschiedliche Ergebnisse, doch variieren die Ergebnisse in weitaus engeren Grenzen. Am Beispiel der Restmonomerbestimmung während der photochemischen Polymerisation von 99 w% PFPA / 1 w% D. 1173 (Abbildung 3.3) wird dies deutlich.

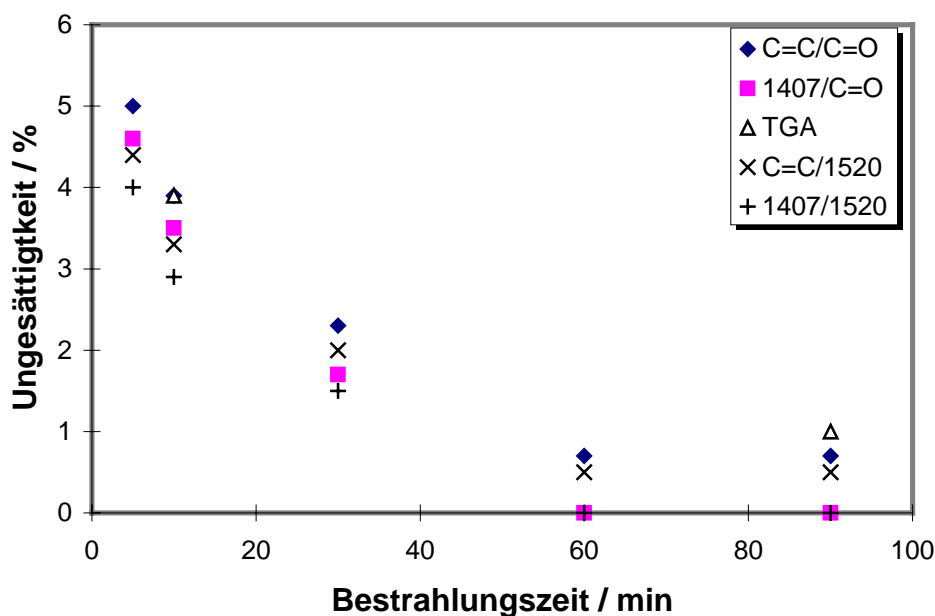


Abb. 3.3: Photochemische Polymerisation von 99 w% PFPA/ 1 w% D. 1173 verfolgt mittels IR-Spektroskopie. Ungesättigtigkeit als Funktion der Bestrahlungszeit bei Verwendung verschiedener Referenzbanden.

In Tabelle 3.4 sind die mittels FT-IR-, FT-Raman- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten Restmonomergehalte photochemisch polymerisierter Acrylate und Methacrylate in Abhängigkeit der Polymerisationszeit zusammengefasst. Sofern nicht anders angegeben, wird zur Bestimmung der Ungesättigtigkeit mit Hilfe der Raman-Spektroskopie die sehr intensive Bande bei 1635 cm^{-1} verwendet, in der IR-Spektroskopie die 1407 cm^{-1} -Bande sowie die Summe der 1625 cm^{-1} - und 1635 cm^{-1} -Banden. Als Referenzbanden in der Raman-Spektroskopie werden Banden verwendet, die C-F bzw. C-Cl-Schwingungen zuzuordnen sind. In der IR-Spektroskopie werden die Carbonylbande oder die intensive C-C_{aryl}-Schwingung der fluorierten Phenylgruppe als Referenzbanden verwendet. Die Fehlerbestimmung der Auswertung ist in Jöhnck et al. beispielhaft beschrieben¹⁵⁴. Ergänzend sind die Ergebnisse thermogravimetrischer Analysen angefügt. Monomere, die aufgrund ihres bei RT festen Aggregatzustandes technologisch hier nicht relevant sind (z.B. TrFPMA), sind nicht berücksichtigt. Lösungsmittel für die NMR-Versuche ist CDCl_3 , $[\text{D}_6]$ -Aceton oder $[\text{D}_6]$ -Benzol. Das Lösen der Polymere benötigt häufig mehrere Tage.

Kurzbezeichnung	30 min UV		60 min UV		60 min UV	60 min UV
	IR, % Ungesättigkeit	Raman % Ungesättigkeit	IR, % Ungesättigkeit	Raman % Ungesättigkeit	TGA % Gewichtsverlust	NMR % Monomer
MMA	5,1	3,8	1,0	1,2	3,7 (30 bis 240°C)	2
TeCEA	5,0	3,8	4,3	2,7	3,7 (30 bis 240°C)	- ^a
TeCEMA	18	10,1	10,2	6,1	3,8 (20 bis 200°C)	- ^a
TrFPA	7,8	5,1	5,3	4,2	4,7 (30 bis 200°C)	2
TrFPMA	Feststoff -		-		-	-
TeFPA	6,4	1,6	0,9	0,0	0,8 (30 bis 200°C)	1
TeFPMA	34	12	26	5,0	2,2 (30 bis 200°C) ^b	14
PFPA	1,9	0,4	0,4	0	1,1 (58 bis 175°C)	2
PPFMA	50	19	34	18	15,3 (30 bis 200°C)	15
PFPTMA	15	9	8,6	5,3	3,8 (30 bis 200°C)	6
CIMPFPA	polymerisiert nicht -		-		-	-

a: unlöslich in allen gängigen Lsgm. b: Probe wurde vor der Messung 14 h bei 60°C getempert

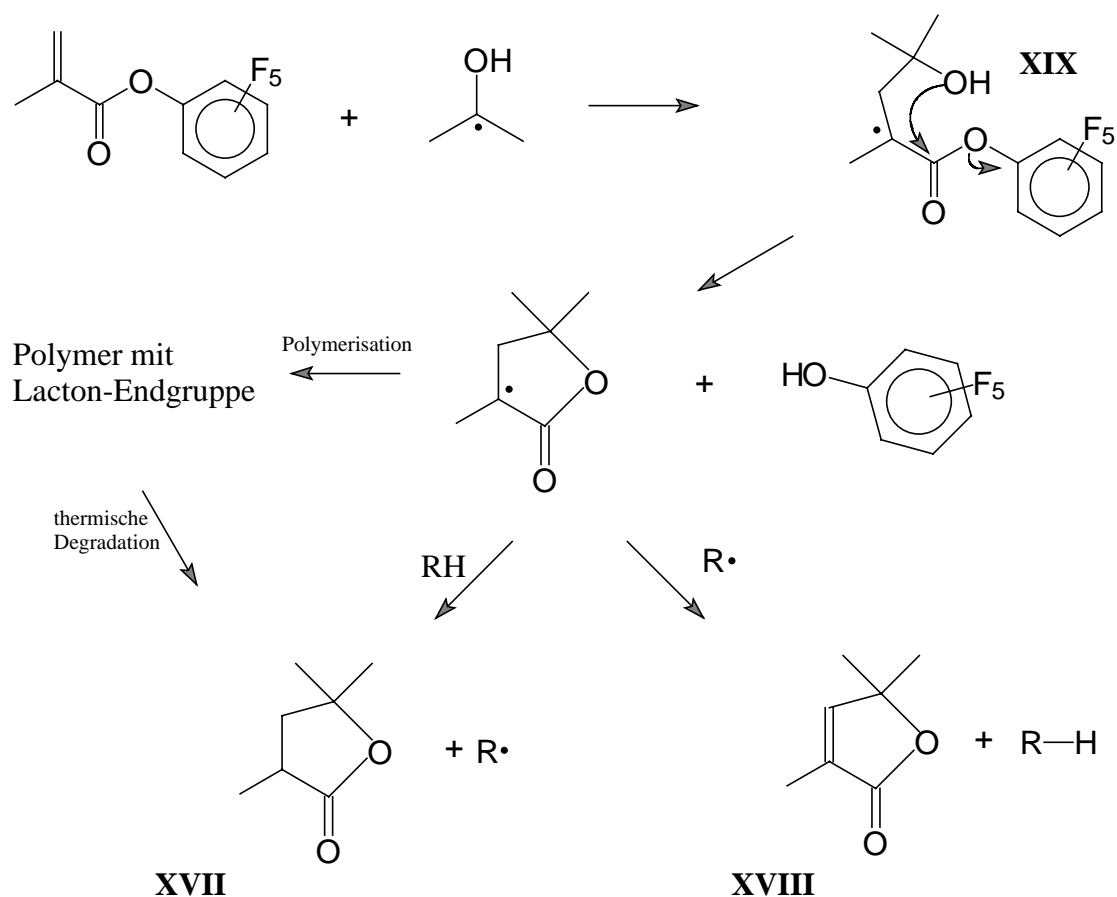
Tabelle 3.4: Restmonomergehalt in photochemisch (1 w% D. 1173; Bestrahlungsapparatur Kap. 7.1.4) polymerisierten Polyacrylaten und Polymethacrylaten

Thermische Analysen

Der vereinfachten Interpretation der TGA-Ergebnisse in *Tabelle 3.4* liegt die Annahme zugrunde, daß alle verdampften Bestandteile der Polymerproben auf Monomer beruhen. Um dies zu prüfen, wurden mit PTeCEA¹⁴⁶, PPFPA¹⁵⁴ und PPFMA¹⁵⁴ exemplarisch TD-GC-MS-Analysen durchgeführt.

Die TD-GC-MS- bzw. GC-FT-IR-Analyse von photochemisch polymerisiertem PTeCEA (99 w% TeCEA / 1 w% D. 1173) zeigt bei allen Verdampfungs- bzw.

Thermolysetemperaturen (70 °C, 170 °C und 230 °C) die gleichen Verbindungen. Das Auftreten freien Photoinitiators Darocur 1173TM und seines Dimers stellt quantitativ den Hauptanteil der entweichenden Produkte (Widerspruch zu anderen Ungesättigkeitsbestimmungen), d.h. die Initiatorkonzentration wird nicht voll ausgeschöpft. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß unter technologischen Gesichtspunkten ein Kompromiß zwischen geringer Ausschöpfung der Initiatorkonzentration und ausreichender Polymerisationsgeschwindigkeit gefunden werden muß. Auch die TD-GC-MS-Analyse von PPFPA zeigt quantitativ freien Initiator Darocur 1173TM als Hauptprodukt bei allen Verdampfungstemperaturen (120 °C, 175 °C und 240 °C), d.h. auch hier wird die Initiatorkonzentration nicht voll ausgeschöpft. Monomer wird bei keiner Temperatur gefunden. Dies ist ein weiteres Indiz für den praktisch vollständigen Umsatz von PFPA zu PPFPA. Sowohl die quantitativ spektroskopischen Methoden als auch die TGA-Analysen zeigen den relativ großen Anteil freien Monomers in photochemisch polymerisiertem PPFMA. Dieses Ergebnis wird durch die TD-GC-MS-Analysen gestützt. Bei Desorptionstemperaturen von 100 °C, 170 °C, 205 °C und 240 °C wird neben Wasser, Pentafluorphenol und Darocur 1173TM im wesentlichen PFPMA-Monomer bestimmt. Bemerkenswert ist die Detektion der Verbindungen 3,5,5-Trimethyltetrahydrofuran-2-on (**XVII**) und 3,5,5-Trimethyl-5*H*-furan-2-on (**XVIII**), welche vermutlich durch Reaktion des aus der Photolyse des Initiators entstehenden 2-Hydroxypropylradikals mit PFPMA entstehen.

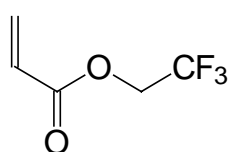


Bei der Thermolyse von PPFPA konnten vergleichbare Verbindungen nicht detektiert werden. Vermutlich ist die geringere Stabilität des im ersten Reaktionsschritt gebildeten Radikals (XIX) für den Fall, daß PPFPA Edukt der Reaktion ist, hierfür verantwortlich.

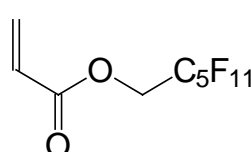
Zusammenfassend sind die Polymerisationsverläufe der Acrylate durch sehr hohe Umsätze (typisch ca. 98 %) bei Polymerisationszeiten von nur wenigen Minuten gekennzeichnet. Die Methacrylate hingegen zeigen deutlich geringere Umsätze bei geringeren Polymerisationsgeschwindigkeiten.

Geringe Anteile von Luftsauerstoff wirken bei den Polymerisationen der Methacrylate in viel stärkerem Maße inhibierend, was aus den Differenzen zwischen Raman- und IR-Ergebnissen zu folgern ist. Diese Differenz wird im wesentlichen auf die unterschiedliche Probenpräparation zurückgeführt. Bei der Präparation der IR-Proben ist ein Eintrag von Luftsauerstoff nicht zu verhindern. Zu berücksichtigen ist dieser Sachverhalt, da die IR-Probenpräparation hinsichtlich des Kleberauftrags der Herstellung der Wellenleiterkomponenten entspricht.

Die Glasübergangstemperatur T_g eines Polymers wird wesentlich durch die Hauptkette des Makromoleküls bestimmt. Der Einfluß von aliphatischen Alkoholkomponenten auf die Glastemperatur von Polyacrylaten und Polymethacrylaten wird von van Krevelen diskutiert und quantifiziert^{151b}. Demnach sinkt ausgehend von Polymethylacrylat mit zunehmender Länge einer linearen aliphatischen Alkoholkomponente zunächst die Glastemperatur (bis 9 CH₂-Gruppen, Polynonylacrylat) um bis zu 95 °C, um dann wieder zu steigen. In Analogie dazu sinkt auch die Glastemperatur von Polyacrylaten mit fluorierten linearen Alkoholkomponenten (-CH₂-C_nF_{2n+1}) von -10 °C für n=1 bis -39 °C für n=5^{167a}.



$$T_g = -10^\circ\text{C}$$



$$T_g = -39^\circ\text{C}$$

Für Polymethacrylate sind die Tendenzen entsprechend. So weisen Polymethacrylate im Vergleich mit Polyacrylaten in der Regel 70-100 °C höhere Glasübergangstemperaturen auf^{151,167}. Sterisch anspruchsvolle Alkoholkomponenten in Polyacrylaten und Polymethacrylaten, wie Phenyl- oder halogenierte Phenylgruppen aber auch z.B. Isopropylgruppen, führen im Vergleich mit aliphatischen alicyclischen Gruppen zu höheren Glasübergangstemperaturen.

Weitere die Glasübergangstemperatur beeinflussende Parameter sind das Molekulargewicht, die Taktizität als auch der Vernetzungsgrad. Der Zusammenhang zwischen T_g und mittlerem Molekulargewicht \overline{M}_n eines Polymers ist gegeben über die einfache Beziehung

$$T_g(\overline{M}_n) = T_g(\infty) - \frac{A}{\overline{M}_n} \quad (2)$$

wobei A eine materialspezifische Konstante ist. Generell sind bei den durchgeführten photochemisch induzierten Polymerisationen mit den vergleichsweise hohen Initiatorkonzentrationen von 1 w% (~ 1 mol %) relativ geringe Molekulargewichte zu erwarten. Im Vergleich mit thermisch induzierten Polymerisationen (typisch ca. 0,01 w% Initiator) werden daher deutlich geringere Glasübergangstemperaturen erwartet.

Der Einfluß der Taktizität bei z.B. Polyalkylmethacrylaten bedingt Differenzen der Glasübergangstemperatur für rein syndiotaktisches und rein isotaktisches Polymer von ca. 112 °C (z.B. $T_g(\text{syndio PMMA})=160^\circ\text{C}$, $T_g(\text{iso PMMA})=43^\circ\text{C}$)^{151c}. Die Glasübergangstemperaturen ataktischer Polymere entsprechen bei gleicher Molekulargewichtsverteilung theoretisch ca. dem arithmetischen Mittelwert zwischen den Glasübergangs-

temperaturen rein isotaktischer und syndiotaktischer Polymere. Polymethacrylate, welche durch radikalische Polymerisation synthetisiert werden, weisen syndiotaktische Molfraktionen (Triaden) x_{ss} von typisch 0,5-0,6 und ataktische Molfraktionen x_{is} bzw. x_{si} zwischen typisch 0,28 bis 0,44 auf. Der Anteil isotaktischer Molfraktionen x_{ii} ist mit typischen Werten zwischen 0,03 und 0,16 vergleichsweise gering^{167b}.

Die durchgeführte Taktizitätsbestimmung der Methacrylate erfolgt auf Basis der Signale der Methylgruppe in 2-Position¹⁶⁸. Bei 1,36 ppm ist in PFPMA das für ein syndiotaktisches Methacrylat-Polymer zu erwartende Signal der Methyl-Gruppe, bei 1,43 ppm das Methyl-Signal eines Polymers mit si- bzw. is-Triaden zu erkennen. Isotaktische Triaden zeigen ein Maximum der Methylgruppe bei 1,59 ppm. Die mittels Kurvenanpassungsberechnung der Intensitäten der Methylgruppe in PFPMA, PFPTMA, PMMA und PTeFPMA (durch photochemische Polymerisation in Bulk mit 1 w% D. 1173 bei RT erhalten) bestimmten Molenbrüche x_{ss} , x_{ii} und x_{is} bzw. x_{si} sind in *Tabelle 3.5* zusammengefaßt.

Polymer	x_{ss} (δ_{max} / ppm)	x_{is} bzw. x_{si} (δ_{max} / ppm)	x_{ii} (δ_{max} / ppm)	Umsatz / %
PFPMA	0,38 (1,36)	0,49 (1,43)	0,13 (1,59)	85
PTeFPMA	0,40 (1,39)	0,46 (1,47)	0,14 (1,55)	86
PFPTMA	0,58 (1,42)	0,42 (1,52)	-	91
PMMA	0,62 (0,81)	0,33 (0,99)	0,05 (1,18)	95

Tab. 3.5: Taktizitäten (Triaden) halogenerter Polymethacrylate

Die hergestellten Polymethacrylate sind demnach überwiegend ataktische Polymere. Der Anteil isotaktischer Triaden ist erwartungsgemäß gering.

Vazquez et al. haben die Taktizität von Polyphenyl- (PPA) und Poly-4-fluorphenylacrylat (PFA) mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht¹⁶⁹. *Tabelle 3.6* beinhaltet die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Taktizitätsbestimmungen auf Basis von ¹H-NMR-Spektren im Vergleich mit den von Vazquez und anderen Autoren berichteten Ergebnissen für Polyacrylate^{169,170}. Die Auswertungen beziehen sich hier auf die Bestimmung der isotaktischen und syndiotaktischen Diaden, welche quantitativ in den Molenbrüchen x_i bzw. x_s ausgedrückt werden. *Abbildung 3.4* zeigt exemplarisch den zur Taktizitätsbestimmung verwendeten Spektrenausschnitt von PTeFPA. Der Peak bei 3,39 ppm ist dem α -ständigen Proton zuzuordnen, welcher keine taktizitätsbestimmende Information beinhaltet. Das Signal der Methylen-Protonen bei 2,15 ppm ist den äquivalenten Protonen in syndiotaktischem Polymer zuzuordnen, während die nicht äquivalenten Protonen in isotaktischem Polymer Signale bei 1,92 ppm und 2,63 ppm zeigen.

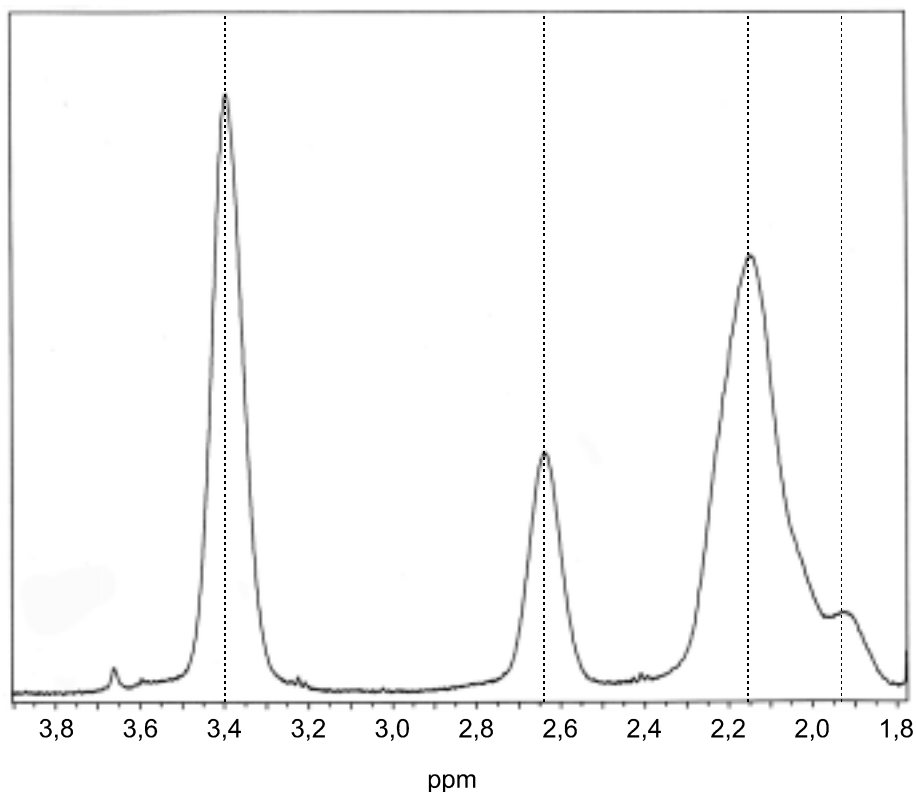


Abb. 3.4: ^1H -NMR-Spektrum von PTeFPA im Bereich von 1,8-3,9 ppm

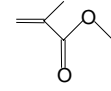
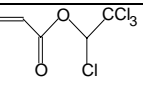
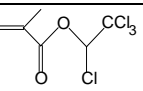
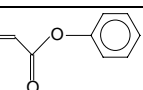
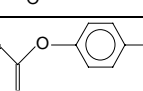
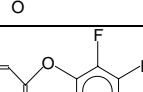
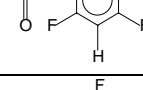
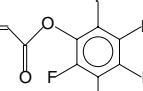
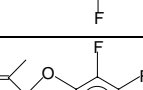
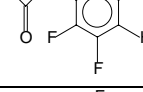
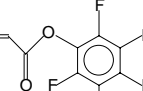
Polymer	x_i (δ_{\max} / ppm)	x_s (δ_{\max} / ppm)	Umsatz / %
PMA ¹⁷⁰	0,49	0,51	-
PPA ¹⁶⁹	0,44 (1,90 u. 2,38)	0,56 (2,05)	60 ^a
PFA ¹⁶⁹	0,48 (1,90 u. 2,38)	0,52 (2,05)	62 ^a
PTrFPA	0,29 (1,96 u. 2,45)	0,71 (2,10)	98 ^b
PTeFPA	0,33 (1,92 u. 2,63)	0,67 (2,15)	98 ^b
PPFPA	0,47 (1,97 u. 2,48)	0,53 (2,10)	99 ^b

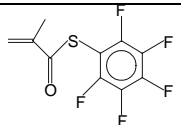
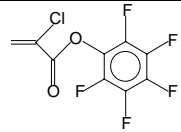
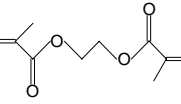
a) thermisch polymerisiert b) photochemisch bei RT polymerisiert (1 w% Darocur 1173TM)

Tabelle 3.6: Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmte Molenbrüche isotaktischer und syndiotaktischer Diaden in Polyacrylaten

Die IR-Spektren der synthetisierten Polymethacrylate und Polyacrylate zeigen keine Aufspaltung der Carbonylbande, die z.B. bei Poly- α -chloracrylaten Indiz für die jeweilige Taktizität ist^{167c}.

Die Glasübergangstemperaturen der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polyacrylate und Polymethacrylate sind in *Tabelle 3.6* zusammengefaßt. Sofern Werte aus der Literatur bekannt sind, ist die zugehörige Literaturstelle in Klammern angefügt.

Monomereinheit	Kurzbezeichnung	T _g (DSC) Photochemisch / 1% D.1173 °C	T _g (Literatur) (DSC) Thermisch °C	Zersetzung (TGA) 50 w% Verlust °C /Aufheizrate 4°C/min
	PMMA	95	100	-
	PteCEA	74	123 ¹⁴⁵	260
	PteCEMA	112	165 ¹⁷¹	270
	PPA	-	60 ¹⁶⁹	-
	PFA	-	52 ¹⁶⁹	-
	PTrFPA	48	-	365
	PTeFPA	53	-	365
	PTeFPMA	74	-	320
	PPFPA	62	100 ¹⁷²	350
	PPFPMA	72	125 ¹⁵⁰	300
	PCIM- PFPA	polymerisiert nicht	-	-

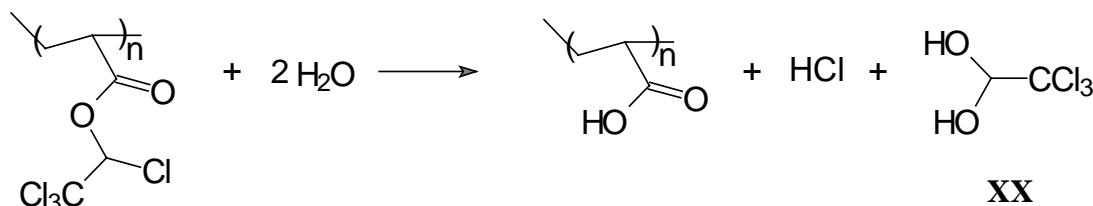
Monomereinheit	Kurzbezeichnung	T_g (DSC) Photochemisch / 1% D.1173 °C	T_g (Literatur) (DSC) Thermisch °C	Zersetzung (TGA) 50 w% Verlust °C / Aufheizrate 4°C/min
	PFPTMA	85	-	320
	PCIPFPA	108 ^a	120 ¹⁵⁰	-
	PEGDMA	205	-	-

a) bei 50°C polymerisiert

Tab. 3.6: T_g 's und Zersetzungstemperaturen von Poly(meth)acrylaten

Die Glasübergangstemperaturen der photochemisch polymerisierten Acrylate unterscheiden sich entgegen der Erwartung nur gering von denen der korrespondierenden Methacrylate. Im Vergleich mit den verwendeten fluorierten Monomeren sind die Glasübergangstemperaturen von photochemisch polymerisiertem TeCEA und TeCEMA überraschend hoch. Unter Berücksichtigung der Unlöslichkeit dieser Polymere in allen gängigen Lösungsmitteln ist zu vermuten, daß die entsprechenden Polymere, vermutlich über Cl-Abstraktion, partiell vernetzt sind. Indiz hierfür ist die geringe Bindungsdissoziationsenergie von C-Cl-Bindungen. Ein weiteres Indiz für diese Vermutung sind die Probleme zur Findung einer geeigneten Referenzbande aus dem Bereich der C-Cl-Linien bei der quantitativen Raman-Spektroskopie. Eine Klärung dieser Vermutung mit Hilfe von Festkörper-NMR-Untersuchungen war nicht möglich.

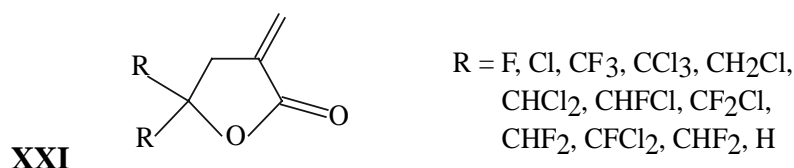
Die Instabilität der Tetrachlorethylester zeigt sich auch in der Hydrolyseempfindlichkeit von PTeCEA¹⁵⁴. Versetzt man bei -196 °C fein gemahlene PTeCEA mit Wasser (0,003 w% Polymer) und rührt drei Tage bei 35 °C, ergibt sich eine Erniedrigung des pH-Wertes auf einen Wert von 3,7. Mittels Ionenchromatographie bestimmt man einen Cl⁻-Gehalt von $7,3 \times 10^{-4}$ mol/l. In der wässrigen Phase kann mittels GC-MS-Kopplung 1,1,1-Trichloro-2,2-dihydroxyethan (**XX**) detektiert werden.



3.2 Partiiell halogenierte α -Methylenlactone

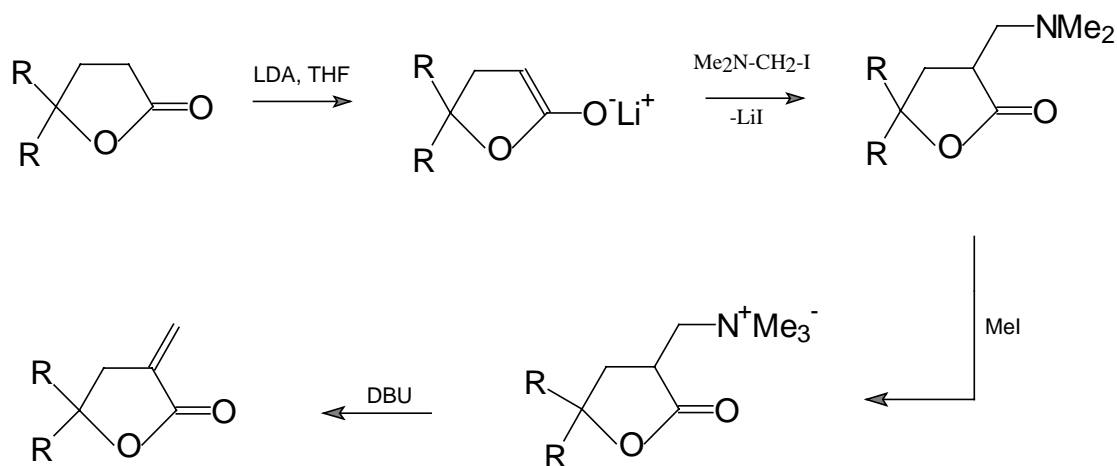
3.2.1 Synthese von partiell halogenierten α -Methylenlactonen

Die Motivation zur Synthese halogenerter α -Methylenlactone (3-Methylen-dihydrofuran-2-on bzw. α -Methylen- γ -butyrolacton) ist die mögliche Copolymerisation mit dazu geeigneten (Meth)acrylaten, um damit die thermische Stabilität der Poly(meth)acrylate zu erhöhen. Die Copolymerisation von MMA und 4-Methyl-3-methylen-dihydrofuran-2-on ist in diesem Sinne erfolgreich durchgeführt worden^{173,174}. Zielverbindungen für die Copolymerisation mit den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Acrylaten und Methacrylaten sind 5,5-substituierte 3-Methylen-dihydrofuran-2-one **XXI**, da Substitutionen in 4-Position mit sterisch anspruchsvollen Gruppen die Polymerisation der Lactone vermutlich stark behinderten.



Alle in folgenden Schemata mit „R“ bezeichneten Reste entsprechen obiger Definition. Eine große Anzahl von Methoden zur Synthese von 3-Methylen-dihydrofuran-2-onen sind in der Literatur beschrieben. Eine grundlegende Klassifizierung der verschiedenen Synthesestrategien ist jedoch begrenzt möglich. Ein wesentliches Merkmal zur Differenzierung ist der Zeitpunkt der Einführung der Methylen-Gruppe. Diese wird entweder in ein bestehendes Lacton eingeführt oder aber während der Cyclisierung gebildet, woraus sich bei letzterer Variante die Notwendigkeit ergibt, daß die Methylen-Gruppe, evtl. maskiert, bereits in den Edukten geeignet implementiert ist.

Die nachträgliche Einführung der Methylen-Gruppe erfordert zusätzlich zur Ringschlußreaktion, welche die Bildung des gewünschten 5-mono- oder disubstituierten 2-Oxotetrahydrofurans ermöglicht, eine in der Regel mehrstufige Synthesefolge, wie sie am Beispiel der Hofmann-Eliminierung gezeigt ist:

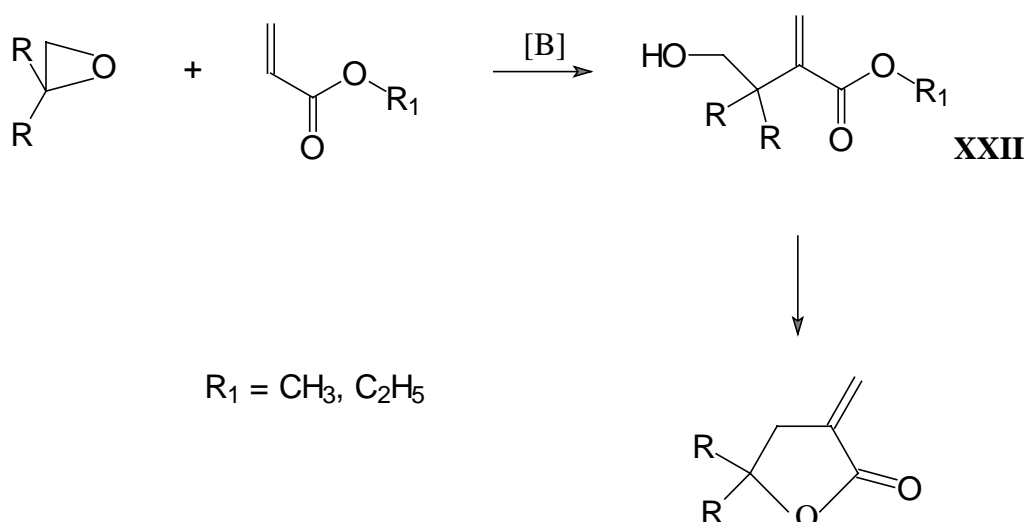


Zahlreiche weitere Beispiele zur Einführung der Methylene-Gruppe sind in der Literatur beschrieben¹⁷⁵⁻¹⁸³.

Diese Reaktionsführung wurde aufgrund des zu großen präparativen Aufwands und der damit verbundenen Kosten nicht in Betracht gezogen. Auch sind für Reste wie z.B. $R = \text{CHCl}_2$ bei Verwendung starker Basen wie LDA unerwünschte Eliminierungsreaktionen zu erwarten.

Die Übergangsmetall katalysierte Carbonylierung von funktionalisierten Homoallylalkoholen erfordert in der Regel einen erhöhten präparativen Aufwand¹⁸⁴⁻¹⁸⁷.

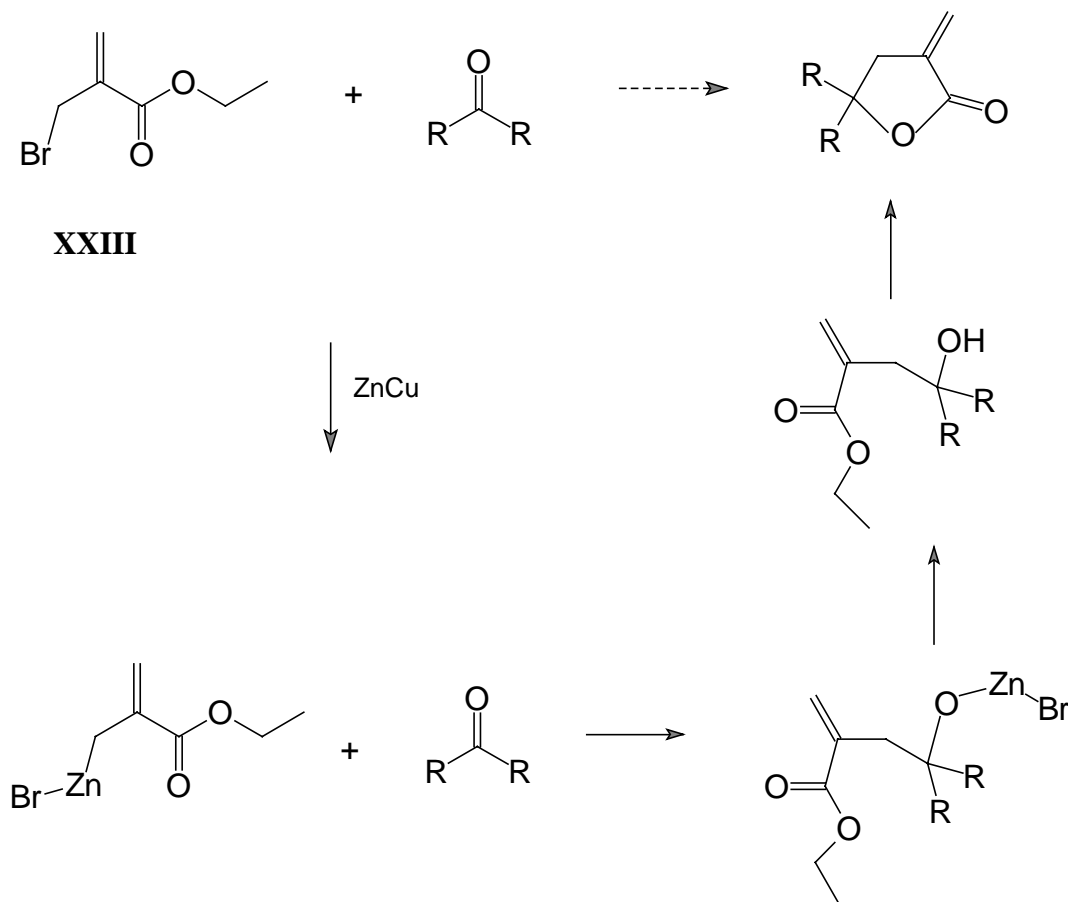
Die Reaktion von Epoxiden mit funktionalisierten Acrylverbindungen, welche als Nucleophile reagieren, führt zur Bildung von Verbindungen des Typus **XXII**, welche zu α -Methylenlactonen cyclisiert werden können:



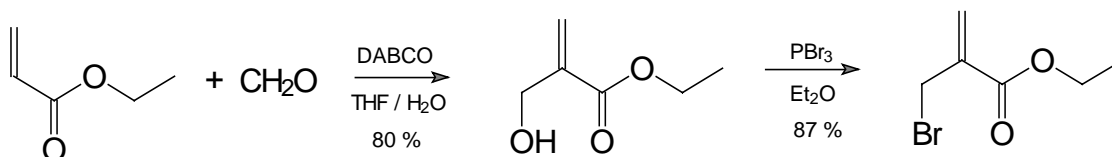
Diesem prinzipiellen Verlauf entsprechen die Synthesen zahlreicher Autoren¹⁸⁸⁻¹⁹⁵. Die Funktionalisierung der Acrylverbindungen ist aufgrund ihrer Polymerisationsneigung problematisch. Zwar sind geeignete Schutzmaßnahmen bekannt, doch erhöhen diese den präparativen Aufwand. Ebenfalls problematisch ist der Zugang zu geeigneten Epoxiden mit $R = F, CF_3, Cl, CCl_3$ etc.

Die aufgrund der Zugänglichkeit der Edukte und der Reaktionsbedingungen praktikabelste Route ist die Reformatsky-Reaktion. Die Reformatsky-Reaktion umfaßt im weiteren Sinne alle Reaktionen von durch Metallinsertion in eine aktivierte Kohlenstoff-Halogen-Bindung gebildeten Reagenzien mit Elektrophilen¹⁹⁶. Im Gegensatz zu Grignard-Reagenzien, deren Herstellung aufgrund der hohen Aktivität des Magnesiums keine Aktivierung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung erfordert, ist die Aktivierung dieser mit Carbonylgruppen bei der Herstellung von Reformatsky Reagenzien mit Zink Voraussetzung. Klassische Elektrophile sind Aldehyde und Ketone, die sowohl aliphatisch, aromatisch als auch heterocyclisch sein können.

Die Synthese von 5-substituierten 3-Methylendihydrofuran-2-onen über eine dieser allgemeinen Klassifizierung zu zuordnenden Synthese aus α -Brommethylacrylsäureestern mit Zink und Aldehyden bzw. Ketonen ist bereits 1970 von Löffler et al. und Öhler et al. beschrieben (Dreiding-Schmidt-Reaktion)^{197,198}. Für nicht zur Aldolkondensation neigende Aldehyde bzw. Ketone ist diese Methode gut geeignet. Als geeignet zur Bildung des metallorganischen Reagenzes hat sich insbesondere der α -Brommethylacrylsäureethylester **XXIII** erwiesen, den sehr viele Autoren erfolgreich verwendeten¹⁹⁹⁻²⁰³:

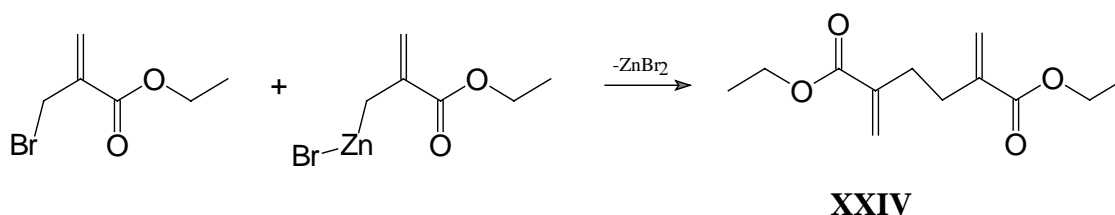


Die Synthese von α -Brommethylacrylsäureethylester ist über verschiedene Reaktionsrouten möglich. Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten effektiv zugänglich ist es durch Substitution der Hydroxygruppe in α -Hydroxymethylacrylsäureethylester mit Phosphortribromid²⁰⁴. α -Hydroxymethylacrylsäureethylester wird kostengünstig durch nahezu quantitative Umsetzung von Acrylsäureethylester mit Formaldehyd unter katalytischer Wirkung von DABCO erhalten²⁰⁵.



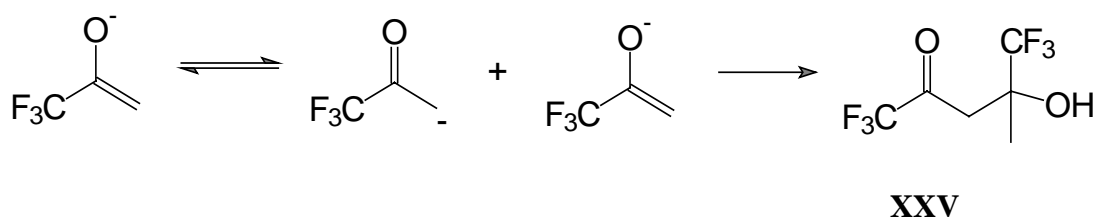
Die Aktivierung des Zinks für die Durchführung der Dreiding-Schmidt-Reaktion erfolgt durch Bildung eines Zn-Cu-Paares und der Verwendung katalytischer Mengen von Jod. Generell werden das Zn-Cu-Paar und die entsprechende Carbonylverbindung in Diethylether oder THF vorgelegt und der bromierte Ester zugetropft. Wird, wie man dies von Grignard-Reaktionen gewohnt ist, zunächst die metallorganische Verbindung

bei RT hergestellt und dann erst die Carbonylverbindung eingeleitet bzw. zugetropft, ist das Dimere **XXIV** des Esters das Hauptprodukt.

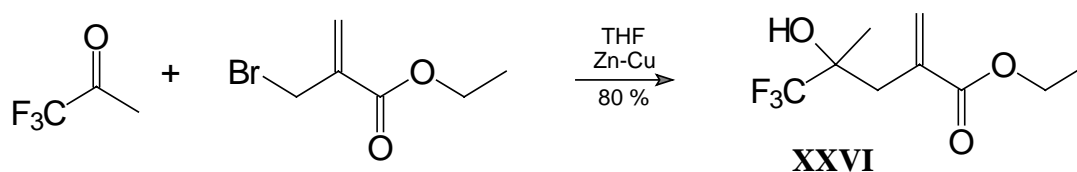


XXIV zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Singuletts der olefinischen Protonen bei 6,12 ppm und 5,48 ppm, ein Triplett der zwei CH_3 -Gruppen bei 1,26 ppm, ein Quartett der CH_2 -Gruppen der Alkoholkomponente der Ester bei 3,44 ppm sowie ein Singulett der verbleibenden CH_2 -Gruppen bei 2,46 ppm.

Deutliche Schwächen hat die Dreiding-Schmidt-Reaktion bei Verwendung von Carbonylverbindungen mit aciden CH-Bindungen wie etwa dem 1,1,1-Trifluoroacetone. In diesem Fall ist, auch wenn der Bromoester zu der Reaktionsmischung langsam zugegeben wird, die Aldolkondensation der Carbonylverbindung aufgrund der stark basischen Reaktionsbedingungen eine wesentliche Nebenreaktion und führt zur Bildung von 1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-4-hydroxy-4-methylpentan-2-on (**XXV**). Dieses zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett der Methylprotonen bei 1,49 ppm (3 H), zwei Dupletts der CH_2 -Gruppe bei 3,21 ppm (1 H) und 2,88 ppm (1 H) ($^2J = 18 \text{ Hz}$) sowie ein breites Singulett des Hydroxy-Protons (1 H) bei 3,68 ppm. Die Hydroxy-Gruppe ist im IR-Spektrum an einer intensiven Absorption bei 3422 cm^{-1} , die Carbonylgruppe an einer typischen Absorptionsbande bei 1722 cm^{-1} zu erkennen.



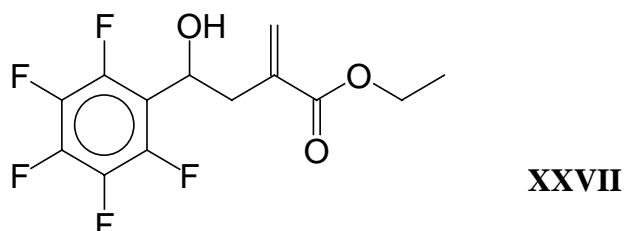
Auch führt die Reaktion nicht direkt zum gewünschten Lacton, wie dies bei der Synthese von 3-Methylen-5-trifluormethyl-dihydrofuran-2-on der Fall ist, sondern zum offenkettigen Hydroxyester **XXVI**.



Die Bildung von **XXVI** ist u.a. im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum an den Signalen der Protonen der Ethylgruppe zu erkennen. Die Methylgruppe ist bei 1,24 ppm, die CH_2 -Gruppe als Quartett bei 4,21 ppm auszumachen. Die Hydroxygruppe ist im IR durch eine starke Absorption bei 3415 cm^{-1} gekennzeichnet. Im NMR-Spektrum ergibt das Hydroxyproton ein Signal bei 4,52 ppm.

Die Cyclisierung von **XXVI** kann durch Rühren unter Rückfluß bei sauren Bedingungen (1 n HCl in Benzol, $80\text{ }^\circ\text{C}$) erzwungen werden.

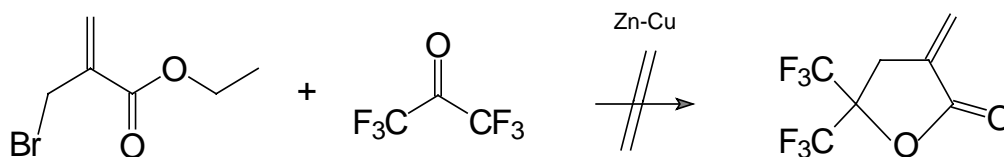
Auch die Synthese von 3-Methylen-5-pentafluorphenyldihydrofuran-2-on bleibt zunächst auf der Stufe des entsprechenden offenkettigen Hydroxyesters **XXVII** stehen. Ein sicheres Indiz für die nicht cyclisierte Verbindung sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Protonen der alkoholischen Komponente des Esters mit einem Triplet der Methylgruppe bei 1,21 ppm und einem Quartett der CH_2 -Gruppe bei 4,12 ppm sowie das Proton der Hydroxygruppe bei 3,94 ppm.



Eine Cyclisierung kann durch mehrtägiges Rühren unter Rückfluß in Dichlormethan mit Trifluoressigsäure erreicht werden.

Die Cyclisierung zum Lacton bei entsprechenden Synthesen mit den Elektrophilen 1,3-Dichloraceton, 1,1-Dichloraceton und 1,3-Dichlortetrafluoraceton findet spontan statt und benötigt keine besonderen Bedingungen.

Wird Hexafluoraceton als elektrophile Komponente verwendet, ist keine Reaktion zu beobachten.



Für Elektrophile mit CH-aciden Gruppen, die bei den basischen Bedingungen der Dreiding-Schmidt-Reaktion zu Aldolkondensationen neigen, bietet sich eine Alternative mit leicht sauren Bedingungen in einem THF/Wasser Gemisch an²⁰³. Insbesondere bei der Verwendung von Trifluoracetone als elektrophile Komponente führt die Lacton-Synthese entsprechend dieser Variante zu einer signifikanten Ausbeuteverbesserung von rund 35 % auf ca. 70 % (bezogen auf nicht isolierte Rohprodukte).

Die durchgeführten Synthesen von 5-substituierten 3-Methylendihydrofuran-2-onen sind in *Tabelle 3.7* zusammengefasst. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf Produktreinheiten von mindestens 97 % (GC).

Monomer	Kurzbezeichnung	isolierte Ausbeute %	Aggregatzustand	Durchführung
	TFML	86	l	ZnCu, Ether -76°C-RF, 6 h
	TFMML	18	l	Zn, THF, NH ₄ Cl 10°C, 2h RF, 3h
	PFPML	69	s	Zn, THF, NH ₄ Cl RF, 3h
	11DCML	12	s	ZnCu, Ether RF, 3h
	13DCML	17	s	ZnCu, Ether RF, 3h
	DCTFML	34	l	ZnCu, Ether RF, 3h

Tab. 3.7: Synthese halogenerter α -Methylen- γ -butyrolactone

Der feste Aggregatzustand einiger Monomere läßt eine direkte Verwendung als Wellenleitermaterial nicht zu. Auch sind aufgrund des festen Aggregatzustandes sinnvolle Versuche zur photochemischen Homopolymerisation nicht möglich. Die festen Lactone eignen sich daher ausschließlich zum Lösen in flüssigen Monomeren, welche sowohl (Meth)acrylate als auch Lactone sein können.

Unter Berücksichtigung der Monomerkosten ist die Verwendung der synthetisierten festen Lactone ebenfalls problematisch, da hochreine Produkte in Mengen von einigen 10 g nur durch verhältnismäßig aufwendige chromatographische Reinigungsmethoden zu erhalten sind.

Die flüssigen Monomere eignen sich hingegen gut für die angestrebte Verwendung.

3.2.2 Volumenänderung durch Polymerisation

Analog zu den unter Kapitel 3.1.2. beschriebenen Grundlagen sind in *Tabelle 3.8* die theoretische und experimentell bestimmte Volumenverminderung durch Polymerisation von α -Methylenlactonen zusammengefaßt. Gleichwohl ist der angegebene Fehler der Monomerdichteberechnung mit $0,1 \text{ g/cm}^3$ etwas größer.

Monomer	Kurzbezeichnung	Monomere $\rho_{\text{Experiment}}$ (ρ_{Theorie}) g/cm ³	Polymere $\rho_{\text{Experiment}}$ (ρ_{Theorie}) g/cm ³	Schrumpf Experiment (Theorie) %
	MML	1,062 (1,03)	1,270 (1,178)	16,4 ±1,2 (12,6 ±9,4)
	TFML	1,360 (1,33)	1,554 (1,551)	12,5 ±0,9 (14,2 ±7,1)
	TFMML	1,353 (1,27)	(1,457)	(12,8 ±7,6)
	PFPML	- (1,50)	- (1,604)	- (6,5 ±7,0)
	TrCMML	- (1,49)	- (1,605)	- (7,2 ±6,5)
	11DCML	- (1,31)	- (1,397)	- (6,2 ±8,0)
	13DCML	- (1,31)	- (1,418)	- (7,6 ±7,8)
	DCTFML	(1,57)	(1,759)	(10,7 ±6,3)

Tab. 3.8: Dichten halogenerter (Meth)acrylate (Monomere und Polymere)

4-Methyl-3-methylen-2-oxo-1,3-dioxolan wurde von der Degussa-Hüls AG zur Verfügung gestellt und destillativ gereinigt.

Die durch Polymerisation bedingte Volumenverminderung der cyclischen α -Methylenlactone ist generell mit derjenigen der alicyclischen Acrylate und Methacrylate vergleichbar. Unter technologischen Gesichtspunkten sind die Lactone von besonderem Interesse, die aufgrund voluminöser Gruppen, wie der Trichlormethyl- oder Pentafluorphenyl-Gruppe theoretisch nur geringen Schrumpf zeigen. Aufgrund ihres festen Aggregatzustandes sind sie allerdings nicht als Homopolymere für die durchzuführende Wellenleiterherstellung verwendbar.

Die photochemische Bulk-Homopolymerisation der flüssigen Lactone bei RT ist zwar möglich, führt aber generell bei allen durchgeführten Versuchen zu spröden Polymeren, die aufgrund starker Eigenspannung häufig in kleine Fragmente zersplittern.

Der Einsatz der Lactone zielt daher wesentlich auf die Erhöhung der Temperaturstabilität der verwendeten Poly(meth)acrylate.

3.2.3 Ungesättigkeitsbestimmungen und thermische Analysen

Ungesättigkeitsbestimmungen

Ungesättigkeitsbestimmungen der Poly lactone werden sowohl mittels spektroskopischer Methoden (IR, Raman, NMR), als auch mittels TGA durchgeführt.

Bei RT flüssige α -Methylenlactone werden mit 2 w% Darocur 1173TM versetzt und in Analogie zu den Acrylaten und Methacrylaten photochemisch polymerisiert. Die Ergebnisse der Bestimmungen des Restmonomergehalts in den resultierenden Homopolymeren sind in *Tabelle 3.9* zusammengefaßt.

Kurzbezeichnung	30 min UV IR, Raman % Ungesättigkeit	60 min UV IR, Raman % Ungesättigkeit	60 min UV TGA % Gewichtsverlust	60 min UV NMR % Monomer
MML	24 3,8	4,0 1,2	3,5 (20-200°C)	4
TFML	15 7,6	4,5 3,8	2,5 (90-196°C)	4
TFMML	45 54	29 18	16 (20-220°C)	26
DCTFML	14 -	6,5 -	3,6 (20-230°C)	6

Tabelle 3.9: Restmonomergehalt in photochemisch (2 w% D. 1173; Bestrahlungsapparatur Kap. 7.1.4) polymerisierten Poly- α -methylene lactonen

Der Polymerisationsverlauf der α -Methylenlactone ist denen der Methacrylate vergleichbar. Sie sind sowohl hinsichtlich der Kinetik als auch der erreichten Umsätze für die Wellenleiterherstellung geeignet. Eine Ausnahme bildet TFMML. Der Polymerisationsverlauf ist hier durch sehr geringe Umsätze gekennzeichnet, die sich auch durch Bestrahlungszeiten > 60 min nicht erhöhen lassen. Umsätze von ca. 95 % werden jedoch erreicht, wenn man die Reaktionsansätze nach der UV-Bestrahlung für mehrere Tage bei RT stehen läßt.

Thermische Analysen

Die Copolymerisation von α -Methylenlactonen mit (Meth)acrylaten führt aufgrund einer deutlichen Erhöhung der Kettensteifigkeit durch Einschränkung der Rotationsfreiheit zu deutlich gesteigerten Glasübergangstemperaturen der Copolymere im Vergleich mit den reinen Poly(meth)acrylaten. Voraussetzung für dieses Ergebnis ist, daß eine echte und idealerweise statistische Copolymerisation erfolgt, bei welcher das cyclische Strukturelement der Lactone erhalten bleibt. Der Einfluß der Copolymerisation von 4-Methyl-3-methylen-2-hydrofuranon mit MMA auf die Glastemperatur in Abhängigkeit des Monomerverhältnisses wurde von Arnoldi et al. gezeigt¹⁷³. Ein Lacton-Anteil von bereits 25 % bedingt ein T_g des Copolymers von bereits 160 °C, obwohl gleichzeitig mit steigendem Lacton-Anteil das Molekulargewicht von 118.000 g/mol (PMMA) auf 73.000 g/mol (40 % Lacton/ 60 % MMA) sinkt. Neben der cyclischen Struktur sind auch der Substitutionsgrad und die Position der Substituenten maßgeblich für die Erhöhung der Glastemperatur verantwortlich. Für verschiedene Methyl-substituierte α -Methylenlactone sind die Glasübergangstemperaturen der thermisch in Lösung polymerisierten Homopolymere von Dorn et al. zusammengefaßt worden¹⁷⁴.

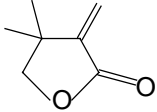
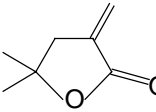
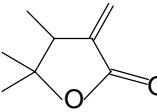
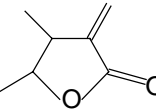
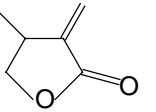
Monomer					
$T_g / ^\circ\text{C}$	polymerisiert nicht	212	316	340	>300
TGA / %	-	12	8	5	-

Tabelle 3.10: Glasübergangstemperaturen methylsubstituierter Poly- α -methylenlactone

Die thermischen Analysen der Homopolymere synthetisierter flüssiger α -Methylenlactone sind in Tabelle 3.11 zusammengefaßt:

Monomer	Kurzbezeichnung	T _g (DSC) Photochemisch / 2% D.1173 °C	T _g (Literatur) (DSC) Thermisch °C	Zersetzung (TGA) 50 w% Verlust °C
	MML	135	>300 ^{Haßkerl}	370
	TFML	155	-	390
	TFMML	143	-	340
	DCTFML	175	-	360

Tabelle 3.11: Thermische Analysen von Poly- α -methylenlactonen

4 Optische Verlustmechanismen in Polymerwellenleitern

4.1 Übersicht der Dämpfungsfaktoren

Eine Übersicht der Dämpfungsfaktoren, welche für einmodige Polymerwellenleiter bei Wellenlängen von 1,30 μm und 1,55 μm von Bedeutung sind, wird in *Tabelle 4.1* gegeben.

Absorption	Streuung und Strahlung
<p>molekulare Schwingungsabsorption im Wellenleiter- <u>und</u> Substratmaterial (Obertöne im NIR)</p> <p>Verunreinigung mit Übergangsmetallen</p> <p>Organische Verunreinigungen</p> <p>Wasser (starke Absorption im NIR)</p>	<p>Volumenstreuung</p> <ul style="list-style-type: none"> - Fehlstellen im Wellenleiter (Schrumpfbblasen, Verunreinigung mit Partikeln) - Brechzahlhomogenitäten (thermische Schwankungen, Entmischung in Copolymersystemen, Teilkristallinität, anorganische und organische Verunreinigungen) <p>Oberflächenstreuung</p> <ul style="list-style-type: none"> - Störungen der Wellenleitergeometrie (Rauheiten der Wellenleiteroberfläche, Verteilerstrukturen) <p>Strahlung</p> <ul style="list-style-type: none"> - Krümmungen der Wellenleiter - zu große Zwischenschicht - keine Dimensionsstabilität der WL <p>Koppelverluste WL-Glasfaser (Feldanpassung, Fresnel-Verluste, Streuung an den Endflächen der WL, Winkelfehler, axialer Versatz)</p>

Tab. 4.1: Dämpfungsfaktoren in einmodigen Polymerwellenleitern

Die typischen optischen Verluste einmodiger Wellenleiter in integriert optischen Bauelementen betragen bei Wellenlängen von 1,30 μm und 1,55 μm unabhängig von der Wellenleitertechnologie zwischen 0,01 und 3 dB/cm. Demgegenüber stehen optische Verluste der Standard-Einmodenglasfaser bei identischen Wellenlängen von unter 0,000001 dB/cm. In ihrer Intensität äußerst geringe Dämpfungsbeiträge durch z.B. Raman- und Brillouin-Streuung, welche für die Glasfaser maßgebliche Größen darstellen, finden deshalb bei der Analyse der Verluste in integriert optischen Wellenleitern keine Berücksichtigung.

In den folgenden Abschnitten werden die für integriert optische Polymerwellenleiter maßgeblichen Dämpfungsfaktoren detaillierter betrachtet.

4.2 Optische Eigenschaften der Wellenleitermaterialien

4.2.1 Dämpfung im Nahinfrarot-Bereich

Die molekulare Schwingungsabsorption der Wellenleiter- und Substratmaterialien ist neben technologiebedingten Faktoren die maßgebliche Ursache für optische Verluste in Polymerwellenleitern. Da im Rahmen dieser Arbeit im wesentlichen der nahinfraroten Wellenlängenbereich von Bedeutung ist, müssen elektronische Übergänge, die im wesentlichen bei Wellenlängen im kurzwelligeren sichtbaren und UV Bereich zu beobachten sind, nicht berücksichtigt werden.

Die molekulare Schwingungsabsorption im NIR-Bereich ist auf Ober- und Kombinationstöne der Fundamentalschwingung von Atombindungen zurückzuführen. Obertöne sind Schwingungsübergänge vom Schwingungsniveau 0 zu Schwingungsniveaus $n > 1$. Der Übergang von $n = 0$ nach $n = 1$ ($1 \leftarrow 0$) wird als Fundamentalfrequenz bezeichnet, der z.B. 1. Oberton bezeichnet den Übergang von $n = 0$ nach $n = 2$ ($2 \leftarrow 0$). Kombinationstöne bezeichnen die Absorption von Strahlung, die zu mindestens zwei Änderungen von Schwingungsniveaus führt, wie z.B. den gleichzeitigen Übergang von $n = 0$ nach $n = 1$ ($1 \leftarrow 0$) und $n = 1$ nach $n = 2$ ($2 \leftarrow 1$).

Der Zusammenhang zwischen der Fundamentalfrequenz ν_0 der Schwingung eines biatomaren Systems und der Masse der an der Schwingung beteiligten Atome A und B ist gegeben durch¹⁵⁰:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

k : Kraftkonstante der Bindung, μ : reduzierte Masse

Die reduzierte Masse ergibt sich aus den molaren Massen der Atome A und B gemäß:

$$\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B} \quad (4)$$

Mit zunehmender Masse der an der Schwingung beteiligten Atome erfolgt also eine bathochrome Verschiebung der Fundamentalfrequenz.

Zur theoretischen Abschätzung der Frequenz von Obertönen und ihrer Intensität sind in der Literatur Berechnungsverfahren beschrieben²⁰⁶⁻²⁰⁸.

Die Frequenz der Obertöne einer realen anharmonischen Schwingung kann demnach wie folgt berechnet werden:

$$\frac{\nu_n}{\nu_0} = \frac{n[1 - x(n+1)]}{1 - 2x} \quad (5)$$

n ist hierin die Schwingungsquantenzahl und ν_0 die Fundamentalfrequenz des betrachteten Oszillators. Geht die Anharmonizitätskonstante x gegen 0, d.h. wird ein harmonischer Oszillator betrachtet, entspricht der erste Oberton genau der doppelten Frequenz der Fundamentalschwingung. In der Praxis muß man durch Messung der Frequenz der Fundamentalschwingung ν_0 und mindestens des 1. zugehörigen Obertons ν_2 zunächst die Anharmonizitätskonstante einer Schwingung bestimmen, um daraus weitere Obertonfrequenzen berechnen zu können.

Neben der Frequenz der Obertöne ist eine wesentliche Frage die nach deren Intensität. Die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Materie, die zum Übergang zwischen Schwingungsniveaus führt, geht einher mit einer Änderung des Dipolmoments. Wegen der Komplexität solcher Änderungen bei Molekülen sind quantitative Bestimmungen dieser Änderungen bislang nicht möglich. Aufgrund von beschriebenen Näherungsverfahren gelangt man jedoch zu einem Ausdruck, der das Verhältnis der im Verlauf der jeweiligen Schwingung absorbierten Energie E_n ($n \leftarrow 0$) zur aufgenommenen Energie E_1 ($1 \leftarrow 0$) ausdrückt²⁰⁸:

$$\frac{E_n}{E_1} = \frac{f(K_1)}{f(K_n)} \quad (6)$$

mit

$$f(K)_n = \frac{1}{n(K - 2n - 1)} \binom{K - 2}{n} \quad (7)$$

und $K = 1/x$ (der Klammerausdruck in (7) ist ein Binomialkoeffizient).

Auf Basis dieser Gleichung kann man, nachdem die Anharmonizitätskonstante x bestimmt ist, die relativen Intensitäten der Obertöne zur Fundamentalfrequenz in grober Näherung berechnen.

Die Berechnungen zur Bestimmung der Frequenz der Obertöne als auch ihrer relativen Intensität zur jeweiligen Fundamentalschwingung sind auf Basis der in *Tabelle 4.2* zusammengefaßten Werte durchgeführt worden²⁰⁸. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 4.1* dargestellt. Die Absorption der jeweiligen Fundamentalfrequenz (E_1) beträgt für alle Bindungsarten 1.

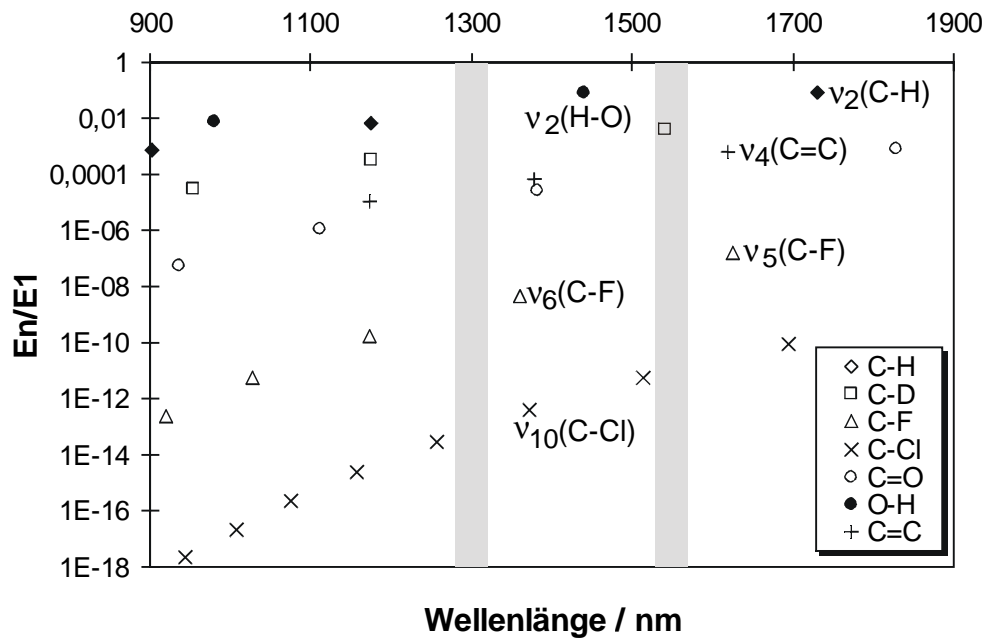


Abb. 4.1: Theoretische Frequenz und relative Intensität von Oberschwingungen ausgewählter Bindungen

Bindung	ν_1 / cm^{-1}	λ / nm	x
C-H	2950	3390	0,0190
C-D	2230	4484	0,0146
O-H	3548	2818	0,0195
C-Cl	770	12987	0,0059
C-F	1250	8000	0,0040
C=C	1635	6116	0,0180
C=O	1846	5417	0,0065

Tab. 4.2: Frequenz und Anharmonizitätskonstante relevanter Bindungen

Aus den theoretischen Betrachtungen läßt sich für die Entwicklung von niedrigdämpfenden Polymeren für den NIR-Bereich als auch für den sichtbaren Bereich ableiten, daß das Polymer möglichst perfluoriert oder perchloriert sein sollte. Hat z.B. eine C-Cl-Bindung eine angenommene Dämpfung von 1 dB/cm bei 13000 nm (Fundamentalschwingung), so beträgt die Dämpfung bei 1260 nm nur noch 3×10^{-14} dB/cm. Für eine C-H-Bindung ergibt sich unter gleichen Annahmen ein Wert

von $6,8 \times 10^{-3}$ dB/cm bei 1175 nm, für eine C-F-Bindung ein Wert von $4,7 \times 10^{-9}$ dB/cm bei 1360 nm.

Deuterierung als Ersatz für Wasserstoff führt zwar zur gewünschten Erhöhung der reduzierten Masse des C-H-Oszillators und somit zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption, doch liegt dann das Maximum von ν_2 (C-D) nahezu exakt bei 1550 nm. Die Deuterierung ist daher nur für Anwendungen bei 1300 nm sinnvoll. Einhergehend mit der Deuterierung ergibt sich bei deuteriertem PMMA gleichzeitig eine erhöhte Wasseraufnahmekapazität¹⁰¹. Eine Wasseraufnahme bedeutet aufgrund der hohen Intensität der Obertöne der O-H-Schwingungen eine deutlich erhöhte Dämpfung. Durchgeführte Messungen bei RT an durch 20 nm Filter filtriertem Millipore[®]-Wasser ergeben bei 1300 nm und 1550 nm Dämpfungen von $(5,767 \pm 0,001)$ dB/cm und $(50,3 \pm 0,3)$ dB/cm. Da die in der optischen Übertragungstechnik verwendeten Laserquellen hinsichtlich der Peakwellenlänge um bis zu ca. ± 10 nm schwanken können, ist der Bereich um diese Wellenlängen in den *Abbildungen 4.2 a* und *b* dargestellt.

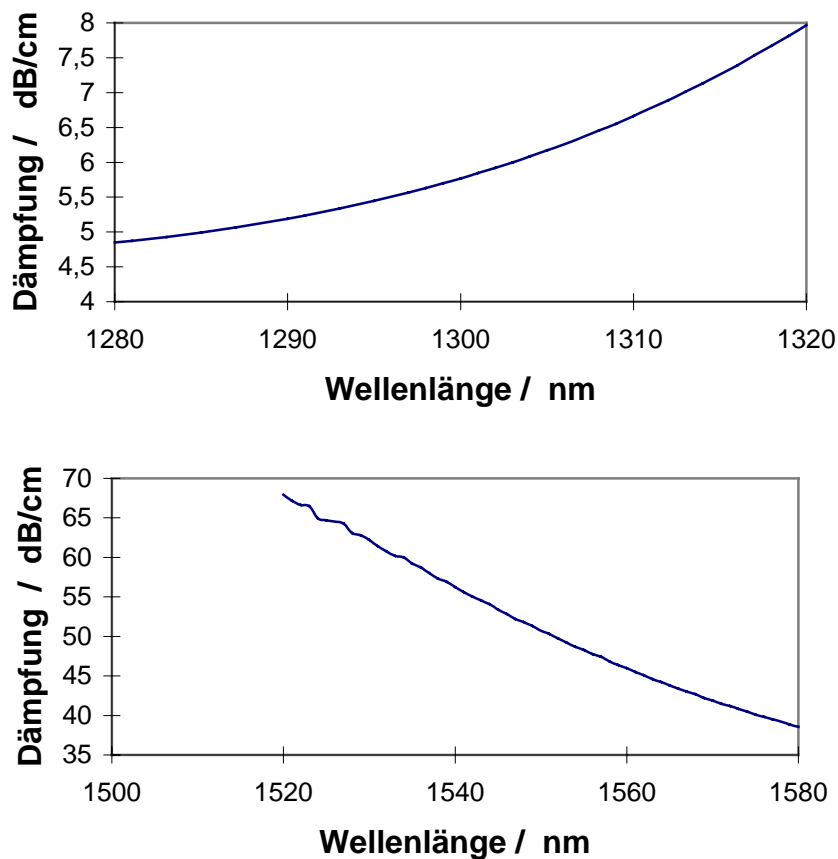
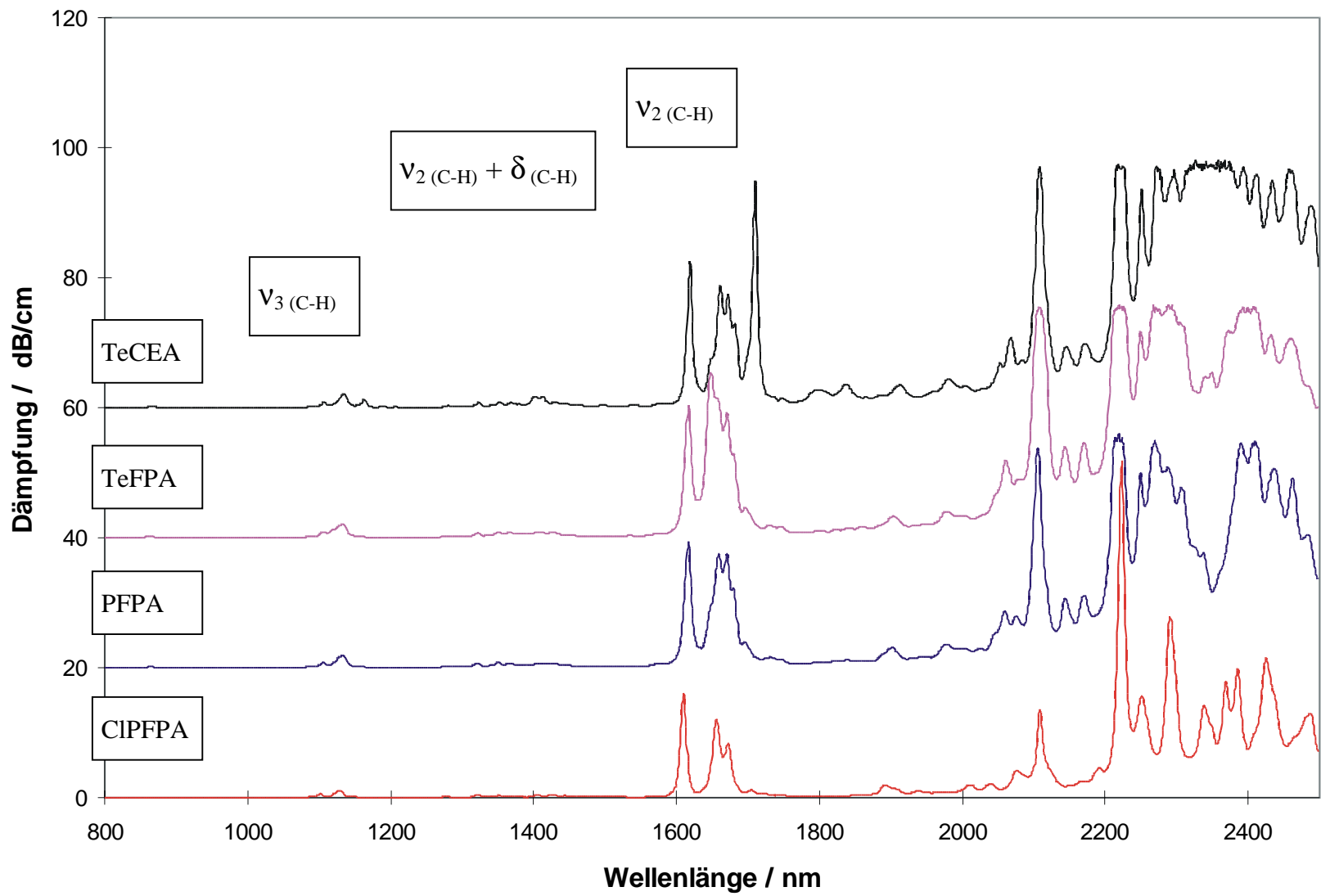


Abb. 4.2 a,b: Absorption von MilliporeTM-Wasser (20 nm filtriert) im Bereich der Telekommunikationswellenlängen

Polymere für optische Anwendungen im NIR-Bereich sollten also eine geringe Wasseraufnahmekapazität besitzen. In Einmodenglasfasern z.B. führt ein OH-Gehalt von 1 ppm zu Zusatzdämpfungen von ca. 0,9 dB/km bei 1300 nm und 0,6 dB/km bei 1550 nm¹.

In *Abbildung 4.3 a-d* sind exemplarisch die NIR-Spektren von einigen der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten bzw. verwendeten Monomere graphisch dargestellt. Die entsprechende Zuordnung der Banden ist der *Abbildung* zu entnehmen. *Abbildung 4.4* zeigt eine Ausschnittsvergrößerung von *Abbildung 4.3* im Telekommunikations-Wellenlängenbereich.

Abb. 4.3 a-d: NIR-Spektren halogenierter Acrylate



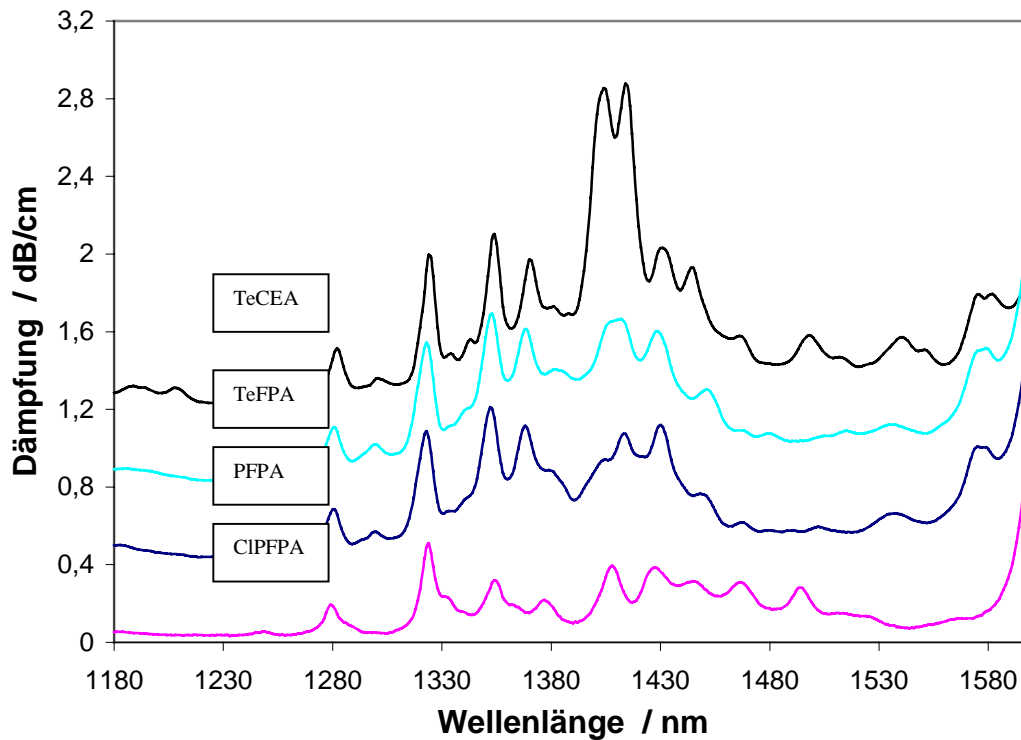


Abb. 4.4: NIR-Spektren von TeCEA-, TeFPA-, PFPA- und ClPFPA-Monomer; die Dämpfung von TeCEA wurde aus Darstellungsgründen um 1,20 dB/cm, von TeFPA um 0,80 dB/cm und von PFPA um 0,40 dB/cm erhöht.

Allgemein liegen die aus anwendungsspezifischer Sicht interessanten Wellenlängen (1300 und 1550 nm) nicht direkt im Bereich der Absorptionsmaxima der Ober- und Kombinationstöne der C-H-Schwingungen, doch ist ein Einfluß auf die Dämpfung aufgrund der endlichen Bandenbreite deutlich auszumachen. In den theoretischen Betrachtungen von Groh et al. werden die Kombinationstöne $\nu_{2(C-H)} + \delta_{(C-H)}$ im Bereich zwischen 1300 und 1550 nm jedoch nicht berücksichtigt²⁰⁸.

Bestimmt man die integralen Bandenintensitäten für $\nu_{3(C-H)}$ und $\nu_{2(C-H)}$, so sollte sich gemäß den theoretischen Berechnungen auf Basis von Gleichung (6) unabhängig vom betrachteten Monomer ein theoretisches Intensitätsverhältnis $\nu_{2(C-H)} / \nu_{3(C-H)}$ von 11,3 ergeben.

Die experimentellen Bandenintensitätsverhältnisse $\nu_{2(C-H)} / \nu_{3(C-H)}$ betragen bei den untersuchten Monomeren jedoch zwischen minimal 12,2 (MML) und maximal 21,5 (TeCEA). Integriert wird je nach Monomer zwischen typisch 1060 nm und 1270 nm für $\nu_{3(C-H)}$ und zwischen 1540 nm und 1830 nm für $\nu_{2(C-H)}$.

Die Obertöne von Carbonylschwingungen, die im IR bei 1760 cm^{-1} (5681 nm; $\nu_{1(C=O)}$) noch die intensivste Bande im Spektrum der (Meth)acrylate und Lactone darstellen,

sind im NIR zwischen 1880 nm und 1920 nm (ν_3 (C=O)) mit Maximalintensitäten zwischen 3 und 7 dB/cm zu beobachten. Der vierte Oberton der Carbonylschwingung wird bei ca. 1430 nm mit Intensitäten zwischen 0,3 und 0,7 dB/cm erwartet, ist aber experimentell nicht von ν_2 (C-H) + δ (C-H) unterscheidbar. Der Dämpfungsanteil von Carbonylgruppen bei 1300 nm und 1550 nm kann zusammenfassend als vernachlässigbar angesehen werden. Das Polymerrückgrad beruhend auf C-C-Bindungen verursacht ebenfalls näherungsweise keine Absorption im NIR.

Das Maximum von ν_2 (=CH) sowohl in den synthetisierten Acrylaten und Methacrylaten als auch den α -Methylenlactonen liegt bei 1620 ± 4 nm. Diese sehr intensive Bande mit einer typischen FWHM-Breite von 15 nm kann somit zur Dämpfung bei 1550 nm beitragen. Der Umsatz der Polymerisation kann demnach die resultierende Dämpfung bei 1550 nm beeinflussen. Eine Quantifizierung dieser Aussage durch Separierung des Dämpfungsanteils der 1620 cm^{-1} Bande von anderen Dämpfungsfaktoren hat sich als nicht möglich erwiesen.

Für eine potentielle Anwendung sind die NIR-Spektren der Polymere ausschlaggebend. Diese weichen natürlich von den Spektren der jeweiligen Monomere ab, doch vermitteln die Monomerspektren bereits eine zumindest qualitativ gute Abschätzung der zu erwartenden Polymer-Ergebnisse. Exemplarisch sind die Monomer-NIR-Spektren von MMA- und TeCEMA-Monomeren sowie die korrespondierenden Polymerspektren in *Abbildung 4.5* gezeigt. Damit die Spektren optisch besser separiert werden können, ist zu den MMA- und PMMA-Spektren jeweils eine Dämpfung von 1 dB/cm addiert. Bei den Polymerproben handelt es sich um photochemisch polymerisierte Proben (1 w% Darocur 1173TM, 60 min UV).

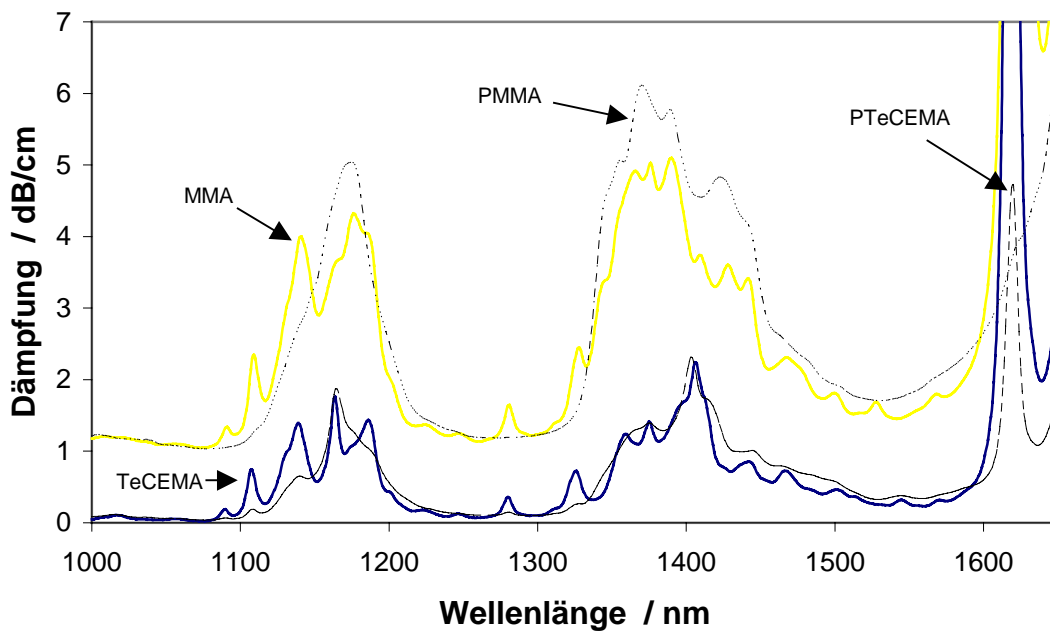


Abb. 4.5: NIR-Spektren von MMA, TeCEMA, PMMA und PTeCEMA

Die optische Dämpfung um 1300 nm und 1550 nm erfährt durch die Polymerisation keine wesentliche Änderung. Dies gilt ebenso für die Mehrzahl der nicht abgebildeten Monomere und Polymere.


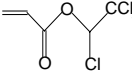
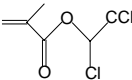
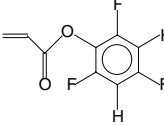
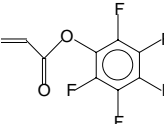
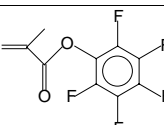
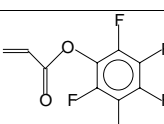
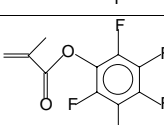
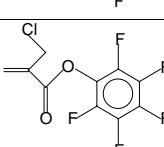
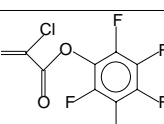
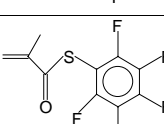
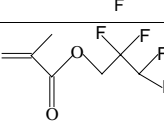
Zur qualitativen Abschätzung des Polymerisationsgrades auch im Wellenleiter eignet sich hervorragend die sehr intensive ν_2 ($=\text{CH}$) der Doppelbindung bei 1620 nm. So zeigt das PTeCEMA-NIR-Spektrum bei 1620 nm noch eine deutliche Bande, während die korrespondierende Bande im PMMA-Spektrum nicht mehr zu erkennen ist. Das MMA-Polymer enthält demzufolge näherungsweise kein freies Monomer mehr. Dieses Ergebnis entspricht den NMR- und schwingungsspektroskopischen Analysen von photochemisch polymerisiertem MMA. PTeCEMA enthält hingegen ca. 8 % Monomer. Werden durch cut-back-Messungen die Monomer- und Polymer-NIR-Spektren quantitativ erfaßt, ist auch die quantitative Ungesättigkeitsbestimmung auf Basis dieser Bande möglich.

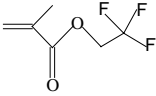
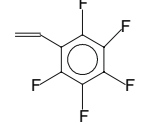
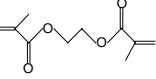
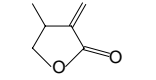
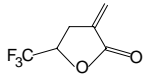
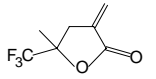
Maßgeblich für die integrale Absorption im NIR-Bereich ist insgesamt die Konzentration an C-H-Bindungen $N_{\text{C-H}}$ im Polymer bzw. Monomer. Die Spektren in den *Abbildungen 4.3, 4.4 und 4.5* zeigen qualitativ deutlich den starken Rückgang der integralen Absorption mit sinkendem C-H-Bindungsanteil der jeweiligen Monomere. $N_{\text{C-H}}$ kann bei bekannter Anzahl der C-H-Bindungen pro Monomereinheit $x_{\text{C-H}}$ und Dichte ρ des Polymers gemäß **(8)** berechnet werden.

$$N_{C-H} = \frac{x_{C-H} \cdot \rho}{M} \quad (8)$$

Für die untersuchten Monomere und Polymere sind die Konzentrationen N_{C-H} mit der Dämpfung bei 1300 und 1550 nm in *Tabelle 4.3* zusammengefaßt. Die experimentellen Dichten sind *Tabelle 3.3* entnommen. Die Monomere, deren Reinheit mindestens 98,4 % (GC) beträgt (gilt für bei RT flüssige Monomere), werden vor den Messungen über Molekularsieb getrocknet und durch einen 0,02 µm Anotop[®]-Filter filtriert. Der Wassergehalt beträgt maximal 0,03 % (Karl-Fischer-Titration). Die Messungen erfolgen in Küvetten unterschiedlicher Schichtdicken. Die angegebenen Dämpfungswerte der Monomere bei 1300 nm und 1550 nm erhält man durch lineare Regression mit einem maximalen Fehler von 0,006 dB/cm.

Zur Bestimmung der Dämpfung der Homopolymere werden die entsprechenden getrockneten und 0,02 µm filtrierten Monomere mit 1 w% Darocur 1173TM versetzt, in Glasröhren (1 cm Durchmesser) eingefüllt, im Vakuum entgast, mit Argon gespült, und unter UV-Licht bei RT polymerisiert. Die resultierenden Polymerproben (ca. 3-5 cm Länge) werden an den Endflächen poliert und die Dämpfung für unterschiedliche Probenlängen bestimmt (Cut-Back-Methode). Der maximale Fehler der angegebenen Dämpfung bei 1300 nm und 1550 nm beträgt für die Polymere 0,018 dB/cm. Ursache für den deutlich höheren Fehler bei der Bestimmung der Polymerdämpfung sind teilweise auftretende Inhomogenitäten, d.h. Brechzahlfluktuationen, innerhalb der Polymerproben und Poliereinflüsse, wie Rauheit und Winkelfehler. Der Photoinitiator Darocur 1173TM hat eine Dämpfung von $(4,35 \pm 0,01)$ dB/cm bei $\lambda = 1550$ nm und $(0,60 \pm 0,01)$ dB/cm bei $\lambda = 1300$ nm. Der Einfluß nicht umgesetzten Initiators auf die Polymerdämpfung bei $\lambda = 1300$ nm ist somit vernachlässigbar, bei $\lambda = 1550$ nm kann jedoch ein Beitrag zur Gesamtdämpfung von bis zu maximal ca. 0,04 dB/cm möglich sein.

Struktur	Kurzbezeichnung	N_{C-H} (Monomer) $mmol/cm^3$	Dämpfung (Monomer) 1300 nm dB/cm	Dämpfung (Monomer) 1550 nm dB/cm	N_{C-H} (Polymer) $mmol/cm^3$	Dämpfung (Polymer) 1300 nm dB/cm	Dämpfung (Polymer) 1550 nm dB/cm
	MMA	74,79	0,36	0,51	89,75	0,30	0,81
	TeCEA	25,02	0,15	0,32	27,59	0,08	0,28
	TeCEMA	33,87	0,18	0,26	38,35	0,12	0,36
	TrFPA	32,23	0,21	0,32	-	-	-
	TeFPA	25,11	0,19	0,28	27,77	0,09	0,21
	TeFPMA	34,39	0,21	0,23	37,60	0,10	0,32
	PFPA	18,33	0,15	0,22	21,20	0,07	0,21
	PFPMA	27,88	0,20	0,18	32,01	0,08	0,33
	α - CIPFPA	21,45	0,17	0,20	- ^c	-	-
	CIPFPA	11,37	0,13	0,09	-	-	-
	PFPTMA	27,55	0,12	0,18	28,86	0,05	0,20
	TeFPrMA ^d	50,13	0,37	0,15	56,80	0,12	0,49

Struktur	Kurzbezeichnung	N_{C-H} (Monomer) mmol/cm^3	Dämpfung (Monomer) 1300 nm dB/cm	Dämpfung (Monomer) 1550 nm dB/cm	N_{C-H} (Polymer) mmol/cm^3	Dämpfung (Polymer) 1300 nm dB/cm	Dämpfung (Polymer) 1550 nm dB/cm
	TrFEMA ^d	49,13	0,37	0,26	56,30	0,13	0,53
	PFS	22,13	0,24	0,24	24,54	0,07	0,19
	EGDMA	74,45	0,39	0,63	95,35	0,25	0,76
	EGDMA d ₁₄	0	0,05	1,27	0	0,09	1,49
	MML	75,81	0,28	0,31	94,66	0,36	1,22
	TFML	40,95	0,19	0,34	46,79	0,12	0,46
	TFMML	52,62	0,19	0,37	-	-	-

a: aus Lösungen in MML bestimmt; b: aus Lösungen in PFPMA bestimmt; c: polymerisiert nicht; d: Lancaster

Tab. 4.3: Dämpfung von Monomeren und Homopolymeren bei 1300 nm und 1550 nm

In *Abbildung 4.6* ist die optische Dämpfung aller untersuchten Monomere bei 1300 nm und 1550 nm gegen N_{C-H} aufgetragen.

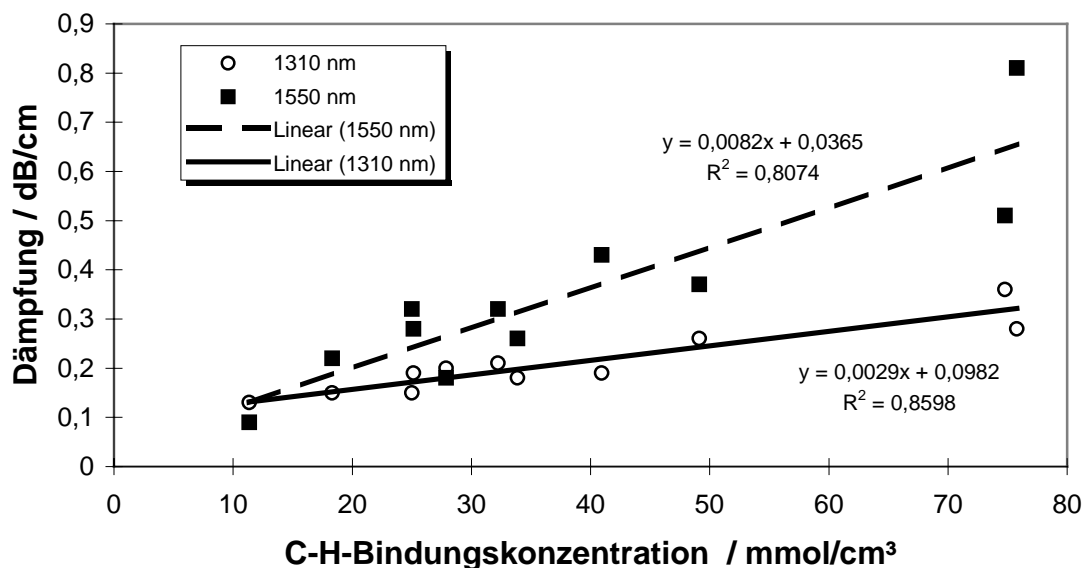


Abb. 4.6: Dämpfung von Monomeren (s. Tab. 4.3) bei 1300 nm und 1550 nm gegen die C-H-Bindungskonzentration

Diese Auftragung ermöglicht die quantitative Abschätzung der Dämpfung von Monomeren (Acrylate, Methacrylate, α -Methylenlactone) bei 1300 nm und 1550 nm auf Basis von N_{C-H} . Die C-H-Bindungskonzentration selbst kann bei bekannter Strukturformel, der experimentellen oder theoretischen Dichte sowie des Molekulargewichtes gemäß (8) berechnet werden.

Die für die praktische Anwendung in optischen Wellenleitern maßgebliche Größe ist jedoch die Polymerdämpfung. *Abbildung 4.7* zeigt die Polymerdämpfung als Funktion der C-H-Bindungskonzentration in Polyacrylaten und Polymethacrylaten. Diese Auftragung ermöglicht erstmals eine Vorhersage der zu erwartenden Polymerdämpfung für diese Materialien bei den Telekommunikationswellenlängen 1300 nm und 1550 nm.

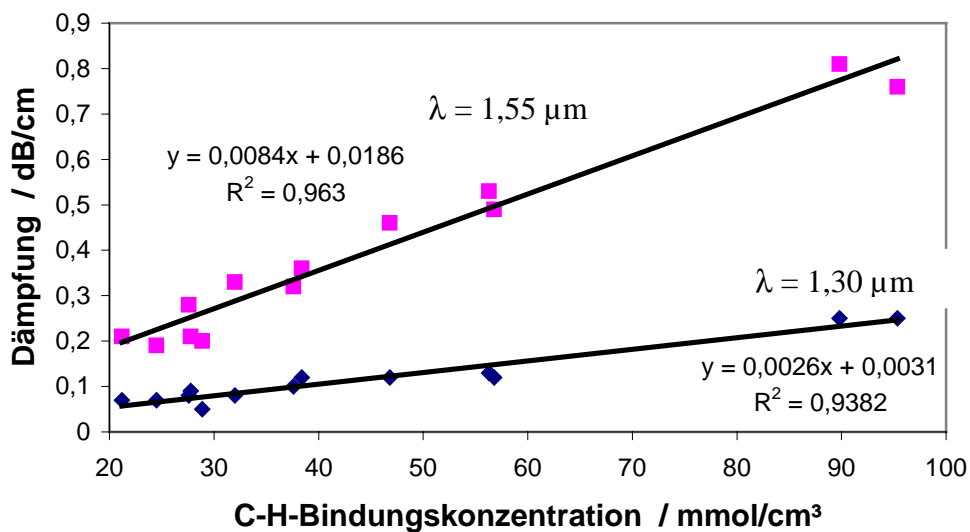


Abb. 4.7: Dämpfung von Polymeren (s. Tab. 4.3) bei 1300 nm und 1550 nm gegen die C-H-Bindungskonzentration (PMML ist nicht berücksichtigt)

Für die im Rahmen dieser Arbeit angestrebte Verwendung in mittels Abformtechnik hergestellten Wellenleitern ist eine Reduktion der C-H-Bindungskonzentration unter einen Wert von ca. 20 mmol/cm³ nicht möglich. Die Gründe hierfür ergeben sich aus dem in Kapitel 2.3 definierten Anforderungsprofil für Wellenleitermaterialien.

Die Temperaturabhängigkeit der Dämpfung im NIR-Bereich exemplarisch ausgewählter Homopolymere ist in *Abbildung 4.8* zusammengefasst. Hierzu werden photochemisch polymerisierte Homopolymerstäbe (1 w% Darocur 1173TM, 60 min UV) mit einem Durchmesser von 18 mm hergestellt, die an den Endflächen senkrecht zur Längsachse poliert werden. Diese Stäbe werden in einen bis 98 °C temperierbaren Probenhalter eingesetzt. Die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Meßpunkten betragen jeweils 20 min. Diese 20 min untergliedern sich in ca. 3 min Aufheizphase und ca. 17 min Temperphase.

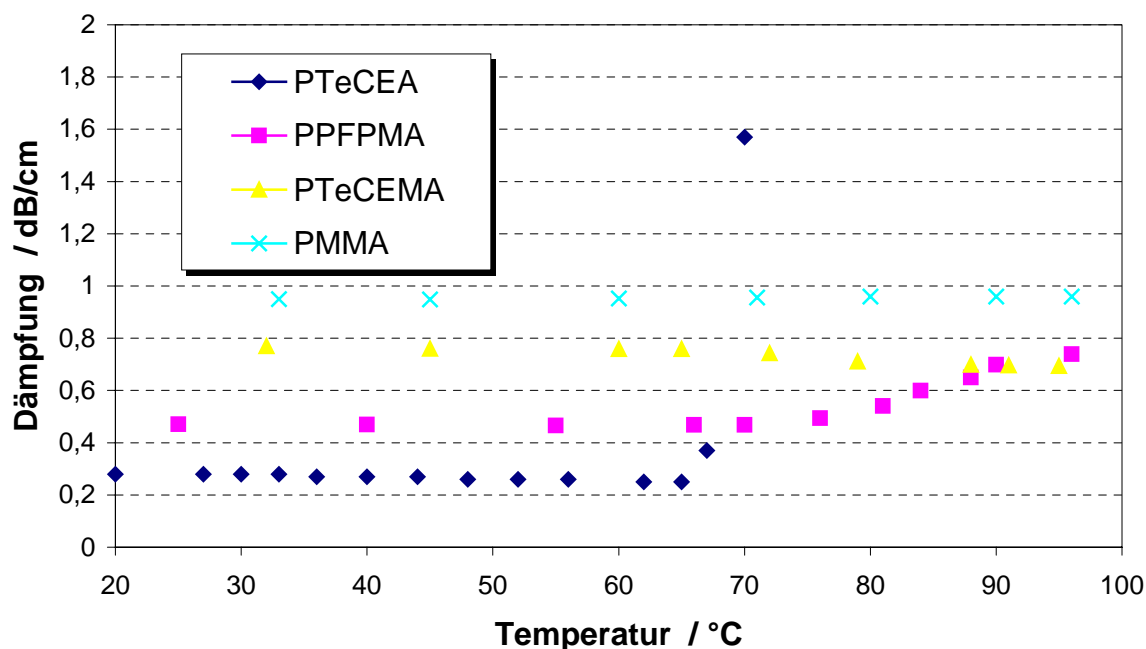


Abb. 4.8: Temperaturabhängigkeit der Dämpfung von PMMA, PTeCEA, PTeCEMA und PPFMA bei einer Wellenlänge von 1550 nm

Sowohl die Dämpfung von TeCEMA als auch von PTeCEA wird mit steigender Temperatur zunächst geringer. Ursache dieses Effektes ist das Auftreten von kristallinen Bereichen (Rissen) in diesen Polymeren, die durch thermische Behandlung „ausheilen“. Die Intensität dieser Rißbildung steigt in der Regel mit zunehmendem Alter der Proben. Eine aussagekräftige Abhängigkeit der Rißbildung von den Lagerbedingungen kann nicht erkannt werden. Der Prozeß der Rißbildung ist reversibel, d.h. nach dem „Ausheilen“ bilden sich nach einigen Wochen Lagerung bei RT erneut Risse.

Die optische Dämpfung von PTeCEA steigt ab 70 °C stark an. Ursache hierfür ist eine starke Verformung der Probe. Die Temperatur von 70 °C korrespondiert mit der bestimmten Glasübergangstemperatur für PTeCEA von 74 °C, d.h. das Material zeigt ein für Thermoplaste typisches Verhalten. Eine entsprechende Verformung bei PTeCEMA ist im Meßbereich nicht zu beobachten und aufgrund der Glasübergangstemperatur von 112 °C auch nicht zu erwarten. Der hier beobachtete „Ausheilungsprozeß“ ist bei 88 °C abgeschlossen.

Die Dämpfung von PPFMA ist im Bereich zwischen RT und 76 °C konstant. Ab 76 °C steigt die Dämpfung langsam an. Dieses Verhalten korrespondiert mit der Glasübergangstemperatur von 72 °C, d.h. auch in diesem Fall ist der Anstieg der Dämpfung auf eine mechanische Verformung der Probe zurückzuführen.

Die Dämpfung von PMMA, welches eine Glasübergangstemperatur von 95 °C hat, ist über den gesamten Temperaturbereich konstant.

4.2.2 Brechungsindizes der Wellenleitermaterialien

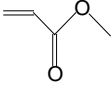
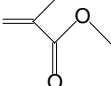
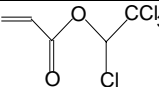
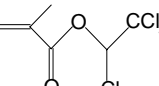
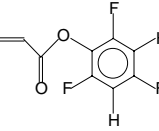
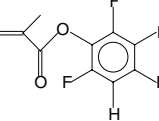
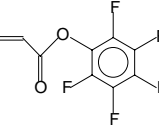
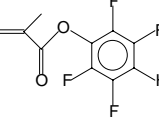
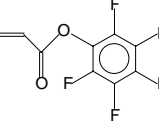
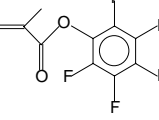
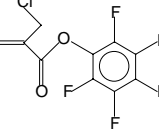
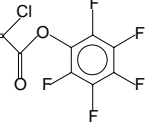
Der Brechungsindex des Wellenleitermaterials muß mit einer Genauigkeit von $\leq 0,001$ auf das jeweils verwendete Substratmaterial abgestimmt werden. Hieraus ergibt sich bereits in der Synthesepaltung der Monomere die Notwendigkeit der Abschätzung des zu erwartenden Polymerbrechungsindex. Theoretische Betrachtungen zur Berechnung der Brechungsindizes n organischer Materialien sind von Van Krevelen zusammengefaßt worden¹⁵¹. Die grundlegenden Gleichungen gehen u.a. zurück auf Lorentz und Lorenz (1880).

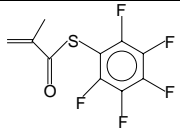
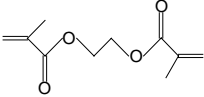
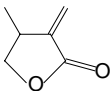
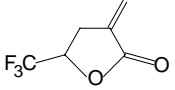
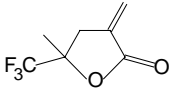
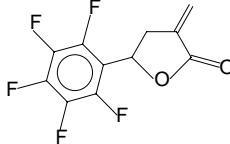
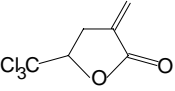
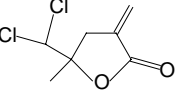
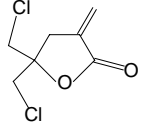
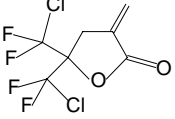
$$\text{Lorentz-Lorenz: } n = \left(\frac{1 + 2 \frac{R_{LL}}{V}}{1 - \frac{R_{LL}}{V}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Die zur Berechnung der Brechungsindizes auf Basis dieser Gleichungen benötigten molaren Refraktionen R einzelner molekularer Baugruppen wurden durch Untersuchung zahlreicher flüssiger organischer Verbindungen als auch von Polymeren ermittelt und tabelliert¹⁵¹. Durch Addition der tabellierten Inkremente kann somit die molare Refraktion einer Monomereinheit berechnet werden. Für die Bestimmung der molaren Volumina V ist neben der Molmasse der Monomereinheit M die Kenntnis der Dichte des Polymers bzw. Monomers notwendig. Die in *Tabelle 4.4* zur Brechungsindexberechnung verwendeten theoretischen Dichtewerte sind aus *Tabelle 3.3* entnommen.

Die Berechnung der Brechungsindizes der in *Tabelle 4.4* aufgeführten Monomere wird mit einer kommerziell verfügbaren Software (ACD/Labs Software ChemSketch 3.5) durchgeführt. Der Fehler dieser Berechnung wird mit $\pm 0,02$ angegeben.

Die Abschätzung des Brechungsindex eines Polymers aus dem zuvor experimentell bestimmten Brechungsindex der Monomere gelingt für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Verbindungen mit hoher Genauigkeit.

Monomer	Kurzbezeichnung	Monomer n_D^{20} (Experiment) (n_D^{20} (Theorie))	Polymer n_D^{20} (Experiment) (n_D^{20} (Theorie))	Δn
	MA	1,4037 (1,390)	1,4725 ¹ -	0,0688 -
	MMA	1,4140 (1,400)	1,491 (1,455)	0,077 (0,055)
	TeCEA	1,4888 (1,503)	1,529 (1,544)	0,040 (0,041)
	TeCEMA	1,4866 (1,499) 1,4856 ¹⁵⁰	1,528 (1,542) 1,5179 ¹⁵⁰	0,041 (0,043)
	TrFPA	1,4621 (1,466)	1,501 (1,539)	0,039 (0,073)
	TrFPMA	- (1,465)	- (1,532)	- (0,067)
	TeFPA	1,4504 (1,451)	1,492 (1,510)	0,042 (0,059)
	TeFPMA	1,4531 (1,452)	1,5024 (1,506)	0,093 (0,054)
	PFPA	1,4344 (1,437)	1,4787 (1,500)	0,044 (0,063)
	PFPMA	1,4368 (1,430) 1,4413 ¹⁵⁰	1,4865 (1,497) 1,4873 ¹⁵⁰	0,050 (0,067) 0,046
	CIMPFPA	1,4607 (1,459)	- (1,511)	- ^d (0,052)
	CIPFPA	1,4541 (1,457)	1,493 ^c (1,500) ¹⁵⁰	0,039 (0,055)

Monomer	Kurzbezeichnung	Monomer n_D^{20} (Experiment) (n_D^{20} (Theorie))	Polymer n_D^{20} (Experiment) (n_D^{20} (Theorie))	Δn
	PFPTMA	1,4941 (1,487)	1,544 (-)	0,050 (-)
	EGDMA	1,4542 (1,449)	1,5021 (1,476)	0,048 (0,027)
	[D14]-EGDMA		1,5041	
	MML	1,4644 (1,451)	1,5134 (1,486)	0,049 (0,035)
	TFML	1,4014 (1,389)	1,4370 ^c (1,418)	0,044 (0,029)
	TFMML	1,4037 (1,400)	1,448 (1,425)	0,044 (0,025)
	PFPML	1,4736 ^a (1,477)	- (1,504)	- ^d (0,027)
	TrCMML	- (1,519)	- (1,544)	- (0,025)
	11DCML	1,5044 ^b (1,496)	1,535 ^f (1,514)	0,031 (0,018)
	13DCML	1,5079 ^a (1,499)	1,5107 ^a (1,524)	0,028 (0,025)
	DCTFML	1,4278 (1,431)	- (1,459)	- (0,028)

a: aus Lösungen in MML bestimmt; b: aus Lösungen in PFPMA bestimmt; c: aus Copolymer mit TeCEA/PFPA bestimmt; d: polymerisiert nicht; e: aus Copolymeren mit MML; f: aus Copolymeren mit PFPMA bestimmt

Tab. 4.4: Theoretische und experimentell bestimmte Brechungsindizes verwendeter Monomere und Homopolymere

Aufgrund ihrer Brechungsindizes sind die Polymere von TeFPA und TeFPMA als Wellenleiternmaterial für die Kombination mit PMMA als Substratmaterial

($n_D^{20} = 1,491$) besonders interessant. Zur Einstellung eines um 0,005 zu PMMA erhöhten Brechungsindex sind bei diesen Polymeren nur sehr geringe Anteile eines zweiten Monomers notwendig.

Exemplarisch für alle verwendeten Monomere ist die Dispersion von PFPMA und PFPMA im Wellenlängenbereich von 589 nm bis 1550 nm in *Abbildung 4.9* dargestellt.

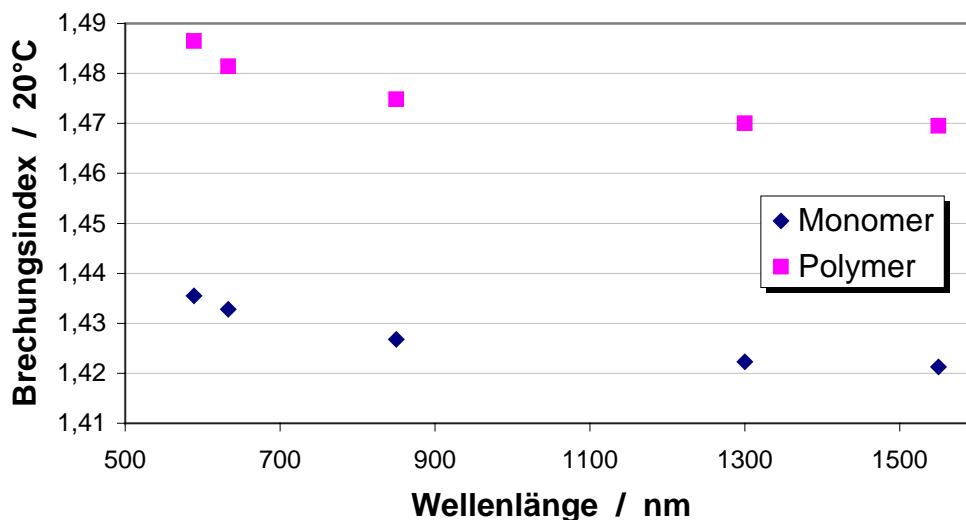


Abb. 4.9: Materialdispersion von PFPMA und PPFMA bei 20°C

Idealerweise entspricht der Brechungsindex des Homopolymers exakt dem gewünschten Wellenleitermaterial-Index. In der Praxis ist jedoch das Mischen mindestens zweier Monomere notwendig, um einen geeigneten Wellenleiter-Brechungsindex einzustellen. Das Mischen mindestens zweier Monomere birgt jedoch das Risiko von Brechzahlfluktuationen im Wellenleitermaterial aufgrund nicht statistischer Copolymerisation. Insbesondere wenn die gemischten Homopolymere weit auseinanderliegende Brechungsindizes aufweisen, ist die erwartete resultierende optische Streuung dann besonders groß.

Eine gute Möglichkeit zur Einstellung des Brechungsindex ist durch die Synthese von Acrylaten und Methacrylaten mit partiell fluorierten Phenolen als Alkoholkomponente des Esters (z.B. PFPA, TeFPA, TrFPA) gegeben. Diese ist der Verwendung von z.B. chlorierten Acrylaten und Methacrylaten zur Brechungsindexanhebung aus Gründen der chemischen Stabilität und toxikologischen Bedenken vorzuziehen. Der Vorteil von aromatischen C-H-Bindungen in z.B. TeFPA und TrFPA ist, daß diese eine hohe molare Refraktion aufweisen und gleichzeitig einen relativ geringen Beitrag zur optischen Dämpfung bei 1300 nm und 1550 nm aufweisen. So steigt der Brechungsindex von PFPA zu TrFPA um 0,028, die Dämpfung bei 1300 nm von 0,15 dB/cm auf 0,21 dB/cm.

4.3 Theoretische Betrachtungen - BPM-Simulationen

4.3.1 Einfluß der Substratdämpfung auf die Gesamtdämpfung

Aufgrund des hohen evaneszenten Feldanteils in einmodigen Wellenleitern trägt das Substrat zur resultierenden Wellenleiterdämpfung bei. Dieser Sachverhalt wird im folgenden theoretisch betrachtet.

Der Einfluß der Substratdämpfung auf die Gesamtdämpfung der Wellenleiter wird mit Hilfe von BPM-Simulationen (BeamProp™) bestimmt. In den *Abbildungen 4.10* und *4.11* sind die Ergebnisse für die Wellenlängen 1,31 μm und 1,55 μm zusammengefaßt. Den theoretischen Berechnungen liegen näherungsweise die für PMMA VQ 101 S bestimmten Dämpfungen bei diesen Wellenlängen zugrunde. Diese betragen 0,4 dB/cm bei 1,31 μm und 1,0 dB/cm bei 1,55 μm . Andere verwendete Substratmaterialien, wie PMMI, Lacton/MMA-Copolymere, TPX u.a. weichen nicht wesentlich von diesen Dämpfungswerten ab (Kap. 2). Die optischen Eigenschaften des angenommenen Deckels entsprechen denen des Substrats. Die Wellenleitergeometrie beträgt $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ und der Brechungsindex des Substrats wird zu 1,480 bei 1,31 μm und 1,55 μm Wellenlänge angenommen (PMMA-Werte). Variablen der Simulationen sind die Brechungsindexdifferenz (Δn) zwischen Wellenleiter und Substrat sowie die Dämpfung des Wellenleitermaterials. Die Brechungsindexdifferenz wird im Bereich von 0,004 bis 0,010 und die Wellenleitermaterialdämpfung im Bereich von 0 dB/cm bis 0,4 dB/cm bei 1,31 μm und von 0 dB/cm bis 1,0 dB/cm bei 1,55 μm variiert. Ein- und ausgekoppelt wird in der Simulation mit einer Standard Einmodenfaser mit gaußförmigem Feld und $1/e$ -Durchmessern von 9,3 μm bei 1,31 μm Wellenlänge und 10,5 μm bei 1,55 μm Wellenlänge. Die Koppelverluste für die jeweiligen Parameter werden bestimmt, indem komplementäre Simulationen ohne Substrat- und Wellenleiterdämpfungen durchgeführt werden. Rauheiten oder andere Wellenleiterdefekte sind hier nicht berücksichtigt.

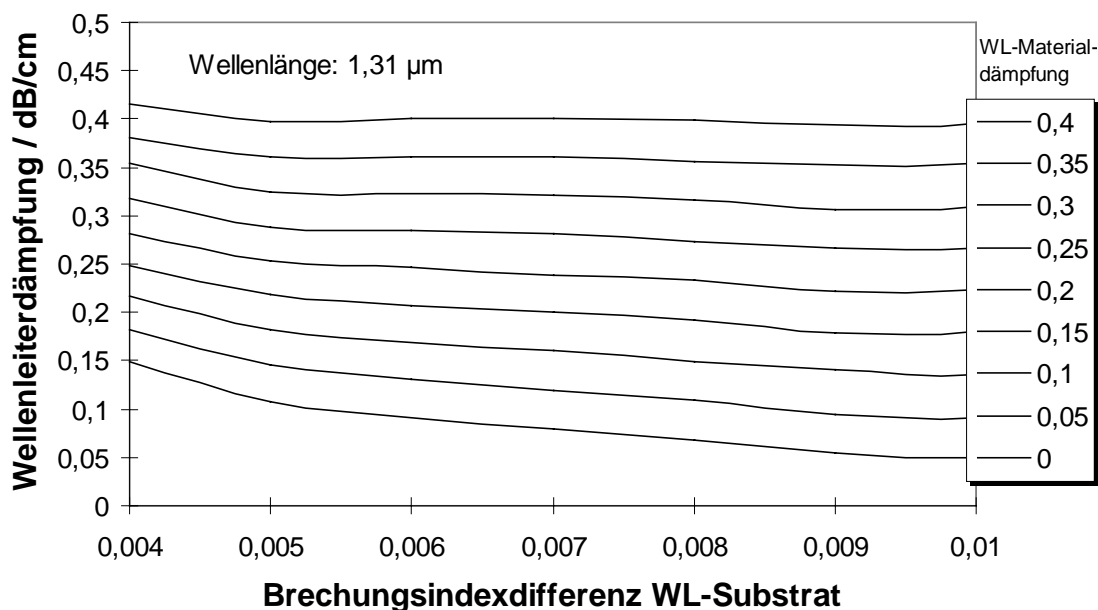


Abb. 4.10: Resultierende Wellenleiterdämpfung für verschiedene angenommene Wellenleitermaterialdämpfungen in Abhängigkeit der Brechungsindexdifferenz WL-Substrat bei einer Wellenlänge von 1,31 μm ; Substratdämpfung: 0,4 dB/cm

Die Ergebnisse zeigen deutlich den Einfluß der im Vergleich zur angenommenen Wellenleitermaterialdämpfung höheren Substratdämpfung auf die real zu erwartende Wellenleiterdämpfung. Dieser Einfluß ist insbesondere bei sehr niedrigen Wellenleiterdämpfungen aufgrund der hohen Differenz zur Substratdämpfung besonders ausgeprägt. Ein Wellenleitermaterial mit einer Dämpfung von 0 dB/cm bei einem typischerweise verwendeten Δn von 0,005 zeigt allein durch den Einfluß der höheren Substratdämpfung bereits eine resultierende Wellenleiterdämpfung von 0,11 dB/cm. Für eine Wellenleitermaterialdämpfung von 0,15 dB/cm, welche etwa den real verwendeten Materialsystemen entspricht, wird eine Wellenleiterdämpfung von 0,22 dB/cm berechnet, d.h. die Zusatzdämpfung aufgrund der Substratdämpfung beträgt unter diesen Annahmen 0,07 dB/cm. Der geringer werdende Einfluß der Substratdämpfung mit steigendem Δn entspricht der Konzentrierung der geführten Mode auf einen geringeren Querschnitt, wodurch der Einfluß der höheren Substratdämpfung kontinuierlich abnimmt.

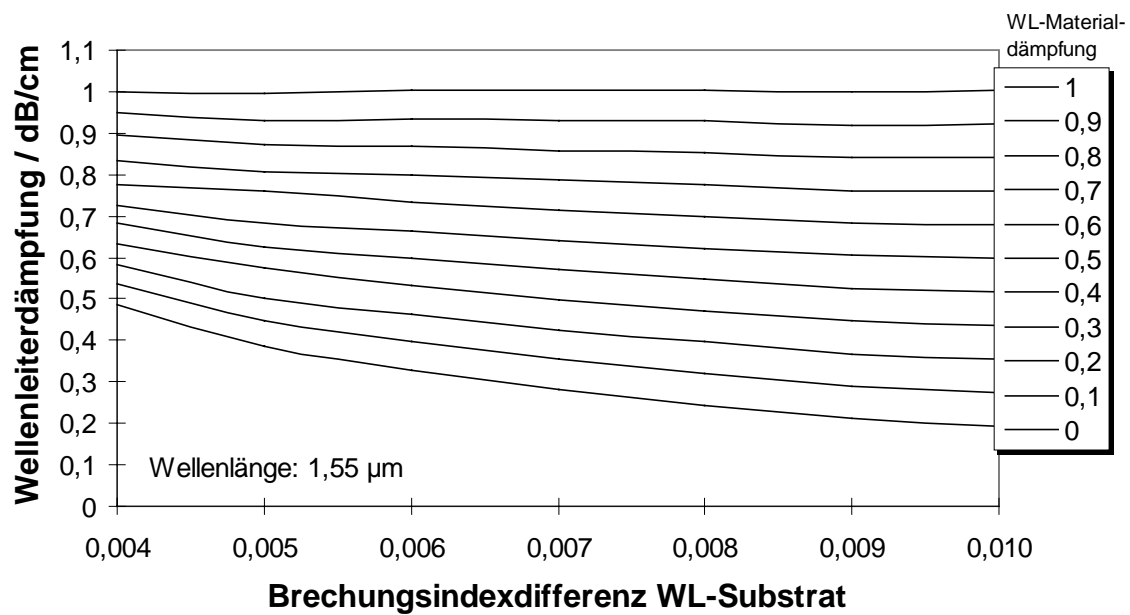


Abb. 4.11: Resultierende Wellenleiterdämpfung für verschiedene angenommene Wellenleitermaterialdämpfungen in Abhängigkeit der Brechungsindexdifferenz WL-Substrat bei einer Wellenlänge von 1,55 μm ; Substratdämpfung: 1,0 dB/cm

Die im allgemeinen deutlich größere Differenz zwischen der Wellenleitermaterialdämpfung und der Substratdämpfung bei 1,55 μm resultiert in Verbindung mit dem höheren evaneszenten Feldanteil in einem noch größeren negativen Einfluß. Für eine Wellenleitermaterialdämpfung von 0 dB/cm bei einem Δn von 0,005 ergibt sich so bereits eine resultierende Wellenleiterdämpfung von 0,39 dB/cm. Für eine Wellenleitermaterialdämpfung von 0,3 dB/cm, die etwa der Dämpfung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien entspricht, wird eine Wellenleiterdämpfung von 0,58 dB/cm berechnet.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die Substratdämpfung, insbesondere bei einer Wellenlänge von 1,55 μm , einen maßgeblichen Einfluß auf die resultierende Gesamtdämpfung hat und somit idealerweise die Substratmaterialien in die Materialentwicklung für einmodige Wellenleiterapplikationen einzubinden sind.

4.3.2 Einfluß der Wellenleiterraueheiten auf die Gesamtdämpfung

Zur Bestimmung von Rauheitswerten auf Oberflächen gibt es eine Vielzahl von Kenngrößen, die in der Literatur auch zur Beschreibung optischer Oberflächen nicht einheitlich verwendet werden. Auch ist es generell schwierig, rauhe Oberflächen mit nur einer Kenngröße zu beschreiben²⁰⁹. Der durch Oberflächenrauheiten bedingte optische

Leistungsverlust einmodiger Wellenleiter mit den geometrischen Dimensionen $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ wird mittels BeamProp™-Simulationen bestimmt. Den Berechnungen und der verwendeten optischen Meßtechnik (optisches Oberflächenprofilometer UBM Meßtechnik GmbH) liegt die Verwendung der Rauheitskenngröße R_q zugrunde, welche den quadratischen Mittelwert der Profilabweichungen innerhalb der Bezugsstrecke l beschreibt und wie folgt definiert ist:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l y^2(x) dx} \quad (10)$$

In der englischsprachigen Literatur wird dieser Wert unter der Bezeichnung RMS (root mean square) verwendet. Nachteil der optischen Meßtechnik bei der Messung transparenter polymerer Oberflächen ist die geringe optische Reflexion. Daher müssen polymere Proben vor der optischen Oberflächenprofilbestimmung zunächst metallisiert werden, wodurch sich die Oberflächenrauheit in nicht genau bekanntem Umfang verändert. Ebenfalls häufig benutzt, aber insbesondere hinsichtlich der optischen Eigenschaften einer Oberfläche wenig aussagekräftig, ist der arithmetische Mittenrauhwert R_a , der die absoluten Werte der Profilabweichungen y_i innerhalb einer Bezugsstrecke berücksichtigt und wie folgt definiert ist:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (11)$$

Dieser Wert wird sowohl mit einem optischen Oberflächenprofilometer (UBM) als auch einem Oberflächentaster (Alpha-Step 200, Tecor Instruments) bestimmt.

Betrachtet man im REM (siehe Kapitel 2) die einzelnen Seitenflächen der Wellenleiter auf den hergestellten Polymersubstraten, so ergeben sich hinsichtlich der Rauheit folgende zu berücksichtigende Punkte:

1.) Die Seitenflächen der Wellenleiter sind wesentlich rauher als der Wellenleiterboden. Ursache hierfür ist der Wellenleiter-RIE-Strukturierungsprozeß. Dieser Sachverhalt ist in den Niederspannungs-REM-Aufnahmen sowohl der Silizium-Vorformen, der abgalvanisierten Nickel-Prägebleche als auch der abgeformten Polymersubstrate dokumentiert. Die entsprechenden Aufnahmen und Messungen für die Seitenwände und den Wellenleiterboden sind in Kapitel 2 zusammengefaßt.

2.) Die Oberseite des Wellenleiters, welche durch den aufgelegten Kunststoffdeckel begrenzt wird, ist mit der geringsten Oberflächenrauheit belastet. Mit einem Prägestempel, welcher durch Galvanisierung eines polierten Siliziumwafers ($R_q = (17 \pm 4) \text{ nm}$, $R_a = (7 \pm 3) \text{ nm}$) hergestellt wurde, sind Deckelfolien (PMMA VQ 101S von Röhm und PMMA/Lacton-Copolymer, Technikumsprodukt Degussa) mit einer Oberflächenrauheit von $R_q = (35 \pm 6) \text{ nm}$ und $R_a = (10 \pm 4) \text{ nm}$ (Ag-gesputterte Oberfläche) hergestellt worden. Kommerzielle Folien (PMMA, farblos, Typ 99530, Röhm) weisen in Abhängigkeit der verwendeten Seite R_a -Werte bis minimal 10 nm auf. Sie haben sich aufgrund ihrer herstellungsbedingten Morphologie für die Verwendung als Deckelfolie

aber als nicht geeignet erwiesen. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 5 detaillierter diskutiert. In den folgenden Berechnungen sind wegen ihrer dominierenden Rauheit nur die Seitenwände der Wellenleiter berücksichtigt.

Die Abbildungen 4.12 und 4.13 zeigen die rauheitsbedingten Zusatzverluste bei den Wellenlängen 1,31 μm und 1,55 μm .

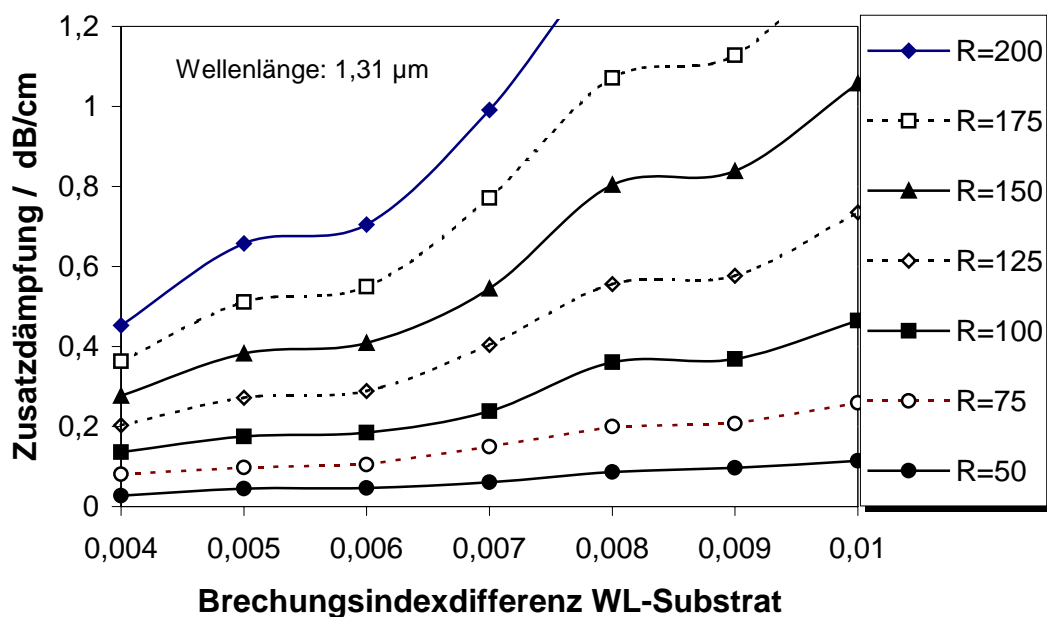


Abb. 4.12: Durch Oberflächenrauheit (berücksichtigt sind zwei von vier Wellenleiterwänden) bedingte Zusatzdämpfung bei $\lambda = 1,31 \mu\text{m}$ als Funktion der Brechungsindexdifferenz zwischen WL und Substrat

Bereits bei einem Rauheitswert von $R_q = 100 \text{ nm}$ und einem Δn von 0,005 resultiert bei $\lambda = 1,31 \mu\text{m}$ ein nur durch die Rauheit zweier Wellenleiterwände bedingter Zusatzverlust von 0,18 dB/cm.

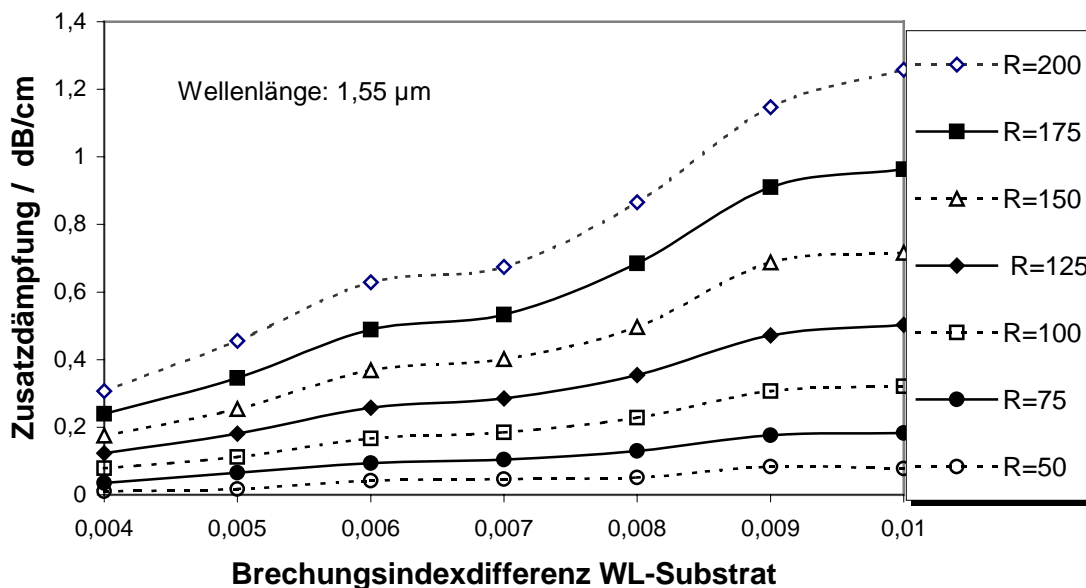


Abb. 4.13: : Durch Oberflächenrauheit (berücksichtigt sind zwei von vier Wellenleiterwänden) bedingte Zusatzdämpfung bei $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ als Funktion der Brechungsindexdifferenz zwischen WL und Substrat

Die berechneten rauheitsbedingten Zusatzverluste bei $1,55 \mu\text{m}$ sind für gegebene Δn deutlich geringer als bei $1,31 \mu\text{m}$. Dieser Sachverhalt entspricht den theoretischen Erwartungen, da die Streuverluste reziprok proportional dem Quadrat der Wellenlänge steigen²¹⁰.

In den Abbildungen 4.14 und 4.15 sind für relevante Parameter die resultierenden Wellenleiterdämpfungen dargestellt, welche sowohl den Einfluß der Substratdämpfung (evaneszentes Feld) als auch den Einfluß der Rauheit zweier Wellenleiterwände beinhalten.

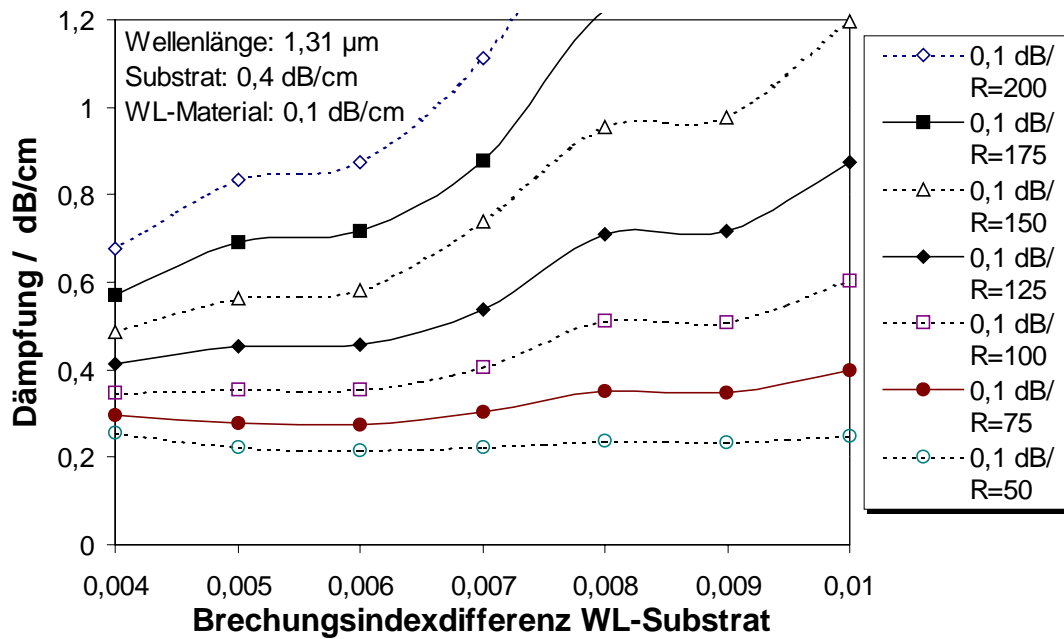


Abb. 4.14: Resultierende Wellenleiterdämpfung als Funktion von Δn WL-Substrat für verschiedene Rauheitswerte (berücksichtigt sind zwei von vier Wellenleiterwänden) bei $\lambda = 1,31 \mu\text{m}$; angenommene Wellenleitermaterialdämpfung ist 0,1 dB/cm; Substratdämpfung ist 0,4 dB/cm

Die berechnete Wellenleiterdämpfung für ein Wellenleitermaterial mit einer angenommenen Dämpfung von 0,1 dB/cm bei einem Rauheitswert von 100 nm (nur zwei Seitenwände des Wellenleiters berücksichtigt), einer Wellenlänge von 1,31 μm und einem Δn von 0,005 beträgt somit bereits 0,36 dB/cm. Der Anteil der rauheitsbedingten Wellenleiterverluste an der Gesamtdämpfung beträgt hierbei 0,18 dB/cm.

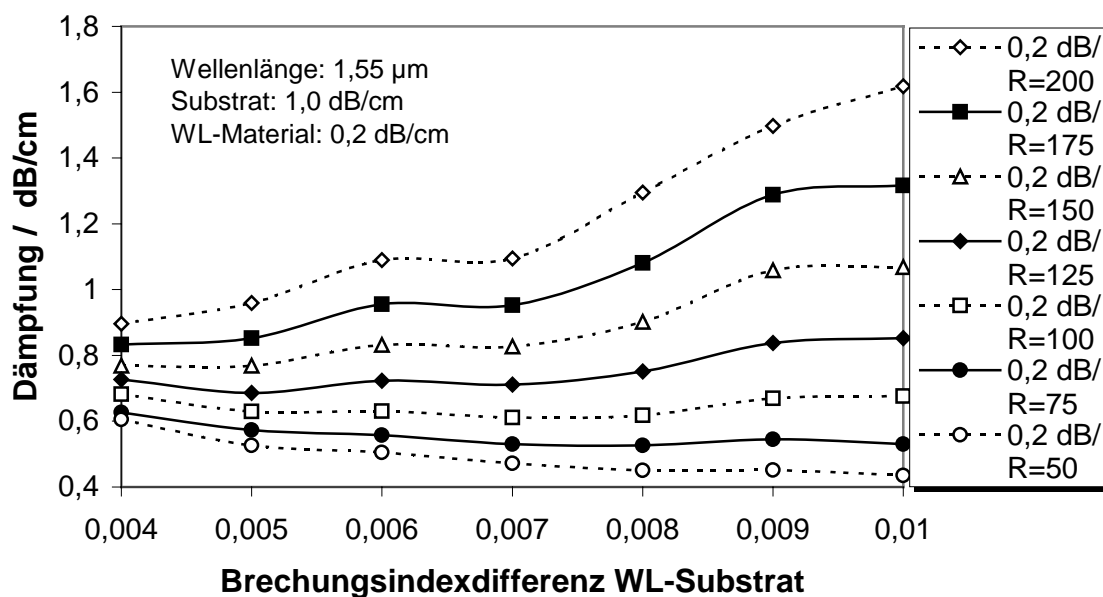


Abb. 4.15: Resultierende Wellenleiterdämpfung als Funktion von Δn WL-Substrat für verschiedene Rauheitswerte (berücksichtigt sind zwei von vier Wellenleiterwänden) bei $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$; angenommene Wellenleitermaterialdämpfung ist 0,2 dB/cm; Substratdämpfung ist 1,0 dB/cm.

In *Abbildung 4.15* wird die Konkurrenz zwischen dem Einfluß der Substratdämpfung und dem Einfluß der Rauheit auf die resultierende Wellenleiterdämpfung deutlich. Bei sehr geringen Rauheiten nimmt die Wellenleiterdämpfung mit steigendem Δn aufgrund des geringeren Einflusses der Substratdämpfung ab. Mit steigenden Rauheiten wird der Einfluß derselben größer und überkompensiert auch für große Δn den geringer werdenden Einfluß der Substratdämpfung auf die Gesamtdämpfung.

In *Tabelle 4.5* und *4.6* sind die im Rahmen dieser Arbeit besonders relevanten Werte der resultierenden Wellenleiterdämpfungen, d.h. bei Brechungsindexdifferenzen von 0,005 zwischen Wellenleiter und Substrat, für 1,31 μm und 1,55 μm zusammengefaßt. Der für diese Arbeit besonders relevante Bereich ist grau unterlegt.

R_q	$\lambda=1,31 \mu\text{m}$ WL=0,0 dB/cm Sub=0,4 dB/cm	$\lambda=1,31 \mu\text{m}$ WL=0,1 dB/cm Sub=0,4 dB/cm	$\lambda=1,31 \mu\text{m}$ WL=0,2 dB/cm Sub=0,4 dB/cm	$\lambda=1,31 \mu\text{m}$ WL=0,3 dB/cm Sub=0,4 dB/cm	$\lambda=1,31 \mu\text{m}$ WL=0,4 dB/cm Sub=0,4 dB/cm
0	0,11	0,18	0,25	0,33	0,40
50	0,15	0,22	0,30	0,37	0,44
75	0,21	0,28	0,35	0,42	0,49
100	0,28	0,36	0,43	0,50	0,57
125	0,38	0,46	0,52	0,60	0,67
150	0,49	0,56	0,64	0,71	0,78
175	0,62	0,69	0,76	0,84	0,91
200	0,77	0,83	0,91	0,98	1,1

Tabelle 4.5: Berechnete Wellenleiterdämpfung in dB/cm bei $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$ und einer angenommenen Substratdämpfung (Sub) von 0,4 dB/cm für unterschiedliche Wellenleitermaterialdämpfungen (WL) und Rauheitswerte R_q

R_q	$\lambda=1,55 \mu\text{m}$ WL=0,0 dB/cm Sub=1,0 dB/cm	$\lambda=1,55 \mu\text{m}$ WL=0,2 dB/cm Sub=1,0 dB/cm	$\lambda=1,55 \mu\text{m}$ WL=0,4 dB/cm Sub=1,0 dB/cm	$\lambda=1,55 \mu\text{m}$ WL=0,6 dB/cm Sub=1,0 dB/cm	$\lambda=1,55 \mu\text{m}$ WL=0,8 dB/cm Sub=1,0 dB/cm
0	0,39	0,50	0,63	0,76	0,87
50	0,40	0,53	0,66	0,79	0,90
75	0,45	0,57	0,69	0,81	0,94
100	0,50	0,63	0,75	0,87	0,99
125	0,57	0,69	0,81	0,95	1,06
150	0,64	0,77	0,90	1,02	1,13
175	0,73	0,85	0,97	1,10	1,23
200	0,84	0,96	1,08	1,20	1,32

Tabelle 4.6: Berechnete Wellenleiterdämpfung in dB/cm bei $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ und einer angenommenen Substratdämpfung (Sub) von 1,0 dB/cm für unterschiedliche Wellenleitermaterialdämpfungen (WL) und Rauheitswerte R_q

Im Vergleich zu den korrespondierenden Ergebnissen bei $1,31 \mu\text{m}$ sind die rauheitsbedingten Zusatzverluste bei $1,55 \mu\text{m}$ deutlich geringer. Bei einem Δn von 0,005 und $R_q = 100 \text{ nm}$ betragen sie z.B. 0,11 dB/cm bei $1,55 \mu\text{m}$ gegenüber 0,17 dB/cm bei $1,31 \mu\text{m}$. Für $R_q = 150 \text{ nm}$ betragen die entsprechenden Zusatzverluste bereits 0,25 dB/cm ($1,55 \mu\text{m}$) gegenüber 0,38 dB/cm ($1,31 \mu\text{m}$). Dieser prinzipielle Vorteil wird jedoch durch den bei $1,55 \mu\text{m}$ stärkeren Dämpfungsanteil des evaneszenten Feldes

in Verbindung mit der hohen Substratdämpfung bei $1,55 \mu\text{m}$ überkompensiert. Die durch die Nichtberücksichtigung zweier Wellenleiterwände mit R_q -Werten $\leq 50 \text{ nm}$ bedingte Ungenauigkeit der Simulation ist mit $\leq 0,04 \text{ dB/cm}$ bei $1,3 \mu\text{m}$ und $\leq 0,03 \text{ dB/cm}$ bei $1,55 \mu\text{m}$ anzusetzen.

Insgesamt ist der Einfluß der Oberflächenrauheit neben den materialbedingten Dämpfungsfaktoren maßgeblich für die Gesamtdämpfung der integriert optischen Wellenleiter verantwortlich.

4.3.3 Koppelverluste

Der Koppelwirkungsgrad zwischen dem rechteckigen Polymerwellenleiter und einer Standard-Einmodenfaser in Abhängigkeit der Seitenlänge und der Brechzahl des Wellenleiters und des Brechzahlhubs zwischen Wellenleiter und Substrat Δn wurde von Lee berechnet²¹¹. Für einen Wellenleiterquerschnitt von $6 \times 6 \mu\text{m}^2$, einen Wellenleiterbrechungsindex von 1,485 und einem Δn von 0,005 resultiert eine Koppeldämpfung von 0,08 dB pro Koppelstelle.

Die Koppelverluste, welche durch lateralen Versatz zwischen Faserkern und Wellenleiter bedingt sind, können nach bekannten Gleichungen berechnet werden²¹². Die Ursachen des lateralen Versatzes bei Verwendung der passiven Faser-Wellenleiterkopplung am Beispiel spritzgegossener Substrate werden in Pompe et al. diskutiert²¹³. Für die passive Faserkopplung (Standard-Einmodenfaser) wird ein Mittelwert des lateralen Versatzes von $0,7 \mu\text{m}$ angegeben. Hieraus berechnet sich eine Dämpfung von 0,14 dB bei einem Wellenleiterquerschnitt von $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ und einer Wellenlänge von $1,31 \mu\text{m}$. Für $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ erhält man einen Wert von 0,12 dB.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die aktive Faserjustage verwendet.

5 Eingesetzte Materialsysteme - Wellenleitercharakterisierung

5.1 Methoden der Wellenleitercharakterisierung

Die Charakterisierung der Wellenleiter ist eine der wesentlichen Aufgaben bei der Entwicklung integriert optischer Komponenten. Sie gibt Auskunft über die Eignung der verwendeten Materialien und läßt Rückschlüsse auf den Herstellungsprozeß zu.

Die wesentlichen Fragestellungen der Wellenleitercharakterisierung bzw. der Wellenleitermaterialcharakterisierung sind zu untergliedern in optische und mechanisch/thermische Fragestellungen. Die Wahl der Charakterisierungsmethode wird nicht nur durch den gewünschten Informationsgewinn, sondern wesentlich auch durch den aufzuwendenden Zeit- und Kostenaufwand bestimmt. Zusammengefaßt kommen in dieser Arbeit folgende Methoden zur Charakterisierung von Wellenleitern zum Einsatz:

- a) Lichtmikroskopie
- b) CSLM (Confocal Scanning Light Microscopy)
- c) Einkoppeln von sichtbarem Laserlicht (515 nm, 633 nm)
- d) Optische Transmissionsmessungen (VIS, NIR)
- e) Optische Nahfeldmessung im NIR
- f) RNF (Refractive Near Field)
- g) Reflektometermessungen
- h) LV-REM (Low-Voltage-Rasterelektronenmikroskopie)
- i) TEM (Transmissions Elektronen Mikroskopie)

Die qualitative Beurteilung der Wellenleiter mittels **Auflicht- und Durchlichtmikroskopie** hinsichtlich des Auftretens von Schrumpfbblasen, monomerinduzierter Spannungsrisse oder Verunreinigungen durch Partikel ist der erste Schritt der Wellenleitercharakterisierung und erlaubt in der Regel bereits eine zuverlässige qualitative Bewertung. Die Auflösung beträgt ca. 0,5 µm. Werden die Wellenleiter einer Probe für optisch charakterisierbar befunden, wird die Probe beidseitig gesägt und poliert, wobei Oberflächenqualitäten von typischerweise $R_a = 100$ nm erreicht werden. Dadurch ist einerseits die Möglichkeit zur Begutachtung der Wellenleiterstirnfläche im Lichtmikroskop gegeben, andererseits kann nun Licht in die Wellenleiter eingekoppelt werden. Die *Bilder 5.1* und *5.2* zeigen im Vergleich die lichtmikroskopische und die **REM**-Aufnahme der Stirnfläche eines polierten Wellenleiters. Eine REM-Aufnahme in

dieser Qualität kann nur mit einer sehr niedrigen Beschleunigungsspannung (1 kV, Feldemissionskathode) erhalten werden, da bei höheren Spannungen das Polymer aufschmilzt.

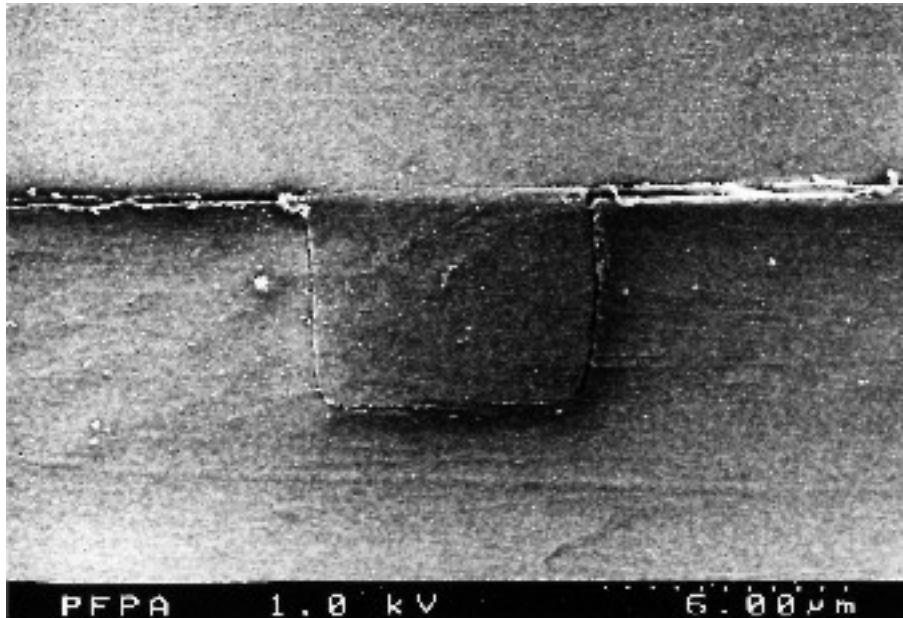


Bild 5.1: Polierte Endfläche eines Wellenleiters mit einem Querschnitt von $6 \times 6 \mu\text{m}^2$, REM-Aufnahme (Wellenleitermaterial TeCEA/PFPA-Copolymer)

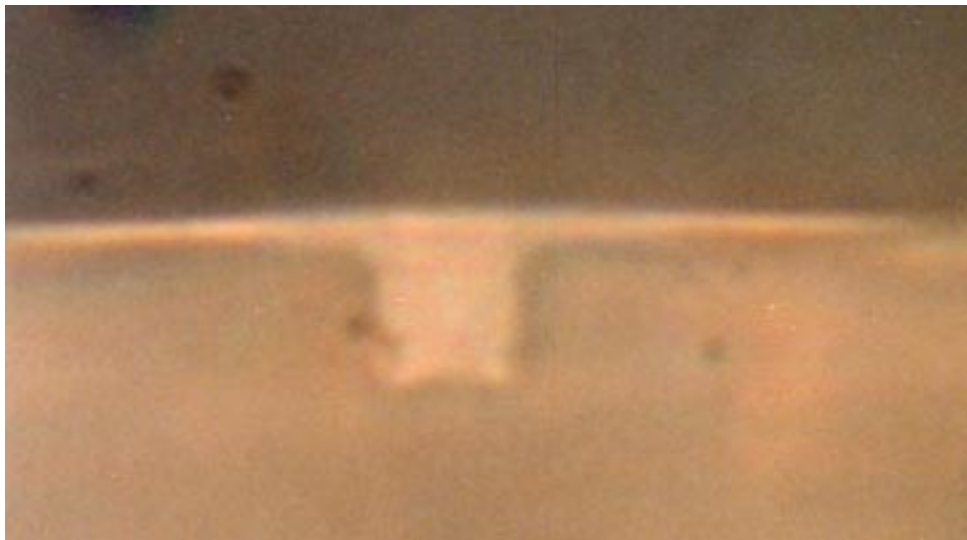


Bild 5.2: Polierte Endfläche eines Wellenleiters mit einem Querschnitt von $6 \times 6 \mu\text{m}^2$, lichtmikroskopische Aufnahme (Wellenleitermaterial TeCEA/PFPA-Copolymer)

Eine wichtige Information über den Herstellungsprozeß, die aus solchen Aufnahmen gewonnen wird, ist die Zwischenschichtdicke (Schichtdicke zwischen Substrat und Deckel). Ist diese größer als $0,6\ \mu\text{m}$, so kann sich eine zweite Mode im Wellenleiter ausbreiten (gilt für: RI WL = 1,485 ; RI Substrat = 1,480; $\lambda = 1,3\ \mu\text{m}$; WL-Querschnitt $6 \times 6\ \mu\text{m}^2$), was zur Abstrahlung optischer Leistung aus dem Wellenleiter führt und auch funktionelle Strukturen, wie z.B. optische Verzweiger, in ihrer Qualität beeinträchtigt. Andererseits kann auf die Zwischenschicht nicht verzichtet werden, da diese ein Reservoir für die Kompensation des im WL während der Polymerisation auftretenden Schrumpfes darstellt (*Abbildung 5.3*).

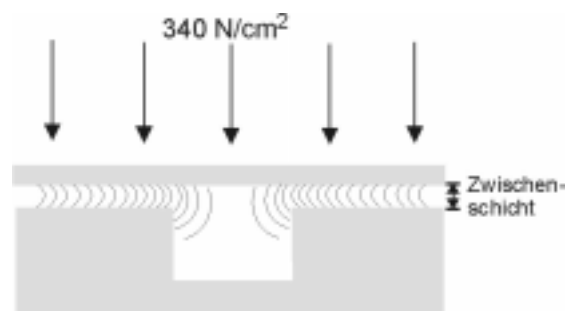


Abb. 5.3: Schematische Darstellung der Zwischenschicht und der Fließrichtung von Monomer/Oligomer während der Wellenleiterherstellung

Das Nachfließen von Monomer bzw. Oligomer aus der Zwischenschicht in den Wellenleiterbereich wird durch den starken Druck von ca. $340\ \text{N/cm}^2$ während des Verklebeprozesses unterstützt. Ist die Zwischenschicht zu dünn, treten Blasen im WL oder Abrisse am oberen Rand der WL auf. Wird hingegen durch zu lange Vorpolymerisation die Viskosität des Wellenleiterklebers zu stark erhöht, ist auch durch hohen Druck kein Materialfluß in Richtung der Wellenleiter erzwingbar. Auch in diesem Fall ist eine Blasenbildung die Folge.

Das Auftreten solcher Defekte kann im Lichtmikroskop gut beobachtet werden. Hierbei kann durch Variation der Fokusebene auch die räumliche Position der Defektstelle mit einer Genauigkeit von $1\ \mu\text{m}$ bestimmt werden (*Bilder 5.4 a,b*).

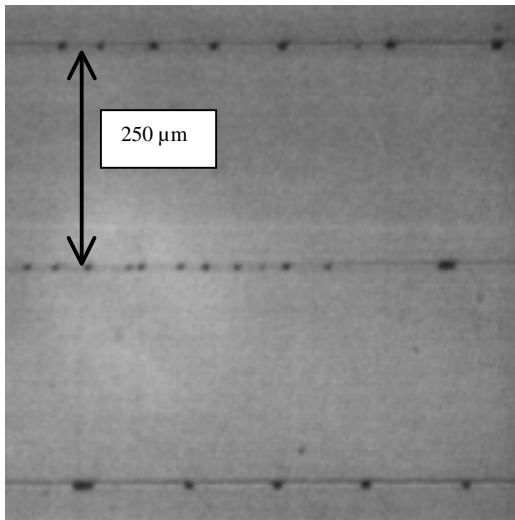
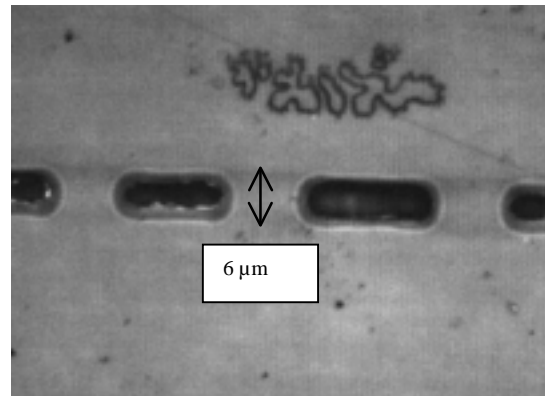
Bild 5.4 a¹⁴⁰Bild 5.4 b: (Ausschnittvergrößerung aus 5.4 a)¹⁴⁰

Bild 5.4 a,b: Blasen im Wellenleiter, Ursache: Schrumpfung durch Polymerisation¹⁴⁰

Wird dem Wellenleitermonomer fluoreszierender Farbstoff (Rhodamin B) in sehr geringer Konzentration beigemischt, können mit Hilfe der **CSLM-Technik** mit einer dreidimensionalen Auflösung von ca. 1 μm Blasen, Mikrorisse oder geringe Partikelbelastungen im Wellenleiter nachgewiesen werden^{137,138,214}.

Hergestellte Wellenleiter wurden mittels CSLM hinsichtlich des Auftretens typischer Wellenleiterdefekte untersucht.

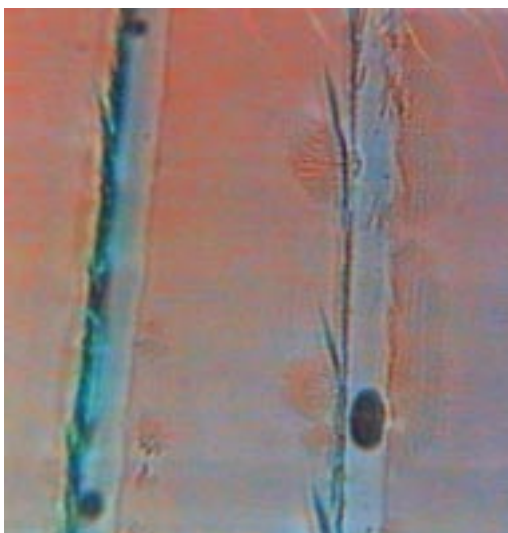


Bild 5.5 a

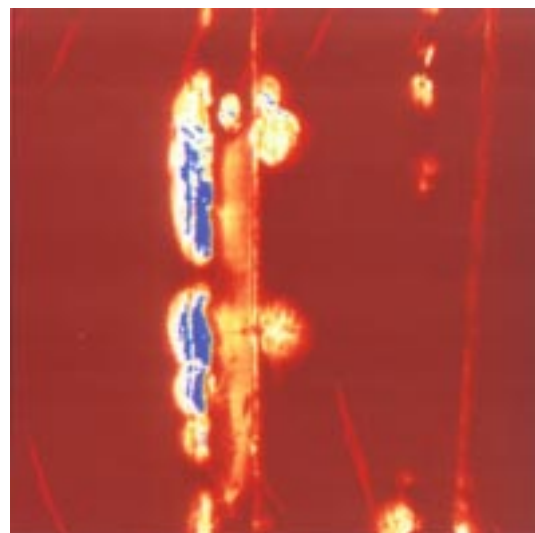


Bild 5.5 b

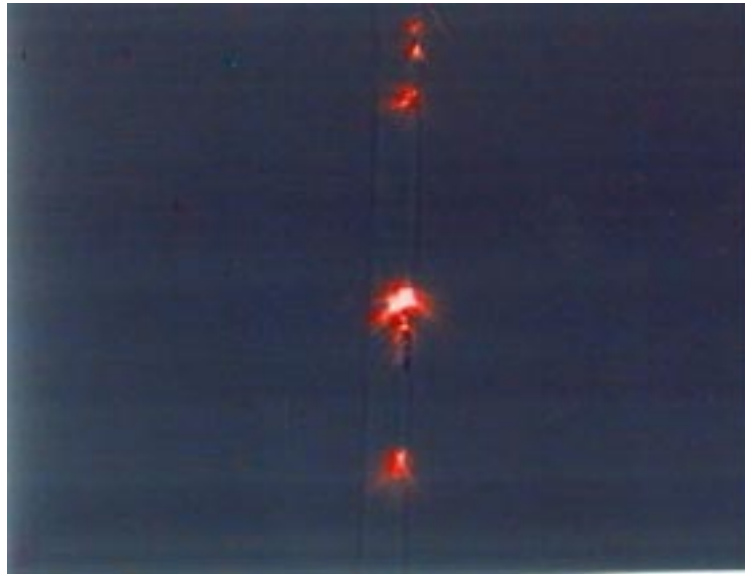


Bild 5.5 c

Bilder 5.5 a,b,c: CSLM-Aufnahmen von Wellenleitern^{137,138,214}

Der im Vergleich zur Standard-Lichtmikroskopie höhere präparative und technische Aufwand dieser Technik zur Visualisierung von typischen Defektstellen der Wellenleiterherstellung, wie z.B. Blasenbildung, Risse im Substrat und Ausbrüche an Wellenleiterwänden, ist in der Regel nicht zu rechtfertigen. Eine Ausnahme hiervon bildet die dreidimensionale zerstörungsfreie Darstellung von Wellenleiterquerschnitten in kritischen Bereichen wie z.B. Verzweigerstrukturen.

Das **Einkoppeln von 633 nm- oder 515 nm-Laserstrahlung** in die Wellenleiter erlaubt das Auffinden von Streuzentren unter dem Lichtmikroskop mit einer lateralen Auflösung von ca. $0,5 \mu\text{m}$. Die mit dem Auge erfaßte Streuintensität erlaubt mit einiger Erfahrung eine gute qualitative Bewertung hergestellter Wellenleiter. Mit dieser Methode sind auch Streuzentren deutlich zu erkennen, die eigentlich unterhalb des Auflösungsvermögens der Lichtmikroskopie liegen.

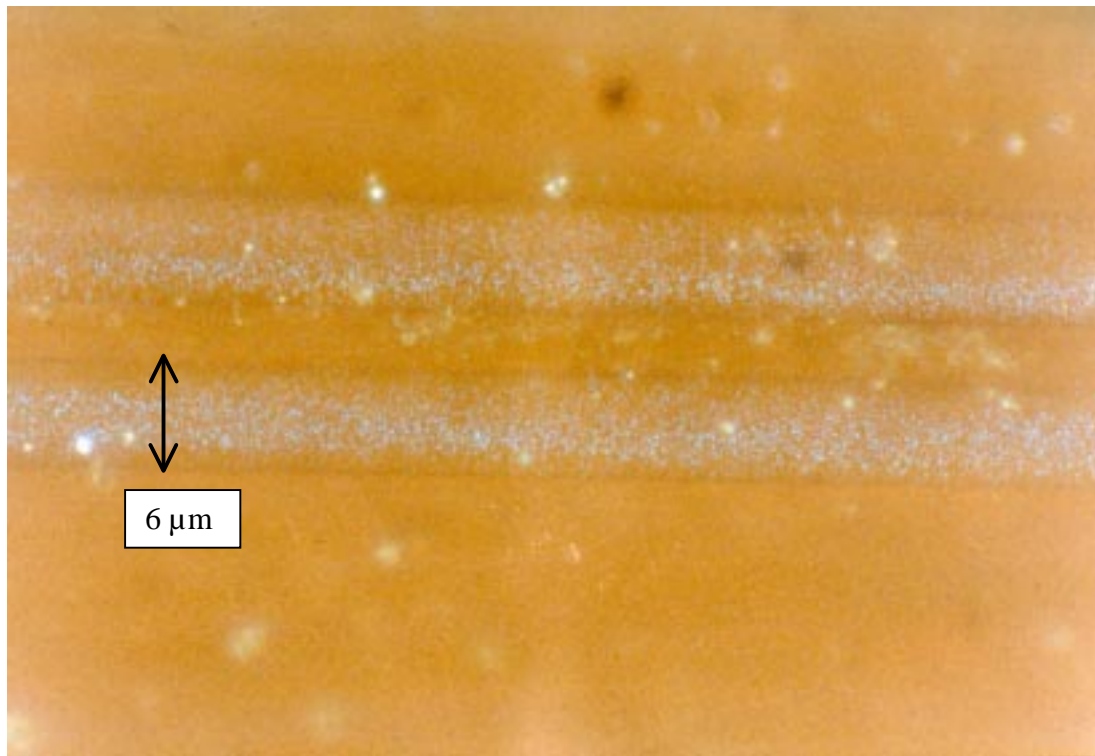


Bild 5.6: Zwei parallel verlaufende 6 µm breite Wellenleiter, in welche mit einem Ar-Laser Licht eingekoppelt ist²¹⁵

Bei der Streuung in Bild 5.6 handelt es sich um Volumenstreuung des Wellenleitermaterials.

Die für die Telekommunikationstechnik wichtigen **Transmissionsmessungen im NIR-Bereich** werden auf einem spektralen Dämpfungsmeßplatz oder mit geeigneten Laserquellen bei definierten Wellenlängen durchgeführt.

Optische Nahfeldmessungen geben Informationen über die Feldverteilung im Wellenleiter. Sowohl die Einmodigkeit von Wellenleitern als auch die Koppeleffizienz zur Glasfaser können so bestimmt werden.

Mittels **RNF-Messungen** kann die Brechzahlverteilung einer Probe im Bereich eines zweidimensionalen Meßfensters bestimmt werden²¹⁶. Typische Abmessungen eines solchen Meßfensters betragen ca. $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Die laterale Auflösung für im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Messungen bei 632,8 nm beträgt zwischen 0,5 µm und 1 µm. Brechungsindexdifferenzen sind mit einer Toleranz von ca. $\pm 0,001$ bestimmbar.

Reflektometermessungen geben Hinweise auf die Position und die Intensitätsverluste an reflektierenden Wellenleiterdefekten.

Eine ausgezeichnete, jedoch sehr aufwendige und kostenträchtige Methode zur Charakterisierung der Polymorphologie im Wellenleiter, ist die **Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)**²¹⁴. Diese Methode ist nur dann anwendbar, wenn die Elektronendichte des Wellenleiters sich hinreichend von der umgebenden Matrix unter-

scheidet. Da für die Herstellung von Wellenleitern im wesentlichen halogenierte Materialien relativ hoher Dichte verwendet werden, die Matrix im allgemeinen aber auf kommerziell erhältlichen Thermoplasten relativ niedriger Dichte wie z.B. PMMA beruht, ist die Voraussetzung für einen ausreichenden Kontrast gegeben. Ausreichend in diesem Zusammenhang bedeutet, daß mit Hilfe eines zusätzlichen Elektronenenergiefilters das TEM-Bild bezüglich des Kontrastes verstärkt werden muß.

Die Ergebnisse der verschiedenen Charakterisierungsmethoden und eine Bewertung ihrer Anwendungsmöglichkeiten sind im folgenden im Rahmen der Charakterisierung einzelner verwendeter Wellenleitermaterialien zusammengefaßt.

5.2 TeCEA/PFPMA-Copolymere

Auf Basis von TeCEA/PFPMA-Copolymeren wurden bereits einmodige Wellenleiter hergestellt^{109,110,137}. Eine detaillierte Analyse dieses Materialsystems hinsichtlich der chemischen und optischen Eigenschaften wird im folgenden gegeben. Die Anwendungsmöglichkeiten für die Herstellung von einmodigen Wellenleitern werden abschließend beurteilt.

5.2.1 Polymerisation - Ungesättigkeitsbestimmungen - thermische Analysen

Der Polymerisationsverlauf von TeCEA/PFPMA-Copolymeren wird mittels IR- und Raman-Spektroskopie, die thermischen Eigenschaften der Copolymere mittels TG- und DSC-Analysen bestimmt^{146,217}. Die in % Ungesättigkeit erhaltenen Ergebnisse dieser Bestimmungsmethoden für nur photochemisch und zusätzlich thermisch gehärtete Copolymere mit und ohne Vernetzer sind in *Tabelle 5.1* zusammengefaßt. Die Probenpräparation und die verwendete Bestrahlungsappartur sind in Kapitel 7.1.3 beschrieben.

TeCEA [w%]	PFPMMA [w%]	Vernet- zer	Härtung	Raman [% Unges.]	IR [% Unges.]	TGA [% (°C bis °C)] ^a	DSC T _g [°C] ^b
54	44.85	—	1h UV	3.4 ±0.4	18.3 ±3.2	-	-
"	"	—	UV+120°80°	0	8.5 ±1.2	9,9 (50-225)	77-95
44,9	54,0	-	UV+120°80°	0	5,4 ±2.6	6,1 (50-200)	76-100
53	43.85	2% TAC	1h UV	4.2 ±0.6	7.9 ±2.6	-	-
"	"	"	UV+120°80°	0	5.1 ±1.6	3,9 (56-168)	91-104
51.5	42.35	5% TAC	1h UV	3.7 ±0.5	25.6 ±5.2	-	-
"	"	"	UV+120°80°	0	5.4 ±0.9	7,7 (55-215)	90-105
53	43.85	2% BDA	1h UV	5.4 ±0.9	5.4 ±1.4		
"	"	"	UV+120°80°	0	1.9 ±0.5	3,8 (60-180)	89-103
51.5	42.35	5% BDA	1h UV	3.9 ±0.8	6.2 ±2.4	-	-
"	"	"	UV+120°80°	0	4.4 ±1.6	3,8 (99-210)	90-101
53	43.85	2% EGDA	1h UV	14.3 ±2.4	10.5 ±2.4	-	-
"	"	"	UV+120°80°	0.3 ±0.1	5.5 ±1.3	-	-
51.5	42.35	5% EGDA	1h UV	14.3 ±0.7	10.5 ±2.3	-	-
"	"	"	UV+120°80°	0.3 0.1	6.5 ±2.2	4,3 (99-200)	91-102
53	43.85	2% EGDMA	1h UV	6.7 ±1.2	6.2 ±1.4	-	-
"	"	"	UV+120°80°	0.3 ±0.1	4.4 ±0.9	-	-
51.5	42.35	5% EGDMA	1h UV	7.6 ±1.3	12.4 ±2.2	-	-
"	"	"	UV+120°80°	0	6.8 ±1.2	4,6 (99-200)	95-116

a: Aufheizrate 20°C/min im Ar-Strom b: Zyklus 1: RT-200°C, Zyklus 2: 200°C-0°C, Zyklus 3: 0°C-200°C; Aufheizrate 20°C/min; T_g bestimmt in Zyklus 3

Tab. 5.1: Quantitative Ungesättigkeitsbestimmungen in PFPMA / TeCEA- Copolymeren mit und ohne Vernetzer^{146,217}

Die Umsätze der photochemischen Polymerisation von TeCEA/PFPMA-Mischungen betragen zusammenfassend zwischen 86 und 97 % (Raman, TGA) bzw. 75 und 95 % (IR). Der durchschnittlich geringere Umsatz der IR-Proben ist im wesentlichen durch die schwieriger zu realisierende Inertgasatmosphäre bei den IR-Untersuchungen zurückzuführen. Die Probenpräparation entspricht hierbei jedoch den realen Herstellungsbedingungen der Wellenleiterkomponenten. Durch einen thermischen Nachhärteschritt können die Umsätze auf ca. 99 % (Raman) bzw. 91 bis 98 % (IR)

gesteigert werden. Bei gleichzeitiger Verwendung von 5 w% EGDMA erreicht die Glastemperatur 95-116°C, ein für viele Anwendungen ausreichender Wert.

TD-GC-MS-Analysen von photochemisch polymerisiertem TeCEA/PFPMA-Wellenleitermaterial zeigen bei Desorptionstemperaturen von 100 °C und 170 °C TeCEA-Monomer und Darocur 1173™ als Hauptprodukte (Abb. 5.7). Große Anteile nicht polymerisierten PFPMA-Monomers können aufgrund dessen hohen Siedepunktes nur bei 240 °C detektiert werden. Die hohen Anteile freien Monomers korrespondieren qualitativ mit den Ergebnissen der schwingungsspektroskopischen Analysen. Andere detektierte Verbindungen sind Wasser, Pentafluorphenol (170 °C und 240 °C), Trichloracetaldehyd und Benzaldehyd (100 °C), Pentafluorphenylbenzoat und 2-(2-Hydroxypropyl)-tetrachlorethylacrylat.

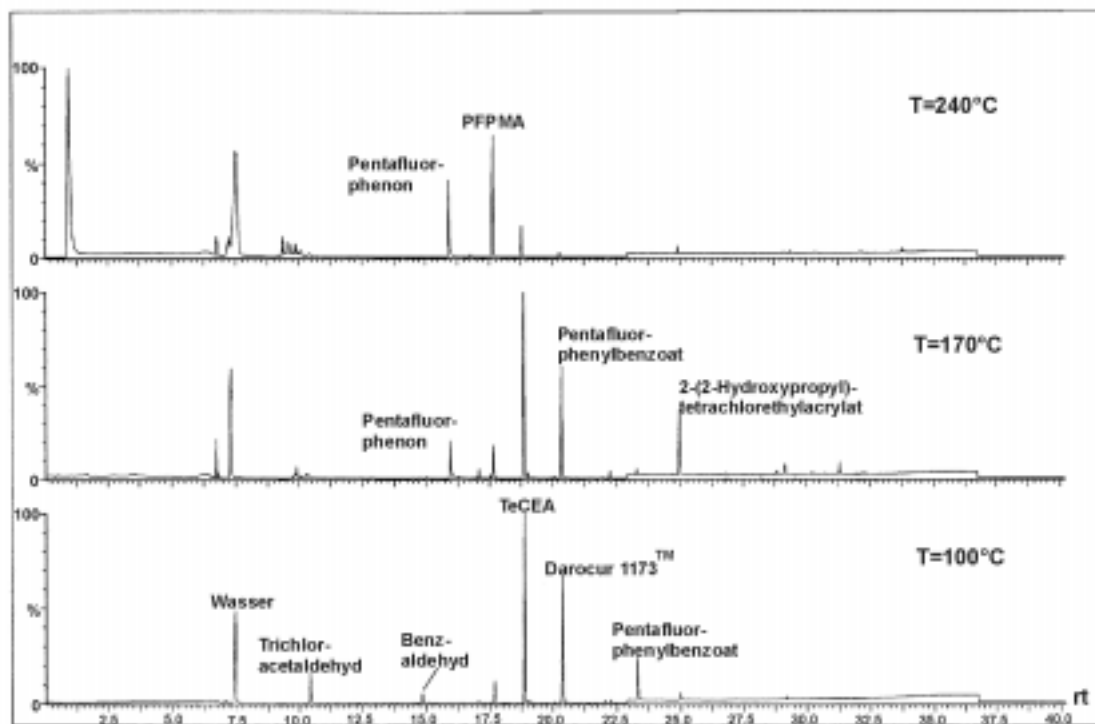


Abb. 5.7: TD-GC-Spektren von ausschließlich photochemisch (1 w% Darocur 11773™) polymerisiertem PFPMA / TeCEA- Copolymer

5.2.2 Optische Eigenschaften

Die Brechungsindizes von TeCEA/PFPMA-Copolymeren sind in *Abbildung 5.8* als Funktion der Zusammensetzung dargestellt^{146,217}.

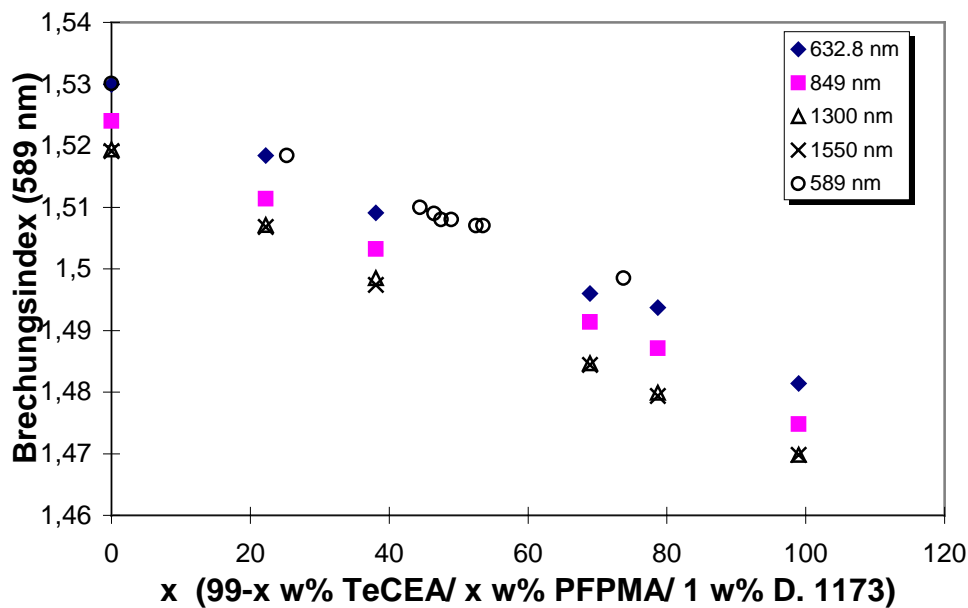


Abb. 5.8: Brechungsindizes von TeCEA/PFPMA-Copolymeren

Die optischen Einfügeverluste von Wellenleitern, welche mit einer Mischung von 60 w% TeCEA / 39 w% PFPMA und 1 w% Darocur™ 1173 auf PMMA-Substraten (Spritzguß; Material VQ 101S) mit 125 µm dicken PMMA-Deckeln (Material Röhm XT, extrudiert) hergestellt werden, zeigen sehr starke Variationen. Typischerweise werden Wellenleiterverluste zwischen 1,3 bis 1,9 dB/cm bei 1,31 µm und 1,4 bis 2,1 dB/cm bei 1,55 µm gemessen. Mit den Dämpfungsmessungen der Homopolymere in Bulkproben lassen sich diese hohen Verluste und die starken Variationen der Ergebnisse nicht erklären.

Allerdings ist aufgrund der Ergebnisse der quantitativen Schwingungsspektroskopie dieses Materialsystems (Kap. 3), welche die nicht redundante unterschiedliche Polymerisationskinetik der Einzelkomponenten zeigt, eine Copolymerisation im Sinne einer statistisch alternierenden Copolymerisation nicht zu erwarten. NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung zur Bestimmung der Konstitution des Copolymers entziehen sich alle synthetisierten Copolymere (photochemisch mit 1% Darocur 1173), welche Ester mit der Tetrachlorethylgruppe als Alkoholkomponente enthalten, durch ihre Unlöslichkeit in verschiedensten Lösungsmitteln auch bei erhöhten Temperaturen. Ursache der Unlöslichkeit ist vermutlich eine partielle Vernetzung des Polymers. Festkörper-NMR-Experimente an TeCEA/PFPMA und TeCEA/PFPA-Copolymeren ergeben Spektren, die einer sinnvollen Interpretation nicht zugänglich sind¹¹⁰.

5.2.3 Wellenleitercharakterisierung

Da die Elektronendichte des verwendeten Wellenleitermaterialien sich deutlich von der des Substrates unterscheidet, kann die Morphologie des Copolymers in hergestellten Wellenleitern mit TEM-Experimenten untersucht werden²¹⁷. Zur Probenvorbereitung werden von der polierten Stirnfläche der Wellenleiterkomponenten mit einem Microtom 80 nm dünne Schnitte abgehoben, von denen TEM-Aufnahmen angefertigt werden (Abb. 5.9).

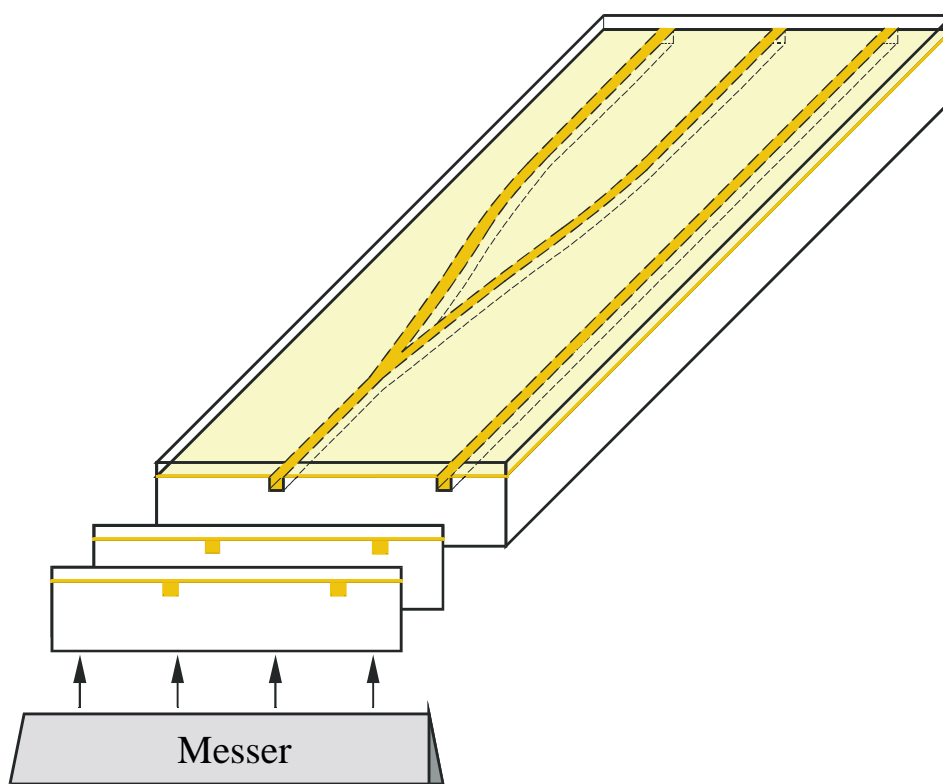


Abb. 5.9: Präparation der TEM-Proben

Ein typisches TEM-Ergebnis für TeCEA / PFPMA- Wellenleiter wird in *Bild 5.10* gezeigt.

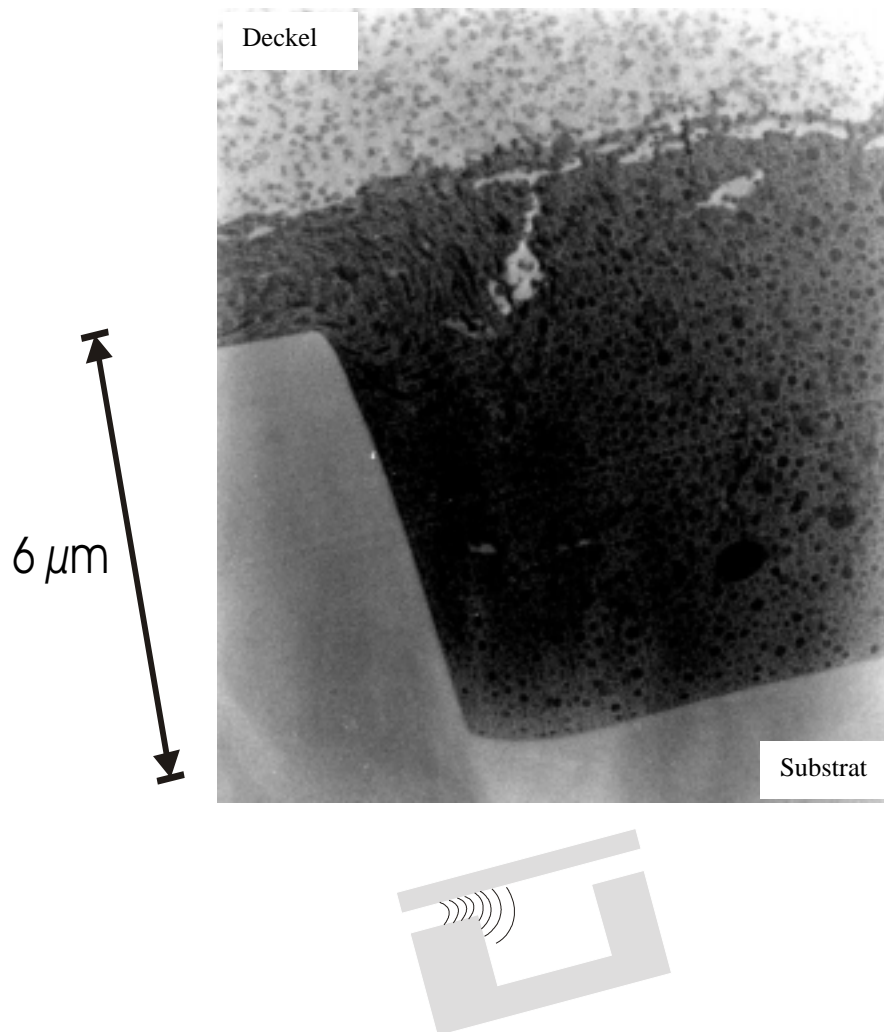


Bild 5.10: TEM-Aufnahme eines TeCEA/PFPMA-Wellenleiters (Zusammensetzung 60 w% PFPMA/ 39 w% TeCEA/ 1 w% D. 1173) mit extrudierter PMMA XT-Folie als Deckel; die angefügte Skizze zeigt schematisch den Strömungsverlauf

Bild 5.10 zeigt deutlich die Polymorphologie, aus der auf eine Entmischung, d.h. die wahrscheinlich vollständig unabhängige Polymerisation der beiden Einzelkomponenten zu schließen ist. Die Einschränkung „wahrscheinlich“ ist deshalb zu machen, da die Verhältnisse an der Grenzfläche beider Homopolymere nicht hinreichend genau beurteilt werden können. Unter Berücksichtigung der Brechungsindizes der Homopolymere ist im Sinne der Optik also ein Rayleigh-Streuer realisiert worden. Die Durchmesser der in der Regel kugelförmigen Homopolymercluster betragen etwa 50 bis 100 nm, doch sind auch Ausdehnungen bis zu ca. $1,5\ \mu\text{m}$ zu beobachten. Obgleich die Segregation im TEM deutlich zu erkennen ist, zeigen die durchgeführten DSC-Analysen in der Regel ein weniger eindeutiges Ergebnis. In *Abbildung 5.11* ist exemplarisch das DSC-Ergebnis eines TeCEA/PFPMA-Copolymers dargestellt.

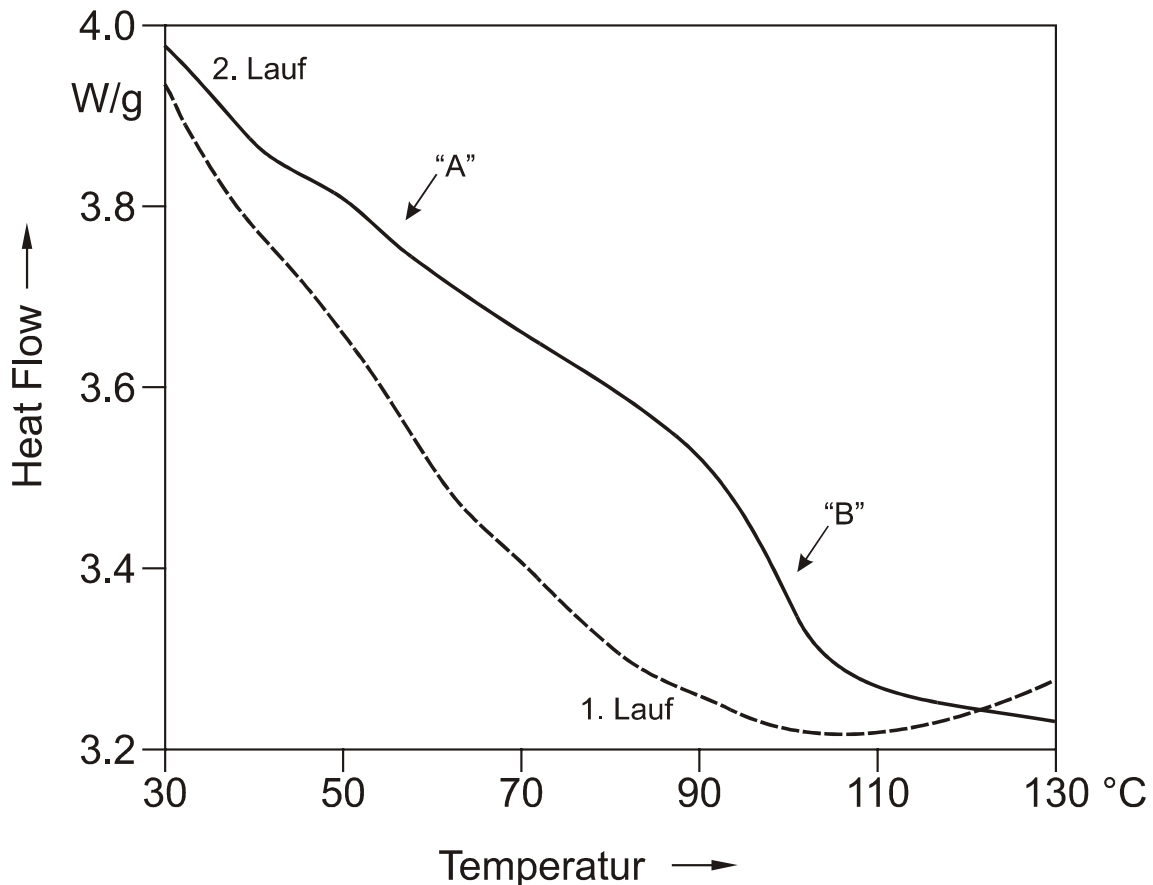


Abb. 5.11: DSC-Analyse eines TeCEA/PFPMA/TAC (51,5/42,15/5)-Copolymers; Aufheizrate 20 °C/min; 1. Lauf 0-200°C; zurück 200°-0°C, 2. Lauf 0-200°C

Im ersten DSC-Lauf ist ein deutlicher Glasübergang nicht zu beobachten. Im zweiten Lauf hingegen sind zwei c_p -Änderungen bei ca. 55 °C („A“) und 98 °C („B“) detektierbar. Eine eindeutige Zuordnung dieser Glasübergänge zu den Einzelkomponenten der Mischung ist nicht möglich, doch vergleicht man dieses Ergebnis mit den DSC-Ergebnissen von TeCEMA/PFPMA-Copolymeren (Abbildung 5.24), ist der Übergang bei ca. 55 °C PFPMA-Homopolymer zuzuordnen. Der im Vergleich zu TeCEA-Homopolymer bei unerwartet hoher Temperatur von 98 °C auftretende Glasübergang ist wahrscheinlich einem TeCEA/TAC-Copolymer zuzuordnen. Insgesamt ergibt sich aus den zahlreich durchgeführten DSC-Analysen von TeCEA/PFPMA/Vernetzer-„Copolymeren“ kein einheitliches Bild. Die in Tabelle 5.1 angegebenen Glasübergangstemperaturen beziehen sich daher auf den zweiten, i.a. deutlich erkennbaren Glasübergang.

Die Schrumpfkompensation im Wellenleiter durch Nachfließen von Monomer bzw. Oligomer aus der Zwischenschicht, welche die Bildung von Defekten im Wellenleiter verhindert, kann in der TEM-Aufnahme (Bild 5.10) aufgrund des ausreichenden Kontrastes zwischen TeCEA- und PFPMA-Anteilen in Form von Fließfronten sichtbar

gemacht werden (von oben links in den Wellenleiter einfließendes Material). Dabei erweist sich die aus optischer Sicht ausgesprochen negativ wirkende Entmischung der Einzelkomponenten als überaus nützlich. Die Fließfronten des aus der Zwischenschicht in den Wellenleiter nachrückenden Monomers sind durch die Polymerisation derart fixiert worden, daß sie mittels TEM aufgrund der scharfen Entmischung klar identifiziert werden können. Das Nachfließen von Monomer bzw. Oligomer aus der Zwischenschicht in den WL wird durch den starken Druck (340 N/cm^2) während des Verklebeprozesses unterstützt. Ohne den ausgeübten hohen Druck kann dieses Nachfließen nicht stattfinden, was in der Bildung von Schrumpfbblasen im Wellenleiter resultiert.

Zunächst überraschend ist auch der außerordentlich starke Unterschied in der Morphologie des extrudierten Deckels und des spritzgegossenen Substrates. Das spritzgegossene Substrat ist sehr homogen und dicht und die Grenzfläche zum Wellenleitermaterial ist scharf, woraus auf eine maximal marginale Anlösung ($<20 \text{ nm}$) des Substrates durch die Wellenleitermonomermischung zu schließen ist. Trotzdem ist die Wechselwirkung zwischen dem Wellenleiterkleber und dem Substrat so intensiv, daß es trotz der hohen mechanischen Belastung weder beim Microtom-Schneiden noch beim Polieren der Proben zu Rissen an der Grenzfläche kommt. Im Gegensatz dazu ist die extrudierte Folie sehr porös und daher stark angelöst. Unter den starken Scherkräften, die durch das druckinduzierte Fließen von Monomer und Oligomer verursacht werden, reißt die poröse Oberfläche auf und Bruchstücke mit Abmessungen bis zu $1,5 \mu\text{m}$ werden aus der Folienoberfläche herausgebrochen und in den Wellenleiter „gespült“. Diese stellen stark streuende Störstellen im Wellenleiter dar. Die beschriebene Aufnahme stellt kein singuläres Experiment dar, vergleichbare Resultate wurden mit TEM-Messungen mehrfach erhalten.

Im Zusammenhang mit den TEM-Ergebnissen können nun auch die Resultate der Reflektometer- (*Abb. 5.12*) und RNF-Messungen (*Abb. 5.13*) interpretiert werden.

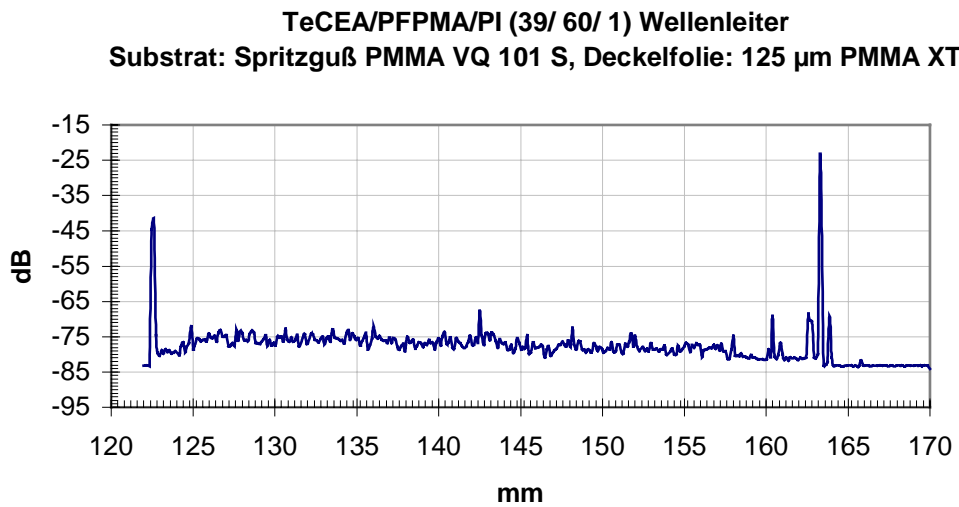


Abb. 5.12: Reflektometermessung eines TeCEA/PFPMA-Wellenleiters (39/60/1) bei 1,30 µm.

Die Reflektometermessung von TeCEA/PFPMA-Wellenleitern zeigt, abgesehen von den intensiven Reflexionen von Einkoppel- und Auskoppelpunkten, entlang des gesamten Wellenleiters eine starke Rückstreuung von 75 dB bei einem Rauschpegel von 83 dB. Eine Zuordnung dieser Störstellen zu lichtmikroskopisch sichtbaren Defekten ist in der Regel aufgrund der zu geringen Defektgröße nicht möglich. Deshalb wurde als maßgebliche Ursache zunächst eine starke Rückstreuung aufgrund von Oberflächendefekten bzw. Rauheiten der Wellenleiter angenommen.

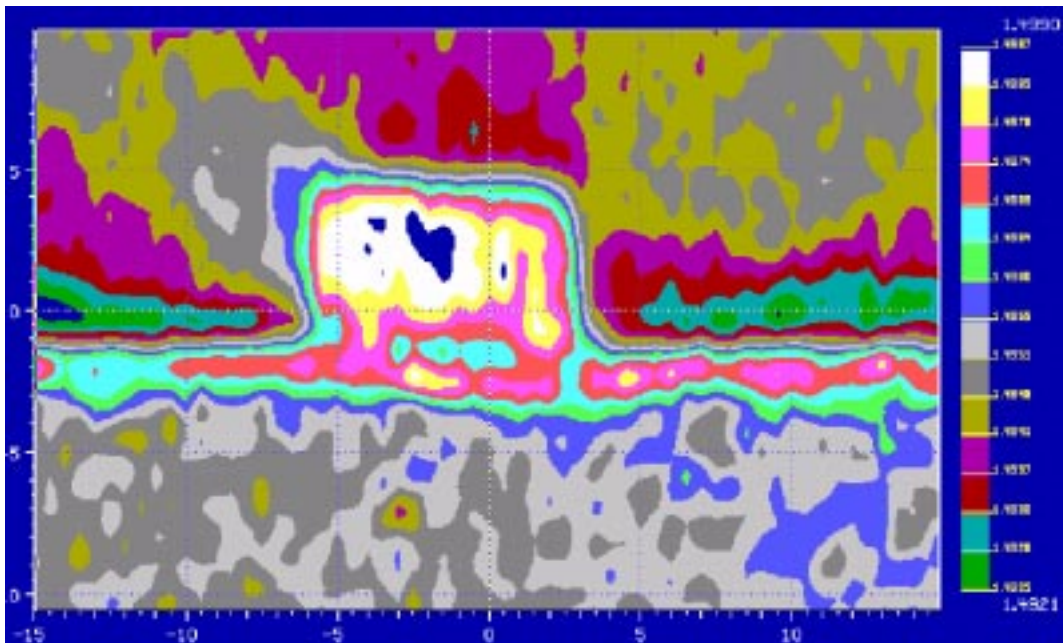


Fig. 5.13: RNF-Messung eines TeCEA/PFPMA-Wellenleiters (39/ 60/ 1) bei 633 nm.

Das RNF-Bild zeigt deutlich die Unterschiede der Grenzflächen von Wellenleitermaterial ($6 \times 6 \mu\text{m}^2$ im Zentrum des Bildes, ca. $1 \mu\text{m}$ dicke Zwischenschicht) zu Substrat und Deckel. Die Grenzfläche zum Substrat ist deutlich schärfer als die zum Deckel hin (untere Bildhälfte). Die Segregation des Wellenleitermaterials hingegen kann aufgrund der auf $1 \mu\text{m}$ begrenzten lateralen Auflösung der RNF-Technik nicht beobachtet werden. Der Brechungsindex des Deckels ist begründet durch die poröse Struktur um etwa 0,001 geringer als der des Substrates.

Die Endfläche hergestellter Wellenleiter wurde hinsichtlich ihrer Chlor- und Fluorverteilung auch mittels Sekundärionenmassenspektrometrie untersucht¹³⁸. Die laterale Auflösung dieser Technik beträgt ebenfalls rund $1 \mu\text{m}$, so daß die Segregation der Materialien nicht aufgelöst werden kann. Die REM-EDX-Technik erweist sich ebenfalls als ungeeignet, um die Segregation des Wellenleitermaterials nachzuweisen. Ursache hierfür ist die zu hohe Eindringtiefe des Elektronenstrahls in die Probe. Setzt man für die Materialdichte den Wert von PMMA an ($1,20 \text{ g/cm}^3$), so erhält man für den gewünschten Nachweis von Fluor eine Elektroneneindringtiefe von ca. $1,0 \mu\text{m}$, für den Nachweis von Chlor bereits $1,5 \mu\text{m}$. Als ebenfalls ungeeignet hat sich die Verwendung von IR-Mikroskopen erwiesen, da auch hier die laterale Auflösung auf ca. $1,5 \mu\text{m}$ begrenzt ist.

Die Abhängigkeit der Wellenleiterdämpfung als Funktion der Temperatur ist in *Abbildung 5.14* dargestellt²¹⁸. Das TeCEA/PFPMA (33/66)-Wellenleitermaterial wurde ohne Vernetzer ausschließlich photochemisch gehärtet. Die T_g der Mischung beträgt unter diesen Bedingungen nur ca. $52 \text{ }^\circ\text{C}$, steigt aber nach thermischer Behandlung (RT bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$) während der DSC-Analyse (2. Zyklus) auf $86 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Zeitdifferenz zwischen den Meßpunkten der in *Abbildung 5.14* dargestellten Temperaturabhängigkeit der Wellenleiterdämpfung beträgt 5 min, die Meßzeit selbst ca. 1 min.

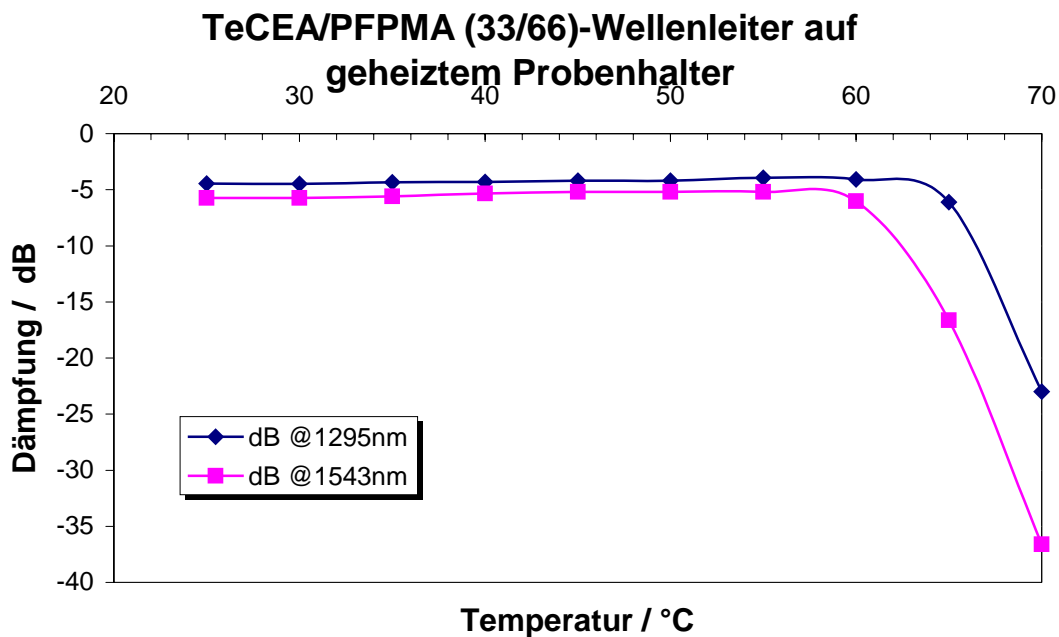


Abb. 5.14: Temperaturabhängigkeit der Wellenleiterdämpfung eines TeCEA/PFPMA-Wellenleiters

Bis zu einer Temperatur von 60 °C zeigt die Wellenleiterdämpfung keine Temperaturabhängigkeit. Bei ca. 65 °C jedoch steigt die Dämpfung drastisch an. Korrespondierend mit dem Anstieg der Dämpfung ist das Auftreten von Blasen im Wellenleiter. Da der Anteil freien Monomers im Wellenleiter relativ groß ist, wird dieser Sachverhalt als ursächlich für die Bläschenbildung angenommen. Die temperaturabhängigen NIR-Dämpfungsmessungen der Homopolymer-Bulkproben zeigen zwar ein vergleichbares Ergebnis, doch ist die Zunahme der Dämpfung dort durch eine Verformung der Probenkörper verursacht (Kap. 4). Die Bildung von Blasen in den Volumenkörpern kann auch bei Erwärmung deutlich über T_g nicht beobachtet werden, da freies Monomer hier ausdiffundieren und verdampfen kann.

Die Herstellung homogener „Copolymer“-Bulk-Proben ist sowohl mittels photochemischer Polymerisation bei RT (1 w% Darocur 1173™) als auch mittels thermischer Polymerisation (80 °C, AIBN) nicht möglich. Dämpfungen im NIR-Bereich für eine Vollmaterialprobe können somit nicht angegeben werden. Daher ist auch eine Aufschlüsselung der Gesamtdämpfung in einzelne Dämpfungsbeiträge nicht möglich bzw. sinnvoll.

Zusammenfassend ist das TeCEA/PFPMA-Wellenleitersmaterial für den technischen Einsatz nicht geeignet. Maßgeblich für diese Beurteilung ist die Segregation, die hinsichtlich der Abmessungen der Homopolymercluster starken Schwankungen unterliegt. Insbesondere diese statistische Schwankung der Größen der gebildeten Homopolymercluster resultierte in stark schwankenden Dämpfungen hergestellter Proben und

erschwerte daher die Findung einer schlüssigen und abschließenden Beurteilung dieses Materialsystems. Die nach ausschließlich photochemischer Polymerisation zunächst nicht ausreichende Temperaturstabilität von nur 60 °C im Wellenleiter ist durch entsprechende zusätzliche thermische Nachhärtungsverfahren in Kombination mit Vernetzern entsprechend den Ergebnissen der thermischen Analysen lösbar.

5.3 TeCEA/PFPA-Copolymere

Die Untersuchungen zur photochemischen Polymerisation von TeCEA und PFPA zeigen eine vergleichbare Polymerisationskinetik. Die Wahrscheinlichkeit einer statistischen Copolymerisation ist daher sehr viel höher als bei TeCEA/PFPMA-Mischungen. Auch die optische Dämpfung von PFPA im NIR ist im Vergleich mit PFPMA geringer. Im folgenden wird daher das TeCEA/PFPA-System hinsichtlich der chemischen und optischen Eigenschaften untersucht. Abschließend wird die Anwendungsmöglichkeit in Polymerwellenleitern beurteilt.

5.3.1 Polymerisation – Ungesättigkeitsbestimmungen- thermische Analysen

Die Ungesättigkeitsbestimmungen bzw. Restmonomergehaltbestimmungen in TeCEA/PFPA-Copolymeren werden mit der Raman und IR-Spektroskopie durchgeführt. Die in % Ungesättigkeit erhaltenen Ergebnisse für nur photochemisch und zusätzlich thermisch gehärtete Copolymere mit und ohne Vernetzer sind in *Tabelle 5.2* zusammengefaßt.

TeCEA [w%]	PFFA [w%]	Vernetzer	Härtung		Raman		IR	
				1290 cm ⁻¹	1407 cm ⁻¹	1635 cm ⁻¹	1625- 1635 cm ⁻¹	1407 cm ⁻¹
72	26,85	—	1h UV	1,0 ±0,3	0,5 ±0,2	0,7 ±0,2	2,1 ±0,3	0
"	"	—	UV+120°80°	1,0 ±0,2	0,4 ±0,1	0,8 ±0,2	0,5 ±0,1	0
71	25,85	2% TAC	1h UV	6,3 ±0,2	1,3 ±0,1	3,7 ±0,2	4,4 ±0,1	0
"	"	"	UV+120°80°	1,2 ±0,1	1,1 ±0,1	0,4 ±0,1	2,0 ±0,1	0
69,5	24,35	5% TAC	1h UV	5,7 ±0,3	1,1 ±0,1	3,4 ±0,2	1,9 ±0,3	0,6 ±0,1
"	"	"	UV+120°80°	2,4 ±0,1	0	0,6 ±0,1	0,8 ±0,1	0
71	25,85	2% BDA	1h UV	3,6 ±0,3	1,6 ±0,2	1,1 ±0,2	3,6 ±0,4	2,1 ±0,3
"	"	"	UV+120°80°	2,3 ±0,2	0,1	0	2,0 ±0,2	1,1 ±0,1
69,5	24,35	5% BDA	1h UV	4,1 ±0,3	0,6 ±0,2	2,7 ±0,3	2,3 ±0,2	0,7 ±0,2
"	"	"	UV+120°80°	1,9 ±0,2	0,3 ±0,1	0,8 ±0,1	0,7 ±0,2	0
71	25,85	2% EGDA	1h UV	5,4 ±0,5	1,1 ±0,2	1,7 ±0,2	2,7 ±0,4	0
"	"	"	UV+120°80°	1,6 ±0,2	0	0,9 ±0,2	2,2 ±0,3	0
69,5	24,35	5% EGDA	1h UV	2,6 ±0,4	0,5 ±0,1	1,9 ±0,2	2,4 ±0,3	1,1 ±0,2
"	"	"	UV+120°80°	1,0 ±0,2	0	0,4 ±0,1	2,0 ±0,2	0
71	25,85	2%EGDMA	1h UV	2,2 ±0,2	1,5 ±0,3	1,7 ±0,3	11,9 ±3,5	8,7 ±1,7
"	"	"	UV+120°80°	2,0 ±0,2	1,0 ±0,2	0,9 ±0,2	9,0 ±1,9	4,0 ±0,7
69,5	24,35	5%EGDMA	1h UV	2,8 ±0,4	1,1 ±0,2	2,1 ±0,3	9,8 ±3,4	4,6 ±0,4
"	"	"	UV+120°80°	1,7 ±0,3	0	1,4 ±0,2	2,3 ±0,5	2,2 ±0,3

Tab. 5.2: Quantitative Ungesättigkeitsbestimmungen in TeCEA / PFFA - Copolymeren mit und ohne Vernetzer

Insgesamt sind bereits die photochemisch induzierten Polymerisationen durch sehr hohe Umsätze von typischerweise rund 98% gekennzeichnet. Ausnahme bildet hierbei die Verwendung von EGDMA als Vernetzer. Die Ursache der relativ hohen Ungesättigkeitsgehalte bei Verwendung von EGDMA ist vermutlich die im Vergleich mit den Acrylaten deutlich geringere Polymerisationsgeschwindigkeit von EGDMA. Dieses Ergebnis läßt auch die Copolymerisation des Vernetzers mit den Acrylaten unwahrscheinlich werden, so daß eine deutliche T_g -Steigerung des Copolymers nicht zu erwarten ist.

Die Ergebnisse der thermischen Analysen von TeCEA/PFFA-Copolymeren mit und ohne Vernetzer sind in Tab. 5.3 zusammengefaßt.

% PFPA	% TeCEA	Vernetzer	%Gewichtsverl ^{c)}	T _g a)	T _g b)
26.85	72	-	1.8 (75-200)	59-67	68-75
25.85	71	2% TAC	1.8 (75-200)	61-73	71-80
24.35	69.5	5% TAC	2.0 (75-200)	63-86	70-85
25.85	71	2% BDA	4.8 (50-160)	59-66	68-77
24.35	69.5	5% BDA	1.8 (70-200)	-	72-81
24.4	69.5	5% EGDMA	2.8 (75-200)	-	74-88
23.1	69.2	5% EGDA	3.5 (75-200)	-	74-83

DSC Programm: 1.Zyklus: -50°C-200°C mit 20°C/min, zurück bis -50°C mit 20°C/min; 2.Zyklus: -50°C-200°C bei 20°C/min; beide Zyklen unter N₂. TGA-Programm: 23°C bis 600°C bei 20°C/min unter N₂

a) 1. Heizzyklus, onset- und offset-Temperaturen

b) 2. Heizzyklus, onset- und offset- Temperaturen

c) in Klammern Temperaturintervall, in dem Gewichtsverlust bestimmt wurde

Tab. 5.3: Thermische Analysen von TeCEA/PFPA-Copolymeren mit und ohne Vernetzer; alle Proben sind durch photochemische Polymerisation mit 1 w% Darocur 1173™ hergestellt

Die TD-GC-MS-Analysen von TeCEA/PFPA (44 w%/55 w%)-Copolymer mit 5 w% EGDMA als Vernetzer, photochemisch mit 1 w% Darocur 1173™ bei RT gehärtet, bei den Trap-Temperaturen 100 °C, 170 °C und 240 °C sind in *Abb. 5.15* dargestellt. Flüchtige Hauptbestandteile des Copolymers bei 100 °C und 170 °C sind der Photoinitiator und dessen Abbauprodukte, wie Aceton und Benzaldehyd, sowie TeCEA und PFPA. Die Tatsache, daß in dem Monomergemisch der Photoinitiator mit nur 1 w% vorhanden ist und im Polymer nun den Hauptbestandteil der flüchtigen Komponenten stellt, bestätigt den schwingungsspektroskopisch bestimmten hohen Umsatz von ca. 98 %. Weiterhin werden Benzoylchlorid, vermutlich aus der Reaktion von TeCEA mit dem Benzoylradikal entstanden, sowie ein Reaktionsprodukt der Reaktion von PFPA mit dem 2-Hydroxypropylradikal gefunden. EGDMA wird aufgrund seines höheren Siedepunktes nur bei 240 °C detektiert. Pentafluorphenol und Phthalsäure, interpretiert als Degradationsprodukte von PFPA und Darocur 1173™, werden ebenfalls nur bei 240 °C gefunden.

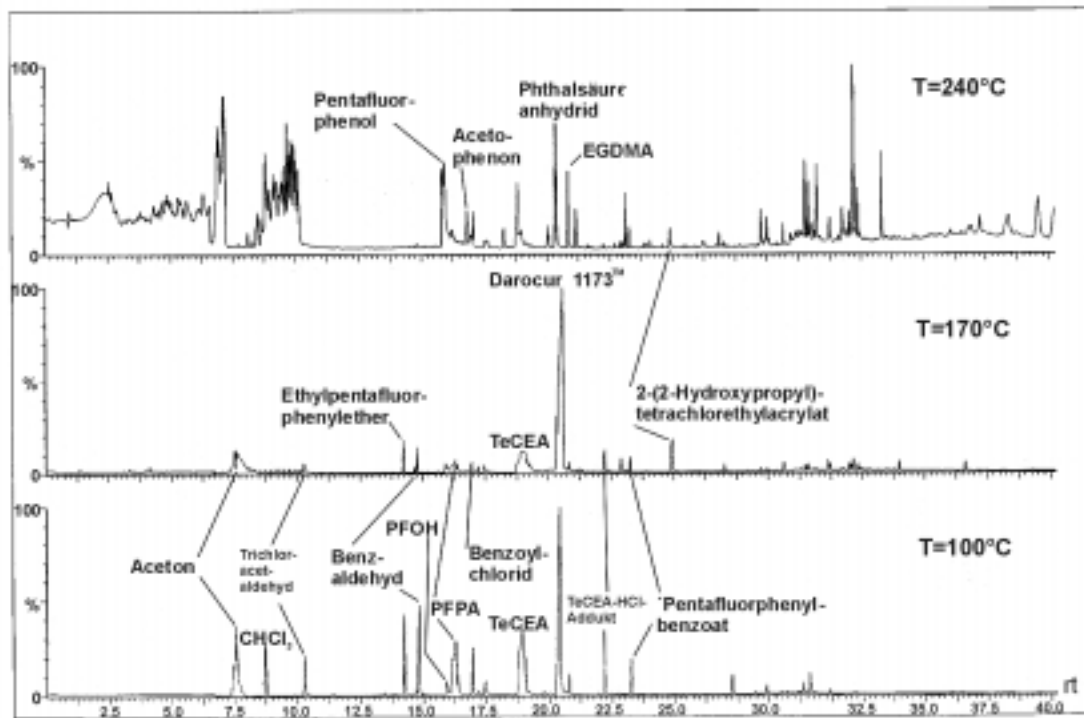


Abb. 5.15: TD-GC-Ergebnisse eines TeCEA/PFPA/EGDMA-Copolymers

5.3.2 Optische Eigenschaften

Der Brechungsindex der TeCEA/PFPA-Copolymere bei verschiedenen Wellenlängen in Abhängigkeit der Zusammensetzung ist in *Abbildung 5.16* aufgetragen.

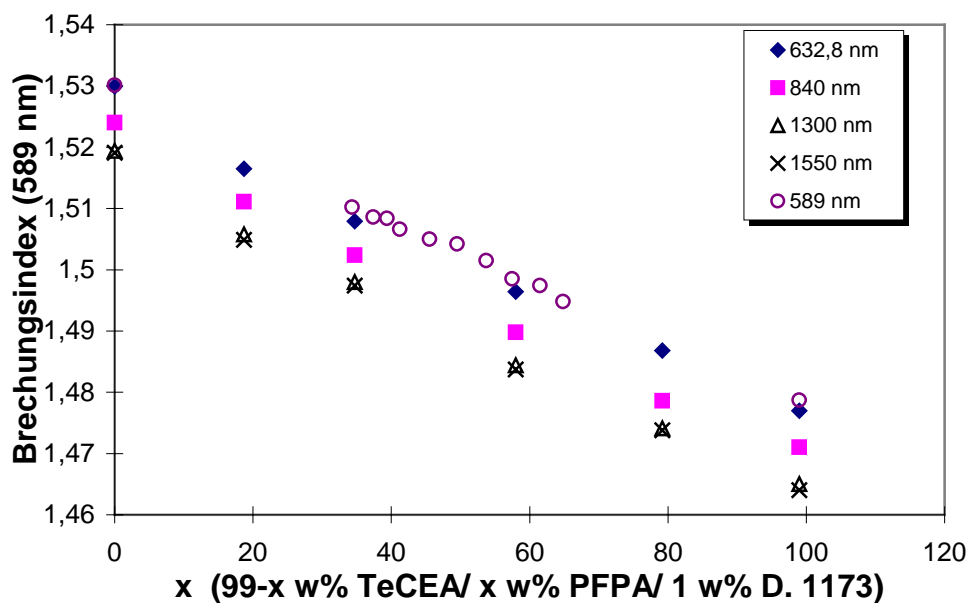


Abb. 5.16: Brechungsindizes photochemisch polymerisierter TeCEA/PFPA-Copolymere

Die Materialdispersionen von TeCEA/PFPA-Copolymeren verschiedener Zusammensetzung sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Dies wurde auch für TeCEA/PFPMA-Copolymere beobachtet¹³⁷. Trägt man die Dispersion beispielhafter Mischungen von TeCEA/PFPMA- und TeCEA/PFPA-Copolymeren sowie die von PMMA auf, so erkennt man den parallel versetzten Verlauf (Abbildung 5.17).

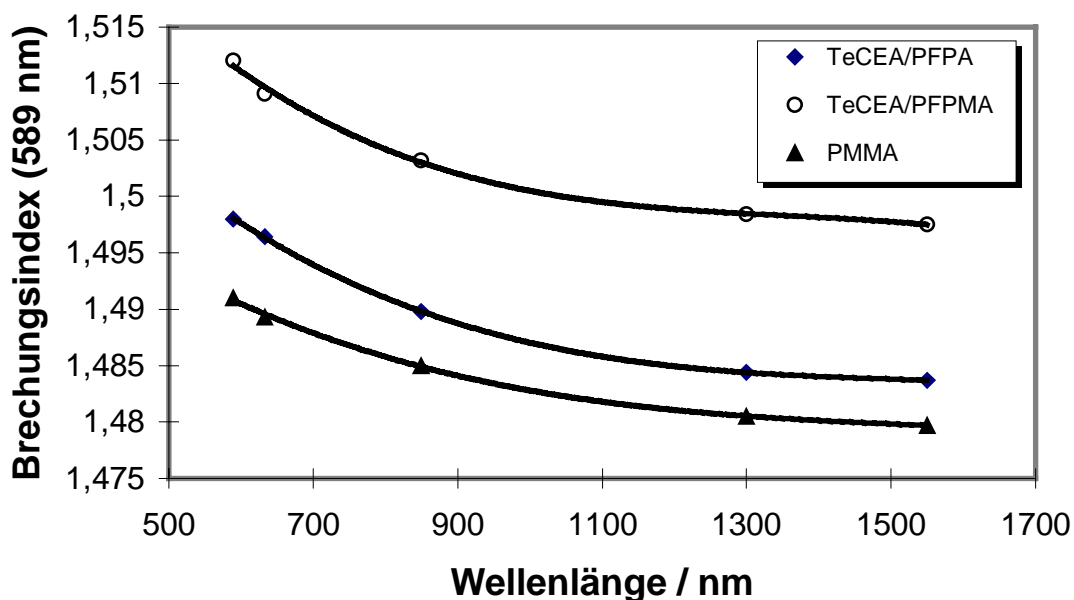


Abb. 5.17: Materialdispersionen von TeCEA/PFPMA- und TeCEA/PFPA- Copolymeren sowie PMMA

5.3.3 Wellenleitercharakterisierung

In TEM-Experimenten zeigen Proben, hergestellt auf Basis einer 46 w% TeCEA/ 53 w% PFPA / 1 w% D.1173-Mischung, ebenfalls starke Zerstörungen der Oberfläche der Deckelfolie (extrudierte PMMA XT-Folie). Trotzdem werden Wellenleiterdämpfungen zwischen 0,5 und 0,8 dB/cm bei 1,31 μm und 1,1 und 1,3 dB/cm bei 1,55 μm gemessen. Die geringeren Wellenleiterdämpfungen der TeCEA/PFPA-Wellenleiter im Vergleich mit den TeCEA/PFPMA-Wellenleitern korrespondieren mit den starken Unterschieden in den Reflektometermessungen der betreffenden Wellenleiter. Die Rückstreuung im TeCEA/PFPA-Wellenleiter liegt weniger als 1 dB über der Rauschgrenze (*Abbildung 5.18*).

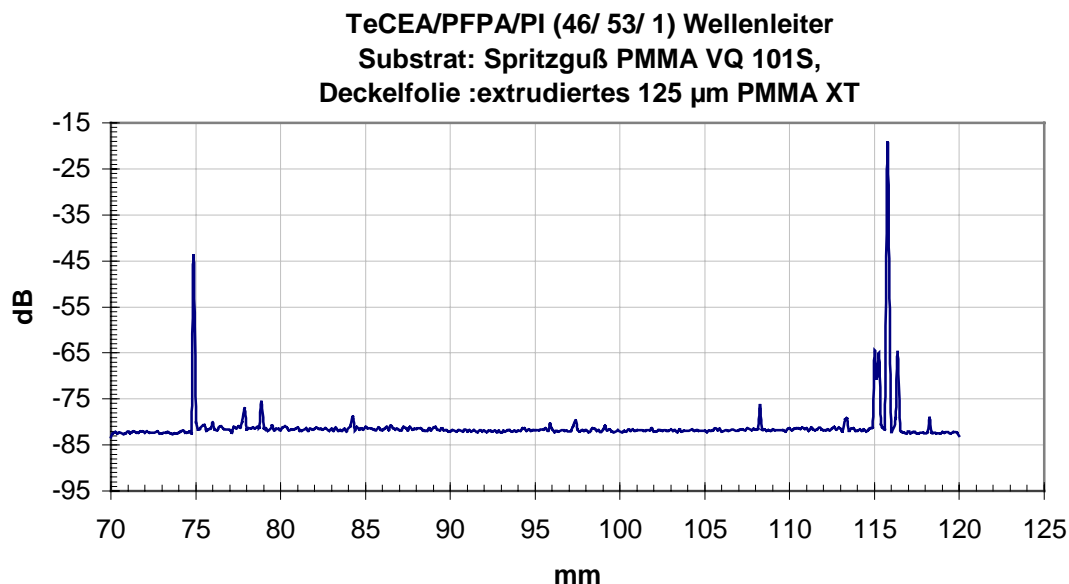


Abb. 5.18: Reflektometermessung eines TeCEA/PFPA-Wellenleiters (46/53) bei 1,30 μm (Deckelfolie extrudierte PMMA XT-Folie, 125 μm)

Die Herstellungsbedingungen der Reflektometerproben von TeCEA/PFPA-Wellenleitern und TeCEA/PFPMA-Wellenleitern sind identisch. Daher ist die deutlich intensivere Rückstreuung in TeCEA/PFPMA-Wellenleitern auf die Segregation der Komponenten dieses Materialsystems zurückzuführen.

Da die verwendete Deckelfolie offensichtlich nicht geeignet ist, werden im folgenden selbst hergestellte heißgeprägte Deckelfolien (Material VQ 101 S) verwendet. Die TEM-Aufnahme in *Abbildung 5.19* zeigt den Querschnitt eines TeCEA/PFPA-Wellenleiters mit einer solchen PMMA-Deckelfolie.

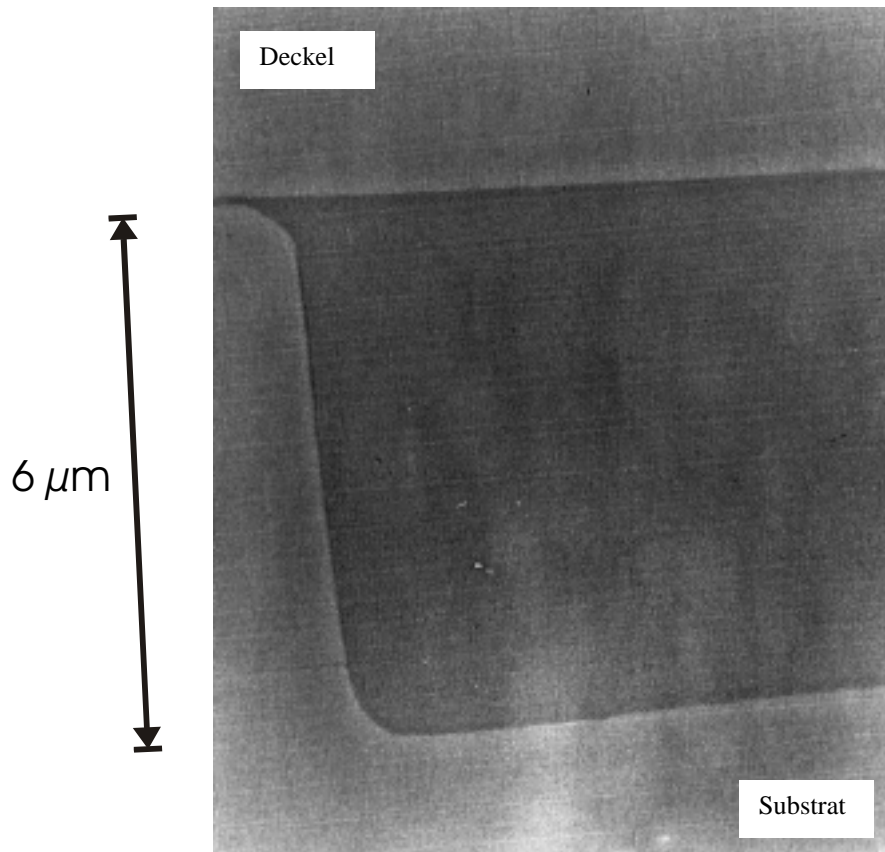


Abb. 5.19: TEM Photo: Wellenleiter mit 6 μm Höhe und einer Zwischenschichtdicke von 0,1 μm . Wellenleitermaterial: TeCEA/PFPA/PI (46/53/1). Deckelfolie: 200 μm heißgeprägtes PMMA VQ 101 S. Substrat: 2 mm spritzgegossenes PMMA VQ 101 S

Weder die heißgeprägte Deckelfolie noch das Substrat werden durch die verwendete TeCEA/PFPA-Monomermischung erkennbar angelöst. Die Wellenleiterwände sind sehr glatt und das Wellenleitermaterial zeigt keine Segregation. Die Homogenität des Wellenleitermaterials läßt die Bildung eines statistischen Copolymers vermuten, dessen genaue Struktur sich, wie dies auch bei dem TeCEA/PFPMA-„Copolymer“ der Fall ist, aufgrund der Unlöslichkeit in verschiedensten Lösungsmitteln einer genaueren Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie verschließt. Die Polymerisationskinetik von TeCEA und PFPA ist entsprechend den Ergebnissen der quantitativen schwingungsspektroskopischen Untersuchungen vergleichbar, was zwar kein hinreichender Grund für die Bildung eines Copolymers ist, aber diese doch wahrscheinlicher werden läßt.

Mittels der cut-back-Methode wird die Dämpfung mehrerer Wellenleiter auf einer Probe mit heißgeprägtem PMMA-Deckel bestimmt.¹²⁵ Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der *Abbildung 5.20* zusammengefaßt.

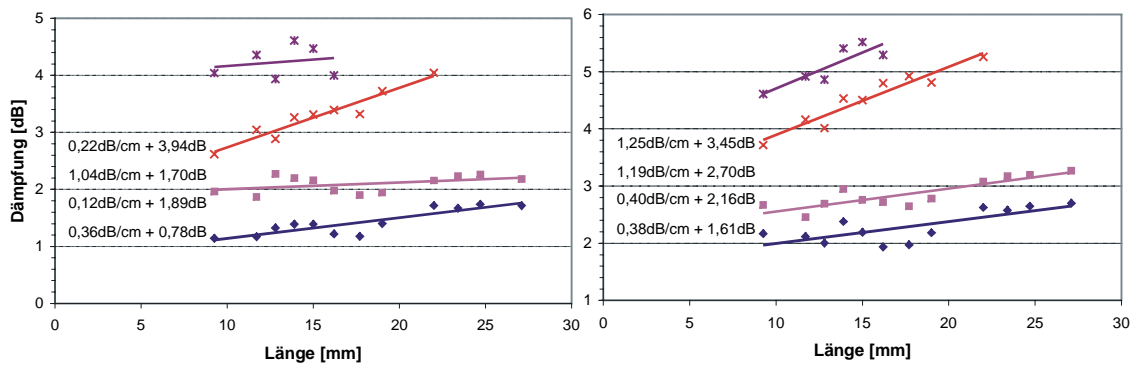


Abb. 5.20: Cut-Back-Messung an vier benachbarten TeCEA/PFPA (39/60)-Wellenleitern auf Spritzguß-PMMA VQ 101 S-Substraten.
Links: 1295 nm. Rechts: 1543 nm

Die gemessenen Wellenleiterdämpfungen unterliegen starken Schwankungen. Die Ursache hierfür ist wesentlich in den starken Schwankungen der Wellenleiterqualität auf den Spritzgußsubstraten zu sehen. Zurückzuführen ist diese sowohl auf die RIE-Strukturierung der Wellenleiter, die teilweise fehlerbelastete galvanische Abformung in Nickel, den Spritzgußprozeß als auch die Reinigung der Substrate vor dem Verkleben. Beispiele typischer Wellenleiterdefekte auf den Kunststoffsubstraten sind in Kapitel 2.2 bereits gezeigt worden.

Homogene, farblose und hochtransparente TeCEA/PFPA-Copolymer-Vollmaterial-Proben sind durch photochemische Polymerisation hergestellt worden. Sie zeigen Dämpfungen von 0,09 dB/cm bei 1,30 μm und 0,25 dB/cm bei 1,55 μm .

Theoretisch wird für eine Wellenleitermaterialdämpfung von 0,1 dB/cm bei 1,30 μm und eine Wellenleiterraueheit von $R_q = 100$ nm (zwei Seitenwände) eine Wellenleiterdämpfung von 0,36 dB/cm bestimmt. Die experimentell bestimmte Wellenleiterdämpfung bei 1,30 μm von 0,36 dB/cm bei einer realistischen Koppeldämpfung von 0,78 dB entspricht daher der Erwartung, doch sind die Schwankungen der Meßwerte insgesamt sehr hoch.

Die bestimmten Koppelverluste sind deutlich höher als die auch unter Berücksichtigung von Schwankungen der Wellenleitergeometrie theoretisch bestimmten 0,22 dB pro Stirnfläche¹³⁷. Ursache hierfür ist vermutlich die schwankende Qualität der Stirnflächen.

Die Wellenleiterdämpfung als Funktion der Proben temperatur ist in *Abbildung 5.21* dargestellt. Wellenleitermaterial ist ein TeCEA/PFPA (39/60)-Copolymer ohne Quervernetzer. Bis zu einer Temperatur von 50 °C ist die Wellenleiterdämpfung stabil, steigt dann aber stark an. Dieses Ergebnis korrespondiert mit der T_g des verwendeten Copolymeres von 59 °C. Die Irreversibilität dieses Dämpfungsanstieges wird durch Bläschenbildung im Wellenleiter manifestiert.

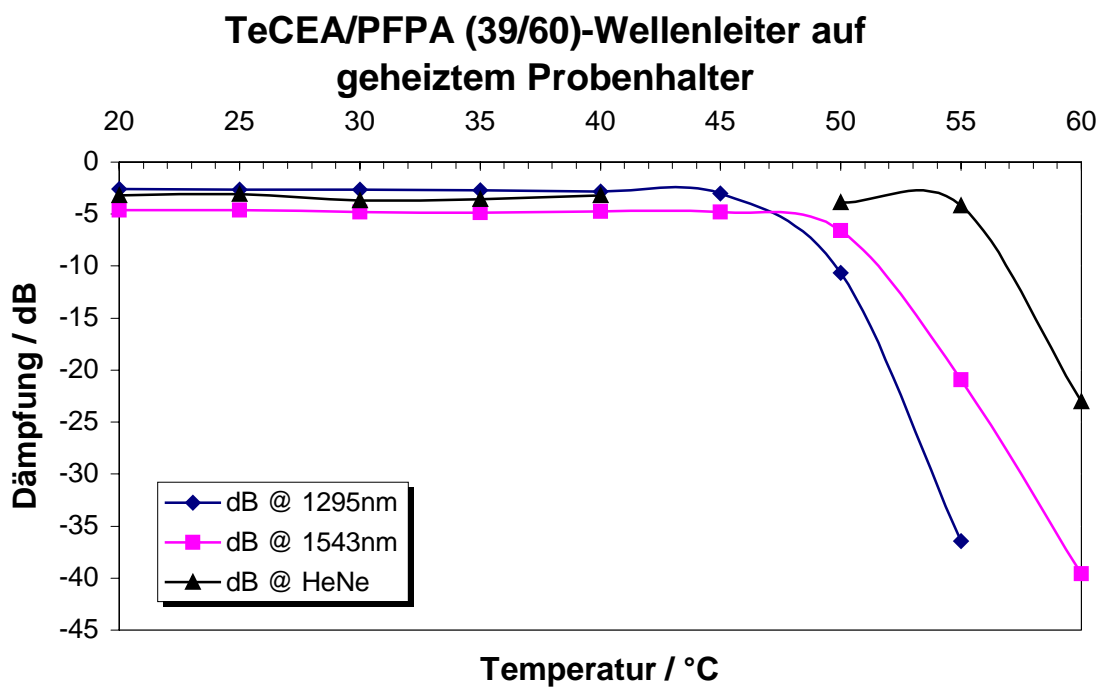


Abb. 5.21: Temperaturabhängigkeit der Wellenleiterdämpfung eines TeCEA/PFPA-Wellenleitermaterials

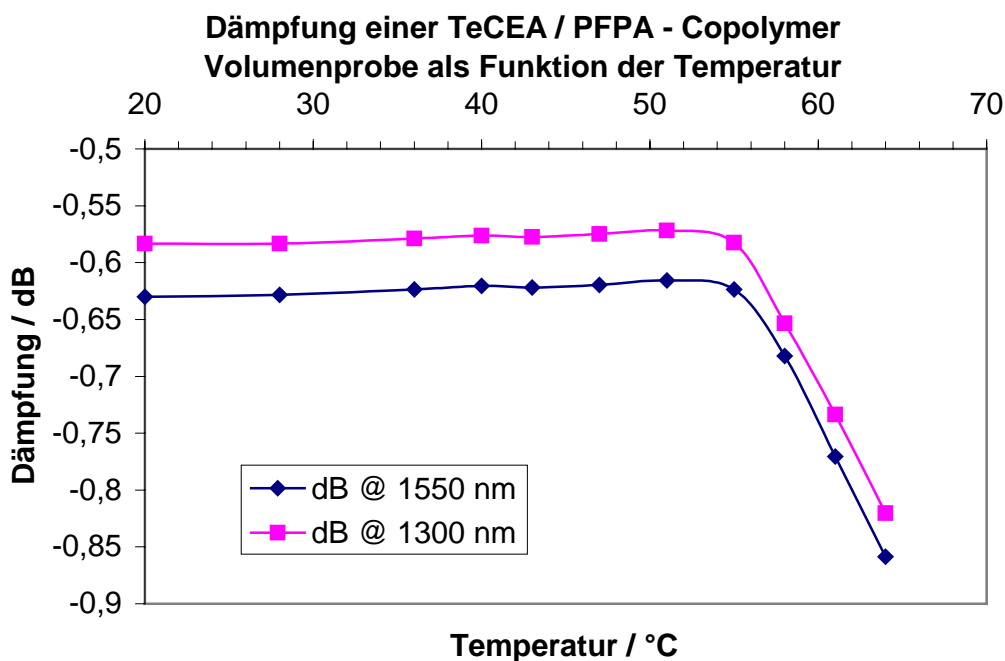


Abb. 5.22: Die Dämpfung einer TeCEA/PFPA-(39/69)-Copolymer Volumenprobe als Funktion der Temperatur

Die in *Abbildung 5.22* dargestellte Temperaturabhängigkeit einer photochemisch polymerisierten (1 w% Darocur 1173™) TeCEA/PFPA-Copolymer Volumenprobe zeigt im Temperaturintervall von 20 °C bis 51 °C zunächst eine geringfügige Dämpfungserniedrigung. Diese Beobachtung korrespondiert mit den Ergebnissen einer vergleichbaren Messung an TeCEA-Homopolymer (*Abbildung 4.8*). D.h. auch in TeCEA/PFPA-Copolymer sind in Abhängigkeit der Lagerung Einflüsse von Kristallisationseffekten auf die optische Dämpfung zu beobachten. Ab einer Temperatur von 55 °C steigt die Dämpfung drastisch an. Ursache dieses Dämpfungsanstieges ist eine mechanische Verformung der Polymerprobe, welche im Bereich der Glasübergangstemperatur für thermoplastische Polymere zu erwarten ist. Die Glasübergangstemperatur dieses TeCEA/PFPA-Copolymers wird zu 65 °C bestimmt.

Zusammenfassend ist TeCEA/PFPA-Copolymer ein sehr gut geeignetes Wellenleitermaterial, um die Leistungsfähigkeit der verwendeten Technologie zeigen zu können. Es weist keine strukturellen Inhomogenitäten aufgrund von Segregation der Einzelkomponenten auf, die intrinsische Materialdämpfung ist mit 0,09 dB/cm bei 1,30 µm und 0,25 dB/cm bei 1,55 µm sehr gut, eine Anlösung des Substrates oder die Induzierung von Spannungsrissen in den Substraten und Deckeln wird nicht beobachtet, die Polymerisationszeiten unter den verwendeten Bedingungen sind experimentell gut beherschar und der Umsatz der Polymerisation ist hervorragend. Die experimentell bestimmten Wellenleiterdämpfungen erreichen die theoretisch bestimmten Minimaldämpfungen. Ein Ausschlußkriterium hinsichtlich der praktischen Anwendbarkeit dieses Materialsystems allerdings ist die unzureichende thermische Stabilität, die auch mit thermischer Nachhärtung und dem Einsatz von Vernetzern unter 80 °C beträgt.

5.4 TeCEMA/PFPMA-Copolymere

Insbesondere der Nachteil der niedrigen Glasübergangstemperatur des TeCEA/PFPA-Materialsystems sollte durch Verwendung der korrespondierenden Methacrylate TeCEMA und PFPMA vermieden werden können. Die thermische Stabilität der Homopolymere ist in diesem Sinne vielversprechend. Eine Copolymerisation verschiedener Methacrylate ist in der Regel unproblematisch¹⁵². Die erwartete Dämpfung im NIR ist im Vergleich mit den Acrylaten jedoch geringfügig höher.

5.4.1 Polymerisation - Ungesättigkeitsbestimmungen - thermische Analysen

Die photochemische Polymerisation von TeCEMA/PFPMA-Copolymeren erreicht nach Bestrahlungszeiten von 60 min Umsätze von 87 % (Raman) bzw. 73 % (IR). Durch thermische Nachhärtung (0,1 w% AIBN, 120 min 80 °C) können die Umsätze auf 93 % (Raman) bzw. 87 % (IR) gesteigert werden.

In der DSC-Analyse photochemisch polymerisierter TeCEMA/PFPMA (47/52)-Copolymere zeigen sich in einem ersten DSC-Zyklus von 0 °C bis 200 °C bei einer Aufheizrate von 20 °C/min zwei Glasübergangstemperaturen bei ca. 61 °C und ca. 125 °C, die jeweils von einer intensiven Enthalpielaxation überlagert werden (*Abbildung 5.23*). Entsprechend den thermischen Analysen der jeweiligen photochemisch polymerisierten Homopolymere ist der Übergang bei 61 °C dem PFPMA-Homopolymer, der Übergang bei 125 °C dem TeCEMA-Homopolymer zu zuordnen. Nach dem Abkühlen auf RT kann in einem 2. Zyklus nur noch eine Glasübergangstemperatur bei 72 °C, welche dem PFPMA-Polymer zu zuordnen ist, beobachtet werden.

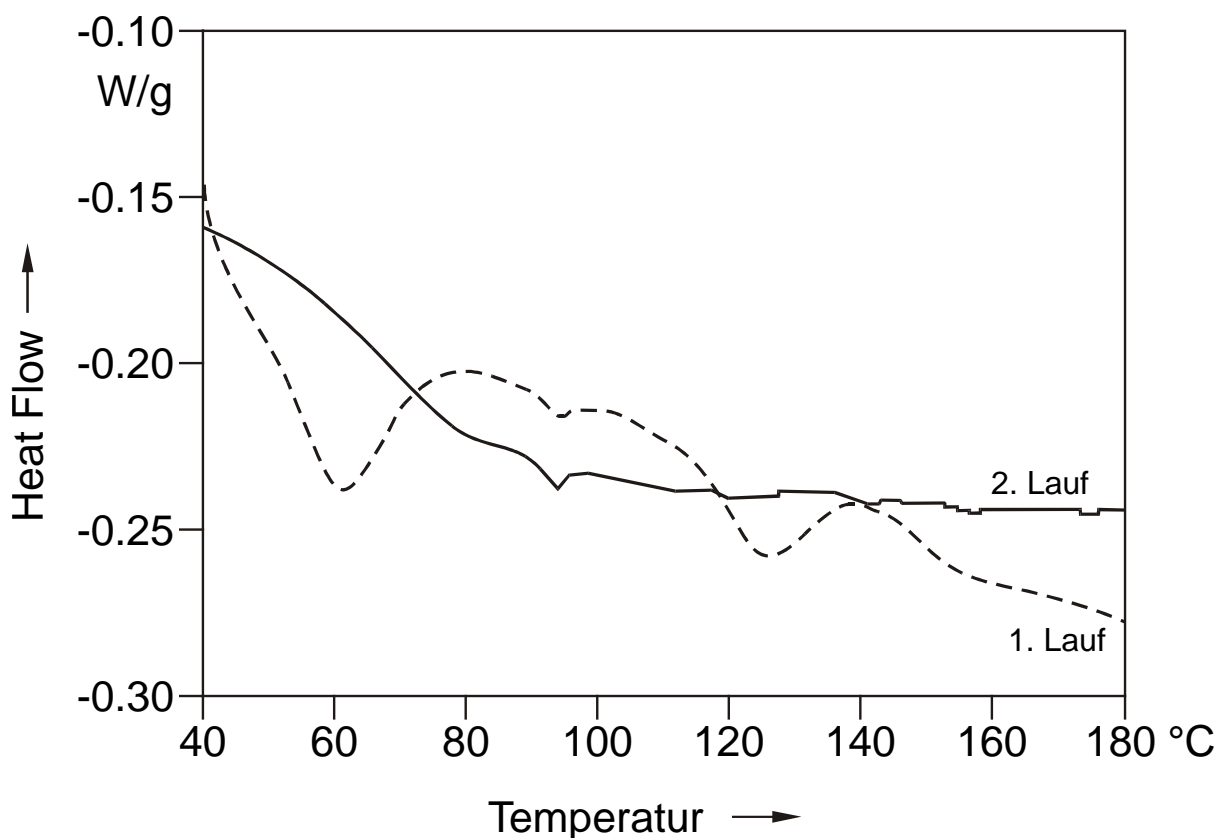


Abb. 5.23: DSC-Analyse eines TeCEMA/PFPMA (47/52)-, Copolymers“

Der Glasübergang bei 95 °C ist durch eine Verunreinigung der DSC-Zelle verursacht. Das Ergebnis der photochemischen Polymerisation einer TeCEMA/PFPMA-Mono-

ermischung ist demzufolge nicht ein echtes Copolymer, sondern eine Mischung zweier Homopolymere. Die Zersetzung des Materialsystems entsprechend der TG-Analyse ist ebenfalls durch einen zweistufigen Abbauprozess gekennzeichnet, doch wird ein solcher auch bei Zersetzung von PFPMA-Homopolymeren beobachtet und ist daher nicht aussagekräftig. Nicht korrespondierend mit den Ergebnissen der schwingungsspektroskopischen Ungesättigkeitsbestimmungen ist der mit 0,8 w% äußerst geringe Anteil flüchtiger Bestandteile im Copolymer. Die Zersetzungstemperatur der Mischung (50 w% Masseverlust) wird zu 280 °C bestimmt.

5.4.2 Optische Eigenschaften

Die Brechungsindizes von TeCEMA/PFPMA-„Copolymeren“ werden bei 589 nm bestimmt. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 5.24* zusammengefaßt.

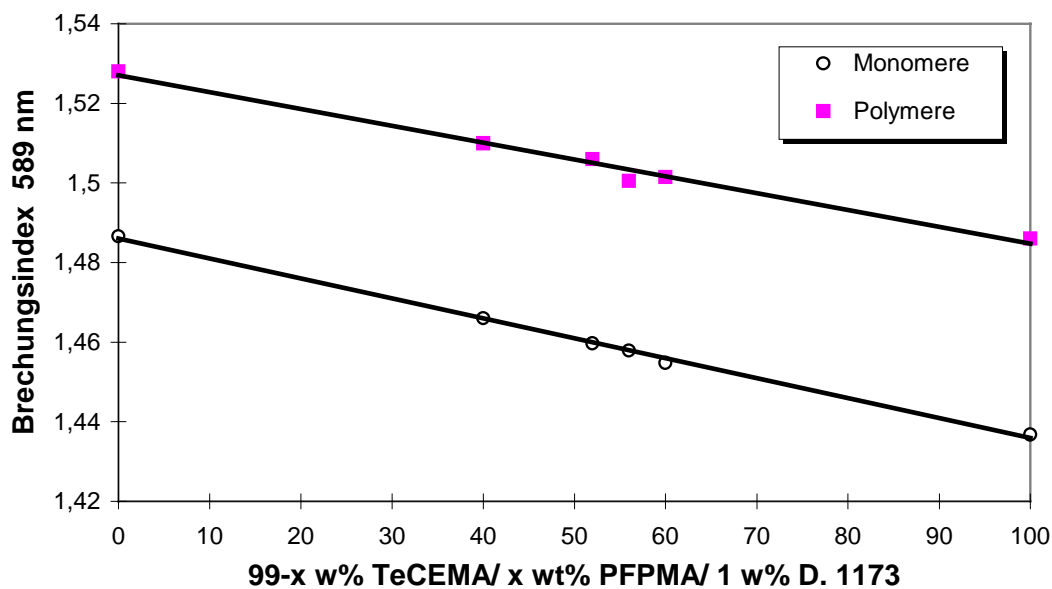


Abbildung 5.24: Brechungsindizes bei 589 nm von TeCEMA/PFPMA-Mischungen (Monomer und Polymer)

Die Brechungsindizes bei 1,31 µm und 1,55 µm werden aus den Werten bei 589 nm abgeschätzt, indem die Materialdispersion von PMMA angenommen wird ($\Delta n_{589/1310\text{nm}} = 0,0115$).

5.4.3 Wellenleitercharakterisierung

Das Ergebnis durchgeführter TEM-Experimente mit TeCEMA/PFPMA-Wellenleitermaterialien ist in *Abbildung 5.25* dargestellt.

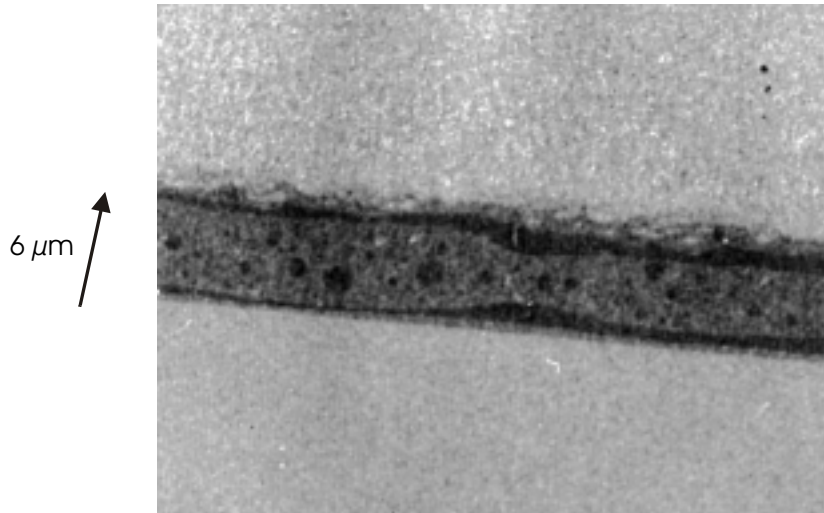


Abbildung 5.25: Segregation eines TeCEMA/PFPMA (47/52)-Copolymers (dargestellt ist Zwischenschicht mit 6 μm Höhe), oben: extrudierte PMMA-XT-Folie, unten: heißgeprägt PMMA VQ 101S-Folie

Das Ergebnis der TEM-Aufnahme bestätigt die Ergebnisse der DSC-Analysen. Die für dieses Wellenleitermaterial beobachtete Segregation ist deutlich intensiver als dies bei dem TeCEA/PFPMA-Material zu beobachten ist.

Auf die Herstellung weiterer Wellenleiterstrukturen mit diesem Materialsystem wurde daher verzichtet.

Zusammenfassend ist das TeCEMA/PFPMA-, „Copolymer“-System zur Herstellung von optischen Wellenleitern aufgrund der beobachteten Segregation (DSC und TEM) nicht geeignet.

5.5 MML/PFPMA-Copolymere

Die Copolymerisation von 4-Methyl-3-methylen-dihydrofuran-2-on (MML) mit Methylmethacrylat (MMA) resultiert im Vergleich mit PMMA in einem deutlich temperaturstabileren Polymer¹⁷³. In gleicher Weise sollte auch die thermische Stabilität von

PPFPMA, welches im NIR niedrige optische Dämpfungswerte aufweist, durch die Copolymerisation mit MML gesteigert werden können. Der niedrige Brechungsindex von PPFPMA kann ebenfalls durch die Copolymerisation mit MML an PMMA angepaßt werden.

5.5.1 Polymerisation – Ungesättigkeitsbestimmungen - thermische Analysen

Der schwingungsspektroskopisch bestimmte Umsatz der photochemischen Polymerisation (2 w% Darocur 1173TM, 60 min UV) von MML/PFPMA (68/30)-Mischungen beträgt 90 % (Raman) bzw. 87 % (IR). Die hohe Initiatorkonzentration von 2 w% Photoinitiator ist notwendig, um die Polymerisationszeiten in einer aus technologischer Sicht noch akzeptablen Zeitspanne von ca. 1 h zu halten.

Die DSC-Analyse von photochemisch polymerisiertem MML/PFPMA (68/30)-Copolymer zeigt einen definierten Glasübergang bei 125 °C. Entsprechend dieser Messung kann man von der Bildung eines statistischen Copolymers ausgehen. Dieses Ergebnis entspricht der Erfahrung, daß auch homogene Volumen-Copolymerproben mit Volumina von 8 cm³ unproblematisch durch photochemische Polymerisation herstellbar sind. In diesen transparenten Proben sind optisch keine Brechzahlfluktuationen aufgrund von Segregation feststellbar. Die hergestellten MML/PFPMA-Volumen-Proben sind sehr viel weniger spröde als MML-Homopolymerproben und können daher für optische Messungen poliert werden.

5.5.2 Optische Eigenschaften

Die Brechungsindizes bei 589 nm von MML/PFPMA-Copolymeren und Monomermischungen als Funktion der Zusammensetzung sind in *Abbildung 5.26* zusammengefaßt.

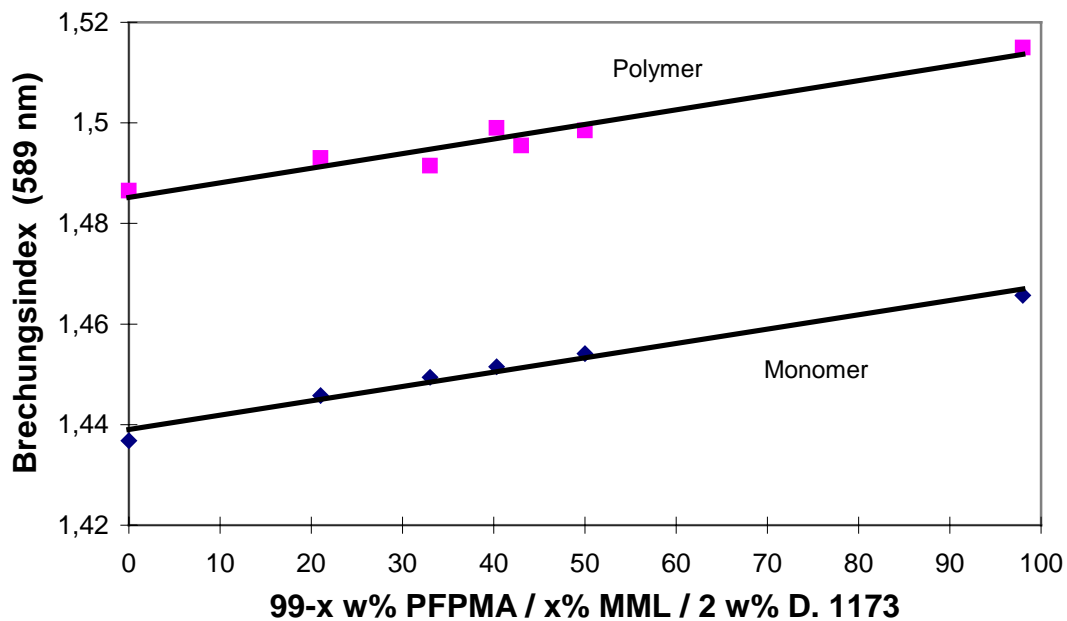


Abb. 5.26: Brechungsindex bei 589 nm von MML/PPFMA-Copolymeren

Die Brechungsindizes bei 1310 nm werden auf Basis der 589 nm-Werte abgeschätzt ($\Delta n_{589/1310\text{nm}} = 0,0115$).

Die optische Dämpfung im NIR von photochemisch polymerisierten Volumenmaterial-Copolymerproben (30 w% PFPMA / 69 w% MML / 1 w% Darocur 1173™) wird mittels der cut-back-Methode zu 0,23 dB/cm bei $\lambda = 1,30 \mu\text{m}$ und zu 0,83 dB/cm bei $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ bestimmt. Die relativ hohe Dämpfung bei $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ wird wesentlich durch den hohen MML-Anteil verursacht.

5.5.3 Wellenleitercharakterisierung

Auf Basis des MML/PPFMA-Copolymer-Wellenleitermaterials werden ebenfalls optische Wellenleiter realisiert²¹⁹. Verwendetes Substratmaterial ist in diesem Fall ein MML/MMA-Copolymer (Degussa-Hüls Technikumsprodukt). Die Einfügeverluste von Wellenleitern auf Basis dieses Materialsystems erreichen Bestwerte von 2,1 dB bei 1,30 μm und 3,6 dB bei 1,55 μm bei einer WL-Länge von 2,68 cm. Berücksichtigt man 0,5 dB Koppelverluste, so resultieren Wellenleiterverluste von 0,6 dB/cm bei 1,30 μm und 1,2 dB/cm bei 1,55 μm . Angesichts der bereits relativ hohen optischen Dämpfung sowohl im Wellenleitermaterial als auch im Substratmaterial (0,4 dB/cm bei $\lambda = 1,30 \mu\text{m}$ und 0,8 dB/cm bei $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) sind diese Werte als gut einzuschätzen.

Die thermische Stabilität des verwendeten Materialsystems wird getestet, indem eine Probe in Stufen von 5°C über 15 h erhitzt wird. Die optische Dämpfungsmessung selbst erfolgt dann wieder bei RT. Das Resultat ist in *Abbildung 5.27* gezeigt.

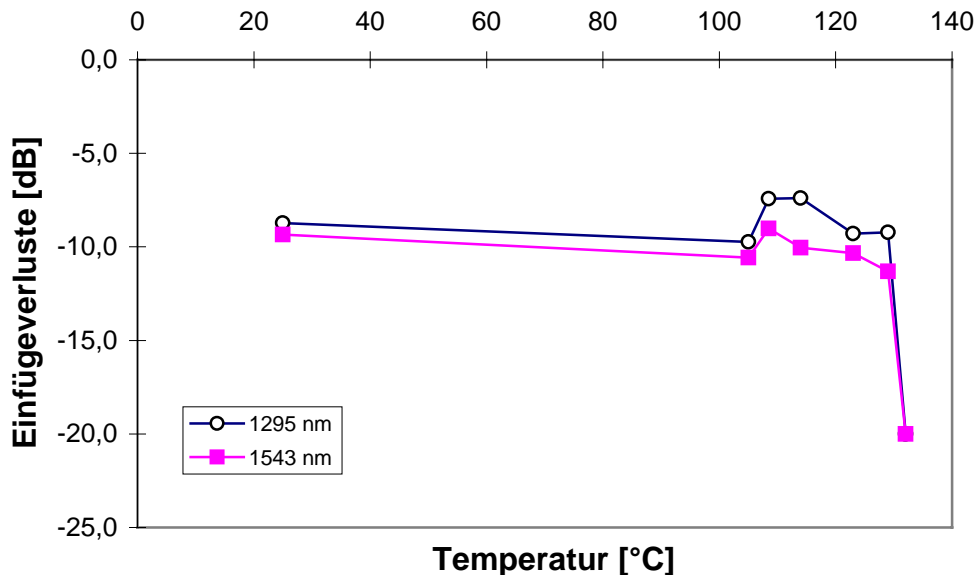


Abbildung 5.27: Dämpfung eines MML/PFPMA (70/29)-Wellenleiters als Funktion der vorangegangenen Temperaturbelastung; Substrat: MML/MMA-Copolymer; der sonst übliche Deckel ist nach dem Verkleben entfernt worden (strip-off-Wellenleiter)²¹⁹

Das Ergebnis dieser Messung korrespondiert mit der DSC-Analyse. Demzufolge ist der Wellenleiter bis zur T_g des Wellenleitersmaterials (125°C) stabil. Bei Erwärmung über T_g wird der Wellenleiter zerstört.

Das PFPMA/MML-Copolymer ist zusammenfassend ein zur Wellenleiterherstellung gut geeignetes Material. Die thermische Stabilität ist für viele Anwendungen, u.a. für thermooptische Schalter, ausreichend. Nachteilig ist die zu hohe Dämpfung insbesondere bei $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$, die jedoch durch partielle Halogenierung der Lactone deutlich verringert werden kann.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden halogenierte Acrylate und Methacrylate sowie α -Methylen- γ -butyrolactone synthetisiert und hinsichtlich ihrer Einsatzmöglichkeiten als Wellenleitermaterial in passiven, einmodigen, integriert optischen Polymerwellenleitern für Anwendungen bei $\lambda = 1,30 \mu\text{m}$ und $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ untersucht. Alle wesentlichen Einflußfaktoren auf die Wellenleiterdämpfung in passiven, integriert optischen, polymeren Wellenleitern werden ermittelt und quantifiziert. Hierzu wird insbesondere die Abhängigkeit der Wellenleiterdämpfung von den strukturellen Eigenschaften der verwendeten Materialien und den technologischen Rahmenbedingungen der Wellenleiterherstellung bestimmt.

Die Wellenleiterherstellung erfolgt durch Auffüllen mikrostrukturierter Gräben in z.B. PMMA mit niedrigviskosen Monomeren, welche photochemisch in diesen polymerisiert werden. Das resultierende polymere Kernmaterial hat einen geringfügig höheren Brechungsindex als das umgebende Substratmaterial und bildet so die optischen Wellenleiter.

Die Dämpfung der optischen Wellenleiter wird wesentlich durch die Rauheiten der Wellenleiterwände, eventuelle Inhomogenitäten des Wellenleitermaterials sowie durch die Dämpfung von Substrat- und Wellenleitermaterial bestimmt.

Die zur Wellenleiterherstellung verwendeten Mikrostrukturen in dem jeweiligen Substratmaterial werden mit der SIGA-Technologie generiert. Die Wellenleitergräben werden zunächst in Silizium mittels reaktivem Ionenätzen (RIE) eingebracht. Hierbei ergibt sich typisch eine relativ starke Seitenwandrauheit von $R_q \approx 100 \text{ nm}$ und eine sehr geringe Bodenrauheit von $R_q = (10 \pm 6) \text{ nm}$ bzw. $R_z = (45 \pm 23) \text{ nm}$. Diese Rauheiten werden durch galvanische Abformung und Kunststoffabformung geringfügig erhöht. Die mit Monomer aufzufüllenden Wellenleitergräben in den polymeren Substraten weisen schließlich Bodenrauheiten von $R_q = (16 \pm 6) \text{ nm}$ und $R_z = (113 \pm 43) \text{ nm}$ auf. Insbesondere die Zunahme bei R_z zeigt die Problematik vereinzelt auftretender Defektstellen, die aus optischer Sicht starke Streuzentren bilden. Einzelne Defektstellen haben Dimensionen von bis zu $1 \mu\text{m}$. Ursachen hierfür sind neben der Si-RIE-Prozessierung u.a. partielle Abrisse der Ag-Galvanikstartschichten im Galvanikprozeß.

Auf die Wellenleiterdämpfung wird der Einfluß der Seitenwandrauheit theoretisch zu $0,11 \text{ dB/cm}$ bei $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ und $0,18 \text{ dB/cm}$ bei $\lambda = 1,31 \mu\text{m}$ bestimmt ($R_q = 100 \text{ nm}$, $\Delta n = 0,005$). Die Boden- und Deckelrauheiten sind aufgrund ihrer geringen Beiträge ebenso wie statistisch auftretende Defektstellen nicht berücksichtigt.

Die zur Wellenleiterherstellung verwendeten kommerziellen Substratmaterialien tragen aufgrund des hohen evaneszenten Feldanteils einmodiger Wellenleiter erheblich zur Wellenleiterdämpfung bei. Eine typische Substratdämpfung von 1,0 dB/cm bei $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ resultiert theoretisch z.B. in einer Zusatzdämpfung von 0,39 dB/cm ($\Delta n = 0,005$, keine Wellenleitermaterialdämpfung).

Für Wellenleitermaterialien, die auf Polyacrylaten, Polymethacrylaten und Polylactonen basieren, werden erstmalig die quantitativen Zusammenhänge zwischen der C-H-Bindungskonzentration und der optischen Dämpfung bei $\lambda = 1,30 \mu\text{m}$ und $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ erfaßt. Die im Rahmen dieser Arbeit technologisch relevanten Polymere weisen C-H-Bindungskonzentrationen zwischen 21 und 90 mmol/cm³ auf. Dies entspricht optischen Dämpfungen von 0,05 bis 0,36 dB/cm ($\lambda = 1,30 \mu\text{m}$) und 0,20 bis 0,81 dB/cm ($\lambda = 1,55 \mu\text{m}$).

Zur Einstellung geeigneter Brechungsindizes müssen Monomere mit unterschiedlichen Brechungsindizes gemischt werden. Verschiedene Copolymere wurden exemplarisch hinsichtlich ihrer Einsatzmöglichkeiten als Wellenleitermaterial untersucht.

TeCEA/PFPMA-Copolymere wurden bereits als Wellenleitermaterial eingesetzt^{134,136,214,217}, doch zeigt die durchgeführte exakte Analyse dieses Materialsystems, daß während der Polymerisation aufgrund der stark unterschiedlichen Polymerisationskinetik starke Segregation auftritt. Diese wird mittels der Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen und zeigt Homopolymercluster im Wellenleiter mit Abmessungen von bis zu 1,5 μm im Durchmesser. Diese Materialkombination ist daher für die Herstellung von optischen Wellenleitern aufgrund von Segregation ebenso ungeeignet wie TeCEMA/PFPMA-Copolymere.

TeCEA/PFPA-Wellenleitermaterialien hingegen zeigen keine Segregation. Die erzielten Wellenleiterdämpfungen erreichen mit 0,36 dB/cm bei 1,30 μm das theoretisch bestimmte Dämpfungsminimum für die in der beschriebenen Technologie hergestellten Wellenleiter. Für eine praktische Anwendung ist dieses Materialsystem aufgrund der unzureichenden thermischen Stabilität jedoch nicht geeignet.

Die Erhöhung der Brechungsindizes von Wellenleiterpolymeren mit TeCEA und TeCEMA ist ungeeignet. Ursächlich für diese Bewertung ist die Kristallisationsneigung dieser Polymere, die in einer optischen Dämpfungserhöhung resultiert. Wesentlich geeigneter zur Brechungsindexanhebung sind cyclische Verbindungen, wie z.B. α -Methylen- γ -butyrolactone. Auch Thioester sowie Verbindungen mit aromatischen C-H-

Bindungen sind geeignet. Letzterer Bindungstyp weist eine hohe molare Refraktion bei gleichzeitig geringer optischer Dämpfung im NIR auf.

Der Vorteil der α -Methylen- γ -butyrolactone besteht darin, daß neben der Brechungsindexerhöhung auch die Glasübergangstemperatur von Polymethacrylaten durch die Copolymerisation mit Lactonen deutlich gesteigert werden kann.

Die Copolymerisation von PFPMA mit MML führt z.B. zu homogenen, farblosen und transparenten Polymeren, die in der für die Herstellung von Wellenleitern auf PMMA-Substraten notwendigen Zusammensetzung eine Glasübergangstemperatur von 125°C erreichen. Segregation wird in diesem Copolymer nicht beobachtet. Hergestellte PFPMA/MML-Wellenleiter erreichen Dämpfungen von 0,6 dB/cm bei 1,30 μm und 1,2 dB/cm bei 1,55 μm . Die Stabilität der Wellenleiterdämpfung bis 125°C wurde demonstriert²¹⁹. Damit ist dieses Material uneingeschränkt auch für die Verwendung in thermooptischen Schaltern geeignet.

Die zur Herstellung von einmodigen Wellenleitern im Rahmen dieser Arbeit verwendete Replikationstechnologie eröffnet die Möglichkeit zur kostengünstigen Herstellung von Wellenleiterkomponenten, wie sie im Bereich der optischen Telekommunikationstechnik benötigt werden. Auf mehreren Ebenen dieser Herstellungstechnologie ergeben sich jedoch noch Optimierungsmöglichkeiten.

Wesentliche Ziele dieser Optimierungen sollten die Minimierung von Rauheiten der Si-Strukturierung, die Verringerung von Abrissen der Ag-Startschicht im Galvanikprozeß sowie eine Erhöhung der Ausbeute im Abformprozeß mittels der Spritzgußtechnik umfassen.

Das Auffüllen von Wellenleitergräben mit Querschnitten von $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ und einer homogenen Zwischenschichtdicke von ca. 0,5 μm über eine Fläche von $3 \times 10^8 \mu\text{m}^2$ mit Klebstoff stellt eine technologische Herausforderung dar. Wesentliche Fehlerquelle dieses Verklebeprozesses sind Variationen der Zwischenschichtdicke, die in schwankenden optischen Wellenleiterdämpfungen resultieren.

Die Mehrheit dieser technologischen Störfaktoren tritt statistisch auf. Daher ist insbesondere jede mögliche Verkürzung der Wellenleiterstrukturen anzustreben. Dadurch stiege die Ausbeute hergestellter optischer Komponenten drastisch und auch der materialbedingte optische Dämpfungsbeitrag würde erheblich sinken.

Aus der materialwissenschaftlichen Sicht ergeben sich nur sehr eingeschränkte Optimierungsmöglichkeiten.

Alle verwendbaren Substratmaterialien weisen eine relativ hohe Dämpfung im NIR auf, was aufgrund des hohen evaneszenten Feldanteils einmodiger Wellenleiter im NIR die erreichbare Wellenleiterdämpfung negativ beeinflusst. Kommerzielle Alternativen bieten sich jedoch bislang nicht. Nur ein kommerzielles und für die Abformtechnologie geeignetes Produkt mit sehr niedriger optischer Transparenz im NIR ist bisher bekannt (Teflon AF™). Ein Verkleben dieses amorphen perfluorierten Materials ist aber ausgesprochen schwierig, da die Haftung auf perfluorierten Materialien generell problematisch ist und ein geeigneter Klebstoff ebenfalls nahezu perfluoriert sein müßte (Brechzahlanpassung).

Eine Reduktion der C-H-Bindungskonzentration in den Wellenleitermaterialien unter einen Wert von ca. 20 mmol/cm³ erscheint bei dem für die verwendete Technologie gegebenen Anforderungsprofil wenig aussichtsreich. Die Monomere würden dann entweder einen bei RT festen Aggeatzustand aufweisen oder aber die Polymerisation wäre aufgrund einer z.B. halogenierten olefinischen Bindung unter den technologischen Rahmenbedingungen nicht mehr möglich.

Materialien mit praktisch keiner meßbaren Dämpfung bei den Telekommunikationswellenlängen sind bekannt. Ein Beispiel ist das Lösungsmittel Tetrachlorethylen. Füllte man dieses Lösungsmittel in eine mit Wellenleitergräben strukturierte Glasoberfläche, welche mit einem planaren Glasdeckel verschlossen ist, könnte man optische Komponenten herstellen, deren Dämpfung im wesentlichen nur noch durch Rauheiten der Glasoberfläche und Koppelverluste bestimmt ist. Die Techniken zur Strukturierung von Glas und der Verbindung zweier Glaskörper miteinander sind bekannt.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeits- und Meßmethoden

7.1.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Handelsübliche (Meth)acrylsäurechloride werden vor Verwendung fraktionierend destilliert. Die zumeist verwendeten Lösungsmittel (THF, Diethylether, Pentan) werden entsprechend den beschriebenen Vorschriften getrocknet und destillativ gereinigt¹⁴¹. Handelsübliche halogenierte Ketone, Aldehyde und Phenole sowie übrige verwendete Chemikalien, werden - sofern nicht gesondert darauf verwiesen wird - ohne vorherige Reinigung eingesetzt.

7.1.2 Reinigung der Produkte

Die Acrylate und Methacrylate werden, sofern nicht direkt in einer Reinheit >99,8 % (GC) erhalten, in einer Drehbandkolonne der Fa. Normag unter Hochvakuum fraktionierend destilliert. Um die Polymerisationsneigung bei der damit verbundenen Temperaturbelastung zu vermindern, wird Hydrochinonmonomethylether als Inhibitor zugegeben. Bei RT flüssige Lactone werden analog destillativ, feste Lactone über Kieselgel 60 der Fa. Merck chromatografisch gereinigt.

Alle Monomere (sofern flüssig) werden vor Verwendung über Molekularsieb bis zu einem Wassergehalt von maximal 0,03 % (Karl-Fischer-Titration) getrocknet und durch einen 0,02 µm Partikelfilter (Anotop™, Fa. Merck) filtriert. Feste Monomere werden in auf 0,02 µm filtriertem Lösungsmittel gelöst und so über Molekularsieb getrocknet. Nach Filtration der Lösung durch einen 0,02 µm Filter wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

7.1.3 Polymerisation / Probenpräparation

Die verwendeten Monomere werden mit 1 w% des Photoinitiators Darocur 1173™ der Fa. Ciba Geigy versetzt und unter Argon-Spülung mit folgender Bestrahlungsapparatur photochemisch polymerisiert:

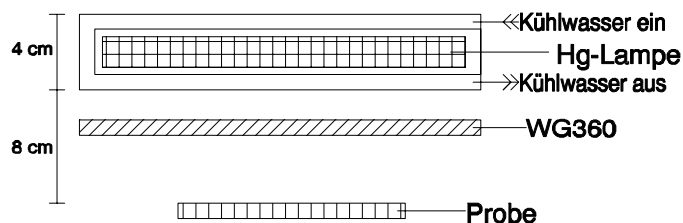


Abb. 7.1: Prinzipskizze Bestrahlungsvorrichtung

Die Lichtquelle der Bestrahlungsapparatur ist eine Quecksilberdampfampe der Fa. Osram (Typ HQL 125). Der beschichtete äußere Glasmantel dieser Lampe wird entfernt. Gekühlt wird die Lampe durch einen Wasserkühlkörper aus Quarzglas. Kurzwellige Strahlung unterhalb von ca. 340 nm wird durch einen WG 360 Filter der Fa. Schott absorbiert. Die Intensität auf der Probenoberfläche wurde mit einem Meßgerät der Fa. Oriel (Typ OAI power meter 306) bei definierten Wellenlängen (Interferenzfilter) bestimmt¹⁴⁶.

Wellenlänge /nm	Intensität / mW/cm ²
310	0,18
365	2,80
400	6,28
420	5,93

Tab. 7.1: Intensität an der Probenoberfläche

Thermische Polymerisation als Ergänzung der photochemischen Polymerisation wird, sofern nicht gesondert aufgeführt, bei 80 °C durchgeführt. Hierzu wird den Monomermischungen typischerweise 0,1 w% thermischer Initiator (AIBN) zugegeben.

Proben für die Raman-Spektroskopie werden in Quarzröhrchen mit 2 mm Innendurchmesser hergestellt. Hierzu werden die Röhrchen mit Monomer gefüllt, mit Stickstoff gespült und mit Wachsfolie verschlossen. Die Proben werden direkt gemessen (Monomere) oder mit oben beschriebener Bestrahlungsapparatur ausgehärtet und dann gemessen. Auch TGA- und DSC-Proben werden so hergestellt.

Proben für die IR-Spektroskopie werden hergestellt, indem die Monomere auf KBr-Preßlingen mit einem Rakel so aufgetragen werden, daß Flüssigkeitsfilme von typisch 10 µm Dicke entstehen. Unter Schutzgasspülung wird dieser Film mit einer 15 µm dicken FEP-Folie (DuPont) abgedeckt, um ein Verdampfen der Monomere zu verhindern. Das Monomer wird nun photochemisch polymerisiert. Zur IR-Messung wird die Folie entfernt und durch ein zweites KBr-Pellet ersetzt, um auch ein Verdampfen von Monomer während der Messung zu verhindern. Monomere werden als Flüssigkeitsfilm zwischen zwei KBr-Pellets gemessen. Die Schichtdicken der Proben für quanti-

tative Messungen sind so einzustellen, daß die gemessene Absorption zwischen 0,3 bis 0,7 beträgt.

7.1.4 Instrumentelle Analytik

Elementaranalysen:

Zur Anfertigung der C-H-Analysen dient ein Gerät der Fa. Leco (Typ CHNS-932). Die Atomgehalte sind in Prozent angegeben.

Gaschromatographie:

Zur Bestimmung des Reinheitsgehaltes der Monomere wird ein Gaschromatograph der Fa. Fisons (Typ GC 8000) mit einer Säule der Fa. Chrompack (CP Wax 52) und einem FID-Detektor verwendet. Der Wassergehalt der Monomere wird mit einem Karl-Fischer-Titrator bestimmt.

NMR-Spektroskopie:

Die NMR-Spektren wurden auf Geräten der Fa. Bruker (DPX 300 und DRX 400) gemessen. Die Auswertung der Spektren erfolgt auf einem PC mit der Software WIN-NMR der Fa. Bruker. Lösungsmittel ist in der Regel CDCl_3 , bei Messungen an Polymeren auch $[\text{D}_6]$ -Aceton und $[\text{D}_6]$ -Benzol. Als interner Standard wird Tetramethylsilan verwendet. Die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Spektren beziehen sich auf $\delta = 0$ ppm für Tetramethylsilan, während für die ^{13}C -NMR-Spektren CDCl_3 ($\delta = 77,02$ ppm) als Bezugspunkt gewählt wurde. Die Multiplizitäten der ^{13}C -NMR-Signale werden durch eine Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT) Pulsfolge bestimmt. Die Angabe erfolgt gemäß:

s Singulett	d Dublett	t Triplet
q Quartett	m Multiplett	

Die Angabe der NMR-Daten erfolgt entsprechend folgendem Schema:

Chemische Verschiebung in ppm, Multiplizität und Zuordnung bei ^{13}C -NMR-Spektren sowie chemische Verschiebung, Multiplizität, Integration, Kopplungskonstante mit Angabe der Kopplungspartner und Zuordnung bei ^1H -NMR-Spektren. Kopplungskonstanten werden mit einem hochgestellten Präfix angegeben, welches die Anzahl der Bindungen angibt, über die die Kopplung wirksam ist. Ein tiefgestelltes Suffix gibt die koppelnden Kerne an.

Massenspektroskopie:

Massenspektrometrische Analysen der Monomere werden auf einem Gerät der Fa. Finnigan (MAT 8230) durchgeführt. Die Auswertung entspricht folgendem Schema:

m/z- Wert in g/mol,	relative Intensität in %,	Zuordnung
---------------------	---------------------------	-----------

TD-MS-Analysen werden ebenfalls auf einem Gerät der Fa. Finnigan (MAT 900) mit direktem Einlaß der DIP-HT-Probe durchgeführt. Ionisationstechnik ist EI.

IR-Spektren:

IR-Spektren werden an einem FT-IR IFS 28 der Firma Bruker und an einem FT-IR BioRad FTS 7 gemessen. Flüssigkeiten und Feststoffe werden zwischen KBr gemessen. Die Auflösung beträgt 4 cm^{-1} , die Zahl der Scans i.a. 64. Die Bandenintensitäten werden mit folgenden Buchstaben versehen:

vw:	sehr wenig intensiv	w:	wenig intensiv
m:	mittel	s:	stark
s:	stark	vs:	sehr stark

Die Spektrenauswertung wird mit dem Programm OPUS 2.0 der Firma Bruker durchgeführt.

Proben für die IR-Spektroskopie werden auf KBr-Preßlingen hergestellt. Die Monomermischungen werden hierzu mit einem Rakel, welches das Auftragen von Flüssigkeitsfilmen mit ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ Dicke erlaubt, auf die KBr-Oberfläche aufgetragen. Dieser Flüssigkeitsfilm wird nun unter Schutzgasspülung mit einer $15\text{ }\mu\text{m}$ dicken FEP-Folie (DU PONT) abgedeckt:

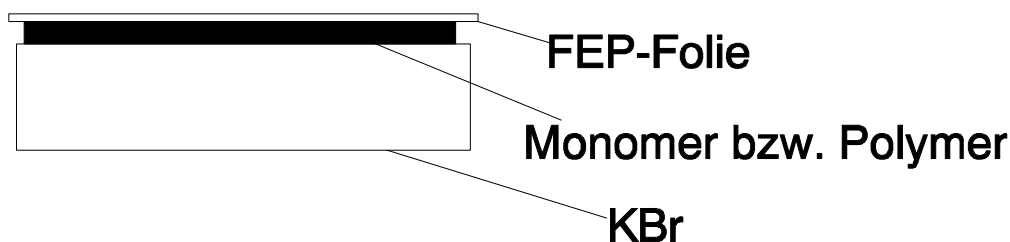


Abb. 7.2: Probenpräparation für die IR-Spektroskopie

Der Monomerfilm wird mit der in Kapitel 7.1.3. beschriebenen Bestrahlungsapparatur ausgehärtet. Die FEP-Folie wird nun entfernt und der gebildete Polymerfilm auf der KBr-Oberfläche mit einem zweiten KBr-Preßling abgedeckt, um ein Verdampfen von Monomer in den mit Stickstoff gespülten Probenraum während der Messung zu verhindern. Monomere werden direkt als Flüssigkeitsfilm zwischen KBr-Preßlingen vermessen. Die Schichtdicke der Proben ist generell so eingestellt, daß die gemessene Absorption zwischen 0,3 und 0,7 beträgt.

Raman-Spektren:

Raman-Spektren werden an einem FT-Raman Spektrometer RFS 100 der Firma Bruker gemessen. Anregungswellenlänge ist 1064 nm eines Laserdioden gepumpten Nd:YAG Lasers. Die verwendete Leistung ist 1000 mW . Die Anzahl der Scans beträgt typisch

32 bei Monomermessungen und 256 bei Polymermessungen. Bandenintensitäten werden in Prozent der stärksten Bande angegeben. Die Spektrenauswertung wird mit der Software OPUS 2.0 der Firma Bruker durchgeführt.

Proben für die Raman-Spektroskopie werden in Quarzröhrchen mit 2 mm Innendurchmesser hergestellt. Hierzu werden die Röhrchen mit Monomer gefüllt, mit Argon gespült und mit Wachsfolie verschlossen. Die Proben werden direkt gemessen (Monomere) oder mit der in Kapitel 7.1.4 beschriebenen Bestrahlungsapparatur ausgehärtet und dann gemessen (Polymere). Ebenso werden die Proben für die thermischen Analysen hergestellt.

DSC-Analysen:

DSC-Analysen werden auf einem Seiko RDC 220 durchgeführt. Die Aufheiz- und Abkühlrate beträgt in der Regel 20 °C/min.

TGA-Analysen:

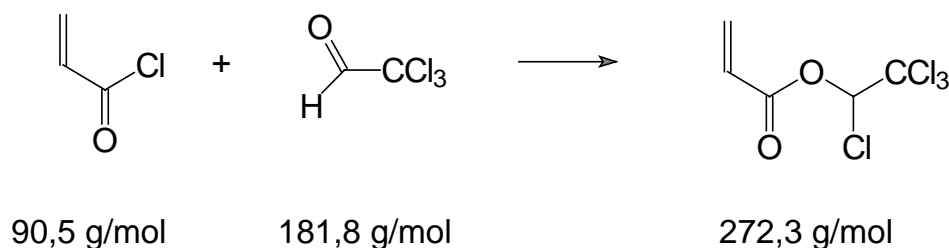
Thermogravimetrische Analysen werden im Stickstoffstrom an einem TA Instruments TGA 2950 durchgeführt.

UV-VIS-NIR-Spektren:

UV-VIS-NIR-Spektren werden auf einem Cary 5 Spektrometer der Fa. Varian in Spezialglasküvetten unterschiedlicher Schichtdicke (Monomere) im Wellenlängenbereich zwischen 190 nm und 2500 nm bei einer Auflösung von 1 nm gemessen. Um die Dämpfung der hergestellten festen Polymerproben mit 1 cm Durchmesser quantitativ zu bestimmen, werden die Proben durch Polieren der Stirnflächen in ihrer Länge variiert.

7.2 Synthese halogener Acrylate und Methacrylate

7.2.1 Propensäure-1,2,2,2-tetrachlorethylester (TeCEA)



Ansatz: 41,4 g (228 mmol) Chloral wasserfrei
 27,2 g (301 mmol) Propensäurechlorid
 0,3 g Hydrochinon
 150 ml Toluol
 6 ml Schwefelsäure konz.

Durchführung:

Eine Lösung von 41,4 g wasserfreiem Chloral, 27,2 g Propensäurechlorid, 0,3 g Hydrochinon und 150 ml Toluol wird im Eisbad gekühlt. Unter Rühren tropft man binnen 1 h 6 ml konz. Schwefelsäure in das Reaktionsgemisch. Dann wird das Eisbad entfernt und 22 h bei RT gerührt. Das Gemisch wird 3mal mit je 30 ml 3proz. NaOH-Lsg. und 3mal mit jeweils 40 ml Wasser gewaschen. Das Lsgm. wird im leichten Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Die verbleibende farblose Lösung wird im Ölpumpenvakuum über eine ca. 80 cm lange Vigreux-Kolonnen und einem Rücklaufverhältnis von ca. 1:1 fraktionierend destilliert und vor Verwendung durch einen Anotop™ 0,02 µm Filter filtriert.

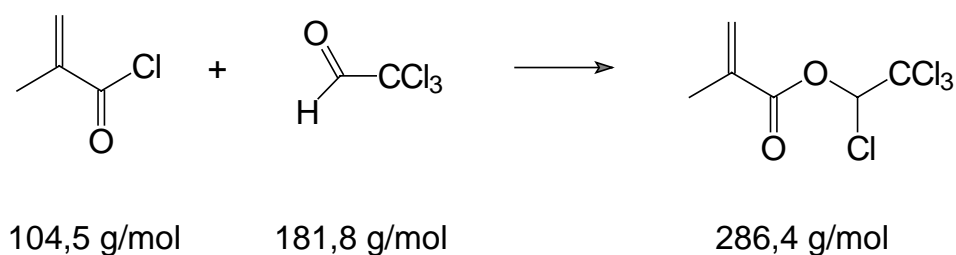
Ausbeute : 62,0 g (58 % d.Th.)

Sdp.: 34 °C (0,01 hPa)

$n_D^{20} = 1,4888$ (GC: 99,9 %)

Analysedaten sind bei Hrábak et al. dokumentiert¹⁴⁵.

7.2.2 2-Methylpropensäure-1,2,2,2-tetrachlorethylester (TeCEMA)



Ansatz:: 101,5 g (558 mmol) Chloral wasserfrei
 75,5 g (722 mmol) Methacrylsäurechlorid
 0,3 g Hydrochinon
 200 ml Toluol

5 ml Schwefelsäure konz.

Durchführung:

Durchführung und Aufarbeitung erfolgen analog zu TeCEA.

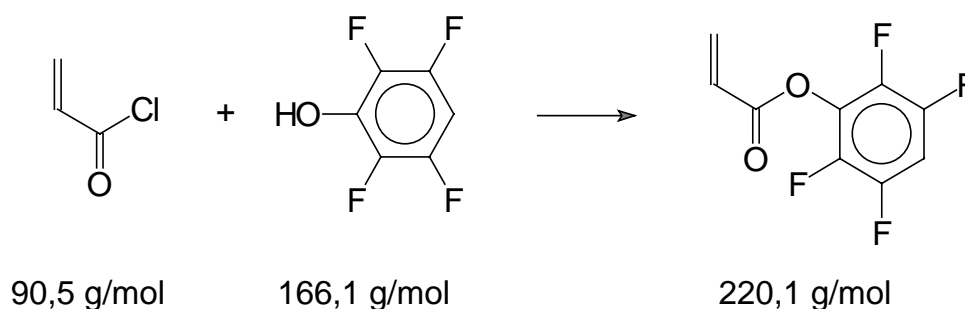
Ausbeute: 65,5 g (41 % d. Th.)

Sdp.: 62 °C (0,01 hPa)

$n_D^{20} = 1,4866$ (GC: 99,8 %)

Analysedaten sind bei Hrábak et al. dokumentiert¹⁴⁵.

7.2.3 Propensäure-2,3,5,6-tetrafluorphenylester (TeFPA)



Ansatz: 10,0 g (60 mmol) 2,3,5,6-Tetrafluorphenol
 6,3 g (70 mmol) Propensäurechlorid
 6,5 g (61 mmol) 2,6-Dimethylpyridin
 0,6 g (5 mmol) 4-Dimethylaminopyridin
 100 ml THF abs.

Durchführung:

10,0 g 2,3,5,6-Tetrafluorphenol, 6,5 g 2,6-Dimethylpyridin und 0,6 g 4-Dimethylaminopyridin in THF werden bei 0 °C vorgelegt. 6,3 g Propensäurechlorid tropft man binnen 30 min zu. Man läßt die Mischung auf RT kommen, filtriert und zieht das Lösungsmittel ab. Das zurückbleibende Öl wird durch Elution mit Pentan durch

Florisil™ gereinigt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Produkt in hoher Reinheit.

Ausbeute: 11,8 g (89 % d. Th.)

$n_D^{20} = 1,4504$ (GC: 99,2 %)

Sdp.: 34 °C (0,1 hPa)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400,17 MHz, CDCl_3)

6,99 ppm	tt	1 H	$^3J_{\text{HF}} = 9,9 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HF}} = 7,0 \text{ Hz}$	$\text{C}_{\text{arom}}-4$
6,69 ppm	dd	1 H	$^3J = 17,3 \text{ Hz}_{\text{trans}}$ $^2J = 1,0 \text{ Hz}_{\text{gem}}$	C-1
6,35 ppm	dd	1 H	$^3J = 10,5 \text{ Hz}_{\text{cis}}$ $^3J = 17,3 \text{ Hz}_{\text{trans}}$	C-2
6,14 ppm	dd	1 H	$^3J = 10,5 \text{ Hz}_{\text{cis}}$ $^2J = 1,0 \text{ Hz}_{\text{gem}}$	C-1

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (100,62 MHz, CDCl_3)

161,6 ppm	s	C-3	
147,2 u. 144,8 ppm	ddd	$\text{C}-3_{\text{arom}}$, $\text{C}-5_{\text{arom}}$	$^1J_{\text{C-F}} = 248 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{C-F}} = 12 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{C-F}} = 4 \text{ Hz}$
141,9 u. 139,4 ppm	ddd	$\text{C}-2_{\text{arom}}$, $\text{C}-6_{\text{arom}}$	$^1J_{\text{C-F}} = 254 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{C-F}} = 16 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{C-F}} = 2 \text{ Hz}$
135,2 ppm	s	C-1	
129,5 ppm	m	$\text{C}-1_{\text{arom}}$	
125,5 ppm	s	C-2	
103,2 ppm	t	$\text{C}-4_{\text{arom}}$	$^2J_{\text{C-F}} = 22 \text{ Hz}$

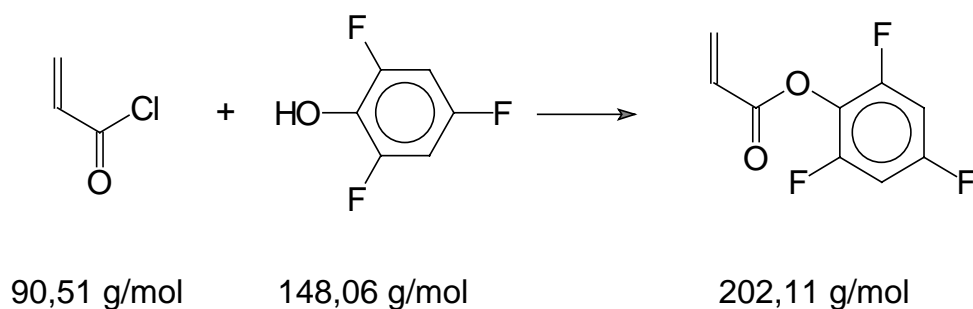
Massenanalyse:

M/z	%	Fragment
220	10,7	M^+
166	11,0	$\text{HOC}_6\text{HF}_4^+$
165	1,3	OC_6HF_4^+
149	1,3	C_6HF_4^+
137	4,7	C_5HF_4^+
118	5,2	C_5HF_3^+
75	0,5	$\text{C}_3\text{F}_2\text{H}^+$
55	100	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$

IR-Spektrum:

3088	w	$\nu_{\text{C-H}}$
1770	s	$\nu_{\text{C=O}}$
1635	m	$\nu_{\text{C=C}}$
1526	vs	$\nu_{(\text{C-C})_{\text{arom}}}$
1407	m	$\delta_{\text{=CH}_2}$

7.2.4 Propensäure-2,4,6-trifluorphenylester (TrFPA)



Ansatz: 10,0 g (68 mmol) 2,4,6-Trifluorphenol
 6,8 g (75 mmol) Propensäurechlorid
 7,2 g (67 mmol) 2,6-Dimethylpyridin
 0,6 g (5 mmol) 4-Dimethylaminopyridin
 100 ml THF abs.

Durchführung und Aufarbeitung wie TeFPA.

Ausbeute: 10,1 g (74 % d. Th.)

$n_D^{20} = 1,4621$ (GC: 98,8 %)

Sdp.: 46 °C (0,1 hPa)

^1H -NMR-Spektrum (400,17 MHz, CDCl_3)

6,75 ppm	dd	2 H	$^3J_{\text{HF}} = 8,5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HF}} = 7,5 \text{ Hz}$	$\text{C}_{\text{arom-3}}$, $\text{C}_{\text{arom-5}}$
6,66 ppm	dd	1 H	$^3J = 17,3 \text{ Hz}_{\text{trans}}$ $^2J = 1,0 \text{ Hz}_{\text{gem}}$	C-1
6,34 ppm	dd	1 H	$^3J = 10,5 \text{ Hz}_{\text{cis}}$ $^3J = 17,3 \text{ Hz}_{\text{trans}}$	C-2
6,09 ppm	dd	1 H	$^3J = 10,5 \text{ Hz}_{\text{cis}}$ $^2J = 1,0 \text{ Hz}_{\text{gem}}$	C-1

 ^{13}C -NMR-Spektrum (100,62 MHz, CDCl_3)

162,4 ppm	s	C-3	
160,6 u. 158,2 ppm	ddd	C-4_{arom}	$^1J_{\text{CF}} = 235 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CF}} = 15 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CF}} = 7 \text{ Hz}$
156,5 u. 154,0 ppm	dd	C-2_{arom} , C-6_{arom}	$^1J_{\text{C-F}} = 253 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CF}} = 15 \text{ Hz}$
134,4 ppm	s	C-1	
126,0 ppm	s	C-2	
100,8 ppm	mt	C-3_{arom} , C-5_{arom} C-1 _{arom}	$^2J_{\text{CF}} = 26 \text{ Hz}$ nicht zu erkennen

Massenanalyse:

M/z	%	Fragment
202	23,9	M^+
175	1,7	$\text{C}_7\text{H}_2\text{F}_3\text{O}_2^+$
148	42,3	$\text{HOC}_6\text{H}_2\text{F}_3^+$
147	5,2	$\text{OC}_6\text{H}_2\text{F}_3^+$
131	2,6	$\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3^+$
128	2,2	$\text{OC}_6\text{H}_2\text{F}_2^+$
119	6,0	$\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_3^+$
100	11,3	$\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_2^+$
55	100	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$

Peaks bei 220 m/z und 238 m/z zeigen Verunreinigungen des Trifluorphenols mit Tetra- und Pentafluorphenol.

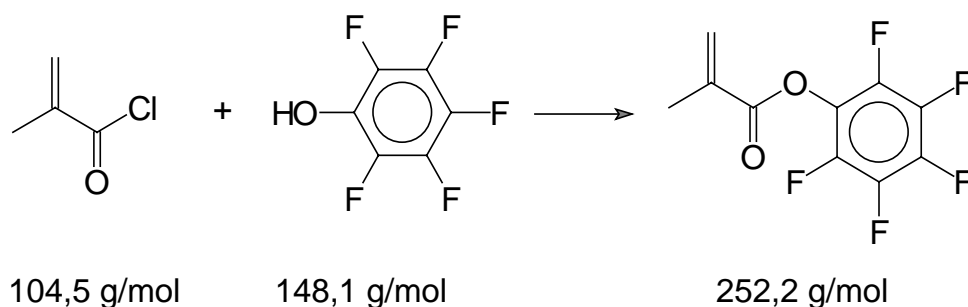
Elementaranalyse:

	berechnet	gefunden
C	53,5	53,2
H	2,5	2,4

IR-Spektrum:

3086	w	$\nu_{\text{C-H}}$
1761	s	$\nu_{\text{C=O}}$
1635	m	$\nu_{\text{C=C}}$
1512	vs	$\nu_{(\text{C-C})_{\text{arom}}}$
140	m	$\delta_{\text{=CH}_2}$

7.2.5 2-Methylpropensäurepentafluorphenylester (PFPMA)



Ansatz: 65,4 g (355 mmol) Pentafluorphenol
 50,8 g (486 mmol) 2-Methylpropensäurechlorid
 30,0 g (379 mmol) Pyridin
 0,6 g (5 mmol) 4-Dimethylaminopyridin
 350 ml Chloroform

Durchführung:

65,4 g Pentafluorphenol, 35,2 g Pyridin, 0,6 g 4-Dimethylaminopyridin und 0,5 g Hydrochinon in 350 ml Chloroform werden im Eisbad gekühlt. Unter Rühren werden binnen einer Stunde 50,8 g 2-Methylpropensäurechlorid zugetropft, wobei sich die Lösung leicht erwärmt. Dann entfernt man das Eisbad und läßt die Reaktionsmischung vor Licht geschützt 22 h bei RT rühren. Das Lsgm. wird bei Normaldruck abdestilliert

und die zurückbleibende gelbe Suspension 5mal mit jeweils 70 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Der Ether wird abdestilliert und die verbleibende farblose Lösung im Ölpumpenvakuum über eine ca. 80 cm lange Vigreux-Kolonnen und einem Rücklaufverhältnis von ca. 1:1 fraktionierend destilliert und vor Verwendung durch einen Anotop™ 0,02 µm Filter filtriert.

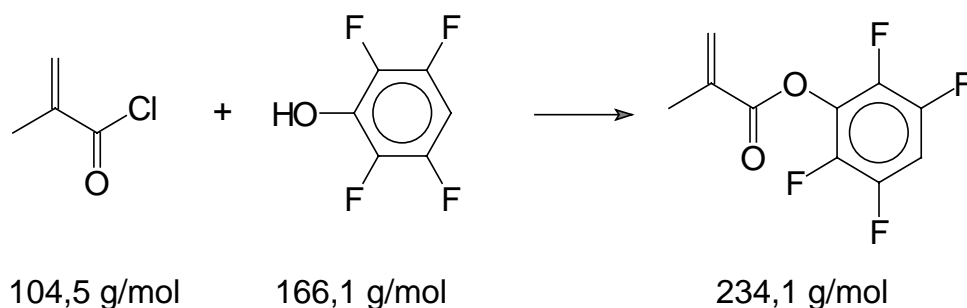
Ausbeute: 56,4 g (63 % d. Th.)

Sdp.: 40 °C (0,08 hPa)

$n_D^{20} = 1,4368$ (GC: 99,9 %)

Analysedaten sind von Boutevin et al. dokumentiert¹⁵⁰.

7.2.6 2-Methylpropensäure-2,3,5,6-tetrafluorphenylester (TeFPMA)



Ansatz: 25,0 g (151 mmol) 2,3,5,6-Tetrafluorphenol
 16,7 g (160 mmol) 2-Methylpropensäurechlorid
 16,1 g (150 mmol) 2,6-Dimethylpyridin
 0,8 g (7 mmol) 4-Dimethylaminopyridin
 150 ml Diethylether abs.

25,0 g 2,3,5,6-Tetrafluorphenol, 16,1 g 2,6-Dimethylpyridin und 0,8 g 4-Dimethylaminopyridin in 150 ml abs. Diethylether werden bei 0 °C vorgelegt. 16,7 g 2-Methylpropensäurechlorid tropft man binnen 30 min zu. Man läßt die Mischung auf RT kommen, rührt 2 h und filtriert von weißem Feststoff ab. Nach Abdestillation des

Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl fraktionierend destilliert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 16,2 g (46 % d. Th.)

Sdp.: 59 °C (0,8 hPa)

$n_D^{20} = 1,4531$ (GC: 99,4 %)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400,17 MHz, CDCl_3)

6,99 ppm	tt	1 H	$^3J_{\text{HF}} = 9,9 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HF}} = 7,0 \text{ Hz}$	$\text{C}_{\text{arom-4}}$
6,43 ppm	m	1 H		C-3
5,92 ppm	m	1 H		C-3
2,11 ppm	m	3 H		C-2- CH_3

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (100,62 MHz, CDCl_3)

163,5 ppm	s	C-1	
147,2 u. 144,8 ppm	ddd	C-3_{arom} , C-5_{arom}	$^1J_{\text{CF}} = 249 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CF}} = 12 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CF}} = 4 \text{ Hz}$
141,0 ppm	ddd	C-2_{arom} , C-6_{arom}	$^1J_{\text{CF}} = 248 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CF}} = 16 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CF}} = 2 \text{ Hz}$
134,2 ppm	s	C-2	
130,1 ppm	s	C-3	
129,6 ppm	m	$\text{C}_{\text{arom-1}}$	
103,5 ppm	t	$\text{C}_{\text{arom-4}}$	$^2J_{\text{CF}} = 23 \text{ Hz}$
18,3 ppm	s	C-2- CH_3	

Massenanalyse:

M/z	%	Fragment
234	5,8	M^+
166	22,6	$\text{HOC}_6\text{HF}_4^+$
165	0,9	OC_6HF_4^+
149	1,3	C_6HF_4^+
137	3,7	C_5HF_4^+
118	3,9	C_5HF_3^+
69	100	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$
41	63,9	C_3H_5^+

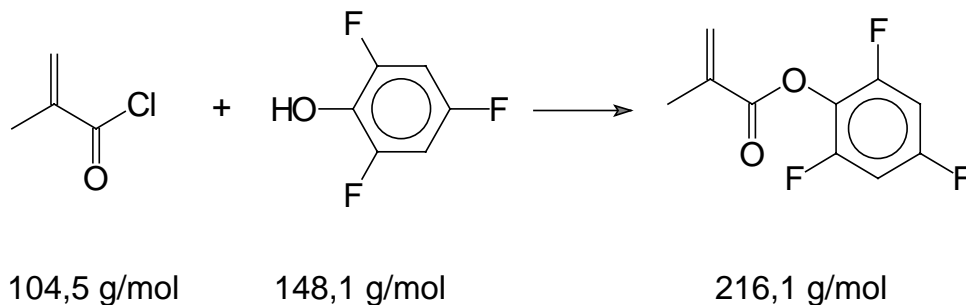
Elementaranalyse:

	berechnet	gefunden
C	51,3	50,9
H	2,6	2,7

IR-Spektrum:

3087	w	$\nu_{\text{C-H}}$
1760	s	$\nu_{\text{C=O}}$
1640	m	$\nu_{\text{C=C}}$
1526	vs	$\nu_{\text{(C-C)arom}}$

7.2.7 2-Methylpropensäure-2,4,6-trifluorphenylester (TrFPMA)



Ansatz: 8,5 g (57 mmol) 2,4,6-Trifluorphenol
 6,2 g (59 mmol) 2-Methylpropensäurechlorid
 9,7 g (91 mmol) 2,6-Dimethylpyridin
 0,6 g (5 mmol) 4-Dimethylaminopyridin
 100 ml THF abs.

Durchführung:

Eine Mischung von 8,5 g 2,4,6-Trifluorphenol, 9,7 g 2,6-Dimethylpyridin und 0,6 g 4-Dimethylaminopyridin in 100 ml THF wird bei 0 °C vorgelegt. Hierzu tropft man binnen 30 min 6,2 g 2-Methylpropensäurechlorid. Man läßt die Mischung auf RT kommen und filtriert von weißem Feststoff ab. Man schüttelt 3mal mit je 20 ml

1 molarer HCl-Lsg. aus, wäscht mit Wasser neutral und trocknet mit Na₂SO₄. Nach dem Abdestillieren des Lsgm. erhält man das Produkt als weißen Feststoff in hoher Reinheit.

Ausbeute: 4,7 g (38 % d. Th.)

Smp.: 48 °C

¹H-NMR-Spektrum (400,17 MHz, CDCl₃)

6,74 ppm	t	2 H	³ J _{HF} = 7,5 Hz	C _{arom} -3, C _{arom} -5
6,39 ppm	m	1 H		C-3
5,82 ppm	m	1 H		C-3
2,05 ppm	m	3 H		C-2-CH ₃

¹³C-NMR-Spektrum (100,62 MHz, CDCl₃)

164,2 ppm	s	C-1	
161,0 u. 158,5 ppm	td	C _{arom} -4	¹ J _{CF} = 249 Hz, ² J _{CF} = 14 Hz
157,0 u. 154,5 ppm	md	C _{arom} -2, C _{arom} -6	¹ J _{CF} = 253 Hz
134,6 ppm	s	C-2	
129,4 ppm	s	C-3	
129,5 ppm	dt	C _{arom} -1	² J _{CF} = 16 Hz, ⁴ J _{CF} = 5 Hz
101,2 ppm	mt	C _{arom} -3, C _{arom} -5	² J _{CF} = 24 Hz
18,7 ppm		C-2-CH ₃	

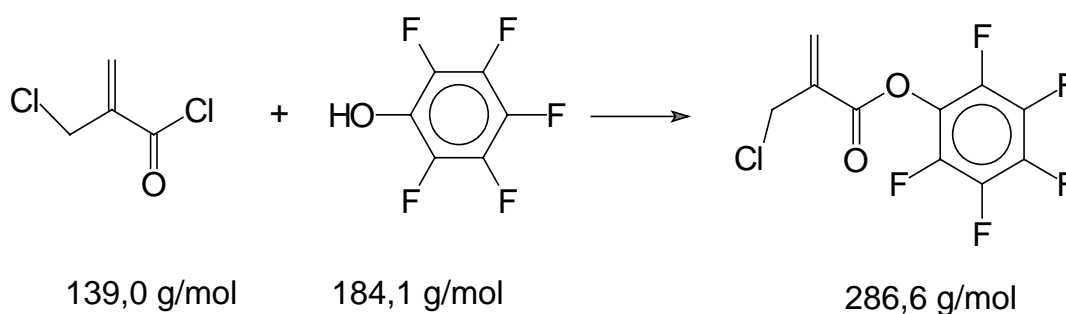
Massenanalyse:

M/z	%	Fragment
216	14,1	M ⁺
148	63,6	HOC ₆ H ₂ F ₃ ⁺
147	8,9	OC ₆ H ₂ F ₃ ⁺
131	2,7	C ₆ H ₂ F ₃ ⁺
128	3,7	OC ₆ H ₂ F ₂ ⁺
119	14,5	C ₅ H ₂ F ₃ ⁺
100	17,3	C ₅ H ₂ F ₂ ⁺
69	100	C ₄ H ₅ O ⁺

Elementaranalyse:

	berechnet	gefunden
C	55,6	55,4
H	3,3	3,2

7.2.8 2-Chlormethylpropensäurepentafluorphenylester (CIMPFPA)



Ansatz: 8,5 g (46 mmol) Pentafluorphenol
 9,3 g (67 mmol) 2-Chlormethylpropensäurechlorid
 7,2 g (67 mmol) 2,6-Dimethylpyridin
 0,3 g (3 mmol) 4-Dimethylaminopyridin
 150 ml THF abs.

Durchführung:

9,3 g 2-Chlormethylpropensäurechlorid werden in 100 ml THF bei 0 °C vorgelegt. Dazu tropft man binnen einer Stunde ein Gemisch von 50 ml THF, 8,5 g Pentafluorphenol, 7,2 g 2,6-Dimethylpyridin und 0,3 g 4-Dimethylaminopyridin. Man läßt die Temperatur auf RT ansteigen, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen, über Florisil™ absorptiv filtriert und anschließend 2mal mit je 50 ml 1 N HCl ausgeschüttelt. Man wäscht mit Wasser neutral und trocknet mit Na₂SO₄. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wird destillativ gereinigt.

Sdp.: 84 °C (0,02 hPa)

Ausbeute: 8,6 g (65 % d. Th.)

 $n_D^{20} = 1,4607$ (GC: 99,8 %)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400,17 MHz, CDCl_3)

6,70 ppm	s	1 H	C-3
6,30 ppm	s	1 H	C-3
4,36 ppm	s	2 H	C-2- CH_2Cl

 $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (100,62 MHz, CDCl_3)

160,9 ppm	s	C-1	
142,8 u. 140,3 ppm	md	$\text{C}_{\text{arom}}-2, \text{C}_{\text{arom}}-6$	$^1\text{J} = 251 \text{ Hz}$
141,3 u. 138,8 ppm	ttd	$\text{C}_{\text{arom}}-4$	$^1\text{J} = 251 \text{ Hz}, ^2\text{J} = 14 \text{ Hz},$ $^3\text{J} = 4 \text{ Hz}$
139,6 u. 137,0 ppm	mtd	$\text{C}_{\text{arom}}-3, \text{C}_{\text{arom}}-5$	$^1\text{J} = 251 \text{ Hz}, ^2\text{J} = 14 \text{ Hz}$
134,5 ppm	s	C-2	
132,8 ppm	s	C-3	
125,2 ppm	mt	$\text{C}-1_{\text{arom}}$	$^2\text{J} = 15 \text{ Hz}$
41,8 ppm	s	C-2- CH_3	

Massenanalyse:

M/z	%	Fragment
288	1,1	$\text{M}^+ (^{37}\text{Cl})$
286	2,4	$\text{M}^+ (^{35}\text{Cl})$
184	10,2	HOC_6F_5^+
183	2,7	OC_6F_5^+
155	5,6	C_5F_5^+
105	33,2	$\text{C}_4\text{H}_4^{37}\text{ClO}^+$
103	100	$\text{C}_4\text{H}_4^{35}\text{ClO}^+$
77	11,7	$\text{C}_3\text{H}_4^{37}\text{Cl}^+$
75	34,5	$\text{C}_3\text{H}_4^{35}\text{Cl}^+$

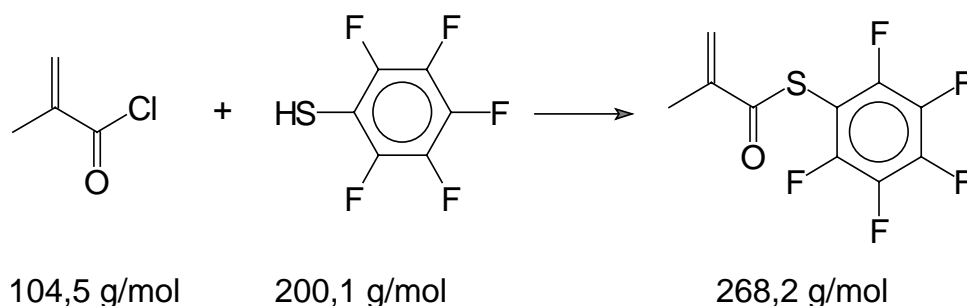
Elementaranalyse:

	berechnet	gefunden
C	41,9	41,5
H	1,4	1,4

IR-Spektrum:

1768	s	$\nu_{\text{C=O}}$
1641	w	$\nu_{\text{C=C}}$
1521	vs	$\nu_{(\text{C-C})\text{arom}}$

7.2.9 2-Methylpropensäurepentafluorphenylthioester (PFPTMA)



Ansatz: 10,0 g (50 mmol) Pentafluorphenol
 6,2 g (59 mmol) 2-Methylpropensäurechlorid
 5,8 g (54 mmol) 2,6-Dimethylpyridin
 0,6 g (5 mmol) 4-Dimethylaminopyridin
 100 ml THF abs.

Durchführung:

10,0 g Pentafluorphenol, 5,8 g 2,6-Dimethylpyridin und 0,6 g 4-Dimethylaminopyridin in 100 ml abs. THF werden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Argon-Strom vorgelegt. Hierzu tropft man binnen 1 min 6,2 g 2-Methyl-propensäurechlorid. Man läßt die Mischung innerhalb von 30 min auf RT kommen und filtriert von weißem Feststoff ab. Das Lsgm. wird abdestilliert. Zurück bleibt ein gelbes Öl, welches in 20 ml Pentan aufgenommen und über FlorisilTM absorptiv filtriert wird. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 7,1 g (53 % d. Th.)

Sdp.: $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ (0,1 hPa)

$n_{\text{D}}^{20} = 1,4941$ (GC: 98,5 %)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400,17 MHz, CDCl_3)

6,27 ppm	s	1 H	C-3
5,85 ppm	m	1 H	C-3
2,00 ppm	m	3 H	C-2- CH_3

 $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (100,62 MHz, CDCl_3)

186,2 ppm	s	C-1	
148,9 u. 146,4 ppm	md	$\text{C}_{\text{arom-2}}$, $\text{C}_{\text{arom-6}}$	$^1J_{\text{CF}} = 250 \text{ Hz}$
144,4 u. 141,9 ppm	md	$\text{C}_{\text{arom-4}}$	$^1J_{\text{CF}} = 255 \text{ Hz}$
139,4 u. 136,9 ppm	md	$\text{C}_{\text{arom-3}}$, $\text{C}_{\text{arom-5}}$	$^1J_{\text{CF}} = 255 \text{ Hz}$
142,6 ppm	s	C-2	
126,3 ppm	s	C-3	
103,4 ppm	mt	$\text{C}_{\text{arom-1}}$	$^2J_{\text{CF}} = 22 \text{ Hz}$
18,1 ppm	s	C-2- CH_3	

Massenanalyse:

M/z	%	Fragment
268	4,1	M^+
200	29,1	$\text{C}_6\text{F}_5\text{HS}^+$
199	31,5	$\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^+$
155	17,7	C_5F_5^+
69	100	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$
41	30,7	C_3H_5^+

Elementaranalyse:

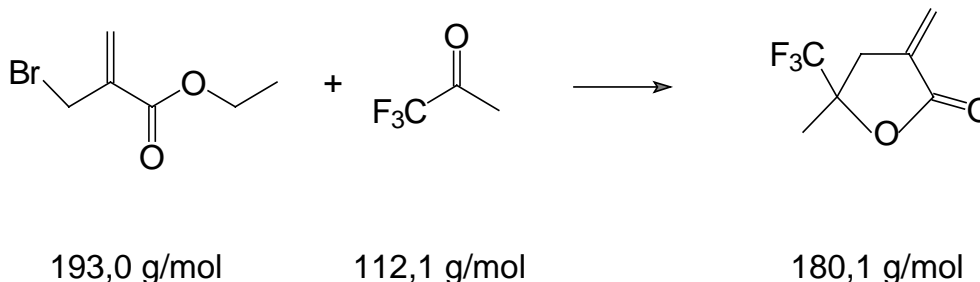
	berechnet	gefunden
C	44,8	44,8
H	1,9	2,0

IR-Spektrum:

1699	s	$\nu_{\text{C=O}}$
1641	m	$\nu_{\text{C=C}}$
1494	vs	$\nu_{(\text{C-C})_{\text{arom}}}$

7.3 Synthese halogenerter 3-Methylen-2-oxo-1,3-dihydrofuran-5-yl-ester

7.3.1 5-Methyl-3-methylen-5-trifluormethyldihydrofuran-2-on (TFMML)



Ansatz: 43,0 g (223 mmol) 2-Brommethylpropensäureethylester
 25,0 g (223 mmol) 1,1,1-Trifluoracetone
 40 g Zn-Pulver
 150 ml NH₄Cl-Lsg. ges.
 20 ml Trifluoressigsäure
 100 ml Dichlormethan
 350 ml THF

Durchführung:

Eine Mischung von 350 ml THF, 150 ml ges. NH₄Cl-Lsg., 40 g Zn-Pulver und 25,0 g Trifluoracetone wird auf 5 °C gekühlt. Hierzu tropft man innerhalb von 20 min 43,0 g 2-Brommethylpropensäureethylester. Man rührt 1 h bei RT und weitere 3 h unter Rückfluß. Dann versetzt man mit 200 ml Wasser und 200 ml Diethylether, filtriert und trennt die Phasen. Die wäßrige Phase wird 3mal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und die Lösungsmittel abdestilliert. Die zurückbleibende gelbe Lösung wird mit 20 ml Trifluoressigsäure und 100 ml Dichlormethan versetzt und 40 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird 5mal mit je 40 ml Wasser neutral gewaschen und die org. Phase mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wird der Rückstand fraktionierend destilliert.

Sdp.: 90 °C (40 hPa)

Ausbeute: 7,1 g (18 %)

$n_D^{20} = 1,4037$ (GC: 98 %)

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400,17 MHz, CDCl_3)

6,25 ppm	t	1 H	$^4\text{J} = 2,5 \text{ Hz}$	C-3=CHH
5,72 ppm	t	1 H	$^4\text{J} = 2,5 \text{ Hz}$	C-3=CHH
3,18 ppm	td	1 H	$^2\text{J} = 18,0 \text{ Hz}$	C-4
			$^4\text{J} = 2,5 \text{ Hz}$	
2,80 ppm	td	1 H	$^2\text{J} = 18,0 \text{ Hz}$	C-4
			$^4\text{J} = 2,5 \text{ Hz}$	
1,56 ppm	s	3 H		C-5-CH ₃

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (100,26 MHz, CDCl_3)

168,3 ppm	s	C-2	
132,5 ppm	s	C-3	
124,9 ppm	q	C-5-CF ₃	$^1\text{J}_{\text{CF}} = 282,8 \text{ Hz}$
124,4 ppm	s	C-3=CH ₂	
79,9 ppm	q	C-5	$^2\text{J}_{\text{CF}} = 31,1 \text{ Hz}$
34,7 ppm	s	C-4	
21,1 ppm	s	C-5-CH ₃	

Massenanalyse:

M/z	%	Fragment
180	54,9	M ⁺
111	30,1	M ⁺ -CF ₃
69	12,7	CF ₃ ⁺
68	18,3	C ₄ H ₄ O ⁺
54	10,2	C ₃ H ₂ O ⁺
53	10,5	C ₃ HO ⁺
40	26,4	C ₃ H ₄ ⁺

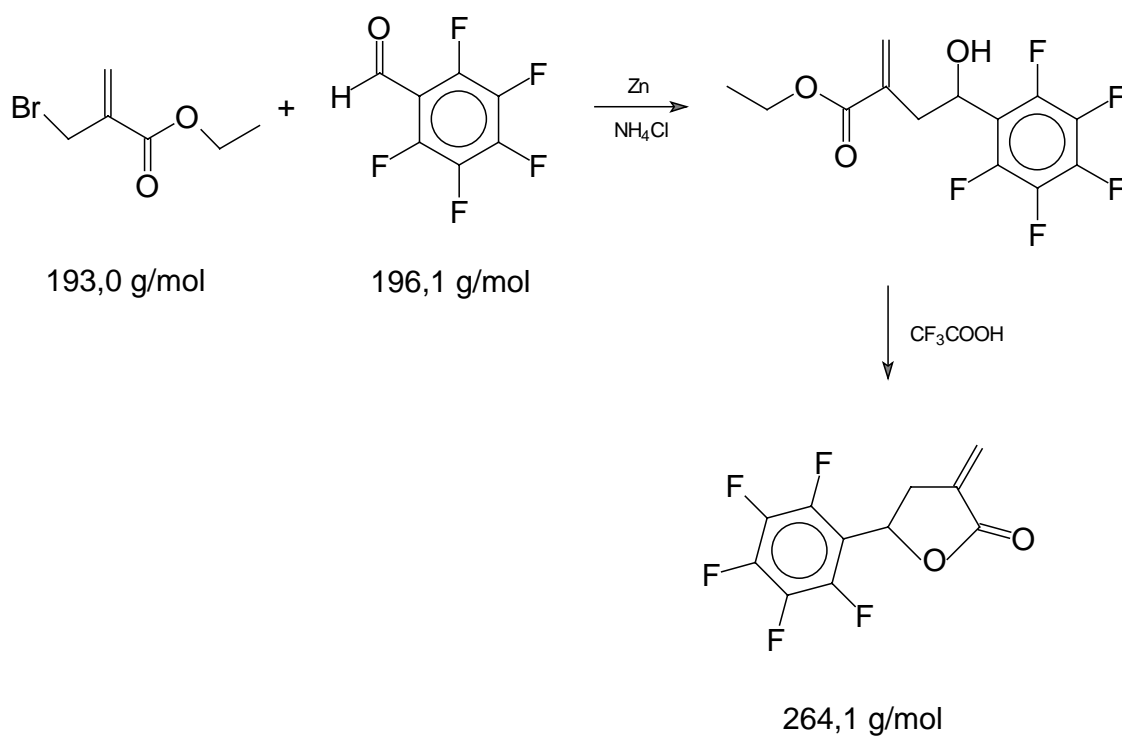
Elementaranalyse:

	berechnet	gefunden
C	46,7	45,6
H	3,9	3,9

IR-Spektrum:

3002	w	$\nu_{\text{C-H}}$
1786	s	$\nu_{\text{C=O}}$
1669	m	$\nu_{\text{C=C}}$

7.3.2 3-Methylen-5-pentafluorphenyldihydrofuran-2-on (PFPML)



Ansatz: 9,0 g (46 mmol) Pentafluorbenzaldehyd
 9,6 g (50 mmol) 2-Brommethylpropensäureethylester
 4,2 g Zinkstaub
 50 ml THF
 20 ml NH_4Cl -Lsg. ges.
 4,1 ml Trifluoressigsäure
 30 ml Dichlormethan

Durchführung:

4,2 g Zinkstaub, 50 ml THF und 20 ml ges. NH_4Cl -Lsg. werden vorgelegt und 9,0 g Pentafluorbenzaldehyd zugegeben. Hierzu tropft man langsam 9,6 g 2-Brommethylpropensäureethylester. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich hierbei stark und wird 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether und 20 ml ges. NaCl -Lsg. werden die Phasen getrennt und jeweils 3 mal mit 30 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lsgm. erhält man braunen 2-(2'-Hydroxy-2'-pentafluorphenylethyl)propensäureethylester. Dieser wird in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, mit 4,1 ml Trifluoressigsäure versetzt und 90 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lsgm. fällt braunes Rohprodukt (9,8 g, 74 % d. Th.) aus. Weißes Produkt erhält man durch mehrfache Umkristallisation in Hexan/ CH_2Cl_2 (6:1).

Ausbeute: 8,9 g (69 % d. Th.)

Smp.: 99 °C

^1H -NMR-Spektrum (400,17 MHz, CDCl_3)

6,37 ppm	t	1 H	$^4\text{J} = 3,0 \text{ Hz}$	C-3=CHH
5,83 ppm	dd	1 H	$^3\text{J} = 6,0 \text{ Hz}$	C-5
			$^3\text{J} = 9,1 \text{ Hz}$	
5,75 ppm	t	1 H	$^4\text{J} = 2,5 \text{ Hz}$	C-3=CHH
3,44 ppm	ddt	1 H	$^2\text{J} = 17,6 \text{ Hz}$	C-4
			$^3\text{J} = 9,0 \text{ Hz}$	
			$^4\text{J} = 2,5 \text{ Hz}$	
3,08 ppm	ddt	1 H	$^2\text{J} = 17,6 \text{ Hz}$	C-4
			$^3\text{J} = 6,0 \text{ Hz}$	
			$^4\text{J} = 2,8 \text{ Hz}$	

^{13}C -NMR-Spektrum (100,26 MHz, CDCl_3)

169,5 ppm	s	C-2
136,9-146,9 ppm	m	$\text{C}_{\text{arom}}(2-6)$
132,4 ppm	s	C-3
123,9 ppm	s	C-3'
113,4 ppm	m	$\text{C}_{\text{arom}}-1$
68,2 ppm	s	C-5
36,7 ppm	s	C-4

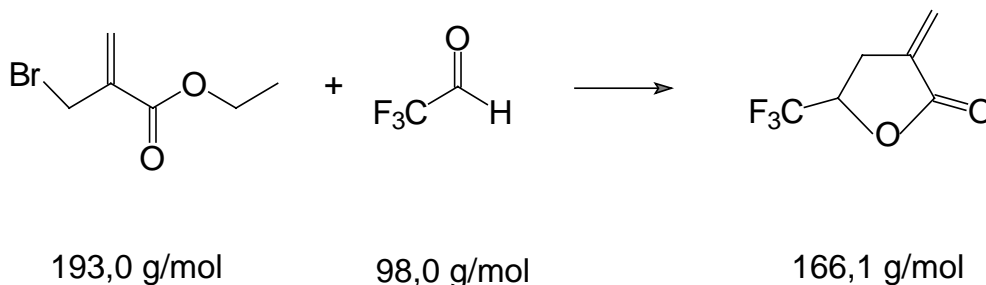
Massenanalyse:

M/z	%	Fragment
264	12,6	M ⁺
169	3,3	C ₆ F ₅ ⁺
69	6,0	C ₃ HO ₂ ⁺
68	100,0	C ₄ H ₄ O ⁺
40	36,4	C ₃ H ₄ ⁺

Elementaranalyse:

	berechnet	gefunden
C	50,0	50,7
H	1,9	2,2

7.3.3 3-Methylen-5-trifluormethyldihydrofuran-2-on²⁰¹ (TFML)



Ansatz: 50,2 g (384 mmol) 2,2,2-Trifluor-1-methoxyethanol
 59,4 g (308 mmol) 2-Brommethylpropensäureethylester
 42,5 g Zn-Cu Paar
 200 ml Diethylether abs.

Durchführung:

42,5 g Zn-Cu Paar in 200 ml abs. Diethylether werden bei $-76\text{ }^\circ\text{C}$ unter Ar-Spülung vorgelegt. Trifluoracetaldehyd wird durch Eintropfen von 50,2 g 2,2,2-Trifluoro-1-methoxyethanol in $120\text{ }^\circ\text{C}$ heiße konz. Schwefelsäure entwickelt und binnen 30 min in

die Reaktionsmischung eingeleitet. Der Reaktionskolben wird mit einem Trocken-
eiskühler versehen. Danach werden 59,4 g 2-Brommethylpropensäureethylester inner-
halb von 30 min zugetropft. Die Reaktionsmischung läßt man innerhalb von 3 h unter
Rühren auf RT kommen und kocht weitere 3 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von
100 ml 1 N HCl wird weitere 30 min gerührt. Die Phasen werden getrennt und die
wäßrige Phase 3mal mit 50 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten org. Phasen
wird mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Abdestillation des Lösungsmittels wird im
Vakuum destilliert.

Sdp.: 95 °C (40 hPa)

Ausbeute: 44,4 g (86 % d. Th.)

$n_D^{20} = 1,4012$

¹H-NMR-Spektrum (400,17 MHz, CDCl₃)

6,20 ppm	t	1 H	⁴ J = 3,0 Hz	C-3=CHH
5,72 ppm	t	1 H	⁴ J = 2,5 Hz	C-3=CHH
4,78 ppm	m	1 H		C-5
3,14 ppm	tdd	1 H	⁴ J = 2,8 Hz ³ J = 9,6 Hz ² J = 18,1 Hz	C-4
2,93 ppm	tdd	1 H	⁴ J = 2,8 Hz ³ J = 6,9 Hz ² J = 18,1 Hz	C-4

¹³C-NMR-Spektrum (100,26 MHz, CDCl₃)

168,5 ppm	s	C-2	
130,7 ppm	s	C-3	
124,8 ppm	s	C-3=CH ₂	
123,7 ppm	q	C-5-CF ₃	¹ J _{CF} = 278,9 Hz
72,4 ppm	q	C-5	² J _{CF} = 34,0 Hz
27,2 ppm	s	C-4	

Massenanalyse:

M/z	%	Fragment
166	25,2	M ⁺
147	2,1	M ⁺ -F
97	100	M ⁺ -CF ₃
69	40,4	CF ₃ ⁺
41	46,8	C ₃ H ₅ ⁺
40	27,6	C ₃ H ₄ ⁺
39	30,8	C ₃ H ₃ ⁺

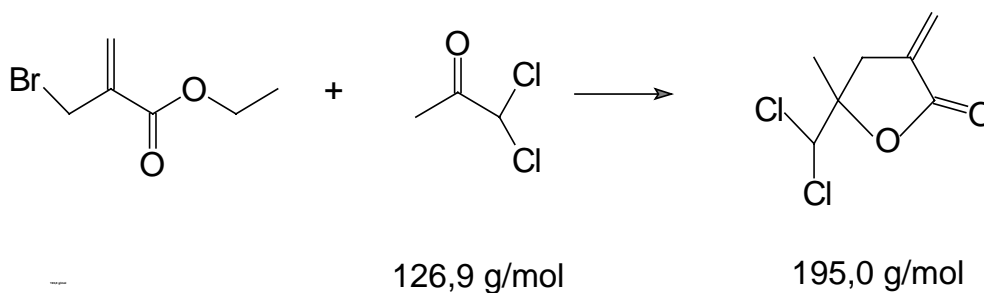
Elementaranalyse:

	berechnet	gefunden
C	46,4	43,6
H	3,0	3,2

IR-Spektrum:

1788	s	ν _{C=O}
1668	w	ν _{C=C}

7.3.4 5-Dichlormethyl-5-methyl-3-methylen-2-hydrofuranon (11DCIML)



Ansatz: 20,0 g (104 mmol) 2-Brommethylpropensäureethylester
 13,8 g (109 mmol) 1,1-Dichloroacetone
 13,2 g Zn-Cu
 Körnchen I₂

100 ml Diethylether abs.

Durchführung:

13,2 g Zn-Cu-Paar werden in 75 ml abs. Diethylether bei 0 °C vorgelegt. 20,0 g 2-Brommethylpropensäureethylester und 13,8 g 1,1-Dichloraceton werden in 25 ml Diethylether gelöst und innerhalb von 30 min zugetropft. Nach 3 h Kochen unter Rückfluß werden 100 ml 1 N HCl zugegeben (starke Wärmeentwicklung). Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase 2mal mit 50 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die org. Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillation des Lsgm. wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, MTBE:PE30-70 = 1:4,5). Man erhält farblose Kristalle.

Ausbeute: 2,5 g (12 %)

Smp.: 48°C

¹H-NMR-Spektrum (400,17 MHz, CDCl₃)

6,22 ppm	t	1 H	⁴ J = 3,0 Hz	C-3=CHH
5,70 ppm	s	1 H		C-5-CHCl ₂
5,66 ppm	t	1 H	⁴ J = 2,5 Hz	C-3=CHH
3,28 ppm	td	1 H	² J = 17,8 Hz	C-4
			⁴ J = 2,8 Hz	
2,75 ppm	td	1 H	² J = 17,8 Hz	C-4
			⁴ J = 2,8 Hz	
1,59 ppm	s	3 H		C-5-CH ₃

¹³C-NMR-Spektrum (100,26 MHz, CDCl₃)

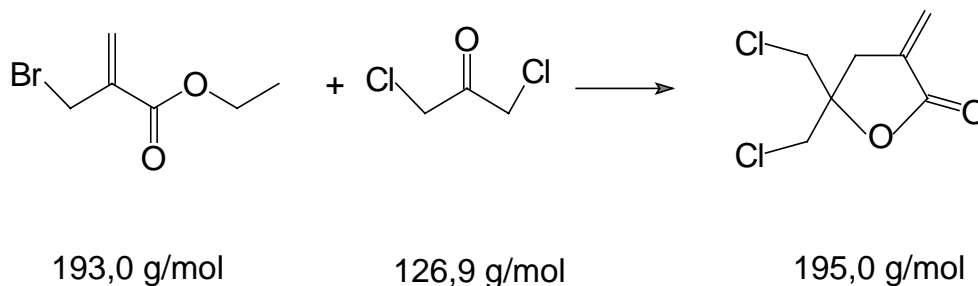
168,9 ppm	s	C-2
134,4 ppm	s	C-3
123,7 ppm	s	C-3=CH ₂
84,4 ppm	s	C-5-CHCl ₂
77,1 ppm	s	C-5
35,6 ppm	s	C-5-CH ₃
24,6 ppm	s	C-4

Massenanalyse:

M/z	%	Fragment
197	0,3	$M^+({}^{37}\text{Cl}_2)\text{-H}$
195	0,3	$M^+({}^{35}\text{Cl}{}^{37}\text{Cl})\text{-H}$
111	100	$M^+\text{-Cl}_2\text{CH}$
87	1,9	${}^{37}\text{Cl}_2\text{CH}^+$
85	1,3	${}^{35}\text{Cl}{}^{37}\text{ClCH}^+$
83	5,9	${}^{35}\text{Cl}_2\text{CH}^+$
68	6,6	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$
53	2,7	C_3HO^+
40	11,8	C_3H_4^+
39	13,2	C_3H_3^+

Elementaranalyse:

	berechnet	gefunden
C	43,1	43,2
H	4,1	4,1

7.3.5 5,5-Bis-chlormethyl-3-methylendihydrofuran-2-on²⁰² (13DCIML)

Ansatz: 6,3 g (50 mmol) 1,3-Dichloroacetone
 9,6 g (50 mmol) 2-Brommethylpropensäureethylester
 5,1 g Zn-Cu
 60 ml Diethylether abs.
 Körnchen I₂

Durchführung und Aufarbeitung analog 11DCIML.

Ausbeute: 1,7 g (17 %)

Smp.: 34 °C

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (400,17 MHz, CDCl_3)

6,31 ppm	t	1 H	$^4\text{J} = 2,8 \text{ Hz}$	C-3=CHH
5,74 ppm	t	1 H	$^4\text{J} = 2,8 \text{ Hz}$	C-3=CHH
3,73 ppm	dd	4 H	$^2\text{J} = 30,9 \text{ Hz},$ $^4\text{J} = 11,8 \text{ Hz}$	C-5-(CH_2Cl) ₂
3,03 ppm	t	2 H	$^4\text{J} = 2,8 \text{ Hz}$	C-4

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (100,26 MHz, CDCl_3)

168,1 ppm	s	C-2
133,2 ppm	s	C-3
124,0 ppm	s	C-3=CH ₂
81,9 ppm	s	C-5
47,3 ppm	s	C-5-(CH_2Cl) ₂
33,8 ppm	s	C-4

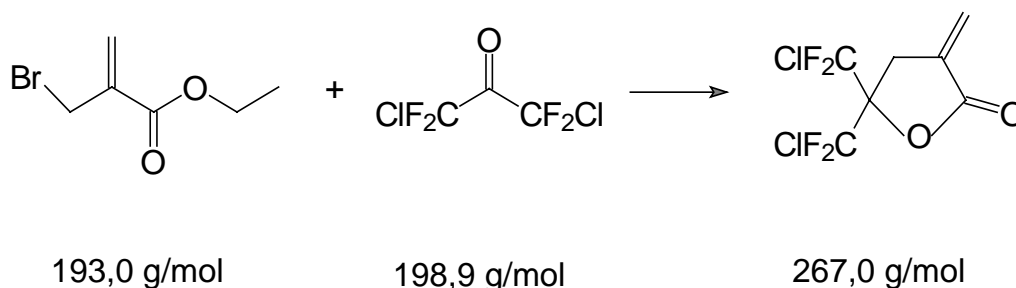
Massenanalyse:

M/z	%	Fragment
197	0,3	$\text{M}^+(\text{}^{37}\text{Cl}_2)\text{-H}$
195	0,3	$\text{M}^+(\text{}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl})\text{-H}$
111	100	$\text{M}^+\text{-}^{35}\text{ClCH}_2\text{-}^{35}\text{Cl}$
68	8,1	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$
53	3,2	C_3HO^+
40	15,1	C_3H_4^+
39	17,6	C_3H_3^+

Elementaranalyse:

	berechnet	gefunden
C	43,1	43,1
H	4,1	4,1

7.3.6 5,5-Bis-chlordifluormethyl-3-methylendihydrofuran-2-on (DCITFML)



Ansatz: 5,0 g (25 mmol) 1,3-Dichlortetrafluoracetone
 4,9 g (25 mmol) 2-Brommethylpropensäureethylester
 2,5 g Zn-Cu
 Körnchen I₂
 20 ml Diethylether abs.

2,5 g Zn-Cu-Paar werden in 10 ml Diethylether bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgelegt. 4,9 g 2-Brommethylpropensäureethylester und 5,0 g 1,3-Dichlortetrafluoracetone in 10 ml Diethylether werden binnen 30 min zugetropft. Nach weiteren 30 min Rühren bei RT wird 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 10 ml 1 N HCl und weiteren 30 min Rühren, werden die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wird 3mal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillation des Lsgm. wird im Vakuum fraktionierend destilliert.

Sdp.: $86 \text{ }^\circ\text{C}$ (20 hPa)

Ausbeute: 4,5 g (34 %)

$n_D^{20} = 1,4278$ (GC: 97 %)

¹H-NMR-Spektrum (400,17 MHz, CDCl₃)

6,46 ppm	t	1 H	⁴ J = 3,0 Hz	C-3=CHH
5,92 ppm	t	1 H	⁴ J = 2,7 Hz	C-3=CHH
3,34 ppm	t	2 H	⁴ J = 2,7 Hz	C-4

^{13}C -NMR-Spektrum (100,26 MHz, CDCl_3)

166,1 ppm	s	C-2	
129,4 ppm	s	C-3	
126,5 ppm	t	C-5-(CF_2Cl) ₂	$^1J_{\text{CF}} = 302 \text{ Hz}$
126,2 ppm	s	C-3= CH_2	
84,3 ppm	m	C-5	
31,6 ppm	s	C-4	

Massenanalyse:

M/z	%	Fragment
270	2,7	$\text{M}^+ (^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl})$
268	1,0	$\text{M}^+ (^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl})$
224	21,7	$\text{M}^+ (^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}) - \text{CO}_2$
181	11,4	$\text{M}^+ - \text{CClF}_2$
137	100	$\text{M}^+ - \text{CClF}_2 - \text{CO}_2$
87	5,8	$\text{C}^{37}\text{ClF}_2^+$
85	9,3	$\text{C}^{35}\text{ClF}_2^+$
60	15,1	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$
57	11,9	C_3HO^+
41	9,9	C_3H_4^+

Elementaranalyse:

	berechnet	gefunden
C	31,5	32,2
H	1,5	1,6

8 Literaturverzeichnis

- (1) H. Hultzsich: „Optische Telekommunikationssysteme“, Damm-Verlag KG, Gelsenkirchen, **1996**.
- (2) Hersteller IOT Integrierte Optik GmbH, Waghäusel-Kierlach, Deutschland, Vertrieb durch Laser Components GmbH, Olching, Deutschland.
- (3) B. Buchold, „Integriert optische Wellenlängenmultiplexer in Glas für WDM-Systeme“, *Fortschritt Berichte VDI*, Reihe 10, **Nr. 545**, VDI Verlag Düsseldorf, 1998.
- (4) P. Granestand, B. Lagerström, P. Svensson, H. Olofson, J.-E. Falk, B. Stoltz, „Pigtailed tree-structured 8 x 8 LiNbO₃ switch matrix with 112 digital optical switches“, *IEEE Phot. Techn. Lett.* **6**, 71, 1994.
- (5) Hersteller Photonics Integration Research Inc. (PIRI), Columbus, USA.
- (6) M. Hoffmann, „Plasmaabgeschiedene integriert optische Wellenleiter auf Silizium für die faseroptische Kommunikationstechnik“, *Fortschritt Berichte VDI*, Reihe 10, **Nr. 469**, VDI Verlag Düsseldorf, 1997.
- (7) Hersteller Gould Fiber Optics Division, Technische Datenblätter von Laser Components GmbH, Olching, Deutschland.
- (8) C.T. Sullivan, „Optical waveguide circuits for printed wireboard interconnections“, in *Optoelectronics Materials, Devices, Packaging, and Interconnects II*, G.M. McWright and H.J. Wojtunik, eds., *SPIE* **994**, 92-100, 1988.
- (9) Y.S. Liu, H.S. Cole, „Polymer-based optical interconnect technology – a route to low-cost optoelectronic packaging and interconnect“, *SPIE* **2400**, 80-88, 1995.
- (10) M. Jöhnck, B. Wittmann, A. Neyer, „64 channel 2D POF-based optical array interchip interconnect“, *J. Optics A: Pure and Applied Optics* **1**, 313-316, 1999.
- (11) Y. Li, J. Popelek, „Clock delivery using laminated polymer fiber circuits“, *SPIE* **3490**, 278-281, 1998.
- (12) Y. Koike, „Status of POF in Japan“, in Proc. *POF 96*, 1-7, Paris, **1996**.
- (13) T. Onishi, H. Murofushi, Y. Watanabe, Y. Takano, R. Yoshida, M. Maritomi, „Recent progress of perfluorinated GI POF“, in Proc. *POF 98*, 39-42, Berlin, **1998**.
- (14) O. Nuyken and G. Lattermann, „Polymers of Acrylic Acid, Methacrylic Acid, Maleic Acid, and their Derivatives“, in H.R. Kricheldorf, „Handbook of Polymer Synthesis, Part A“, Marcel Dekker Inc., New York, 225-336, **1992**.
- (15) J.R. Kulisch, H. Franke, „Ion implantation, a method for fabricating light guides in polymers“, *J. Appl. Phys.* **63** (8), 2517-2522, 1988.
- (16) B. Bennamane, J.L. Decossas, C. Gagnadre, J.C. Vareille, „Optical waveguide fabrication by ion beams in PADC-polymer“, *Nucl. Instrum. Methods* **B62**, 103-108, 1991.

- (17) W.F.X. Frank, J. Kulisch, H. Franke, D.M. Ruck, S. Brunner, R.W. Lessard, „Optical waveguides in polymer materials by ion implantation,“ *SPIE* **1559**, 344-353, 1991.
- (18) D.M. Ruck, S. Brunner, W. Frank, J. Kulisch, H. Franke, „Optical waveguides in polymeric material by ion implantation,“ *Surface Coat. Technol.* **51**, 318-323, 1992.
- (19) C. Darraud, B. Bennanmane, C. Gagnadre, J.L. Decossas, J.C. Vareille, J. Stejny, „Refractive index modifications of some polymeric materials by ion beams,“ *Appl. Opt.* **33**, 3338-3346, 1994.
- (20) M.B.J. Diemer, F.M.M. Suyten, E.S. Trommel, A. McDonach, J.M. Copeland, L.W. Jenneskens, W.H.G. Horsthuis, „Photoinduced channel waveguide formation in nonlinear optical polymers,“ *Electron. Lett.* **26**, 379-380, 1990.
- (21) R. Dorn, P. Kersten, W. Wischmann, „Polymere in der integrierten Optik,“ Deutsche Glastechnische Gesellschaft, Fachausschußbericht Nr. 74, **1992**.
- (22) G.R. Möhlmann, „Polymeric opto-chips: splitters, switches and modulators“ *Synth. Met.* **67**, 77-80, 1994.
- (23) W. Wang, D. Chen, H.R. Fetterman, „Traveling wave electro-optic phase modulator using cross-linked nonlinear optical polymer,“ *Appl. Phys. Lett.* **65**, 929-931, 1994.
- (24) W.H.G. Horsthuis, R. Lytel, „Prospects for integrated optic polymer components,“ in Proc. *ECIO '95*, Delft, Paper Tu A2, 67-72, **1995**.
- (25) A. Borreman, T. Hoekstra, M.B.J. Diemeer, H. Hoekstra, P. Lambeck, „Polymeric 8 x 8 digital optical switch matrix,“ in Proc. *ECOC '96*, Oslo, Paper ThD.3.2, **1996**.
- (26) L. Palchetti, Q. Li, E. Giorgetti, D. Grando, S. Sottini, „Photobleaching of polydiacetylene waveguides: a characterization of the process and patterning of optical elements,“ *Appl. Opt.* **36**, 1204-1212, 1997.
- (27) O. Watanabe, M. Tsuchimori, A. Okada, H. Ito, „Mode selective polymer channel waveguide defined by the photoinduced change in birefringence,“ *Appl. Phys. Lett.* **71**, 750-752, 1997.
- (28) M.B.J Diemeer, P.M.C. De Dobbelaere, M.C. Flipse, „Polymeric thermo-optic waveguide switches for optical communications,“ in Proc. *Plastics in Telecommunications VIII*, London, 18-27, **1998**.
- (29) Otomo, G.I. Stegman, M.C. Flipse, M.B.J. Diemeer, W.H.G. Horsthuis, G.R. Möhlmann, „Nonlinear contrawave mixing devices in poled-polymer waveguides“ *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 759-773, 1998.
- (30) K.W. Beesom, K.A. Horn, M. Mc Farland, J.T. Yardley, „Photochemical laser writing of polymeric optical waveguides,“ *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1055-1057, 1991.

- (31) van der Vorst et al. in „Polymers for lightwave and integrated optics“, (Ed. L.A. Hornak), Marcel Dekker Inc., New York, 365-395, **1992**.
- (32) Pantelis et al. in „Polymers for lightwave and integrated optics“, (Ed. L.A. Hornak), Marcel Dekker Inc., New York, 343-363, **1992**.
- (33) Kajzar et al. in „Polymers for lightwave and integrated optics“, (Ed. L.A. Hornak), Marcel Dekker Inc., New York, 595-645, **1992**.
- (34) W.F.X. Frank, A. Schösser, S. Brunner, F. Linke, T.K. Stempel, M. Eich, „Optical properties of waveguiding structures in polymers,“ *SPIE* **1774**, 268-277, 1992.
- (35) W.F.X. Frank, F. Linke, A. Schösser, T.K. Stempel, S. Brunner, U. Behringer, T. Tschudi, H. Franke, T. Sterkenburgh, „Passive optical devices in polymers,“ *SPIE* **2042**, Paper 30, 1993.
- (36) W.F.X. Frank, B. Knödler, A. Schösser, T.K. Stempel, T. Tschudi, F. Linke, D. Muschert, A. Stelmaszyk, H. Strack, „Waveguides in polymers,“ *SPIE* **2290**, 125-132, 1994.
- (37) A. Schösser, B. Knödler, T. Tschudi, W.F.X. Frank, A. Stelmaszyk, D. Muschert, D. Rück, S. Brunner, F. Pozzi, S. Morasca, C. de Bernardi, „Optical components in polymers,“ *SPIE* **2540**, 110-117, 1995.
- (38) W.F.X. Frank, „Passive components in plastic materials using surface modification by ionizing radiation,“ in Proc. *POF 98*, Berlin, 273-286, **1998**.
- (39) E.A. Chandross, C.A. Pryde, W.J. Tomlinson, H.P. Weber, „Photolocking - A new technique for fabricating optical waveguide circuits“, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 72-74, 1974.
- (40) N. Keil, H.H. Yao, C. Zawadzki, „Polymers in integrated optics: 1 x 2 and 2 x 2 digital optical switch,“ in Proc. *POF 96*, 138-145, **1996**.
- (41) N. Keil, H.H. Yao, C. Zawadzki, „2 x 2 digital optical switch realized by polymer waveguide technology,“ *Electron. Lett.* **32**, 1470-1471, 1996.
- (42) N. Keil, „Polymer Device Technology,“ Informationsbroschüre Heinrich-Hertz-Institut für Nachrichtentechnik, Berlin, **1998**.
- (43) B.L. Booth, „Low loss channel waveguides in polymers,“ *J. Lightwave Techn.* **7**, 1445-1453, 1989.
- (44) B.L. Booth, J.E. Marchegiano, J.L. Hohman, „Polymer waveguides for optical interconnects,“ in Proc. *International Workshop on Photonic Networks, Components and Applications*, Quebec, Kanada, 56-59, **1990**.
- (45) B.L. Booth in „Polymers for lightwave and integrated optics“, (Ed. L.A. Hornak), Marcel Dekker Inc., New York, **1992**, 231-266.
- (46) B.L. Booth, „Polymers for optical interconnects,“ in Proc. *OFC'95*, San Diego, Kalifornien, 252-275, **1995**.
- (47) Y.S. Liu, R.J. Wojnarowski, W.A. Hennessy, J.P. Bristow, Y. Liu, A. Peczalski, J. Rowlette, A. Plotts, J. Stack, M. Kadar-Kallen, J. Yardley, L. Eldada, R.M.

- Osgood, R. Scarmozzino, S.H. Lee, V. Ozgus, S. Patra, „Polymer optical interconnect technology (POINT)- optoelectronic packaging and interconnect for board and backplane applications,“ in Proc. *46th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, Orlando, USA, 308-315, **1996**.
- (48) J.L. Hohmann, K.B. Keating, B.L Booth, J.E. Marchegiano, „Excimer laser ablated grooves for optical fiber coupling to acrylate photopolymerizable waveguide structures,“ in Proc. *Conference on Lasers and Electro-Optics*, Baltimore, USA, paper WF54, **1989**.
- (49) B.L. Booth, J.L. Hohmann, K.B. Keating, J.E. Marchegiano, S.L. Witman, „Excimer laser micromachining for passive fiber coupling to polymeric waveguide devices,“ *SPIE* **1377**, 57-63, 1990.
- (50) L. Eldada, K.M.T. Stengel, L.W. Shacklette, R.A. Norwood, C. Xu, C. Wu, J.T. Yardley, „Advanced polymer systems for optoelectronic integrated circuit applications,“ *SPIE* **3006**, 344-361, 1997.
- (51) L. Eldada, C. Xu, K.M.T. Stengel, L.W. Shacklette, J.T. Yardley, „Laser-fabricated low-loss single-mode raised-rib waveguiding devices in polymers,“ *J. of Lightwave Techn.* **14**, 1704-1712, 1996.
- (52) L. Eldada, L.W. Shacklette, R.A. Norwood, J.T. Yardley, „Next-generation polymeric photonic devices,“ *SPIE* **CR68**, 207-227, 1997.
- (53) L. Eldada, K.M.T. Stengel, L.W. Shacklette, R.A. Norwood, C. Xu, C. Wu, J.T. Yardley, „Advanced polymer systems for optoelectronic integrated circuit applications,“ *SPIE* **3006**, 344-361, 1997.
- (54) Xu, R.A. Norwood, L. Eldada, K.M.T. Stengel, L.W. Shacklette, C. Wu, J.T. Yardley, „Robust polymeric materials for optical waveguiding devices,“ *Proc. Am. Chem. Soc., Division Polymeric Mater.: Sci. Eng.* **75**, 364-365, 1996.
- (55) L. Eldada, S. Yin, R.A. Norwood, J.T. Yardley, „Affordable WDM components: the polymer solution,“ *SPIE* **3234**, 161-174, 1997.
- (56) L. Eldada, J.T. Yardley, „Integration of polymeric micro-optical elements with planar waveguide circuits,“ *SPIE* **3289**, 122-133, 1998.
- (57) R.A. Norwood, R. Blomquist, L. Eldada, C. Glass, C. Poga, L.W. Shacklette, B. Xu, S. Yin, J.T. Yardley, „Polymer integrated optical devices for telecommunications applications,“ *SPIE* **3281**, 2-24, 1998.
- (58) L. Eldada, S. Yin, C. Poga, C. Glass, R. Blomquist, R.A. Norwood, „Integrated multichannel OADM's using polymer bragg grating MZI's,“ *IEEE Photonics Techn. Lett.* **10** (19), 1416-1418, 1998.
- (59) D.W. Hewak, H. Jerominek, „Channel optical waveguides in polyimides for optical interconnection by laser direct writing and contact printing,“ *SPIE* **1213**, 86-99, 1990.
- (60) R.R. Krchnavek, G.R. Lalk, D.H. Hartmann, „Laser direct writing of channel waveguides using spin-on polymers,“ *J. Appl. Phys.* **66** (11), 5156-5160, 1989.

- (61) K. Nakagawa, T. Kowalewski, C.W. Phelps, D.L. Rode, R.R. Krchnavek, „Optical channel waveguides based on photo-polymerizable di/triacrylates,“ *SPIE* **2153**, 208-217, 1994.
- (62) C.W. Phelps, T.S. Barry, D.L. Rode, R.R. Krchnavek, „Low-loss, single-mode, organic polymer waveguides utilizing refractive index tailoring,“ *J. Lightwave Techn.* **15** (9), 1900-1907, 1997.
- (63) D. Schönfeld, O. Rösch, P. Dannberg, A. Bräuer, R. Müller-Fiedler, M. Popall, R. Buestrich, „Enhanced performance of polymer waveguides by replication and UV-patterning in ORMOCER,“ *SPIE* **3135**, 53-61, 1997.
- (64) O.S. Rösch, W. Bernhard, R. Müller-Fiedler, C. Roscher, M. Popall, P. Dannberg, G. Pompe, A. Neyer, „Organic/inorganic hybrid polymer system for integrated digital optical switching,“ in Proc. *POF 98*, 332-338, Berlin, **1998**.
- (65) P. Dannberg, A. Bräuer, W. Karthe, „Organically-modified-ceramics-(ORMOCER™)-based monomode waveguide elements fabricated by replication technology,“ in Proc. *IOOC 95*, Paper TuD1-5, 70-72, **1995**.
- (66) H. Franke, G. Knabke, R. Reuter, „Optical waveguiding in polyimide II,“ in *Molecular and Polymeric Optoelectronic Materials*, G. Khanarian, ed., *SPIE* **682**, 191-195, 1986.
- (67) H. Franke, J.D. Crow, „Optical waveguiding in polyimide,“ in *Integrated Optical Circuit Engineering III*, R.T. Kersten, ed., *SPIE* **651**, 102-107, 1986.
- (68) R. Reuter, H. Franke, C. Feger, „Evaluating polyimides as lightguide materials,“ *Appl. Opt.* **27**, 4565-4571, 1988.
- (69) R. Salvaraj, H.T. Lin, J.F. McDonald, „Integrated optical waveguides in polyimide for wafer scale integration,“ *J. Lightwave Techn.*, **6**, 1034-1044, 1988.
- (70) C. Feger, R. Reuter, H. Franke, „Factors affecting polyimide lightguide quality,“ in *Polymers in Storage Technology*, K. Mittal, ed. (Plenum, New York), 227-236, **1989**.
- (71) T. Matsuura, Y. Hasuda, S. Nishi, N. Yamada, „Polyimides derived from 2,2'-bis-(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 1. Synthesis and characterization of polyimides prepared with 2,2-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)-hexafluoropropane-dianhydride or pyromellitic anhydride,“ *Macromolecules* **24**, 5001-5005, 1991.
- (72) T. Matsuura, N. Yamada, S. Nishi, Y. Hasuda, „Polyimides derived from 2,2'-bis-(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 3. Property control for polymer blends and copolymerisation of fluorinated polyimides,“ *Macromolecules* **26**, 419-423, 1993.
- (73) T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, F. Yamamoto, „Polyimides derived from 2,2'-bis-(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 4. Optical properties of fluorinated polyimides for optoelectronic components,“ *Macromolecules* **27**, 6665-6670, 1994.

- (74) T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, F. Yamamoto, „Low loss, heat resistant optical waveguides using new fluorinated polyimides,“ *Electron. Lett.* **29**, 269-270, 1993.
- (75) T. Matsuura, S. Ando, S. Matsui, S. Sasaki, F. Yamamoto, „Heat-resistant singlemode optical waveguides using fluorinated polyimides,“ *Electron. Lett.* **29**, 2107-2109, 1993.
- (76) J. Kobayashi, T. Matsuura, S. Sasaki, T. Maruno, „Single-mode optical waveguides fabricated from fluorinated polyimides,“ *Appl. Optics*, **37**, 1032-1037, 1998.
- (77) J. Kobayashi, T. Matsuura, Y. Hida, S. Sasaki, T. Maruno, „Fluorinated Polyimide waveguides with low polarization-dependent loss and their applications to thermo-optic switches,“ *J. Lightw. Techn.* **16**, 1024-1029, 1998.
- (78) M.J. Brekner, C. Feger, „Curing studies of a polyimide precursor,“ *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2005-2020, 1987.
- (79) M.J. Brekner, C. Feger, „Curing studies of a polyimide precursor. II. Polyamic acid,“ *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2479-2491, 1987.
- (80) N. Takahashi, D.Y. Yoon, W. Parrish, „Molecular order in condensed states of semiflexible poly(amic acid) and polyimide,“ *Macromolecules*, **17**, 2583-2589, 1984.
- (81) S. Ando, T. Sawada, Y. Inoue, „Thin flexible waveplate of fluorinated polyimide,“ *Electron. Lett.* **29**, 2143-2145, 1993.
- (82) A. Okada, „Lamination of a fluorinated polyimide film on a UV-curable resin film for applications in polarisation-controlling waveguide devices,“ *Electron. Lett.* **33**, 1866-1868, 1997.
- (83) T. Maruno, „Properties of fluorinated polyimide optical waveguides,“ *SPIE* **3135**, 38-41, 1995.
- (84) T.C. Kowalczyk, T. Kosc, K.D. Singer, P.A. Cahill, C.H. Seager, M.B. Meinhardt, A.J. Beuhler, D.A. Wargowski, „Loss mechanisms in polyimide waveguides,“ *J. Appl. Phys.* **76**, 2505-2508, 1994.
- (85) Y.S. Liu, R.J. Wojnarowski, W.A. Hennessy, P.A. Picante, J. Rowlette, M. Kadar-Kallen, J. Stack, Y. Liu, A. Peczkalski, A. Nahata, J. Yardley, „Plastic VCSEL array packaging and high density polymer waveguides for board and backplane optical interconnect,“ in *Proc. IEEE Electronics Components and Technology Conference*, 999-1005, **1998**.
- (86) H.J. Lee, E.M. Lee, M.H. Lee, M.C. Oh, J.H. Ahn, S.G. Han, H.G. Kim, „Crosslinkable fluorinated poly(arylene ether) bearing phenyl ethynyl moiety for low-loss polymer optical waveguide devices,“ *J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem.* **36**, 2881-2887, 1998.

- (87) M.C. Oh, H.J. Lee, M.H. Lee, J.H. Ahn, S.G. Han, „Asymmetric X-junction thermo-optic switches based on fluorinated polymer waveguides,“ *IEEE Photon. Techn. Lett.* **10**, 813-815, 1998.
- (88) M.C. Oh, M.H. Lee, J.H. Ahn, H.J. Lee, S.G. Han, „Polymeric wavelength filters with polymer gratings,“ *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1559-1561, 1998.
- (89) M. Usui, S. Imamura, S. Sugawara, S. Hayashida, H. Sato, M. Hikita, T. Izawa, „Low-loss polymeric optical waveguides with high thermal stability,“ *Electron. Lett.* **30**, 958-959, 1994.
- (90) M. Usui, M. Hikita, S. Sugawara, S. Hayashida, S. Imamura, „Low-loss and thermally stable polymeric optical waveguides,“ in Proc. *POF 94*, 160-163, **1994**.
- (91) M. Usui, M. Hikita, T. Watanabe, M. Amano, S. Sugawara, S. Hayashida, S. Imamura, „Low-loss passive polymer optical waveguides with high environmental stability,“ *J. Lightw. Techn.* **14** (10), 2338-2343, 1996.
- (92) M. Hikita, M. Usui, T. Watanabe, S. Sugawara, M. Amano, S. Imamura, „Low-loss polymeric optical waveguide with high environmental stability,“ in Proc. *IOOC 95*, Paper TuD1-4, 68-70, **1995**.
- (93) Y. Ueno, K. Kaneko, S. Tanahashi, „A new single-mode optical waveguide on ceramic substrate utilizing siloxane polymer,“ *SPIE* **3289**, 134-142, 1998.
- (94) T. Watanabe, N. Ooba, S. Hayashida, T. Kurihara, S. Imamura, „Polymeric optical waveguide circuits formed using silicone resin,“ *J. Lightw. Techn.* **16** (6), 1049-1055, 1998.
- (95) S. Toyoda, A. Kaneko, N. Ooba, M. Hikita, H. Yamada, T. Kurihara, K. Okamoto, S. Imamura, „Polarization-independent low crosstalk polymeric AWG-based tunable filter,“ in Proc. *ECOC '98*, post deadline papers, 103-105, **1998**.
- (96) S. Imamura, R. Yoshimura, T. Izawa, „Polymer channel waveguides with low loss at 1.3 μm ,“ *Electron. Lett.* **27**, 1342-1343, 1991.
- (97) S. Imamura, T. Izawa, „Low loss planar polymer waveguides for long wavelengths,“ in Proc. *POF 92*, 26-29, **1992**.
- (98) Y. Hida, S. Imamura, T. Izawa, „Ring resonator composed of low loss polymer waveguides at 1.3 μm ,“ *Electron. Lett.* **28**, 1314-1315, 1992.
- (99) Y. Hida, H. Onose, S. Imamura, „Polymer waveguide thermo-optic switch with low electric power consumption at 1.3 μm ,“ *IEEE Photon. Technol. Lett.* **5**, 782-784, 1993.
- (100) Y. Hida, Y. Inoue, S. Imamura, „Polymeric arrayed-waveguide grating multiplexer operating around 1.3 μm ,“ *Electron. Lett.* **30**, 959-960, 1994.
- (101) Y. Hida, S. Imamura, „Influence of temperature and humidity change on optical waveguide circuits composed of deuterated and fluorinated methacrylated polymers,“ *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 6416-6422, 1995.

- (102) M. Usui, R. Yoshimura, H. Nakagome, S. Imamura, T. Izawa, „Coupling ratio control of polymeric waveguide couplers by bending,“ *Electron. Lett.* **28**, 2135-2136, 1992.
- (103) R. Yoshimura, H. Nakagome, S. Imamura, T. Izawa, „Output intensity control of polymeric planar lightwave circuits by bending,“ in Proc. *POF 93*, 111-114, **1993**.
- (104) R. Yoshimura, M. Hikita, S. Tomaru, S. Imamura, „Low-loss polymeric optical waveguides fabricated with deuterated polyfluoromethacrylate,“ *J. Lightw. Techn.* **16** (6), 1030-1037, 1998.
- (105) T. Watanabe, N. Ooba, Y. Hida, M. Hikita, „Influence of humidity on refractive index of polymers for optical waveguide and its temperature dependence,“ *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1533-1535, 1998.
- (106) J.P.D. Cook, G.O. Este, F.R. Shepherd, W.D. Westwood, J. Arrington, W. Moyer, J. Nurse, S. Powell, „Stable, low-loss optical waveguides and micro-mirrors fabricated in acrylate polymers,“ *Appl. Opt.* **37** (7), 1220-1226, 1998.
- (107) R. Ulrich, H.P. Weber, E.A. Chandross, W.J. Tomlinson, E.A. Franke, „Embossed optical waveguides,“ *Appl. Phys. Lett.* **20**, 213-215, 1972.
- (108) G.D. Aumiller, E.A. Chandross, W.J. Tomlinson, H.P. Weber, „Submicrometer resolution replication of relief patterns for integrated optics,“ *J. Appl. Opt.* **45**, 4557-4562, 1974.
- (109) A. Neyer, T. Knoche, L. Müller, „Fabrication of low-loss polymer waveguides using injection moulding technology,“ *Electron. Lett.* **29**, 399-401, 1993.
- (110) T. Knoche, L. Müller, R. Klein, A. Neyer, „Low loss polymer waveguides at 1300 and 1550 nm using halogenated acrylates,“ *Electron. Lett.* **32**, 1284-1285, 1996.
- (111) P. Dannberg, E.B. Bley, T. Knoche, A. Neyer, „Fabrication of monomode polymer waveguides by replication technique,“ *Teubner-Texte Phys.* **27**, 211- 218, 1993.
- (112) R. Wiesmann, S. Kalveram, A. Neyer, „Singlemode polymer waveguides for optical backplanes,“ *Electron. Lett.* **32**, 2329-2330, 1996.
- (113) R. Klein, A. Neyer, „Silicon micromachining for micro-replication technologies,“ *Electron. Lett.* **30**, 1672-1674, 1994.
- (114) R. Wiesmann, „Optische Parallelverbindungen mit Polymerwellenleitern,“ *Fortschritt-Berichte VDI*, Reihe 10, **Nr. 559**, VDI Verlag Düsseldorf, 1998.
- (115) T. Knoche, „Integriert optische Komponenten in Polymeren,“ *Fortschritt-Berichte VDI*, Reihe 10, **Nr. 474**, VDI Verlag Düsseldorf, 1997.
- (116) T. Paatzsch, „Entwicklung eines integriert-optischen Y- Verzweigers mit passiver Faser-Chip-Kopplung aus polymeren Materialien,“ *Fortschritt-Berichte VDI*, Reihe 9, **Nr. 277**, VDI Verlag Düsseldorf, 1998.

- (117) R. Cush, M.J. Goodwin, W.J. Stewart, S. Allen, D.J. Bone, N. Carter, M.B. Cinderey, T.G. Harvey, D.E. Laidler, S. Quinn, T.G. Ryan, J.E. Shearman, P. Summersgill, A.J. Thorne, „Passive polymer waveguide technology for low cost device fabrication,“ *Organic thin films for photonic applications*, Technical Digest Series Vol. **17**, Optical Society of America, Washington, 270-273, 1993.
- (118) T.G. Harvey, D. Laidler, P. Summersgill, N. Carter, D.J. Bone, T.G. Ryan, G. McRobbie, „Microfabrication of mould masters for passive polymer optical waveguide devices,“ *IEEE Dig.* **1994/043**, 101-106, 1994.
- (119) T.G. Harvey, S. Allen, D.J. Bone, E.L. Bone, N. Carter, M.B. Cinderey, D. Laidler, S. Quinn, T.G. Ryan, P. Summersgill, A.J. Thorne, R. Cush, M.J. Goodwin, M.D. Salik, W.J. Stewart, G. McRobbie, „Embossed polymer waveguide devices,“ in Proc. *CLEO 94*, Amsterdam, Paper CThD4, **1994**.
- (120) T.G. Ryan, S. Allen, D.J. Bone, N. Carter, M.B. Cinderey, M. Hamilton, T.G. Harvey, D.E. Laidler, S. Quinn, J.E. Shearman, P. Summersgill, A.J. Thorne, R. Cush, M.J. Goodwin, W.J. Stewart, „Polymer waveguide devices,“ MOC/GRIN'93, Kawasaki, Japan, Invited paper E1, 72-75, **1993**.
- (121) H. Kragl, R. Hohmann, C. Marheine, W. Pott, G. Pompe, „Low cost monomode, integrated optics polymeric components with passive fibre chip coupling,“ *Electron. Lett.* **33**, 2036-2037, 1997.
- (122) H. Kragl, R. Hohmann, C. Marheine, W. Pott, G. Pompe, A. Neyer, T. Diepold, E. Obermeier, „Integrated optic polymeric components with microstructured strip-off covers,“ *Electron. Lett.* **34**, 1396-1397, 1998.
- (123) Y.Y. Maruo, S. Sasaki, T. Tamamura, „Embedded channel polyimide waveguide fabrication by direct electron beam writing method,“ *J. Lightwave Technol.* **13**, 1718-1723, 1995.
- (124) P.R. Ashley, T.A. Tumolillo, Jr., „Channel waveguides in electro-optic polymers using a photopolymer cladding technique,“ *Appl. Phys. Lett.* **58**, 884-886, 1991.
- (125) R. Moosburger, G. Fischbeck, C. Kostrzewa, K. Petermann, „Digital optical switch based on 'oversized' polymer rib waveguides,“ *Electron. Lett.* **32**, 544-555, 1996.
- (126) G. Fischbeck, R. Moosburger, M. Töpfer, K. Petermann, „Design concept for singlemode polymer waveguides,“ *Electron. Lett.* **32** (3), 212-213, 1996.
- (127) R. Moosburger, G. Fischbeck, C. Kostrzewa, B. Schüppert, K. Petermann, „Novel waveguide structuring concept for polarization-independent single-mode polymer integrated optical devices,“ *Proc. Am. Chem. Soc., Division Polymeric Mater.: Sci. Eng.*, **75**, 373-374, 1996.
- (128) Kostrzewa, R. Moosburger, G. Fischbeck, B. Schüppert, K. Petermann, „Tunable polymer optical add/drop filter for multiwavelength networks,“ *IEEE Photonics Techn. Lett.* **9** (11), 1487-1489, 1997.

- (129) R. Moosburger, K. Petermann, „4 x 4 digital optical matrix switch using polymeric oversized rib waveguides,“ *IEEE Photonics Technology Lett.* **10**, 684-686, 1998.
- (130) J.R. Hill, P. Pantelis, „Polymeric electro-optic phase modulators formed by self-alignment over channels etched into indium phosphide,“ *J. Appl. Phys. Lett.* **70**, 4649-4651, 1991.
- (131) G. Fischbeck, R. Moosburger, C. Kostrzewa, A. Achen, K. Petermann, „Single-mode optical waveguides using a high temperature stable polymer with low losses in the 1.55 μm range,“ *Electron. Lett.*, **33**, 518-519, 1997.
- (132) A. Kennedy, D. Babb, J. Bremmer, Pasztor, „Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers II thermal/oxidative stability and decomposition of a thermoset polymer,“ *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **33**, 1859-1865, 1995.
- (133) Babb, B. Ezzel, K. Clement, W. Richey, A. Kennedy, „Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers,“ *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 3465-3477, 1993.
- (134) K. Ghawana, S. Singh, V.K. Sharma, A. Kapoor, K. N. Tripathi, „Dip-coated thin-film polycarbonate optical waveguides,“ *Appl. Opt.* **37** (18), 4051-4053, 1998.
- (135) D. Fischer, V.A. Yunkin, E. Voges, „Reactive ion etching in SF_6 gas mixtures,“ in Proc. 6. *Fachtagung Plasmatechnologie*, Wuppertal, 105, **1994**.
- (136) S. Rudolph, Promotion Universität Dortmund, vorgesehen in 2000.
- (137) T. Knoche, „Integriert-optische Komponenten in Polymeren“, *Fortschritt Berichte VDI*, Reihe 10, **Nr. 474**, VDI Verlag Düsseldorf, 1997.
- (138) L. Müller, „Polymere für in Abformtechnik hergestellt integriert optische Lichtwellenleiter“, Dissertation Universität Dortmund, 1999.
- (139) S. Kalveram, Promotion Universität Dortmund, vorgesehen in 2000.
- (140) M. Maluck, Diplomarbeit am AG Mikrostrukturtechnik, Universität Dortmund, 1999.
- (141) Autorenkollektiv, „Organikum“, 20. Auflage, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, **1996**.
- (142) J.-C. Blazejewski, J.W. Hofstraat, C. Lequesne, C. Wakselman, U.E. Wiersum, „Formation of monomeric halogenoaryl acrylates in the presence of hindered pyridine bases,“ *J. Fluor. Chem.* **91**, 175-177, 1998.
- (143) G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, „4-Dialkyaminopyridine als hochwirksame Acylierungskatalysatoren,“ *Angew. Chem.* **90**, 602-615, 1978.
- (144) C. Lequesne, „Synthese et Polymerisation de (Meth)acrylates halogenes pour la photonique,“ Dissertation, Universität Versailles, Frankreich, **1997**.
- (145) F. Hrabák, H. Pivcová, „Preparation and characteristics of 1,2,2,2-Tetrachloroethyl acrylate, 1,2,2,2-Tetrachloroethylmethacrylate and their polymers,“ *J. Polym. Sc.* **10**, 3125-3130, 1972.

- (146) M. Jöhnck, „Polymere für den Einsatz in passiven optischen Komponenten,“ Diplomarbeit im Fachbereich Chemie, Universität Dortmund, 1995.
- (147) J.C. Blazejewski, J.W. Hofstraat, C. Lequesne, C. Wakselman, U.E. Wiersum, „Halogenoaryl acrylates: preparation, polymerization and optical properties,“ *J. Fluor. Chem.* **97**, 191-199, 1999.
- (148) H.-S. Byun, K.C. Reddy, R. Bittman, „Improved syntheses of ethyl α -(bromo-methyl)acrylate and 2-methylene-1,3-propanediol via ethyl α -(hydroxy-methyl)acrylate,“ *Tetrah. Lett.* **35**, 1371-1374, 1994.
- (149) H.K. Hall, J.B. Dence, D.R. Wilson, „Synthesis and Polymerization of α,α -Spirobicyclic β -Lactones,“ *Macromolecules* **2**, 475-488, 1969.
- (150) B. Boutevin, A. Rousseau, D. Bosc, „Accessible new acrylic monomers and polymers as highly transparent organic materials,“ *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **30**, 1279-1286, 1992.
- (151) D.W. van Krevelen, „Properties of Polymers,“ Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **1990**. a) Tabelle 4.2, Seite 74-75. b) Seite 242 ff. c) Seite 147
- (152) H.R. Kricheldorf, „Handbook of Polymer Synthesis, Part A“ Marcel Dekker Inc., New York, **1992**.
- (153) Bosc, „Polymeres et transmission optique application aux fibres optiques multimodes et monomodes“ Dissertation, Academie de Montpellier, **1992**.
- (154) M. Jöhnck, L. Müller, A. Neyer, J.W. Hofstraat, „Quantitative determination of unsaturation in photocured halogenated acrylates and methacrylates by FT-IR and Raman-spectroscopy and by thermal analysis,“ *Polymer* **40**, 3631-3640, 1999.
- (155) J.L. Koenig, D. Kornos, „Quantitative infrared spectroscopic measurements of mixtures without external calibration,“ *Appl. Spectrosc.* **33**, 349-350, 1979.
- (156) A. Factor, M.G. Tilley, P.J. Codella, „Determination of residual unsaturation in photo-cured acrylate formulations using photoacoustic FT-IR spectroscopy,“ *Appl. Spectrosc.* **45**, 135-138, 1991.
- (157) Plaszek in Erich Marx „Handbuch der Radiologie,“ Vol. IV/2, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 209-374, 1934.
- (158) J.G. Grasselli, M.K. Snavely, B.J. Bulkin, „Chemical Applications of Raman Spectroscopy,“ Academic Press, New York, **1981**.
- (159) P.R. Griffiths, J.A. de Haseth, „Fourier Transform Spectrometry,“ John Wiley and Sons, New York, **1986**.
- (160) N. Everall, J. Lumsdon, „Variations in relative band intensities in Fourier transform raman spectra as function of sample alignment. Preliminary observations,“ *Vibrat. Spectrosc.* **2**, 257-261, 1991.
- (161) S.K. Mukherjee, G.D. Guenther, A.K. Bhattacharya, „Determination of terminal thiol groups in sulfur polymers by Laser Raman spectroscopy,“ *Anal. Chem.* **60**, 1591-1592, 1976.

- (162) H.J. Sloane, R. Bramston-Cook, „Raman-spectroscopy of some polymers and copolymers of styrene, butadiene, and methylmethacrylate,“ *Appl. Spectrosc.* **27**, 217-225, 1973.
- (163) J.L. Koenig, „Raman scattering of synthetic polymers – a review,“ *Appl. Spectrosc. Rev.* **4**, 233-306, 1971.
- (164) M. Meeks, J.L. Koenig, „Laser-Raman spectra of vinyl chloride-vinylidene chloride copolymers,“ *J. Polym. Sc. Part A2* **9**, 717-729, 1971.
- (165) F.J. Boerio, J.K. Yuann, „Determination of copolymer composition by Raman spectroscopy,“ *J. Polym. Sc. Polymer Physics Ed.* **11**, 1841-1848, 1973.
- (166) J.R. Ferraro, L.J. Basile, „Fourier transform infrared spectroscopy, Volume 2,“ Academic Press, New York, **1979**.
- (167) B. Boutevin, Y. Pietrasanta, „Les acrylates et polyacrylates fluores derives et applications“, EREC éditeur (ISBN 2-905519-08-8), **1988**. a) Seite 232. b) Seite 121, 124. c) Seite 112.
- (168) B. Tiede, „Makromolekulare Chemie,“ VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1997**, Seite 229.
- (169) B. Vazquez, M. Gurruchaga, I. Goni, E. Narvarte, J. San Roman, „Study of the microstructures of phenyl and 4-fluorophenylpolyacrylates by ¹H and ¹³C n.m.r. spectroscopy,“ *Polymer* **36**, 3467-3472, 1995.
- (170) K. Matsuzaki, T. Uryu, A. Ishida, M. Takeuchi, „Stereoregularity of poly (methyl acrylate),“ *J. Polym. Sci. A-1* **5**, 1967, 2167-2177.
- (171) P. Wuensche, S. Mueller, H.J. Lorkowski, „Radiolysis of polymers of chlorine methacrylates,“ *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **26**, 2669-2681, 1988.
- (172) mündliche Mitteilung Prof. Dr. J.W. Hofstraat, Akzo Nobel Central Research, Arnhem, Niederlande.
- (173) D. Arnoldi, K. Dorn, H. Schwind, T. Haßkerl, D. Hauch, „Wärmeformbeständig und optisch brilliant, MMA-Copolymere mit erhöhter Gebrauchstemperatur,“ *Kunststoffe* **87**, 734-736, 1997.
- (174) K. Dorn, D. Arnoldi, H. Schwind, T. Haßkerl, D. Hauch, G. DiRenzo, R. Mühlhaupt, „Wärmeformbeständige Copolymere mit cyclischen Comonomeren,“ Fachgruppentagung der Fachgruppe Makromolekulare Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Mainz, Poster VP-9, **1998**.
- (175) P.A. Grieco, Y. Ohfuné, G.F. Majetich, „Helenanolides: stereocontrolled total synthesis of dl-bigelovin, dl-mexicanin, and dl-linifolin A,“ *J. Org. Chem.* **48**, 360-366, 1983.
- (176) P. deClercq, M. Vandewelle, „Total synthesis of (±)-Damsin,“ *J. Org. Chem.* **42**, 3447-3453, 1977.
- (177) N.L. Holy, Y. F. Wang, „New applications of the Mannich reaction. Use of dimethyl(methylene)ammonium trifluoroacetate for regiospecific carbanion

- quenching. A new route to α -methylene- γ -butyrolactone," *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 944, 1977.
- (178) P. Brownbridge, E. Egert, P.G. Hunt, O. Kennard, S. Warren, „Synthesis of butenolides from α -(phenylthio)-ketones and β -ester: crystal structure of an intermediate β -phenylthio- γ -lactone," *J. Chem. Soc.. Perkin Trans.* **1**, 2751, 1981.
- (179) P.A. Grieco, J.J. Reap, „A new method for exclusive α -methylenation of fused γ -butyrolactones via pyrolysis of α -phenylsulfinyl lactones," *Tetrahedron Lett.* **1097**, **1974**.
- (180) P.A. Kretchmer, W.J. Thompson, „The total synthesis of (\pm)-Damsin," *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3379, 1976.
- (181) S. Danishefsky, T. Kitahara, R. McKee, P.F. Schuda, „Reactions of silyl enol ethers and lactone enolates with dimethyl(methylene)ammonium iodide. The bis- α -methylenation of pre-vernolepin and pre-vernomenin," *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1976, 6715.
- (182) B.M. Trost, T.N. Salzmann, „New synthetic reactions. Sulfenylation-dehydro-sulfenylation as a method for introduction of unsaturation," *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6840, 1973.
- (183) J. L. Roberts, P.S. Borromeo, C. D. Poulter, „Addition of Eschenmosers salt to ketone, ester, and lactone enolates. A convenient synthesis of α -methylene carbonyls via mannich intermediates," *Tetrahedron Lett.*, 1621, **1977**.
- (184) L.D. Martin, J.K. Stille, „Palladium-catalyzed carbonylation of vinyl-halides: a route to the synthesis of α -methylene lactones," *J. Org. Chem.* **47**, 3630-3633, 1982.
- (185) T.F. Murray, J.R. Norton, „The design and mechanism of Palladium catalysts for synthesis of methylene lactones by cyclocarbonylation of acetylenic alcohols," *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4107-4119, 1979.
- (186) M.F. Semmelhack, S.J. Brickner, „Intramolecular carbonylation of vinyl halides to form methylene lactones," *J. Org. Chem.* **46**, 1723-1726, 1981.
- (187) E.J. Corey, L. Hegedus, „Base catalysed carboxylation of organic halides by nickel carbonyl in protic media," *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1233-1234, 1969.
- (188) H. Nishiyama, H. Yokoyama, S. Narimatsu, K. Itoh, „Preparation and synthetic application of 2-bromoallyltrimethylsilane as a 1-hydroxymethylvinyl anion equivalent," *Tetrahedron Lett.* **23**, 1267, 1982.
- (189) K. Tanaka, Y. Nozaki, N. Tamura, R. Tanikaga, A. Kaji, „Dianion of N-(*o*-methoxyphenyl)-2-methylpropenamido: a new reagent for the convenient synthesis of α -methylene- γ -butyrolactones from carbonyl compounds," *Chem. Lett.* 1567-1568, **1980**.
- (190) J.P. Marino, J.S. Farina, „The stereospecific synthesis of α -methylene- γ -butyrolactones of trans-1,3-dihydroxycycloalkanes," *J. Org. Chem.* **41**, 3213-3218, 1976.

- (191) J.P. Marino, D.M. Floyd, „Regioselective reactions of organocuprates with cycloalkene epoxides,“ *Tetrahedron Lett.* 675-684, **1979**.
- (192) J.J. Fitt, H.W. Gschwend, „Dimetalation of N-tert-butylmethacrylamide: a new synthetic reagent,“ *J. Org. Chem.* **45**, 4257-4259, 1980.
- (193) H. Marshall, F. Vogel, P. Weyerstahl, „Darstellung von α -Methylen- γ -lactonen von Acetylcyclohexan und -cycloheptan,“ *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1557-1571, **1977**.
- (194) P. Dowd, M. Shapiro, J. Kang, „The mechanism of action of Vitamin B₁₂,“ *Tetrahedron* **40**, 3069-3073, 1984.
- (195) J. Nokami, T. Tamaoka, H. Ogawa, S. Wakabayashi, „Facile synthesis of 2-methylene-4-butyrolactones,“ *Chem. Lett.* 541-544, **1986**.
- (196) A. Fürstner, „Recent Advancements in the Reformatsky reaction,“ *Synthesis*, 571-589, **1989**.
- (197) Löffler, R.J. Pratt, H.P. Rüesch, A.S. Dreiding, „Die Wohl-Ziegler-Bromierung von Tiglin- und Angelika-säureestern,“ *Helv. Chim. Acta* **53**, 383, 1970.
- (198) E. Öhler, K. Reininger, U. Schmidt, „Einfache Synthese von α -Methylen- γ -lactonen,“ *Angew. Chem.* **82**, 480-483, 1970.
- (199) J. Nokami, „Facile synthesis of 2-methylene-4-butyrolactones,“ *Chem. Lett.*, 541-544, **1986**.
- (200) G. Schlewer, J.L. Stampf, C. Benezra, „Synthesis of α -methylene- γ -butyrolactones: a structure-activity relationship study of their allergenic power,“ *J. Med. Chem.* **23**, 1031-1038, 1980.
- (201) S. Watanabe, Y. Sakai, T. Kitazume, T. Yamazaki, „Reaction of trifluoroacetaldehyde with some bromoesters,“ *J. Fluor. Chem.* **68**, 59-61, 1994.
- (202) E. Fouquet, A. Gabriel, B. Maillard, M. Pereyre, „Reactivity of functionalized allyltrihalostannanes: an easy entry to α -methylene- γ -lactones,“ *Tetrahedron Lett.* **34**, 7749-7752, 1993.
- (203) Mattes, C. Benezra, „Reformatsky-type reactions in aqueous media. Use of bromomethyl acrylic acid for the synthesis of α -methylene- γ -butyrolactones,“ *Tetrahedron Lett.* **26**, 5697-5698, 1985.
- (204) J. Villieras, M. Rambaud, „Wittig-Horner reaction in heterogenous media, 1. An easy synthesis of ethyl α -hydroxymethylacrylate and ethyl α -halo-methylacrylates using formaldehyde in water,“ *Synthesis*, 924-926, **1982**.
- (205) H.-S. Byun, K.C. Reddy, R. Bittman, „Improved syntheses of ethyl α -(bromomethyl)acrylate and 2-methylene-1,3-propanediol via ethyl α -(hydroxymethyl)acrylate,“ *Tetrahedron Lett.* **35**, 1371-1374, 1994.
- (206) L.A. Hornak, „Polymers for lightwave and integrated optics,“ Marcel Dekker Inc., New York, **1988**. Seite 206.
- (207) N. Tanio, Y. Koike, „What is the most transparent polymer ?,“ in Proc. *POF 97*, 33-34, Hawaii, **1997**.

- (208) W. Groh, „Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibres,“ *Makromol. Chem.* **189**, 2861-2874, 1988.
- (209) R. Bartelt, „Oberflächenrauheit richtig messen,“ *F & M Feinwerktechnik-Mikrotechnik-Mikroelektronik* **105** (7-8), 504-508, 1997.
- (210) P.-K. Tien, „Lightwaves in thin films and integrated optics,“ *Appl. Optics* **10**, 2395-2413, 1971.
- (211) P.C. Lee, „Numerische Simulation integriert-optischer Wellenleiter,“ Dissertation, Universität Dortmund, 1993.
- (212) W. Karthe, R. Müller, „Integrierte Optik,“ (S.88, Gl. 4.17), Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., **1991**.
- (213) Pompe, S. Lehmacher, S. Rudolph, S. Kalveram, M. Jöhnck, A. Neyer, „Passive fibre alignment to single mode plastic waveguides fabricated by injection moulding“, *SPIE* **3281**, 37-46, 1998.
- (214) M. Jöhnck, S. Kalveram, S. Lehmacher, G. Pompe, S. Rudolph, A. Neyer, J.W. Hofstraat, „Characterisation of passive polymer optical waveguides,“ *SPIE* **3623**, 253-263, 1999.
- (215) G. Pompe, „Thermooptische Schalter in polymerer Abformtechnik,“ Dissertation Universität Dortmund, 1999.
- (216) D. Jestel, E. Voges, „Refracted near-field characterisation of ion-exchanged glass waveguides and device simulation,“ *SPIE* **1141**, 185-190, 1989.
- (217) M. Jöhnck, L. Müller, A. Neyer, J.W. Hofstraat, „Copolymers of halogenated (meth)acrylates for the application in optical telecommunication – optical properties, thermal analysis and determination of unsaturation by quantitative FT-Raman and FT-IR-spectroscopy,“ *Eur. Polym. J.*, im Druck.
- (218) G. Pompe, M. Jöhnck, S. Lehmacher, A. Neyer, J.W. Hofstraat, „Single-mode polymer waveguides in replication technology – analysis of optical and thermal properties,“ in Vorbereitung, *Appl. Opt.*, 2000.
- (219) G. Pompe, M. Jöhnck, S. Kalveram, S. Lehmacher, S. Rudolph, A. Neyer, „Technology of hot embossed thermo-optic switches in plastics with passive fibre coupling,“ in Proc. *Plastics in Telecommunications VIII*, London, 28-35, **1998**.
- (220) J.M. Cariou, J. Dugas, L. Martin, P. Michel, „Refractive index variations with temperature of PMMA and polycarbonate,“ *Appl. Opt.* **25** (1986) 334-338.

9 Verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
AG MST	Arbeitsgebiet Mikrostrukturtechnik, Universität Dortmund
Ausb.	Ausbeute
BCB	Bencocyclobuten (Dow Chemical)
BDA	Butandioldiacrylat
BPM	beam-propagation-method
CIMPFFPA	2-Clormethylpropensäurepentafluorphenylester
CIPFFPA	2-Chlorpropensäurepentafluorphenylester
COC	cycloolefinisches Copolymer, Polyethylenbornen (Topas TM , Ticona)
CSLM	Konvokale Laser-Mikroskopie
Cytop TM	cyclisch polymerisierter perfluorierter 1-Butenvinylether
d	Tage
DABCO	1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan
Darocur	Photoinitiator der Fa. Ciba-Geigy, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-2-on)
1173 TM	
DCITFML	5,5-Bis-chlordifluormethyl-3-methylendihydrofuran-2-on (α -Methylen- γ,γ -bis-chlordifluormethyl- γ -butyrolacton)
DMAP	4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)pyridin
DSC	differential scanning calorimetry
d. Th.	der Theorie
EGDA	Etylenglykoldiacrylat
EGDMA	Etylenglykoldimethacrylat
et al.	und andere
FT-IR	Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie
FT-Ra	Fourier-Transform Raman-Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
ges.	gesättigt
h	Stunde
HPLC	high performance liquid chromatography
IC	Ionenchromatographie
IR	Infrarot
konz.	konzentriert
Lacton	hier verwendet für MML
LAN	Local Area Network
LV-REM	Niederspannung-Rasterelektronenmikroskopie

MMA	Methylmethacrylat
MML	4-Methyl-3-methylendihydrofuran-2-on (α -Methylen- β -methyl- γ -butyrolacton)
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
Mylar™	Polyethylenterephthalat-Folie
n_D	Brechungsindex bei 589 nm
NIR	Nahinfrarot
NMR	Kernresonanzspektroskopie
Ormocer™	organisch-anorganisches Copolymer
PC	Polycarbonat
PFCB	Poly-1,1,1-triphenylethan-perfluorocyclobutyl-ether (PFCB, Dow Chemical, XU 35121)
PFPA	Propensäurepentafluorphenylester (Pentafluorphenylacrylat)
PFPMMA	2-Methylpropensäurepentafluorphenylester (Pentafluorphenylmethacrylat)
PFPML	5-Pentafluorphenyl-3-methylendihydrofuran-2-on (α -Methylen- γ -pentafluorphenyl- γ -butyrolacton)
PFPTMA	2-Methylpropensäurepentafluorphenylthioester (Pentafluorphenylthiomethacrylat)
PFS	Pentafluorphenylstyrol
PMMA	Polymethylmethacrylat (Plexiglas)
PMMA d_8	perdeutertes Polymethylmethacrylat (Plexiglas)
PMMA D_nF_m	gemischt deutertes und fluoriertes Polymethylmethacrylat (Plexiglas)
PMMI	Polymethacrylmethylimid, Fa. Röhm, Darmstadt
PMP	Poly-2-methylpenten (TPX™, Mitsui)
POF	Polymer optische Faser
PPA	Polyphenylacrylat
PFA	Poly-4-fluorphenylacrylat
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Rückfluß
RI	Brechungsindex (refractive index)
RIE	reaktives Ionenätzen (reactive ion etching)
RNF	refractive near field
RT	Raumtemperatur
SC	Säulenchromatographie
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
SIGA	Silizium-Galvanik-Abformung (Verfahren der Mikrostrukturtechnik)
Tab.	Tabelle

TAC	Triallylcyanurat
TD-GC-IR	thermische Desorption gekoppelt mit Gaschromatographie und Infrarot-Spektroskopie
TD-GC-MS	thermische Desorption gekoppelt mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie
TeCEA	Propensäure-1,2,2,2-tetrachlorethylester (1,2,2,2-Tetrachlorethylacrylat)
TeCEMA	2-Methylpropensäure-1,2,2,2-tetrachlorethylester (1,2,2,2-Tetrachlorethylmethacrylat)
TeFPA	Propensäure-2,3,5,6-tetrafluorphenylester (2,3,5,6-Tetrafluorphenylacrylat)
TeFPMA	2-Methylpropensäure-2,3,5,6-tetrafluorphenylester (2,3,5,6-Tetrafluorphenylmethacrylat)
TeFPrMA	2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFMML	5-Methyl-3-methylen-5-trifluormethyldihydrofuran-2-on (α -Methylen- γ -methyl- γ -trifluormethyl- γ -butyrolacton)
TFML	3-Methylen-5-trifluormethyldihydrofuran-2-on (α -Methylen- γ -trifluormethyl- γ -butyrolacton)
THF	Tetrahydrofuran
TrFEMA	2,2,2-Trifluorethylmethacrylat
TrFPA	Propensäure-2,4,6-trifluorphenylester (2,4,6-Trifluorphenylacrylat)
TrFPMA	2-Methylpropensäure-2,4,6-trifluorphenylester (2,4,6-Trifluorphenylmethacrylat)
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	thermogravimetrische Analyse
ULTEM™	Polyetherimid
Zeonex™	Polyolefin, Fa. Nippon Zeon
11DCIML	5-Dichlormethyl-5-methyl-3-methylendihydrofuran-2-on (α -Methylen- γ -dichlormethyl- γ -methyl- γ -butyrolacton)
13DCIML	5,5-Bis-chlormethyl-3-methylendihydrofuran-2-on (α -Methylen- γ , γ -bis-chlormethyl- γ -butyrolacton)

Lebenslauf

Name: Matthias Wolfgang Jöhnck
Geburtsdatum: 29.03.1969
Geburtsort: Wildeshausen (Niedersachsen)
Familienstand: ledig, keine Kinder
Staatsangehörigkeit: deutsch
Wohnort: 48163 Münster, Dülmener Str. 27 a

Schulbildung:

05.88: Allgemeine Hochschulreife erworben am
Gymnasium Antonianum Vechta

Wehrdienst:

07.88–09.89: Fallschirmjäger im FSchJBtl. 272

Studium:

10.89-12.95: Studium Diplom-Chemie an der Universität Dortmund

02.96-12.99: Promotionsstudium an der Universität Dortmund

Beruf:

ab 01.2000: Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Merck KgaA, Darmstadt