

## Thermoplastische mikrostrukturierbare anorganisch-organische Nanokomposite für optische und optoelektronische Anwendungen

C. Becker-Willinger, O. Schütt, H. Schmidt

Leibniz-Institut für Neue Materialien, gem. GmbH, Saarbrücken

Die Mikrostrukturierung und Replikationstechnik für diffraktive und lichtleitende Komponenten erfordert die Verfügbarkeit von Werkstoffen, die einerseits einfach und über rationelle Verfahrensweisen verarbeitet werden können und auf der anderen Seite jedoch auch hohe Abformgenauigkeiten realisieren. Daneben ist es wünschenswert, die optischen Eigenschaften wie z.B. den Brechungsindex der Materialien einstellen zu können und gleichzeitig eine niedrige thermische Ausdehnung unter Erhalt der Transparenz zu erzielen.

Dazu wurden Untersuchungen auf der Basis von ungesättigten Polyesterharzen durchgeführt, in die verschiedene Volumenanteile nanoskaliger SiO<sub>2</sub>-Teilchen dispergiert wurden. Die Polymermatrix ist thermoplastisch und damit thermisch verformbar. Bei Temperaturen deutlich über T<sub>g</sub> vernetzt das Matrixmaterial duroplastisch und in Kontakt mit einer strukturierten Form wird diese Struktur präzise abgeformt. Die SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel, die als zusätzliche Vernetzungspunkte dienen, werden in das Gesamtnetzwerk eingebunden und haben essentielle Funktionen: Sie minimieren die Schrumpfung während der Polymerisation und Aushärtung und reduzieren die thermische Ausdehnung im Gebrauch des Bauteils deutlich. Bild 1 zeigt schematisch den Aufbau des Matrixmaterials.

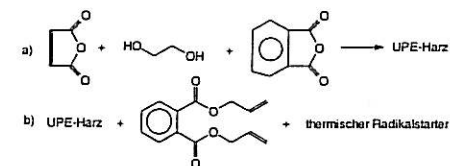


Bild 1: Schematischer Aufbau des Matrixmaterials in zwei Reaktionsschritten

In diese Reaktivmischung können SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (d = 10 nm) nur nach einer nach vorgeschalteter Oberflächenmodifizierung eindispersiert werden.

Als geeignete Oberflächenmodifikatoren erwiesen sich Dimethyldimethoxysilan [Me<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>] sowie Trimethylmethoxysilan [Me<sub>3</sub>SiOMe]. Sie ergaben gemäß der transmissionselektronenmikroskopischen Analyse eine optimale Dispergierung der SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in der obigen Polymermatrix. Das Trimethylmethoxysilan diente der reinen Kompatibilisierung der Nanopartikeloberfläche mit der ungesättigten Polyesterharz-Matrix. Die dadurch auf der Nanopartikeloberfläche etablierten Methylgruppen sind gegenüber der Polymermatrix unreaktiv, wodurch die Nanopartikel mechanisch gesehen weniger stark eingebunden werden. Die Modifizierung mit Dimethyldimethoxysilan führt dagegen nicht zu einer vollständigen Abschirmung der Partikeloberfläche. Durch diese Oberflächenmodifizierung verbleiben reaktive anorganische Hydroxylgruppen auf der Partikeloberfläche, die mit der Polyesterharzmatrix reagieren können und somit im thermischen Aushärtungsprozess zu einer Anbindung der Matrix an die Partikeloberfläche führen. Dieser Unterschied sollte sich letztlich bei der Untersuchung der thermomechanischen Eigenschaften (thermischer Ausdehnungskoeffizient und Glasübergangstemperatur) bemerkbar machen. Über beide Modifizierungsverfahren ließen sich Füllgrade von bis zu 15 Vol.% an SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in der Polymermatrix realisieren, ohne dass die Viskosität der Reaktivmischungen überproportional anstieg.

Um die Auswirkung der dispergierten Nanopartikel mit unterschiedlicher Oberflächenmodifizierung unabhängig von Nebeneinflüssen untersuchen zu können, muss die Polymermatrix immer den gleichen Vernetzungszustand aufweisen. Da Nanopartikel unter Umständen die Polymerisationsreaktion beeinflussen und ein Unterschied im Vernetzungsgrad der Matrix Effekte durch die Nanokompositierung überdecken kann, war es zunächst erforderlich den Doppelbindungsumsatz während der thermischen Aushärtung bis 180°C zu bestimmen, um Unterschiede im Vernetzungsgrad der Polymermatrix auszuschließen. Bild 2 zeigt diesbezüglich die FT-IR-Spektren der entsprechend ausgehärteten Zusammensetzungen im Vergleich zur unpolymerisierten Matrix im Bereich der Carbonylschwingung.

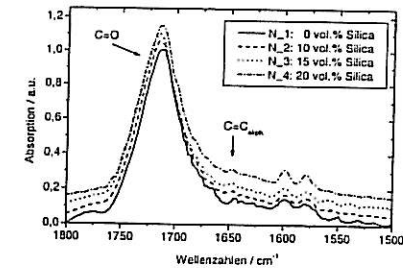


Bild 2: FT-IR-Spektren der ausgehärteten Zusammensetzungen in Abhängigkeit vom Füllgrad (Trimethylsilan-Modifizierung) im Vergleich zur unpolymerisierten Matrix. Im Bereich von 1650 cm<sup>-1</sup> zeigen die Signalintensitäten der C=C-Banden eine vollständige Aushärtung an

Aus dem Vergleich der C=C-Banden geht hervor, dass die Zusammensetzungen praktisch vollständig ausgehärtet sind. Damit sind die nachfolgend untersuchten thermomechanischen Eigenschaften im Hinblick auf die Wirkungsweise der Nanopartikel interpretierbar.

Die thermomechanischen Eigenschaften wurden zum einen mit Hilfe der DMTA untersucht. Hierzu wurden standardisierte stäbchenförmige Probenkörper einseitig fest eingespannt (Single-Cantilever-Modus) und im Biegemodus bei Frequenzen von 1 Hz belastet. Hierüber wurde die Dämpfung tan δ im linearen Aufheizvorgang zwischen 0°C und 260°C bei einer Heizrate von 1K/min ermittelt. Der Verlauf der Dämpfungskurve tan δ gibt Auskunft über Relaxationsvorgänge in der molekularen Polymerstruktur; die Lage des Dämpfungsmaximums definiert die Glasübergangstemperatur. Bild 3 zeigt die Dämpfungskurven der verschiedenen Systeme mit unterschiedlich modifizierten Nanopartikeln.

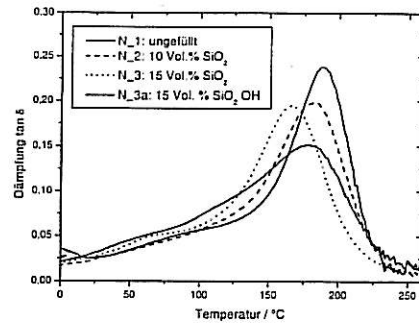


Bild 3: Dämpfungskurven  $\tan \delta$  der Komposite in Abhängigkeit vom Füllgrad und der Oberflächenmodifizierung.

Aus Bild 3 geht hervor, dass die Komposite mit Glasübergangstemperaturen von jeweils über 160°C eine hohe thermische Stabilität aufweisen. Mit wachsendem Füllstoffgehalt sinkt allerdings die Glasübergangstemperatur beim maximalen Füllgrad von 15 Vol% von 188°C (ungefülltes System) auf 166°C ab. Durch eine Oberflächenmodifizierung mit zusätzlichen OH-Funktionen (System N\_3a mit 15 Vol.% SiO<sub>2</sub> in Bild 3) werden weitere Vernetzungspunkte über die Nanopartikel durch diese Reaktiv-Gruppen geschaffen. Dies hat im Vergleich zur ungefüllten Matrix (System N\_1) nur eine geringe Abnahme von T<sub>g</sub> von ca. 5°C zur Folge.

Als eine wichtige Endeigenschaft im Sinne der Anwendung als optisches Bauteil wurde mit Hilfe der TMA der thermische Ausdehnungskoeffizient (CTE) im Temperaturbereich von -40°C bis 85°C bestimmt. Tabelle 1 zeigt die entsprechenden CTE-Messwerte für die verschiedenen Temperaturbereiche. Für die beste Zusammensetzung (System N\_3a mit zusätzlichen OH-Funktionen) wurde zwischen -40°C und 40°C ein CTE von nahezu 40 ppm/K gemessen. Dies ist im Vergleich zu transparenten Thermoplasten wie PC und PMMA mit CTE > 63 ppm/K ein sehr guter Wert und zeigt das Potential dieser Materialklasse auf.

Tabelle 1: Thermische Ausdehnungskoeffizienten CTE der Komposite nach TMA in Abhängigkeit vom Füllgrad und der Oberflächenmodifizierung in Vergleich zu den transparenten Thermoplasten PMMA und PC

Probe	Füllgrad [Vol.% SiO <sub>2</sub> ]	CTE (-40°C bis 40°C) [ppm/K]	CTE (-40°C bis 60°C) [ppm/K]	CTE über Mischungsregel abgeschätzt.
N_1	0	51	55	55
N_2	10	48	51	50
N_3	15	45	48	47
N_3a	15 + OH	41	46	47
N_4	20	43	48	44
PMMA	-	70	75	-
PC	-	63	65	-

Wie aus Bild 4 hervorgeht, lassen sich mit Hilfe des beschriebenen Kompositmaterials auch sehr tiefe Strukturen erzeugen.

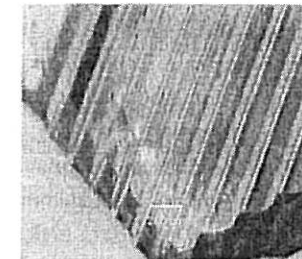


Bild 4: Mikrostrukturiertes Nanokompositmaterial. Aus dem Bild geht die hohe Abbildungsgenauigkeit des Replikationsprozesses durch Verwendung des anorganisch-organischen Nanokompositmaterials hervor

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass über die Nanokomposittechnologie anorganisch-organische Materialien erzeugt werden konnten, mit denen eine Replikation von optischen Strukturen sehr gut gelingt und die hinsichtlich ihrer thermomechanischen Eigenschaften ein deutlich günstigeres Verhalten zeigen als entsprechende Thermoplaste auf organischer Basis.