

5. Polyimid-Wellenleiter Sensoren

Dünne Polyimid-Filme zeigen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und verschiedenen organischen Dämpfen, die sich u.a. in Änderungen des Brechungsindex durch Aufnahme der Dampfmoleküle aus der Umgebungsluft äußert. Induzierte Brechungsindexänderungen führen im anisotropen Polyimid-Wellenleiter zu einer effektiven Doppelbrechung, die sich als Phasenverschiebung zwischen zwei phasenangepaßten Moden hochempfindlich nachweisen läßt (s. Kap.3). So konnte sich die Messung der effektiven Doppelbrechung im Zusammenhang mit Polyimiden zu einer hochempfindlichen optischen Meßmethode für die sensitive Erfassung organischer Dämpfe entwickeln.[59,61] Dabei hat sich gezeigt, daß aufgrund des Ansprechverhaltens eine selektive Messung von Dampfkomponenten möglich ist, deren Moleküle unterschiedliche Form und Größe besitzen. Das Zeitverhalten wird hierbei durch die Diffusionskinetik des Moleküls im Polymerfilm bestimmt. Die Diffusionseigenschaften sind zum einen abhängig von der Struktur des jeweiligen Moleküls und zum anderen von den Eigenschaften der gewählten Polymermatrix, wie z.B. Dichte und mittleres freies Volumen.[79]

Im folgenden sollen beide Einflüsse, die unterschiedliche Struktur von Molekülen sowie eine durch photochemische Modifikation veränderte Polymermatrix, Gegenstand der Untersuchungen sein. Zunächst wird an SIXEF44-Wellenleitern das in der Praxis höchst interessante System der beiden Alkane n-Heptan und Iso-Oktan auf die Möglichkeit einer selektiven Messung untersucht. Am Beispiel von Probimide[®] 412-Wellenleitern wird anschließend der Einfluß einer durch Vernetzung veränderten Polymermatrix auf die sensitiven Eigenschaften bei der Feuchtemessung behandelt.

Für das n-Heptan/Iso-Oktan Gemisch, dessen Zusammensetzung u.a. auch die Oktanzahl eines Kraftstoffes festlegt, besteht ein großes Interesse an neuen Meßverfahren zur selektiven Erfassung der einzelnen Komponenten.[80] Wegen ihrer nahezu identischen Siedetemperaturen von 372.4 (Iso-Oktan) und 371.6K (n-Heptan) ist eine Trennung dieser beiden Flüssigkeiten über übliche Destillationsverfahren nicht möglich. Bisher erfolgt die Analyse dieser Gemische über aufwendige gas-chromatographische Verfahren. In vielen Produktionsabläufen, insbesondere bei der Treibstoffherstellung über die fraktionierte Destillation von Erdöl, lassen sich n-Heptan/Iso-Oktan Gemische nicht trennen und erscheinen in den Fraktionen in unterschiedlichster Zusammensetzung.

Abbildung 5.1 zeigt die Strukturformeln von Iso-Oktan und n-Heptan. Das n-Heptan (C_7H_{16}) ist das siebte Glied der homologen Reihe der Alkane (C_nH_{2n+2}). Es zählt zu den Normal-Alkanen, da es aus einer unverzweigten C-Kette besteht. Das Iso-Oktan stellt dagegen eine Iso-Alkan mit verzweigter C-Kette dar. Seine Struktur ist aufgrund der Verzweigungen stärker in der Breite ausgedehnt als beim n-Heptan bzw. bei den langkettigen Normal-Alkanen.

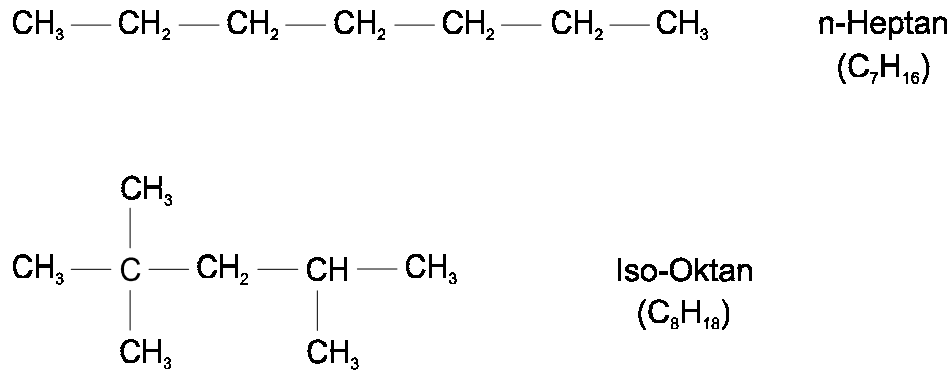


Abb. 5.1: Strukturformeln der Alkane n-Heptan und Iso-Oktan

Für Messungen der effektiven Doppelbrechung unter dem Einfluß von n-Heptan bzw. Iso-Oktan Atmosphären sind planare SIXEF44-Wellenleiter auf Kronglassubstraten verwendet worden. Eine Charakterisierung der Wellenleiterproben erfolgte über die m-Linienspektroskopie (Aufbau Abb. 4.6, Kap. 4.3). Die Schichtdicke der Polyimid-Filme so zu präparieren, daß TE- und TM-Mode simultan geführt werden können. Dieses bieten SIXEF44-Wellenleiter einer Schichtdicke von etwa $3.15 \mu\text{m}$ mit einer Überlagerung der TE_2 - und der TM_0 -Mode (vgl. Abb. 4.7, Kap. 4.3). Für die Messungen der induzierten effektiven Doppelbrechung wurde der in Kapitel 4.3 beschriebene Aufbau verwendet, wobei die Zuführung der entsprechenden Dampf-Luft Gemische über eine auf dem Wellenleiterfilm befindliche Durchflußzelle erfolgt. Zunächst wurde die Sensitivität des Wellenleiters auf n-Heptan Dampf-Luft Gemische untersucht. Die verschiedenen n-Heptan Dampfdrücke sind dabei durch Mischung gesättigter mit trockener Luft hergestellt und mit einem Psychrometer bestimmt worden. Bei $t = 0$ wird die Dampfatmosfera der Probe zugeführt und der Verlauf des oszillierenden Intensitätssignals für $t > 0$ aufgenommen. Die zeitliche effektive Doppelbrechung $\Delta n_{\text{eff}}(t)$ ergibt sich als Antwort des Wellenleiters wie in Kapitel 4.3 beschrieben durch Auswerten des Intensitätssignals über Gleichung (4.1).

Abbildung 5.2 zeigt den typischen Verlauf von $\Delta n_{\text{eff}}(t)$ für einen relativen n-Heptan-Dampfdruck von 20%. Bis zur Sättigung des Signals vergehen einige hundert Sekunden, der Prozeß der Eindiffusion des großen, langkettigen n-Heptan-Moleküls verläuft relativ langsam, was gemäß Kapitel 3 auf einen sehr kleinen Diffusionskoeffizienten hindeutet. Eine Anpassung des zeitlichen Verlaufs $\Delta n_{\text{eff}}(t)$ gelingt mit der folgenden modifizierten Exponentialfunktion:

$$\Delta n_{\text{eff}}(t) = \Delta n_{\text{eff}}^{\infty} \cdot \left[1 - \exp\left(- (t / \tau)^{\beta}\right) \right] \quad (5.1)$$

Hierbei entspricht $\Delta n_{\text{eff}}^{\infty}$ dem für $t \rightarrow \infty$ erreichten Sättigungswert der effektiven Doppelbrechung. Die übrigen zwei Parameter τ und der Exponent β beschreiben allein

den zeitlichen Verlauf dieser Funktion. Diese Funktion entspricht der sog. Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (KWW-Funktion), welche üblicherweise zur Beschreibung von Relaxationsprozessen aller Art in Polymeren herangezogen wird.[81] Je nachdem ob $\beta > 1$ oder $\beta < 1$ gilt, bezeichnet man die KWW-Funktion als gestauchte oder gestreckte Exponentialfunktion. Bei der Beschreibung von Relaxationsphänomenen gibt der Exponent β die Breite der Energiebarrierenverteilung wieder und es ergibt sich in den meisten Fällen $\beta < 1$. Bei der Anpassung der für n-Heptan gemessenen effektiven Doppelbrechung erhält man $\beta > 1$, was mit früheren Untersuchungen anderer Dampfkonzentrationen übereinstimmt.[59]

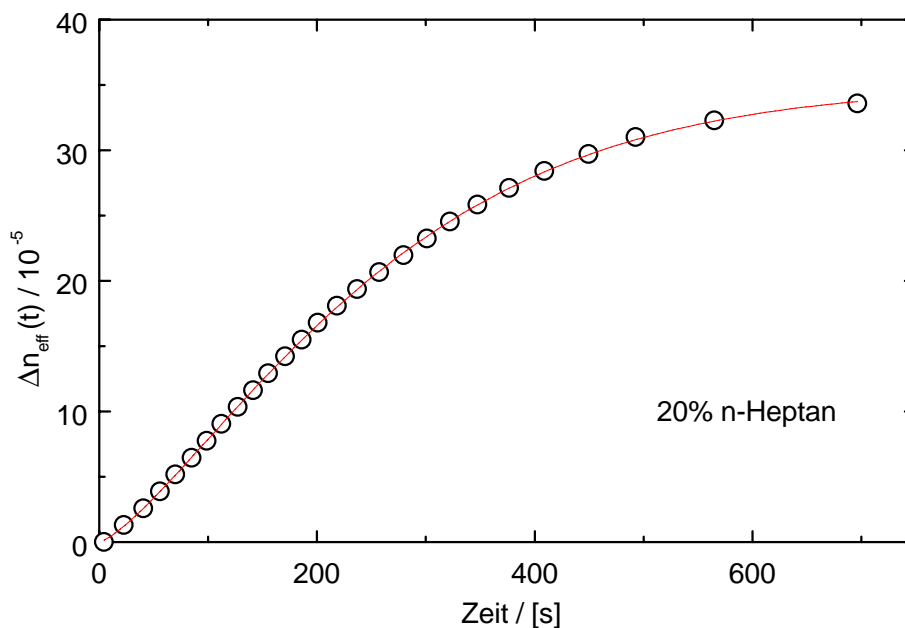


Abb. 5.2: Zeitlicher Verlauf der effektiven Doppelbrechung eines $3.2 \mu\text{m}$ dicken SIXEF44-Wellenleiters, induziert durch einen relativen n-Heptan Dampfdruck von 20%. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine Anpassung der Meßdaten nach Gleichung (5.1).

Es ergeben sich für alle gemessenen n-Heptan Konzentrationen sehr genaue Anpassungen von $\Delta n_{\text{eff}}(t)$, wie in Abbildung 5.2 exemplarisch für eine 20% n-Heptan Atmosphäre gezeigt. Dabei wurden mit $\beta = 1.26 \pm 0.07$ nahezu konstante Exponenten ermittelt. Der Parameter τ nimmt dagegen mit steigender Dampfkonzentration von $\tau = 278\text{s}$ bei 20% bis $\tau = 278\text{s}$ bei 70% ab. Wird die Dampfatmosfera entfernt, so relaxiert die effektive Doppelbrechung wieder bis zum Anfangszustand zurück, der

Prozeß verläuft demnach völlig reversibel. Der Sättigungswert $\Delta n_{\text{eff}}^{\infty}$ stellt sich mit zunehmendem Dampfdruck zu höheren Werten ein und kann somit als Maß für die Dampfkonzentration verwendet werden. Der gemessenen Werte von $\Delta n_{\text{eff}}^{\infty}$ sind in Abbildung 5.3 als Funktion des relativen n-Heptan Dampfdrucks aufgetragen und deuten für Dampfdrücke kleiner als 60% auf einen linearen Zusammenhang hin, der mit einer durch den Nullpunkt verlaufenden Ausgleichsgeraden beschrieben werden kann. Der Meßpunkt bei der höchsten n-Heptan Konzentration (70% rel. Dampfdruck) weicht von diesem linearen Verlauf ab und ist bei der linearen Regression nicht berücksichtigt worden. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich eine Sensitivität von $1.734 \times 10^{-5} \%^{-1}$. Bei der Auflösung der effektiven Doppelbrechung von 1.29×10^{-5} läßt sich damit eine Nachweisgenauigkeit von etwa 0.75% ($\cong 450$ ppm) n-Heptan abschätzen.

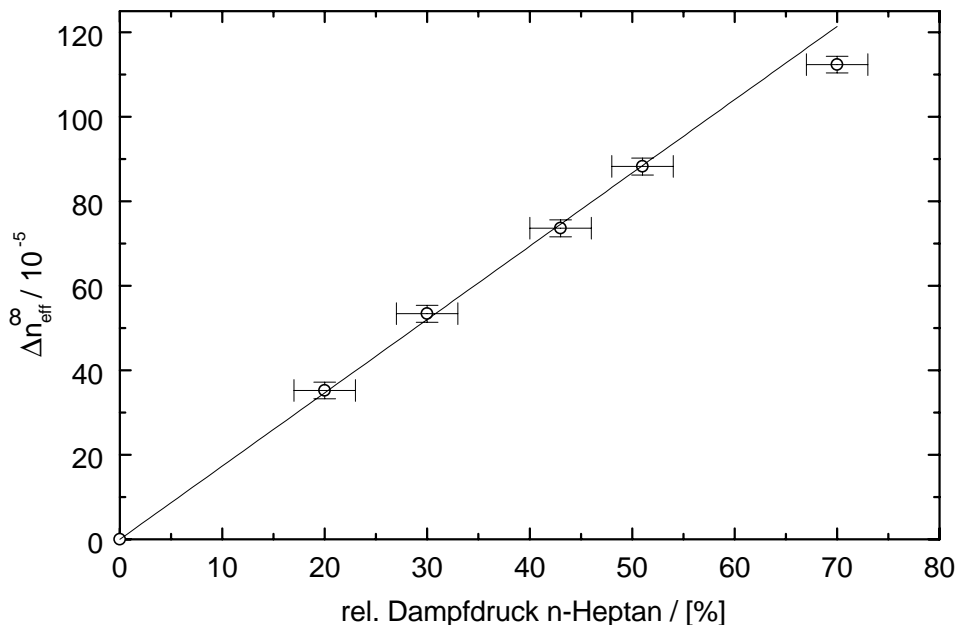


Abb. 5.3: Der Sättigungswert der effektiven Doppelbrechung $\Delta n_{\text{eff}}^{\infty}$ als Funktion des relativen Dampfdrucks von n-Heptan.

Die Abweichung des Meßpunktes zu der höheren Konzentration ist sicherlich nicht auf einen Meßfehler zurückzuführen, sondern entspricht vielmehr dem theoretisch zu erwartenden Verlauf von Δn_{eff} . Dieser läßt sich aus der TRB in Abhängigkeit von Δn berechnen und ist für den betrachteten SIXEF44-Wellenleiter in Abbildung 5.4 dargestellt. Wenn man annehmen darf, daß die induzierte Brechungsindexerhöhung gemäß

Gleichung (3.2) linear mit der anliegenden Konzentration verläuft, dann ist ein gekrümmter Verlauf der Kalibrierungskurve ausschließlich in der Natur der TRB für anisotrope Wellenleiter begründet.

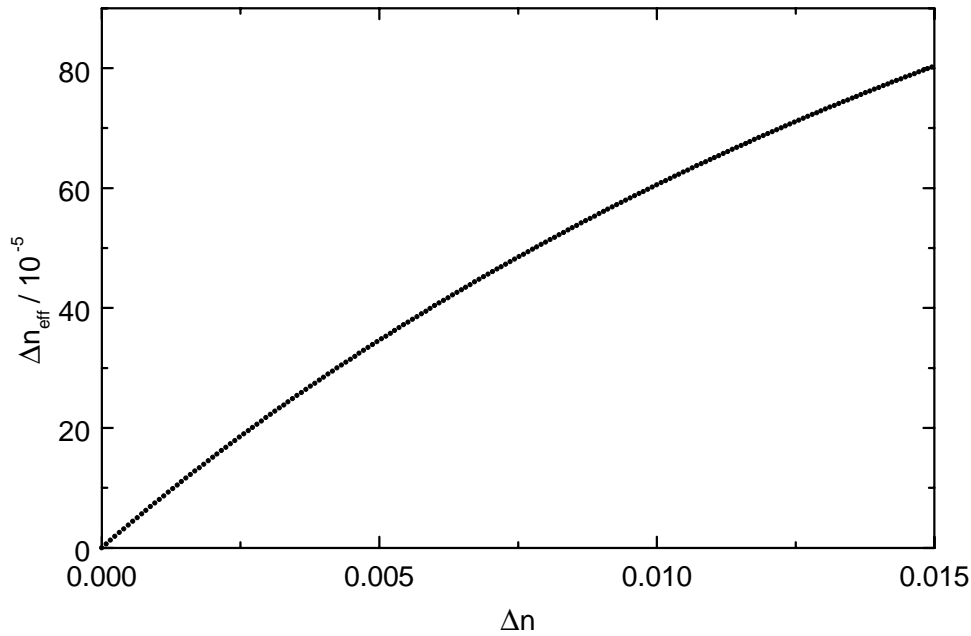


Abb. 5.4: Aus der TRB berechneter Verlauf von Δn_{eff} als Funktion der induzierten Brechungsindexänderung für einen SIXEF-Wellenleiter mit $n_f^{\text{TE}} = 1.5425$, $n_f^{\text{TM}} = 1.5225$ und $n_s = 1.513$. Die Schichtdicke beträgt hierbei $3.14 \mu\text{m}$, so daß wie im Experiment die Phasenanpassung zwischen TE_2 und TM_0 -Mode vorliegt.

Aufgrund der Linienbreite der Eigenwerte n_{eff} ist ein gewisser Bereich zugelassen, in dem die Schichtdicke für eine Phasenanpassung gewählt werden kann. Berechnungen zeigen, daß die Krümmung dieser Kurve und somit auch die Sensitivität von der eingestellten Schichtdicke empfindlich abhängt.

Wird der Wellenleiter nun einer beliebigen Iso-Oktan Atmosphäre ausgesetzt, so ist keine meßbare effektive Doppelbrechung zu beobachten, der Wellenleiter zeigt keine Sensitivität gegenüber Iso-Oktan. Nun bietet es sich an, den Einfluß von Iso-Oktan/n-Heptan Gemischen zu untersuchen. Dazu wurden verschiedene Gemische präpariert,

deren relativer n-Heptan bzw. Iso-Oktan Dampfdruck nacheinander mittels Psychrometer bestimmt worden ist.

In der gemessenen effektiven Doppelbrechung macht sich die Anwesenheit von Iso-Oktan lediglich als verzögertes Zeitverhalten bemerkbar, wogegen der Sättigungswert $\Delta n_{\text{eff}}^{\infty}$ jedoch unbeeinflusst bleibt. Dies zeigt Abbildung 5.5, in der $\Delta n_{\text{eff}}(t)$ für zwei (im Rahmen der Meßgenauigkeit) gleiche n-Heptan Dampfdrücke ohne und mit Iso-Oktan-Anteil (etwa 50%) dargestellt ist. Beide Kurven lassen sich wieder durch Gleichung (5.1) anpassen, wobei auffällt, daß der Exponent β von 1.19 auf 1.16 leicht abfällt und der Parameter τ von 83s auf 115s beträchtlich ansteigt, was insgesamt ein verlangsamtes Zeitverhalten ergibt. Der Sättigungswert der effektiven Doppelbrechung $\Delta n_{\text{eff}}^{\infty}$ hat sich unter dem Einfluß von Iso-Oktan nur leicht verändert: $\Delta n_{\text{eff}}^{\infty} = 88.4 \times 10^{-5}$ ohne und $\Delta n_{\text{eff}}^{\infty} = 85.2 \times 10^{-5}$ mit Iso-Oktan.

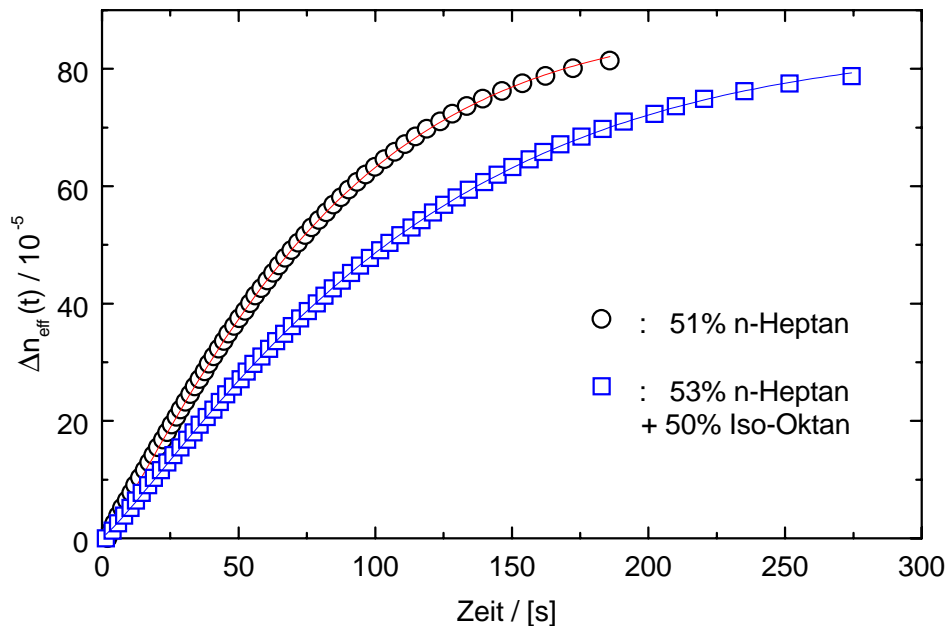


Abb. 5.5: Vergleich von $\Delta n_{\text{eff}}(t)$ für zwei verschiedene Dampf-Luft Atmosphären: zum einen 51% n-Heptan und zum anderen 53% n-Heptan mit 50% Iso-Oktan. Beide Signale sind mit Gleichung (5.1) angepaßt.

Wie schon bei der Untersuchung reiner Iso-Oktan Dampf-Luft Gemische scheint Iso-Oktan nicht in den Polyimid-Film zu diffundieren und somit auch nicht zur effektiven Doppelbrechung beizutragen. Der n-Heptan-Anteil im Gemisch ist allein für die induzierte effektive Doppelbrechung verantwortlich und ist damit selektiv meßbar.

Bei der Betrachtung der Diffusion in Polymeren geht man davon aus, daß die Diffusion durch Platzwechselforgänge in freie Volumina stattfindet. Das mittlere freie Volumen eines Polymers ist demnach ausschlaggebend für die Dynamik der Diffusionsprozesse. Ist ein Molekül deutlich größer als die mittlere Porengröße bzw. das mittlere freie Volumen, so kann eine Diffusion dieses Moleküls nicht stattfinden, wie es bei dem Iso-Oktan der Fall zu sein scheint.[82]

Polymere mit variabel einstellbarem Vernetzungsgrad bieten die Möglichkeit, das freie Volumen bzw. die Porengröße zu beeinflussen. Ein höherer Vernetzungsgrad bedingt eine höhere Dichte und somit ein kleineres freies Volumen im Polymer[50], was gemäß der Lorentz-Lorenz Gleichung einer Erhöhung des Brechungsindex gleich kommt. Bei dem photosensitiven Polyimid Probimide[®] 412 läßt sich der Vernetzungsgrad dünner Filme über die Dauer der UV-Beleuchtung einstellen (s. Abb. 4.4).

Somit läßt sich der Einfluß einer unterschiedlich langen UV-Beleuchtung auf den Brechungsindex sowie auf die Sensitivität gegenüber feuchter Luft an dünnen Probimide[®]412-Wellenleitern untersuchen.

Hierzu wurden mittels Spincoating Verfahren 2.41 µm dicke Probimide[®] 412-Filme auf Kronglassubstrat hergestellt. Bei dieser Schichtdicke liegt eine Phasenanpassung der anisotropen Wellenleiter zwischen der TE₂- und der TM₀-Mode vor. Die homogene Beleuchtung der Wellenleiter erfolgte mit einer UV-Lampe (Firma *Oriel*, Modell 8094). Ein zwischen Strahlungsöffnung und Probe eingeschobener UV-Filter (Typ UG11) sorgt dabei für einen begrenzten Wellenlängenbereich der Beleuchtung ($250 \text{ nm} < \lambda < 390 \text{ nm}$). Zunächst wurden die Proben mit einer Intensität des UV-Lichts von 2.5 mW/cm^2 beleuchtet und der induzierte Brechungsindexanstieg in Abhängigkeit von der Beleuchtungsdauer mittels m-Linien-Spektroskopie bestimmt.

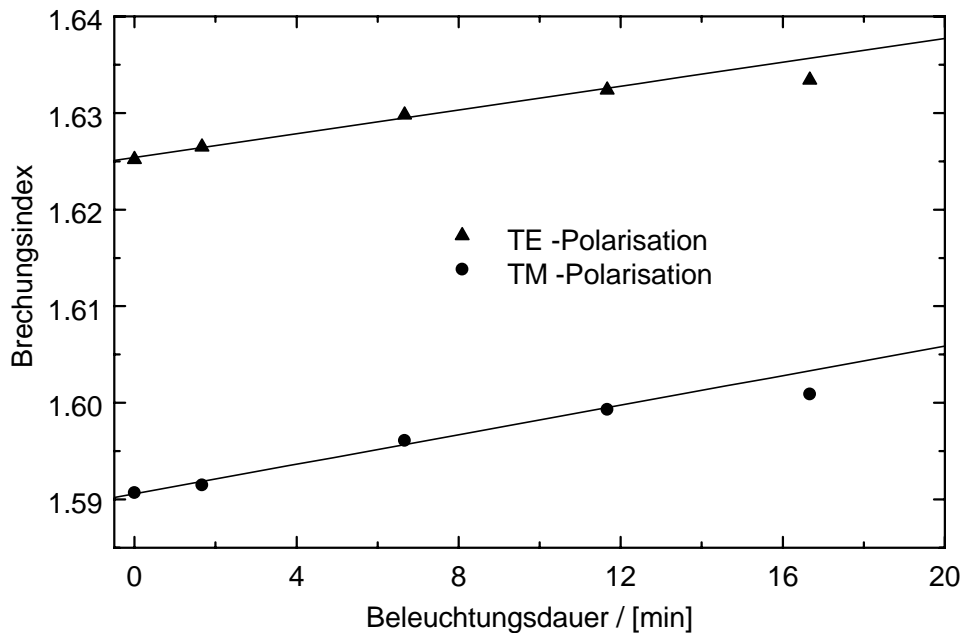


Abb. 5.6: Brechungsindexerhöhung für TE- und TM-Polarisation eines 2.41 μm dicken Probimide[®]412-Filmes infolge homogener UV-Beleuchtung

Durch die UV Behandlung können für beide Polarisationen Indexerhöhungen bis zu $\Delta n = 10^{-2}$ erreicht werden. Dies zeigt Abbildung 5.6, in der n als Funktion der Beleuchtungsdauer für senkrecht polarisiertes Licht (TE) und für parallel polarisiertes Licht (TM) aufgetragen ist. Für beide Polarisationen läßt sich zunächst ein linearer Verlauf von Δn beobachten. Nach 16 min Beleuchtungsdauer deutet sich eine Sättigung des Vernetzungsprozesses an. Auf Grundlage dieser photoinduzierten Brechungsindexänderungen gelingt auch die Herstellung holographischer Phasengitter in Probimide[®]412-Filmen[83], die im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht weiter behandelt werden.

Im TM-Fall verläuft der Brechungsindexanstieg etwas steiler, woraus eine Abnahme der optischen Anisotropie $n_{\text{TE}} - n_{\text{TM}}$ resultiert. Die abnehmende Differenz zwischen TE- und TM-Filmindex ist in Abbildung 5.7 in Abhängigkeit von der Beleuchtungsdauer dargestellt. Insgesamt verkleinert sich die Anisotropie nach 17 Minuten UV-Behandlung um etwa 2.3×10^{-3} . Eine Abnahme der Anisotropie bei fortschreitender Vernetzung bedeutet, daß sich die richtungsabhängige Polarisierbarkeit zugunsten der TM-Polarisation verändert. Bei den Polyimiden wird der Brechungsindex stark von den hochpolarisierbaren aromatischen Phenyl-Ringen beeinflusst. Die Ausrichtung dieser

Ringe bedingt zum großen Teil die optische Anisotropie dünner Polyimid-Filme. Offenbar nimmt ihr Orientierungsgrad bei der Vernetzung ab und es wird eine Art „Amorphisierung“ erreicht.

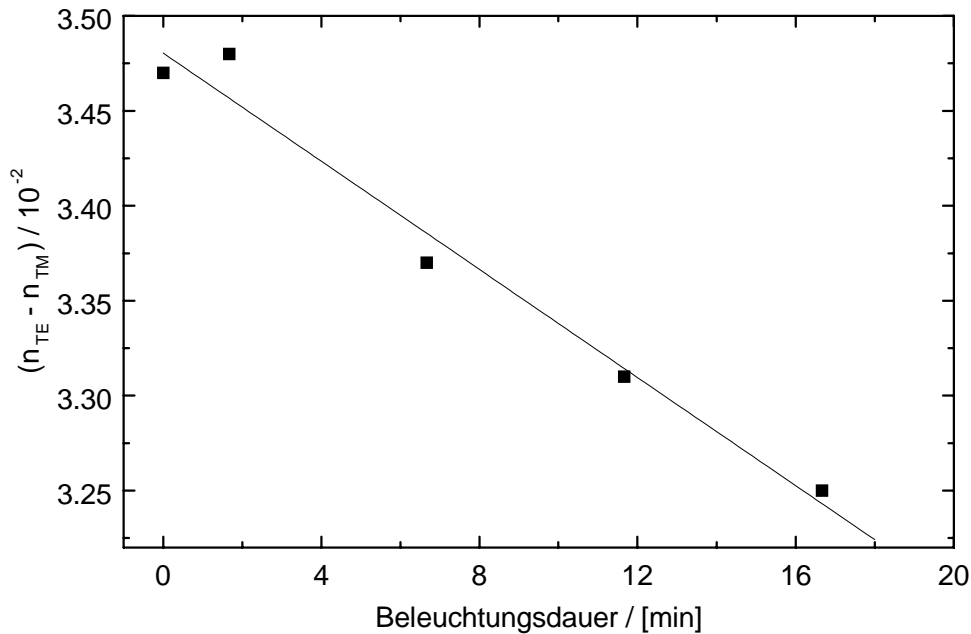


Abb. 5.7: Abnahme der optischen Anisotropie eines $2.41 \mu\text{m}$ Probimide[®] 412-Filmes als Funktion der Beleuchtungsdauer

Um nun die Auswirkung eines höheren Vernetzungsgrades der Polyimid-Filme auf die Sensitivität des Wellenleitersensors zu untersuchen, wird die durch Feuchte induzierte effektive Doppelbrechung eines UV-behandelten Filmes mit der eines unbehandelten Filmes verglichen. Hierzu sind jeweils verschiedene Wasserdampfdrücke (Feuchtigkeiten) mittels Psychrometer eingestellt und $\Delta n_{\text{eff}}(t)$ als Antwort des Sensors gemessen worden. Im Zeitverhalten der effektiven Doppelbrechung zeigt sich bei dem UV-behandelten Film (12 min bei $2.5 \text{ mW} / \text{cm}^2$) eine nur leicht verzögerte Dynamik gegenüber dem unbehandelten Film.[84] Eine weiter fortgeschrittene UV-Vernetzung macht sich jedoch durch eine höhere Sensitivität bemerkbar, es stellen sich bei gegebener Feuchtatmosphäre deutlich größere Sättigungswerte der effektiven Doppelbrechung $\Delta n_{\text{eff}}^{\infty}$ ein. Dies zeigt die Auftragung von $\Delta n_{\text{eff}}^{\infty}$ als Funktion der relativen Feuchte in Abbildung 5.8 für den beleuchteten und den unbeleuchteten Film. In beiden Fällen stellt sich wieder ein nahezu linearer Verlauf von $\Delta n_{\text{eff}}^{\infty}$ mit dem relativen Dampfdruck ein, wobei die Ausgleichsgerade im beleuchteten Falle deutlich

steiler ansteigt. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden ergibt sich eine um 60% höhere Sensitivität für den UV-behandelten Film.

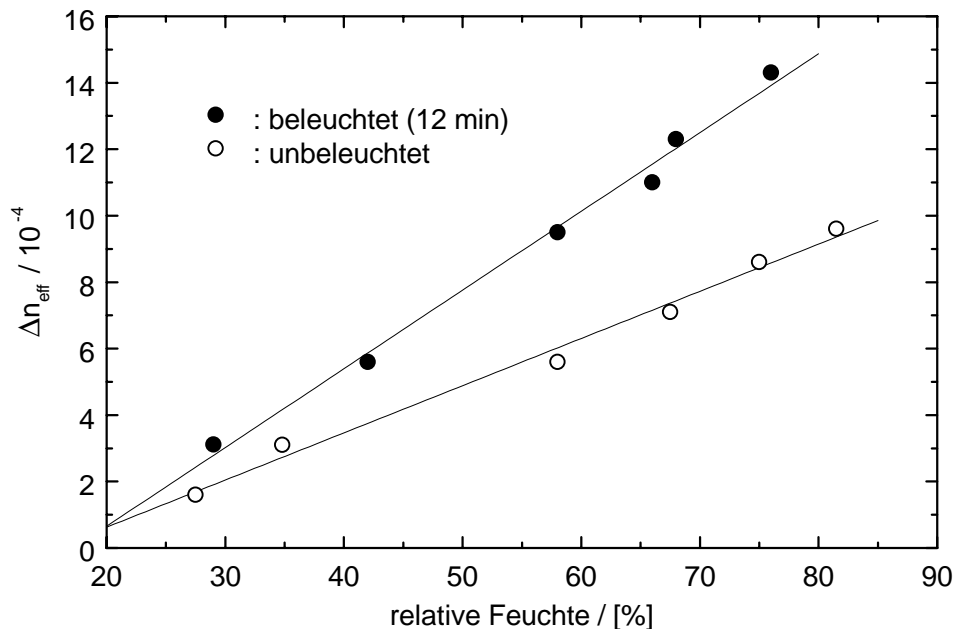


Abb. 5.8: Die effektive Doppelbrechung als Funktion der relativen Luftfeuchte im Vergleich mit und ohne UV-Beleuchtung.

Durch einen mit dem Grad der Vernetzung ansteigenden Brechungsindex der Filme ist ein deutlicher Hinweis auf die Einstellbarkeit der freien Volumina im Polyimid gegeben. Daß durch die Beleuchtung tatsächlich eine Verringerung des mittleren freien Volumens stattgefunden hat, zeigt sich auch in der herabgesetzten Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle, die einem verlangsamten Zeitverhalten der Signale zu entnehmen ist.

Erstaunlicherweise zeigen vernetzte Filme eine höhere Sensitivität gegenüber H₂O-Atmosphären. Eine vernetzte und somit dichtere Polymermatrix läßt eigentlich eher erwarten, daß weniger Wassermoleküle eindringen und gemäß der Lorentz-Lorenz Gleichung einen kleineren Indexanstieg zur Folge haben.

Die Wasseraufnahme in Polymeren erfolgt auf unterschiedliche Art und Weise.[65] Sie beginnt in der Regel mit der Diffusion in die freien Volumina des Polymers. Das zweite Stadium der Wasseraufnahme ist durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und dem Polymer geprägt. Sind die freien Volumina sowie alle möglichen Plätze für Wasserstoffbrückenbindungen besetzt, so beginnt das

Polymer zu quellen. Im Falle dünner Filme führt diese Erscheinung zu einer von der jeweiligen Polymermatrix abhängigen Änderung der Schichtdicke.

Daraus ergibt sich eine mögliche Ursache für die gesteigerte Sensitivität vernetzter Probimide[®] 412-Filme. Es ist anzunehmen, daß die bei der Wasseraufnahme auftretende Schichtdickenänderung bei einem vernetzten Film geringer ausfällt als bei einem unvernetzten Film. Ein Anstieg der Schichtdicke hat eine gegenläufige Änderung der effektiven Doppelbrechung zur Folge. Bei nur 1% Dickenerhöhung kann dies bereits eine erhebliche Abschwächung des Sensoreffekts bedeuten.[85] Darüber hinaus hat eine Schichtdickenerhöhung abnehmende Teilchendichten und damit einen abnehmenden Brechungsindex zur Folge. Bei der Eindiffusion treten also gleichzeitig zwei gegenläufige Effekte auf. Zum einen bewirken die eingelagerten Teilchen, die eine gewisse molekulare Polarisierbarkeit besitzen, eine Erhöhung des Brechungsindex (s. Gl. 3.2). Eine gleichzeitige Schichtdickenerhöhung wirkt dem insofern entgegen, als daß sie insgesamt eine Verringerung aller Teilchendichten hervorruft. Im Extremfall kann der Dickeneffekt die durch die hinzugefügten Moleküle erzeugten Indexerhöhungen sogar überwiegen und es kommt insgesamt zu einer Verringerung der Filmindizes.[86]

Ein weiterer möglicher Aspekt ist eine durch die Vernetzung hervorgerufene Veränderung der spannungsoptischen Koeffizienten des Films. Ein erhöhter spannungsoptischer Koeffizient könnte durch die bei der Diffusion der Wassermoleküle ausgelösten mechanischen Spannungen einen zusätzlichen Beitrag zur effektiven Doppelbrechung zur Folge haben.[40]