

## Entwicklung von Wellenleitermaterialien für die optische Nachrichtentechnik auf Basis organisch-anorganischer Nanocomposite

M. Mennig, M. Zahnhausen, H. Schmidt;  
Institut für Neue Materialien INM, gem. GmbH; Saarbrücken

### Einleitung und Zielstellung

Organische Polymere und organisch-anorganische Materialien weisen gegenüber Glas einige Vorteile bei der Herstellung optischer Bauteile auf. Niedrige Prozeßtemperaturen erlauben den Einbau organischer Farbstoffe [1] zur Herstellung aktiver Komponenten zur Lichtverstärkung oder zum Schalten durch Ausnutzung nichtlinearer optischer ( $X^2$ ) Effekte [2]. Weiterhin stehen sehr kostengünstige Applikationsverfahren und verschiedene Prägetechniken für Mikrostrukturierung zur Verfügung [3, 4]. Nachteil für die Anwendung in der Telekommunikation ist die Eigendämpfung durch Absorption der Ober- und Kombinationsschwingungen der C-H- und O-H-Gruppen im nahen Infrarot (NIR) [5]. Fluorierte Polymere können eingesetzt werden, um die Banden zu kleineren Wellenzahlen zu verschieben (Optische Dämpfung: 0,03 dB/cm bei 1300 nm und 0,4 dB/cm bei 1550 nm [6]), besitzen jedoch eine geringe thermische Stabilität (Zersetzungstemperatur bis 85 °C) und neigen zur Phasenseparation. Erste Untersuchungen zur wasserarmen chemisch kontrollierten Kondensation (CCC-Prozeß) und der Verwendung von Halogensilanen sind bereits bekannt [7]. Ziel dieser Arbeit war es, eine Syntheseroute für OH-arme, UV-härtbare, stabile Sole zu entwickeln, die die künftige Herstellung von optischen Komponenten für Wellenleiter mit geringer Eigendämpfung und hoher thermischer Stabilität erlauben.

### Experimentelles

3-Methacryloxypropyl-trichlorsilan (MPTCS), 3-Methacryloxypropyl-methyl-dichlorsilan (MPMDCS) und MPMDCS:1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl-methyldichlorsilan (FOMDCS) im molaren Verhältnis 1:1 und 1:2 wurden unter Stickstoff bei 65 °C durch Zugabe von 2-Methyl-2-propanol (t-BuOH) kondensiert und anschließend wurden flüchtige Verunreinigungen im Vakuum abdestilliert. Der

OH-Gehalt wurde durch Zusatz von Trimethylchlorosilan und der Gehalt an C-H-Gruppen durch Reaktion der kokondensierten Sole mit Oktafluorpentylmethacrylat (OFPMA) oder Heptadecafluordecylmethacrylat (HFDMA) verringert.  $^{29}\text{Si}$ -NMR spektroskopische Messungen der Sole wurden mit einem AC200 Spektrometer (Si-selektiver Probenkopf, Reconfigurationsintervall  $D1 = 20$  s, Anzahl der Scans  $NS = 150$ ) durchgeführt. IR-spektroskopische Messungen der Sole wurden zwischen zwei KBr-Fenstern in trockenem Stickstoff durchgeführt und der OH-Gehalt nach Scholze [8] bestimmt. Die Viskosität der Sole wurde mit einem Rotationsviskosimeter mit einem Kegel-Platten-Meßsystem (KP21) ermittelt. Nach Zugabe eines Photostarters zu den OH-armen Solen wurde das Material in UV-transparenten Behältern unter Verwendung eines Beltron<sup>®</sup> UV-Automates gehärtet. Das zylindrische transparente Bulkmaterial ( $\varnothing: 1$  cm,  $l: 1,5$  cm) konnte anschließend poliert, die NIR-Absorption mit einem Spektrometer vermessen und daraus die optische Dämpfung bestimmt werden.

#### Ergebnisse und Diskussion

Zur Synthese UV-härtender Sole mit geringem OH-Gehalt wurden Di- und Trichlorsilane mit mindestens einer C=C Bindung pro Molekül verwendet. Der prinzipielle Reaktionsweg besteht in der wasserfreien Alkohololyse der Chlorsilane unter Ausbildung von Alkoholestern und HCl mit anschließender Kondensation der Chlorsilane mit den Alkoholestern ohne Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$ . Aufgrund der für die Verarbeitbarkeit zu hohen Viskosität der Trichlorsilan-Sole (7 Pa·s) wurden lediglich die Dichlorsilan-Sole mit dem Precursor MPMDCS weitergehend untersucht. In Bild 1 sind die Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie dargestellt.

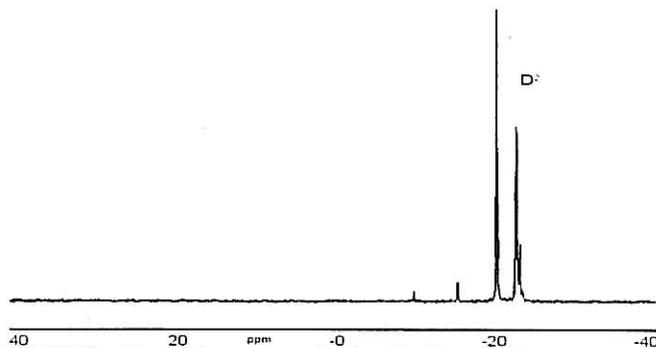


Bild 1:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum eines wasserfrei kondensierten Sols aus MPMDCS nach Reaktion mit t-BuOH und Destillation flüchtiger Verunreinigungen im Vakuum

Die in Bild 1 dargestellten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischen Ergebnisse zeigen eine aufgrund der geringeren sterischen Behinderung vollständige Kondensation (schmale  $\text{D}^2$ -Signale bei -20 ppm und -23 ppm [9]) des Silans neben wenigen Nebenprodukten (einfach-verbrückte bei -15 ppm und zyklische Siloxane bei -10 ppm [10]). IR-spektroskopische Messungen zeigen keine Bande um  $3400\text{ cm}^{-1}$ , was einem OH-Gehalt  $< 100$  ppm entspricht, der sich aufgrund des chloridfreien Sols auch nach einem Monat im geschlossenen Kolben nicht erhöht. Die Viskosität konnte gegenüber dem MPTCS-Sol um 95 % auf 0,3 Pa·s gesenkt werden. Zur Untersuchung der optischen Dämpfung wurden durch Verwendung eines Photoinitiators und UV-Härtung Bulk-Proben ( $\varnothing: 1$  cm;  $l: 1,5$  cm) hergestellt. Die Ergebnisse der NIR-spektroskopischen Untersuchungen sind in Bild 2 dargestellt.

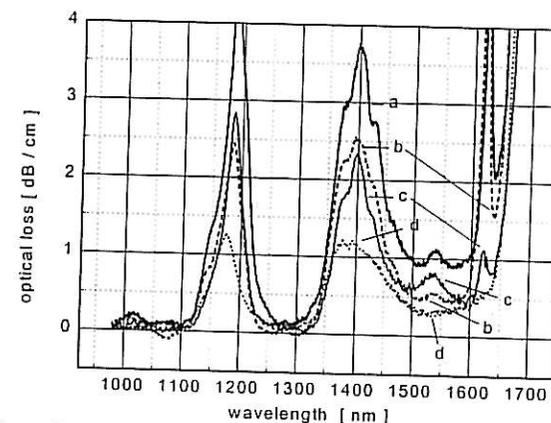


Bild 2: NIR-Absorptionsspektren von zylindrischen Proben hergestellt durch UV-Härtung: a) eines MPMDCS Sols, b) eines Kopolymerisats aus MPMDCS Sol und OFPMA, c) eines Kokondensats aus MPMDCS und FOMDCS, d) des Kokondensats aus (c) und HFDMA

NIR-spektroskopische Untersuchungen des Basissols (Bild 2, Kurve a) zeigen starke und breite CH-Oberton-Absorptionsbanden bei 1180 nm und 1400 nm, eine schmale C=C-Bande bei 1620 nm sowie mehrere, überlappende, sehr starke Absorptionsbanden des organischen Netzwerks oberhalb von 1650 nm [11]. Desweiteren tritt eine schwache, breite Bande bei 1540 nm auf, die als CH- oder OH-Bande interpretiert werden kann [9] und zu einer optischen Dämpfung bei 1550 nm von 1 dB/cm führt, während sie bei 1300 nm mit 0,1 dB/cm bereits sehr

gering ist. Zur Verringerung der optischen Dämpfung bei 1550 nm wurden die Kokondensation bzw. Kopolymerisation (Bild 2) von MPMDCS mit OFPMA (Kurve b), MPMDCS mit FOMDCS (Kurve c) und MPMDCS:FOMDCS mit HFDMA (Kurve d) untersucht. Die transparenten Monolithe waren über einen weiten molaren Verhältnisbereich von (ko-)kondensiertem Sol zu fluoriertem Methacrylat einphasig. Die Intensität der CH- bzw. OH-Banden wird mit steigendem Fluoridgehalt deutlich verringert. Die in erster Linie für die Dämpfung bei 1550 nm verantwortliche Schwingung (1540 nm) verschwindet ganz in einem Monolithen, der aus einem Kokondensat (MPMDCS:FOMDCS = 1:2) und HFDMA in einem molaren Verhältnis von 20:80 hergestellt wurde. Die optische Dämpfung konnte auf 0,33 dB/cm bei 1550 nm reduziert werden ohne die niedrige Dämpfung bei 1300 nm zu beeinträchtigen. Aus dem Verschwinden der C=C-Bande kann geschlossen werden, daß der Kondensationsgrad in diesem Material wesentlich höher ist als in Materialien mit niedrigerem F-Gehalt. Um die thermische Stabilität des Materials zu testen, wurde eine Probe 12 Stunden bei 150 °C gelagert, was zu keiner signifikanten Änderung der Geometrie und der optischen Eigenschaften führte. Aufgrund dieses Ergebnisses ist davon auszugehen, daß dieses Material thermisch stabiler ist als vergleichbare fluorierte Polymethacrylate. Entsprechende Langzeittests stehen noch aus.

Aufgrund der geringen Dämpfung besitzen fluorhaltige kokondensierte bzw. kopolymerisierte Nanomere® ein hohes Anwendungspotential in der Optik und erscheinen auch aufgrund ihres sehr geringen OH-Gehaltes für die Verkapselung elektronischer Bauteile geeignet.

- 
- [1] Levy, D.; Avnir, D.: J. Phys.Chem. 92 (1988), 4734-4739
  - [2] Prasad, P.N.: Introduction to Nonlinear Optical Materials, SPIE 32nd Annual International Technical Symposium on Optical & Optoelectrical Applied Science & Engineering
  - [3] Baraldi, L.; Kunz, R.E.; Meissner, J.: SPIE Vol. 1992 (1993), 21-29
  - [4] Waldhäusel, R.; Dannberg, P.; Kley, E., Bräuer, B.; Kathe, W.: Intern. J. Optoelect. 8 (1993), 529-536
  - [5] Benesi, H.A.; Jones, A.C.: J. Phys. Chem. 63 (1959), 179-182
  - [6] Knoche, T.; Müller, L.; Klein, R.; Neyer, A.: Elect. Letters, 32,14 (1996), 1284-1285
  - [7] Schmidt, H.; Seiferling, B.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73, (1986), 739-750
  - [8] H. Scholze, Glastech. Ber., 32, 81 (1959)
  - [9] The analytical chemistry of silicones, Ed. L. Smith, John Wiley & Sons, Inc, 1991
  - [10] Jancke, H.; Schulz.; Popowski, E.; Kelling, H.: J. Organometal. Chem. 354 (1988), 23-29
  - [11] Spinner, E.: Anal. Chem. 47 (1975), 849