

## Dünne SiO<sub>2</sub>-Folien über Sol-Gel-Techniken

M. Mennig, N. Suyal und H. Schmidt

Institut für Neue Materialien, Saarbrücken

### EINLEITUNG

Trägerfreie SiO<sub>2</sub>-Glasfolien mit Dicken von einigen Hundert µm oder weniger sind als Substrate für Flachbildschirme, als Verpackungsmaterialien für mikroelektronische Bauteile, als Membranen oder als Lamine interessant. Erste Versuche, SiO<sub>2</sub>-Glasfolien ausgehend von Tetra-alkoxysilanen mittels unterschiedlicher Methoden [1-3] herzustellen, basieren im wesentlichen auf der Idee, daß die Herstellungsbedingungen für dünne Folien analog denen der Faserherstellung sind, d. h. das Sol muß lineare Kettenpolymere enthalten, einen geringen Wassergehalt aufweisen (molares H<sub>2</sub>O/Tetraethoxysilan (TEOS)-Verhältnis < 2) und die Vernetzung mit HCl katalysiert werden. Dennoch waren alle diese Methoden nur geeignet zur Herstellung von Folien sehr kleiner Dimensionen (≤ 5x5 cm<sup>2</sup>). Das Hauptproblem bei der Synthese großer Folien ist die Reißbildung und das Verbiegen der Gele, verbunden mit der Schrumpfung während des Trocknungsprozesses.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Benutzung von Methyltriethoxysilanen (MTEOS) und kolloidalen SiO<sub>2</sub>-Solen [4] bei Gelen zu einem geringeren Grad der Vernetzung und zu einem unterschiedlichen Trocknungs- und Verdichtungsverhalten führt. Bei Tauchbeschichtungen werden damit Einschichtsysteme mit erhöhter kritischer Schichtdicke ermöglicht. In der vorliegenden Untersuchung wurde daher versucht, durch basische Katalyse MTEOS-Sole mit langen, strickleiterartigen Polymeren zu erhalten, aus denen auf einfache Art und Weise dünne Folien hergestellt werden sollen. Weiterhin sollten einfache oder doppelte „strickleiterartige“ Ketten mit TEOS und kolloidalem SiO<sub>2</sub> vernetzt werden, wobei die kolloidalen SiO<sub>2</sub>-Partikel auch als Distanzhalter zwischen den Ketten fungieren. Dieser Ansatz ermöglicht es, eine kontrollierte Porosität in den Gelen zu erzeugen. Daraus resultiert ein gleichmäßiges Trocknen der Folien ohne Verbiegen und Reißen und ein vollständiges Ausbrennen der organischen Bestandteile.

### EXPERIMENTELLES

Sole des Typs A wurden, ausgehend von 1 Mol einer Mischung von MTEOS und TEOS (das Verhältnis variierte von 0:100 bis 100:0), synthetisiert, die verdünnt mit 4.5 Mol Ethanol und mit 4 Mol deionisiertem NH<sub>3</sub>-Wasser, (NH<sub>4</sub>OH 5x10<sup>-3</sup> Mol/H<sub>2</sub>O Mol) hydrolysiert wurde. Diese Mischung wurde in einem Rückflußsystem mit kontrollierbarer Rückfluß-Rate bei 80°C erhitzt. In einer ersten Versuchsreihe wurde der Wassergehalt des Sols als Funktion der Reaktionszeit im geschlossenen System (100 % Rückflußrate) bestimmt.

## ERGEBNIS

Der mittels Karl-Fischer-Titration als Funktion der Reaktionszeit bestimmte Wassergehalt der Sole (Bild 1) ergab eine starke Abhängigkeit der Hydrolyse und Kondensation vom Mischungsverhältnis MTEOS:TEOS. In Solen mit weniger als 30 Mol% MTEOS sank der Wassergehalt mit der Reaktionszeit ab und der Gelpunkt wurde sogar nach 400 h bei 80 °C nicht erreicht. Bei höheren Gehalten an MTEOS (d. h. 40-70 Mol%) sank der Wassergehalt langsam ab, und es wurde eine Phasentrennung (d. h. durchscheinende gelartige Partikel in der Flüssigkeit) beobachtet. Mischungen mit höheren MTEOS-Gehalten (d. h. 80-90 Mol%) hatten einen schnelleren Wasserverbrauch nach fast 96 h zur Folge und ergaben ein transparentes Sol mit einer Viskosität von 4 mPa s nach 144 h, das schließlich nach 170 h gelierte (MTEOS 90 Mol%, Bild 1). Reines MTEOS ergab ein Sol mit einer Viskosität von 5 mPa s nach 400 h Kochen am Rückfluß. Der mit der Zeit beschleunigte Wasserverbrauch im MTEOS 100 Mol% (Bild 1) beruht wahrscheinlich darauf, daß aufgrund der geringen Hydrolyserate von MTEOS [5] am Anfang bevorzugt TEOS hydrolysiert wird, und die hydrolysierten Anteile dann als Katalysatoren für die Hydrolyse von MTEOS fungieren.

Sole, die unter diesen Bedingungen weder gelierten noch Phasentrennung zeigten (d. h. MTEOS - Anteil 80, 90 und 100 Mol%) wurden auf Polystyrol-Substrate zu Folien ausgegossen und bei 50 °C über einen Zeitraum von 15 h getrocknet. Folien von Solen mit einem MTEOS-Gehalt von 100 % und 90 % ergaben keine meßbare Schrumpfung. Folien mit einem MTEOS-Gehalt von 80 Mol% schrumpften linear um 7-8 % während der Trocknung und wurden rissig.

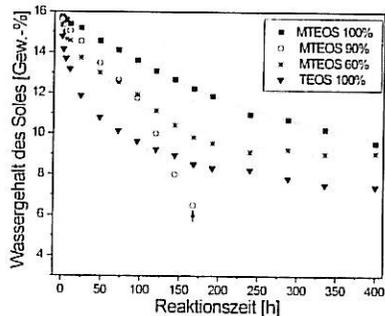


Bild 1: Wassergehalt als Funktion der Reaktionszeit für MTEOS + TEOS-Sole im geschlossenen System bei 80 °C (bestimmt mittels Karl-Fischer-Titration). Der Pfeil zeigt den Zeitpunkt der Gelbildung an. Den Kurven für MTEOS 100%, MTEOS 60% und TEOS 100% sind Gaußfits unterlegt.

0,25 Mole% kolloidales SiO<sub>2</sub> pro Mol Alkoxide enthält. Die Rückfluß-Rate betrug 96 % in den ersten 48 h, gefolgt von 93 % Rückfluß-Rate in den folgenden 48 h. Dabei wurde ein Sol mit einem Feststoff-

Um die Verdunstung des Alkohols zu beschleunigen, wurde ein Aufbau gewählt, der verschiedene Rückflußverhältnisse (d. h. nur ein Teil des Destillats konnte in die Reaktionsmischung zurückfließen, während der Rest verworfen wurde) zwischen 50% bis 99% ermöglichte. Neben Solen vom Typ A wurden Typ B-Sole hergestellt, indem 0,25 Mol% kolloidales SiO<sub>2</sub> (MAST, Nissan Chemicals, 30% SiO<sub>2</sub> in Methanol) pro Mol Alkoxid in die verdünnte Alkoxid-Mischung vor der NH<sub>3</sub>-Wasser-Zugabe zugegeben wurden. Als Ergebnis dieser Optimierung wurde ein Zweistufen-Prozess für die Herstellung von rißfreien Gelfolien nach Trocknung bei 50 °C über 15 h entwickelt. Es wurde mit einem Reaktionsgemisch von MTEOS: TEOS = 90:10 gearbeitet, das

gehalt von rund 70 % (vollständige Hydrolyse und Kondensation vorausgesetzt) erhalten. Ein Beispiel für eine daraus hergestellte große Gelfolie (35cm x 20cm x ~200 µm) zeigt Bild 2.

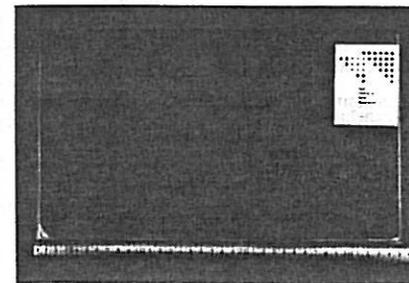


Bild 2: Beispiel einer 20cmx35cmx200µm großen, transparenten Gelfolie, die bei 80 °C getrocknet wurde.

Die Zugabe von kolloidalem SiO<sub>2</sub> (Sole vom Typ B) veränderte weder die Gelbildung noch das Trocknungsverhalten merklich. Die spezifische Oberfläche des getrockneten Gels stieg jedoch von 0,55 auf 4,48 m<sup>2</sup>/g, das Porenvolumen von 0,003 auf 0,026 cm<sup>3</sup>/g und die Dichte von 1,34 auf 1,48 g/cm<sup>3</sup> an. Das läßt vermuten, daß das Xerogel-Gerüst durch die Einarbeitung von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln verstärkt wird und dadurch für das Ausheizen der organischen Bestandteile besser geeignet ist. Dieser Effekt konnte während des Sinterns der Gelfolien an Luft gut verfolgt werden, da Folien ohne kolloidales SiO<sub>2</sub> das Ausheizen der Ethoxy-Gruppen nicht überstanden und

bei ungefähr 250 °C zerfielen. Folien, die kolloidales SiO<sub>2</sub> enthalten, konnten bis zu einer Dicke von ~250µm bei einer Temperatur von bis zu 400 °C in Luft ohne Rißbildung gesintert werden.

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie wurde die Struktur der Gele untersucht. Es ist bekannt [6], daß sich die Spektren von einfach linearen und zyklischen Siloxanen im Wellenzahlenbereich von 1000 bis 1200 cm<sup>-1</sup> auffallend voneinander unterscheiden. Bei den offenen Ketten wird eine einzelne Absorptionsbande um 1080 cm<sup>-1</sup> beobachtet, welche sich in zwei Komponenten aufspaltet, wenn die Ketten länger werden [7]. In Bild 3 ist erkennbar, daß von MTEOS abgeleitete Gele zwei getrennte Signale

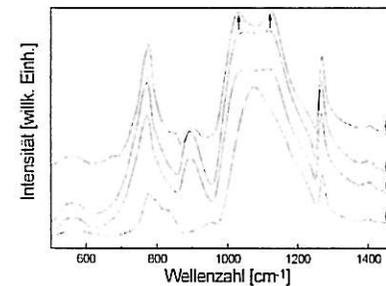


Bild 3: FTIR-Spektrum von Gelen aus (a) MTEOS, (b) MTEOS 90 Mol%, (c) MTEOS 90 Mol% mit 0,25 Mol kolloidalem SiO<sub>2</sub> und (d) MTEOS 60 Mol% nach Trocknen bei 80 °C

Strukturen, möglicherweise gemeinsam mit einigen verzweigten Polymeren und Partikeln im Sol.

Bei höheren Temperaturen (bis zu 1000 °C) können in Luft rißfrei nur Folien mit Dicken unter 50 µm gesintert werden. In N<sub>2</sub>-Atmosphäre ist auch ein Sintern dickerer Folien ohne Rißbildung möglich. Dabei wurden schwarze, großflächige Silizium-Oxycarbid-Glasfolien erhalten.

Damit wurde ein neuer Syntheseweg für großflächige, planare und rißfreie SiO<sub>2</sub>-Folien, ausgehend von einem basenkatalysierten Sol aus MTEOS, TEOS und kolloidalem SiO<sub>2</sub>, entwickelt. Der Schlüssel hierzu war die Synthese eines aus langkettigen Polymeren bestehenden, hochviskosen Soles mit hohem Feststoffgehalt, das während der Trocknung eindimensional schrumpft. Die Einarbeitung von kolloidalen SiO<sub>2</sub>-Partikeln erlaubt eine Kontrolle der Porosität und die Steigerung der mechanischen Festigkeit der Xerogel-Folien und ermöglicht ein rißfreies Sintern. Der exakte strukturelle Aufbau und der Mechanismus für die eindimensionale Schrumpfung soll zukünftig genauer untersucht werden, um ähnliche Effekte in Solen mit unterschiedlichem Gehalt an organischen Komponenten zu erhalten. Auf dieser Basis kann eine Technologie für die Herstellung von transparenten großflächigen SiO<sub>2</sub>-Folien entwickelt werden, die interessante Anwendungsbereiche eröffnet.

- 
- [1] Shimbo et. al, *A method of fabrication of glass products*, Japanisches Patent Nr. 51-34219.
- [2] M. Mishima; Y. Yamamoto, K. Makita, J. P. Matsuzaka, S. Sakka, J. P. Tsu City, K. Kamiya und J. P. Mie, Deutsche Patent-Nr. DE 31 42 383 A 1.
- [3] M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano und S. Uchihiro, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2**, 457 (1994).
- [4] M. Mennig, G. Jonschker und H. Schmidt in *Sol-Gel Optics II, Proceedings of SPIE*, **1758**, Herausgeber J. D. Mackenzie (SPIE Bellingham 1992), S 125ff.
- [5] H. Schmidt, H. Scholze und A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Sol.* **63**, 1 (1984).
- [6] R. E. Richards und H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1949, 124.
- [7] J. F. Brown Jr., *J. Polymer Sci., Part C*, No. 1 (1963) 83.