



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

VIENNA
UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY

MASTERARBEIT

Strukturierung Polysiloxan-basierender Wellenleitermaterialien mittels 2-Photonen-induzierter Polymerisation

ausgeführt am Institut für
Angewandte Synthesechemie
Bereich Makromolekulare Chemie
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Robert Liska

von
Josef Theodor Kumpfmüller
Bachweg 5, 4786-Brunnenthal

Wien, am 07.12.2009

Ao. Prof. Dr. Robert Liska und Ao. Prof. Dr. Jürgen Stampfl sei an dieser Stelle für die attraktive Themenstellung gedankt, sowie dem ISOTEC Cluster für die finanzielle Unterstützung.

Prof. Robert Liska bin ich für die ausgezeichnete Betreuung während meiner Arbeit, wie auch für viele wertvolle Anregungen zu besonderem Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt auch allen Kolleginnen, Kollegen und Mitarbeitern des Instituts, die mich in meiner Arbeit unterstützt und zu einem positiven und angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben. Es war insbesondere sehr angenehm mit Klaus Stadlmann interdisziplinär zusammenzuarbeiten. Ihm möchte ich danken sowie meinen LaborkollegInnen Claudia Dworak und Niklas Pucher, die als meine ersten Ansprechpartner nie um einen kompetenten Ratschlag verlegen waren. Auch die anderen Diplomanden Kerstin Wallisch, Michael Kellner, Patrick Knaack und Bernhard Weilbuchner möchte ich für die unterhaltsame Zeit dankend erwähnen sowie Andreas Mautner für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Mein ganz spezieller Dank richtet sich schließlich an meinen Vater, der mir das Studium ermöglicht und mich immer vorbehaltlos unterstützt hat, sowie an meine Gattin Ediana, die mir während der Diplomarbeitszeit unsere Tochter Sarah schenkte, für den liebevollen Rückhalt. Selbstverständlich darf hier auch eine herzliche Danksagung an meine verstorbene Mutter und Großeltern, die mich fürs Leben mitgeprägt haben, nicht fehlen.

Inhaltsverzeichnis

	<i>Seite</i>		
Einleitung	5		
Problemstellung	19		
Allgemeiner Teil	20		
Experimenteller Teil	55		
		<i>Allgemeiner Teil</i>	<i>Experimenteller Teil</i>
<i>1. Allgemeine Anforderungen an Monomere und Matrixmaterialien</i>	20		
<i>2. Polysiloxan-Polyacrylat Hybridmaterialien</i>	23		
2.1 Referenzsystem	23		
2.2 Auswahl der Monomere und Synthesen	23		
2.2.1 Synthese von 2-Phenylthioethylacrylat			58
2.2.2 Synthese von 2,2'-Dithiodiethanoldiacrylat			59
2.3 Auswahl der Matrices	24		
<i>3. Hybridmaterialien aus Thiol-En-Photopolymeren und Polysiloxanen</i>	30		
3.1 Auswahl der Monomere	30		
3.2 Auswahl der Matrix	33		
<i>4. Hybridmaterialien aus hochbrechenden und niederbrechenden Polysiloxanen</i>	36		
4.1 Auswahl der Monomere	36		
4.2 Auswahl der Matrix	38		
<i>5. Optische Eigenschaften der LWL-Materialien</i>	40		

5.1 Photopolymergehaltsbestimmung	40	
5.2 Brechungsindexmessungen	43	61
5.2.1 Acrylische Systeme	43	
5.2.2 Thiol-En und Polymethylphenylsiloxanmaterialien	44	
5.3 Messung der optischen Dämpfung	45	65
6. Haftungsverbesserung von Polysiloxanen auf Polyimidfolien	49	73
7. 2PIP-Strukturierung	51	73
Material, Geräte und Analysen	76	
Zusammenfassung	79	
Abkürzungen	82	
Literaturverzeichnis	84	

Einleitung

Die Übertragung von Signalen mittels optischer Lichtwellenleiter (LWL) ist der klassischen Methode auf elektrischem Wege in vielerlei Hinsicht überlegen: Vor allem stellen im Hinblick auf die zunehmende Miniaturisierung „Cross-Talking“ zwischen benachbarten Leitern oder Kurzschlüsse kein Problem dar. Weiters zeichnen sich zahlreiche Materialien durch niedrige Produktionskosten aus. Außerdem ergibt sich dadurch ein geringer Platzbedarf sowie eine niedrige Masse.¹ Nachteile erwachsen aus der schwierigeren Handhabung von bisher entwickelten LWL im Vergleich zu Kupferleitungen. Insbesondere die Entwicklung lösbarer und nicht lösbarer Verbindungen ist aufwendiger.² So könnten beispielsweise die Produktionskosten für Platinen vermindert werden, wenn es gelänge, die Produktion Kunststoff-basierender integrierter optischer Komponenten mit herkömmlichen Massenfabrikationsprozessen zu vereinen.³

Optische Grundlagen und Einführung in die LWL-Technik

Für die optische Übertragungstechnik sind vom elektromagnetischen Spektrum der nahe infrarote (850 nm bis 1600 nm) Bereich für SiO₂-Fasern und der sichtbare Bereich zwischen 380 nm und 780 nm für optische Polymerfasern aufgrund der dort angesiedelten Dämpfungsminima von Bedeutung.⁴ Man nennt diese optische Fenster des LWL. Eine der grundlegenden Eigenschaften von optischen Materialien stellt der Brechungsindex dar. Er kann durch das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und der im jeweiligen Medium ausgedrückt werden. Geht nun ein Lichtstrahl von einem optisch dünnen Medium in ein optisch dichteres über, so wird er, wie in Abb. 1 gezeigt, zum Einfallslot hin gebrochen.

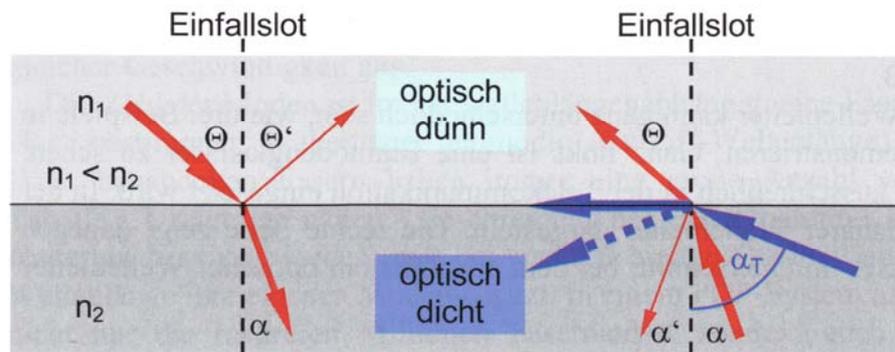


Abb. 1: Lichtbrechung und Totalreflexion⁴

Ab einem kritischen Winkel α_T jedoch passiert kein Licht mehr die Grenzfläche, da Totalreflexion vorherrscht. Dieser Winkel hängt gemäß Gl. 1 vom Verhältnis der Brechungsindices ab:

$$\sin \alpha_T = \frac{n_1}{n_2} \quad \text{Gl.1}$$

Die Brechzahl von Polymeren ist um ein Vielfaches abhängiger von der Temperatur als z. B. Glas. Der thermooptische Effekt ist demnach für diese Materialien stark. Im Allgemeinen sind die thermooptischen Koeffizienten von Polymeren negativ, während sie bei anorganischen Gläsern positiv sind.⁵

In Kombination mit der geringen thermischen Leitfähigkeit eröffnet sich die Möglichkeit, thermooptische Schalter mit geringem Energieverbrauch zu erzeugen. Die besonderen elektro- und thermooptischen Eigenschaften bringen polymere Materialien auch für Zwecke wie optische Schalter und Modulatoren mit niedrigen Schaltspannungen ins Spiel.⁶

Die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex wird Materialdispersion genannt. In der LWL-Technik spielt sie eine bedeutende Rolle und liegt bei Polymermaterialien günstigerweise in der Größenordnung von $10^{-6}/\text{nm}$.⁶

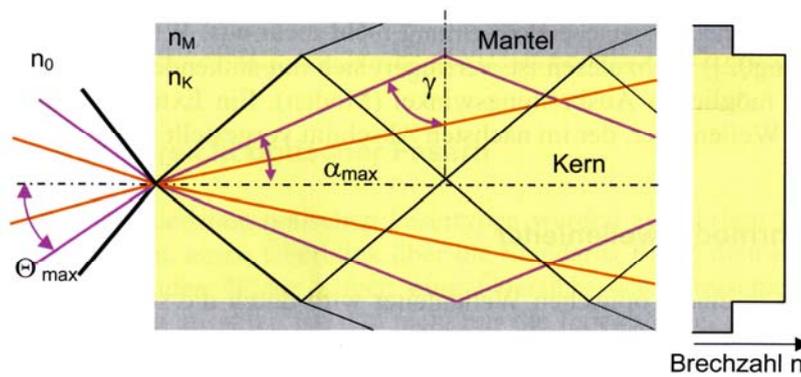


Abb. 2: Wellenleitung in der optischen Faser⁴

Ein LWL besteht aus einem Kern und einem ihn umgebenden Mantel (Abb. 2) wobei $n_{\text{Kern}} > n_{\text{Mantel}}$ gelten muss, damit die Lichtwellenleitung im Kernbereich erfolgen kann. Jenem Winkel, unterhalb dessen Totalreflexion an der Kern-Mantel-Grenzfläche herrscht, kommt die Bezeichnung „Toleranzwinkel“ (Θ_{max}) zu. Der Sinus des Toleranzwinkels wird numerische Apertur genannt und hängt allein vom relativen Brechungsindexunterschied Δ von Mantel und Kern des LWL ab:

$$\Delta = \frac{n_K^2 - n_M^2}{2 \cdot n_K^2} \approx \frac{n_K - n_M}{n_K} \quad \text{Gl.2}$$

$$NA = \sin \Theta_{\text{max}} = n_K \cdot \sqrt{2 \cdot \Delta} \quad \text{Gl.3}$$

Die Verbreiterung des Impulses wird durch eine Reihe von Effekten verursacht, die unter dem Begriff Dispersion zusammengefasst werden. Die Dispersion ist ein bedeutendes Merkmal für die Performance eines polymeren LWL, wobei chromatische Dispersion und Modendispersion die größte Rolle spielen.

Die Modendispersion soll anhand einer Stufenprofilfaser (Abb. 3) erklärt werden. Hierbei ist der Brechungsindex über den ganzen Kern- und Mantelbereich gleich. Lichtwellen verlaufen nur auf bestimmten Reflexionsbahnen aufgrund der Bedingung der konstruktiven Interferenz bei gewissen Phasenunterschieden und werden als Moden bezeichnet.

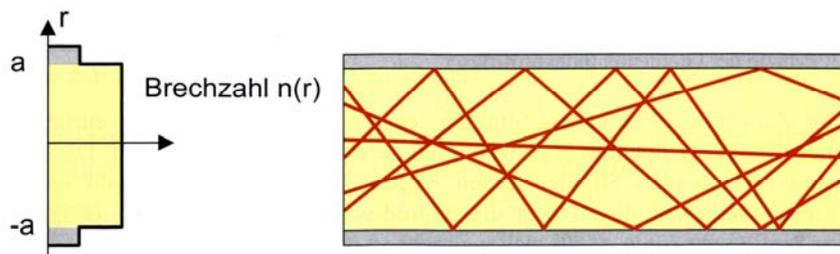


Abb. 3: Brechzahlverlauf in einer Stufenprofilfaser⁴

Wie viele Moden ein LWL besitzt, ist von der Wellenlänge des Lichts, dem Radius des Kerns und der Numerischen Apertur abhängig. Bei LWL für die Kurzstreckenübertragung werden viele Moden benötigt.

LWL mit Stufenprofil haben zwischen Hundert und einige Millionen Moden. Wie in Abb. 4 ausgemacht werden kann, passieren die verschiedenen Moden den LWL unterschiedlich rasch, da sie bei gleicher Geschwindigkeit unterschiedliche Weglängen zu durchlaufen haben, wodurch der Gesamtimpuls verbreitert wird.

Diese Dispersionsart wird zurückgedrängt, wenn die Brechzahl mit steigendem Kernradius parabolisch absinkt. Moden, welche die Außenbahnen durchlaufen, werden durch den dort herrschenden geringeren Brechungsindex beschleunigt, sodass der längere Weg zeitlich umso mehr kompensiert werden kann, je besser das Profil adjustiert ist.

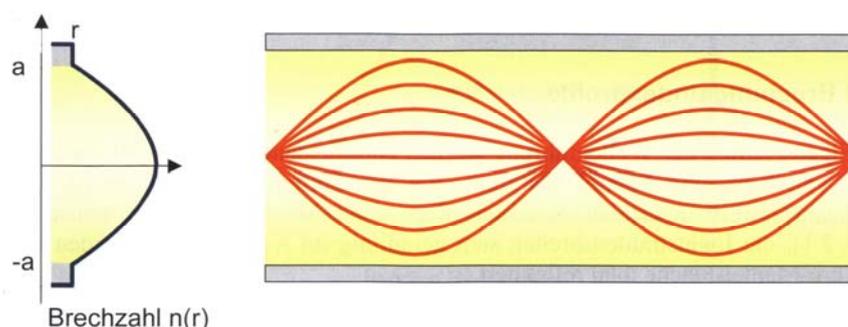


Abb. 4: Prinzip der Gradientenprofilfaser⁴

Die Auswirkung der spektralen Breite eines Signals auf die zeitliche Verbreiterung des Eingangsimpulses wird durch die chromatische Dispersion beschrieben. Im Multimode-Fall schlägt vor allem die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Lichtwellenlänge durch. Dieses Phänomen nennt sich Materialdispersion. Mit erhöhter Polychromatizität geht also eine Impulsverbreiterung einher.

Die optische Dämpfung ist eine zentrale Größe für die Bewertung von LWL und den Materialien, aus denen diese beschaffen sind. Sie repräsentiert nichts anderes als den dekadischen Logarithmus aus dem Verhältnis zwischen eingekoppelter Leistung und Leistung als Funktion der LWL-Länge.

Näherungsweise entspricht die Erhöhung der optischen Dämpfung um 3 Dezibel jeweils einer Verringerung der Signalleistung um die Hälfte, wie Abb. 5 veranschaulicht:

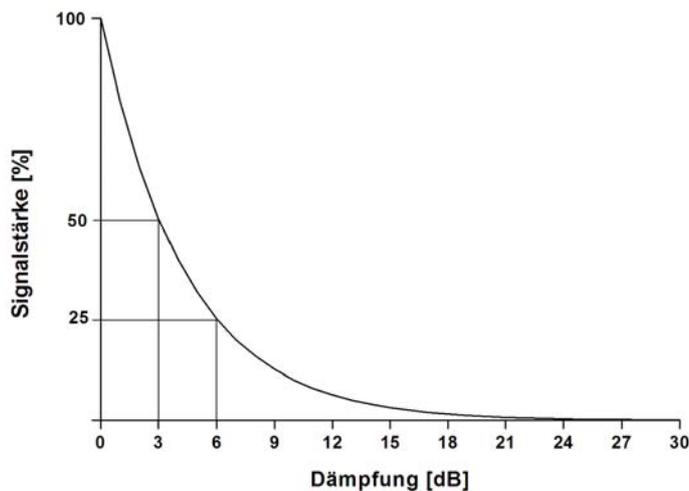


Abb. 5: Veranschaulichung der Einheit dB anhand der Signalstärke

Häufig wird die optische Dämpfung auf die LWL-Länge bezogen, woraus der Dämpfungskoeffizient mit der Einheit dB/cm resultiert. Im Vergleich zu Glas-basierenden optischen Fasern liegen die Dämpfungskoeffizienten von polymeren LWL 3 Größenordnungen höher.⁴ Dies ist vor allem in der durch C-H Einheiten hervorgerufenen Absorption als auch durch Rayleighstreuung begründet. Ein weiteres für LWL nachteiliges Phänomen ist die Doppelbrechung, welche die Fähigkeit eines Materials, ein Lichtbündel in zwei senkrecht zueinander polarisierte Teilbündel aufzuspalten, darstellt. Sie wird durch Anisotropie des Materials hervorgerufen.⁷ Die Folge ist eine Erhöhung der Bitfehlerrate in digitalen Systemen sowie Impulsverzerrungen.² Es gilt also, die Doppelbrechung möglichst gering zu halten. Viele polymere Materialien können relativ isotrop hergestellt werden, sofern sich die Polymerketten nicht zu stark orientieren (Doppelbrechung 10^{-6} bis 10^{-7} , entsprechend der Nachweisgrenze), z. B. wegen dreidimensionaler Vernetzung.⁵ Abhängig von inneren Spannungen, die z. B. durch thermische Belastung verursacht

werden können, lässt sich so die Doppelbrechung korrigieren. Andererseits sollte erwähnt werden, dass bestimmte polymere Materialien auch eine hohe Doppelbrechung aufweisen wie z. B. Polyimide. Dies ist in der Tendenz von aromatischen Polymeren, sich entlang der Oberfläche von Filmen anzuordnen, begründet.^{8,9} Deuteriertes Polysiloxan tendiert ebenfalls zur Anisotropie und somit zur Doppelbrechung im LWL.^{10,11}

Ein weiterer Faktor für Leistungsverluste am LWL stellt die Einkoppelung des Lichts vom Sender in den LWL dar. Durch raue Eintrittsflächen und den Brechzahlunterschied zwischen Luft und LWL-Material werden Anteile an der Eintrittsfläche reflektiert, andere wiederum liegen außerhalb des Akzeptanzwinkels für die Einkoppelung. Auch Photonen, die erst gar nicht auf die Eintrittsfläche treffen, führen zu Signalverlusten.⁴ Aus diesen Gründen ist eine möglichst genaue Ausrichtung des LWL nach dem Sender und eine möglichst glatte Oberfläche entscheidend.

Die wichtigsten Werkzeuge der Polymerchemie für die Maßschneidung von Materialien auf bestimmte Brechungsindices ist die Variation der Packungsdichte und der Polarisierbarkeit. Außerdem ist die Differenz von eingesetzter Wellenlänge zur Wellenlänge der höchsten Absorption durch das Polymer entscheidend.^{12,13} Während die atomare und durch Dipolorientierung verursachte Polarisierung im festen Polymer eine untergeordnete Rolle spielen, kommt der elektronischen Polarisierung aufgrund der leichten Verschiebbarkeit von Elektronen aus deren Gleichgewichtsverteilung relativ zum Kern die zentrale Bedeutung zu. Verglichen mit rein aliphatischen Polymeren besitzen Polymere mit Schwefelatomen und aromatischen Strukturelementen höhere Brechzahlen, denn Letztere erhöhen gleichzeitig die Dichte der Packung und weisen eine erhöhte Polarisierbarkeit auf. Werden sie zusätzlich bei hoher Temperatur verdichtet, lässt sich eine weitere Brechungsindexerhöhung erzielen. Auch hochkonjugierte Farbstoffe bewirken einen derartigen Effekt, weil sie eine erhöhte Polymerisierbarkeit innehaben. Fluoratome senken die Brechzahl durch ihren gegenüber den Wasserstoffatomen erhöhten sterischen Anspruch und der höheren Polarisierbarkeit der C-F Bindung verglichen mit der C-H Bindung.⁵

LWL-Materialien

Als Weiterentwicklung zu konventionellen Lichtwellenleitermaterialien wie z. B. Polymethylmethacrylat (**PMMA**),¹⁴ Polystyrol (**PS**) oder Polycarbonat (**PC**)¹⁵ brachte die Forschung der vergangenen 20 Jahre vier große Gruppen von optischen Polymeren hervor: fluorierte Polyimide, halogenierte bzw. deuterierte Polyacrylate, Perfluorocyclobutylarylether und nichtlineare optische Polymere. Diese sind hoch transparent mit geringen Absorptionsverlustwerten von unter 0,1 dB/cm in allen wesentlichen Wellenlängenbereichen (840, 1310 und 1550 nm).⁵

Polysiloxane können dreidimensionale amorphe Si-O-Si Netzwerke ausbilden, die zudem homogen und ohne innere Orientierung sind.⁵ Sehr gute mechanische Eigenschaften und hohe optische Transparenz sowie eine bemerkenswerte Beständigkeit bei hohen Temperaturen machen diese Materialien interessant. Mit dem Sol-Gel-Verfahren lassen sich Polysiloxan-basierende anorganisch-organische Hybridmaterialien mittels Hydrolyse von halogenierten- und Alkoxysilanen erzeugen. Die Dämpfungswerte von LWL auf PSX-Basis bewegen sich um 0,3 dB/cm.⁶

Polydimethylsiloxan (**PDMS**) ist hoch transparent, wobei die Dämpfung bei 850 nm im Bereich von 0,02 - 0,05 dB/cm liegt (Abb. 6). Hinzu kommt eine hohe Temperaturstabilität und außerdem ist das Material mechanisch außerordentlich flexibel und schrumpfungsunanfällig.^{16,17} All diese Vorzüge werden noch durch Resistenz gegenüber Chemikalien und nicht zuletzt niedrige Preise ergänzt.¹⁸

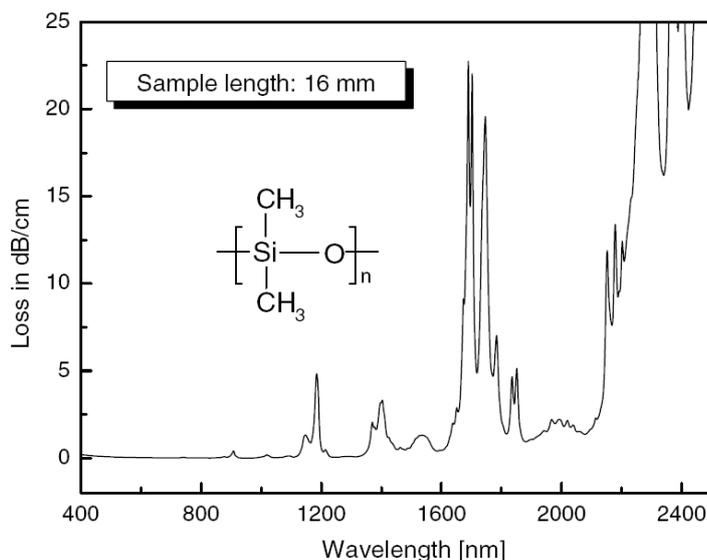


Abb. 6: Optischer Verlust von PDMS in Abhängigkeit von der Wellenlänge¹⁹

Nach Laminieren von Platinen mit PDMS bei 180°C für 2 h und anschließendem Erhitzen auf 230°C für 5 min lagen die optischen Verluste zwischen 0,05 und 0,10 dB/cm (bei 850 nm).²⁰

Methoden der LWL-Strukturierung

Im Folgenden sollen ein Einblick über interessante Konzepte für die Photostrukturierung von LWL gegeben werden. Die angeführten Methoden sind nicht streng trennbar. In diesem Zusammenhang sind ***direktes und indirektes Photostrukturieren*** zu erwähnen.

Ein Beispiel für die ***indirekte Photostrukturierung*** ist reaktives Ionenätzen (Abb. 7), wo Photoresists belichtet werden. Die Photoresistschicht liegt beim Photolithographieschritt über einer Kernschicht, welche wieder auf einer Schicht aus Mantelmaterial aufliegt. Je nachdem, ob ein negatives (z. B. Epoxyharze) oder positives (z. B. Novolake) Photoresist Einsatz findet, bewirken die Photonen eine Verringerung der Löslichkeit bzw. eine Erhöhung der Löslichkeit des Photoresists.²¹ Der gut lösliche Teil wird im Anschluss entfernt und darunter liegendes Kernmaterial durch reaktives Ionenätzen abgetragen, sodass planare LWL-Strukturen entstehen, welche nach Entfernen des Photoresists von Mantelmaterial ummantelt werden.

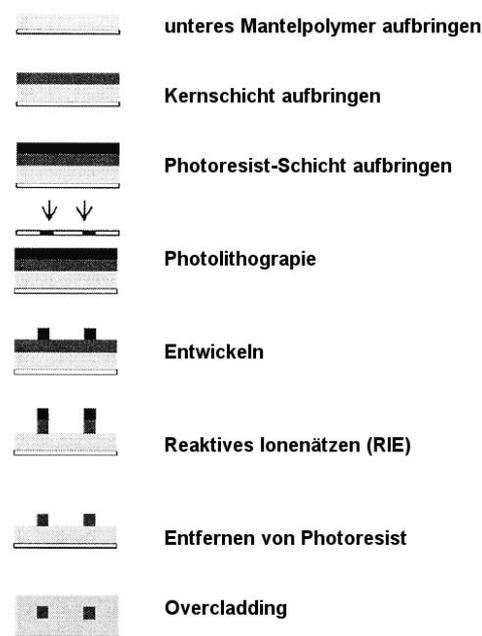


Abb. 7: LWL-Strukturierung mittels reaktivem Ionenätzen

Die **direkte Photostrukturierung** von LWL erfolgt durch selektive Härtung von planaren Monomerschichten mittels Laser (Laserstrukturieren) oder Photomaske (Photolithographie). Der darauffolgende Entwicklungsprozess besteht darin, Restmonomer mit einem adäquatem Lösungsmittel abzuspülen. Zuletzt werden die LWL noch mit einem geeigneten Material ummantelt.^{22,23}

In Arbeiten, welche sich mit der direkten Photostrukturierung von LWL auseinandersetzen, wurden z. B. 1,2,3 Propantrioltriacrylat und Urethandiacylat für die Härtung benutzt. Es resultierten LWL mit Dämpfungswerten um 0,56 dB/cm bei 1300 nm.^{24,25} Auch Ormocere erwiesen sich als Materialien mit Potential für das direkte Photostrukturieren von LWL. Hinter dem Namen verbergen sich Hybridpolymere, welche durch den Sol-Gel-Prozess aus Diphenylsilandiol und mit Methacryl- und/oder Epoxyeinheiten versehenen Trialkoxysilanen synthetisiert wurden. Die Funktionalitäten, welche über die Trialkoxysilane in das Ormocer eingeführt werden, ermöglichen die Photostrukturierung. Durch Mischen verschiedener Ormocere konnte der Brechungsindex in einem weiten Bereich eingestellt werden (1.47–1.56 bei 633 nm). Die optische Dämpfung dieser Materialien lag bei 0,2–0,3 dB/cm (bei 1320 nm) und 0,5–0,6 dB/cm (bei 1550 nm).²⁶ Eine weitere erwähnenswerte Technik zur LWL-Strukturierung stellt das **Photobleaching** dar. Hierbei werden mittels selektiver UV-Bestrahlung (z. B. mit Photomaske) Brechzahländerungen erzielt (Abb. 8). Es handelt sich zumeist um Photoisomerisierungen von photochromen Substanzen, mit denen Polymermaterialien dotiert sind. Photochrome Moleküle wurden schon in optoelektronischen Bauteilen eingesetzt, aber die geringe Stabilität über längere Zeiträume verhinderte bisher die Anwendung in der Industrie.²⁷

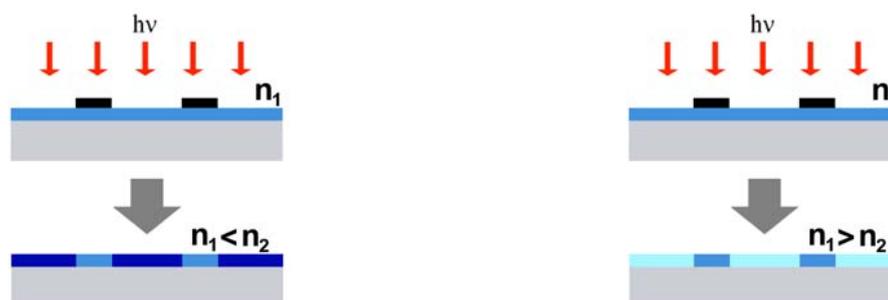


Abb. 8: Erhöhung (links) bzw. Verringerung (rechts) des Brechungsindex bei Bestrahlung

In Abb. 9 ist z. B. die photoinduzierte Elektrozyklisierung von Dithienylethen-Einheiten dargestellt. Hieraus resultiert eine Erhöhung der Polarisierbarkeit der π -Elektronenwolke.²⁸

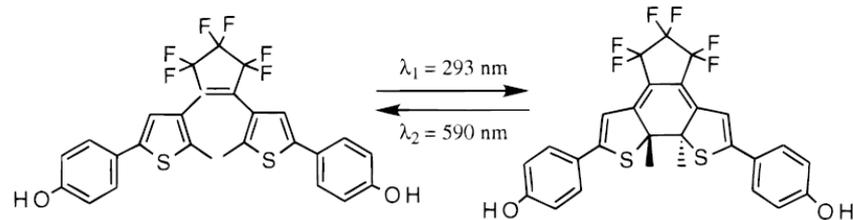


Abb. 9: Reversible photoinduzierte Elektrozyklisierung von Dithienylethen-Gruppen²⁸

Nach diesem Konzept wurde auch ein Polyacrylat dotiert, wodurch ein Brechungsindexhub von $\Delta n = + 5 \times 10^{-4}$ pro 10% an Diarylethen-Derivaten erreicht wurde.²⁹ In anderen Arbeiten zeigte sich eine Brechzahlerrhöhung unter anderem nach Photoisomerisierung von Thiocyanaten,³⁰ Photo-Fries-Umlagerung von Arylestern³¹ und reversibler Cyclodimerisierung von Coumarin.³²

Als Alternativkonzept zur Brechungsindexerhöhung wurde auch die Brechzahlverringering verfolgt: Das Bestrahlen von Hybrimeren aus Si-O-Si Einheiten mit Methacrylatseitengruppen führte zu einer Abnahme des Brechungsindex.³³ Ebenso das Belichten von Polymeren, die mit Azobenzol dotiert wurden, wegen deren Fähigkeit zur *cis-trans* Isomerisierung.³⁴ Analoge Effekte bewirken außerdem Photoisomerisierungs- und photoinduzierte Dimerisierungsreaktionen von photoreaktiven Gruppen auf Polysilsesquioxanen und photoinduzierte Cycloaddition von Polyvinylcinnamat.^{35,36} Die Abspaltung von Stickstoff sowie die Verringerung der Dichte durch Bestrahlung von Azidverbindungen ist in diesem Zusammenhang auch erwähnenswert.

Eine weitere optische Strukturierungsmethode ist das **Photolocking** (Abb. 10): Eine Substanz wird photochemisch in einem niederbrechenden Polymer festgesetzt und im Anschluss der nicht abreagierte Rest mittels Temperatur und/oder Vakuum verflüchtigt.

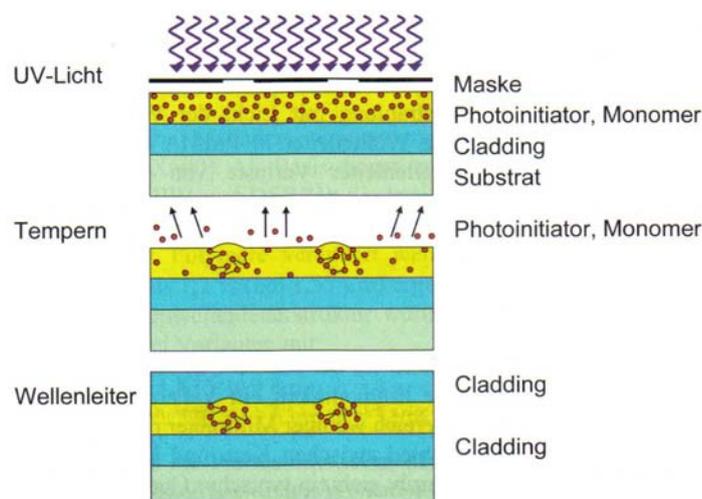


Abb. 10: Schematische Darstellung des Photolocking-Verfahrens³⁷

So konnte z. B. die Brechzahl von modifiziertem **PMMA** durch Bestrahlung mit UV-Licht um 0,015 erhöht werden, indem man es mit 16% Ethyl-2-(1-naphtyl)acrylat dotiert hatte und nach obigem Schema vorgegangen war. So ließen sich mittels Laserstrukturierung LWL herstellen, die eine Dämpfung von 0,20 dB/cm bei 633 nm aufwiesen.³⁸ Fortschritte bezüglich der Auflösung wurden daraufhin durch den Einsatz von Naphtalenthiole erzielt. Bei der Belichtung von Ethyl-2-(1-naphtyl)acrylat waren nämlich neben der photochemischen Addition an die reaktiven Gruppen am Polymer auch Dimere entstanden, die zwar nicht mehr abgedampft werden konnten, aber diffundierten. Letzteres wurde durch den Einsatz eines Thiols ausgeschlossen. Nach der Entwicklung wurde ein Brechungsindexhub von rund $\Delta n = 0,020$ (bei 633 nm) festgestellt.³³

Mit dem Polyguide-Verfahren[®] lieferte DuPont eine modifizierte Form der Photolocking-Methode: In einer Polycarbonat-Matrix wurde eine Mischung aus acrylischen Monomeren und Photoinitiator belichtet, woraufhin acrylische Monomere in die belichteten Bereiche nachdiffundierten. Anschließend wurden die restlichen Monomere via Flutbelichtung im Polycarbonat-Matrixmaterial fixiert. Im letzten Schritt wurde die Matrix laminiert und es resultierten LWL mit Brechungsindexhüben von +0,002 – 0,05 und Dämpfungen von 0,08 – 0,12 dB/cm.³⁹

Die wohl eleganteste Methode zur optischen Strukturierung von LWL stellt die **2-Photonen-induzierte Polymerisation** (2PIP) dar. Die 2-Photonenabsorption, welche von der Nobellaureatin Maria Göppert-Mayer postuliert⁴⁰ und erst vor 3 Jahrzehnten von Kaiser und Garret experimentell belegt wurde,⁴¹ stellt die Basis für

die 2-Photonen induzierte Polymerisation dar. Hierbei heben 2 Photonen ein Molekül vom elektronischen Grundzustand über ein virtuelles Energieniveau in einen angeregten Zustand, wobei die energetische Differenz der Summe der Energien dieser entspricht. Wie häufig dieser Prozess stattfindet, wird durch das Quadrat der Lichtintensität bestimmt.⁴² Die Photoinitiation wird folgendermaßen erklärt: Nach der 2-Photonen-Absorption kann es zu einem Intersystem-Crossing vom kurzlebigen Singulettzustand auf ein Triplettniveau kommen. Aus beiden Zuständen können durch Elektronentransferreaktionen Radikale entstehen, die schließlich die Polymerisation starten.

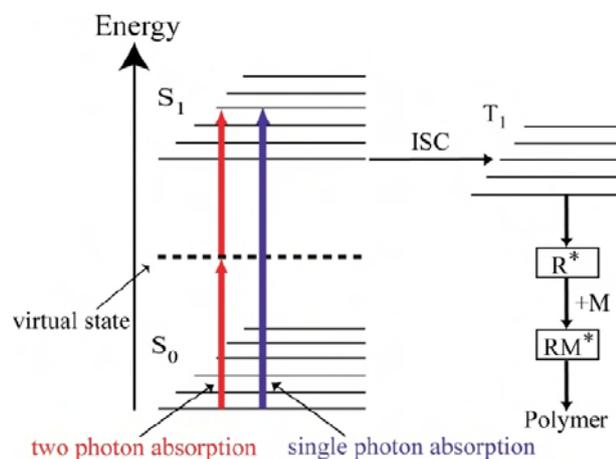


Abb. 11: Vergleich der konventionellen Anregung eines Photoinitiatormoleküls und der 2PA basierten Anregung⁴²

Die Ursache, warum 2PIP laterale Auflösungen bis zu 100 – 200 nm erbringt, liegt in der oben erwähnten Abhängigkeit der 2-Photonenabsorption vom Quadrat der Lichtintensität.⁴³ Abb. 12 vermittelt den eindrucksvollen Unterschied zwischen Ein- und Zweiphotonenanregung am Beispiel der Fluoreszenz von gelöstem Rhodamin B. Die Anregung erfolgte im ersteren Fall mit UV-Licht, im letzteren mit einem Ti:Saphir-Laser bei 800 nm.

Integriert man die Intensität über den Querschnitt, so zeigt sich im Falle der Einphotonenanregung keine Abhängigkeit von der Position, weshalb UV-Licht an der Oberfläche eines Harzes bereits absorbiert wird und somit nur planar strukturiert werden kann (Abb. 13). Bei der 2-Photonenanregung hingegen liegt am Brennpunkt ein signifikantes Intensitätsmaximum vor.⁴⁴ Ausschließlich dort werden Harze gehärtet und 3D-Strukturierung ist möglich.⁴³

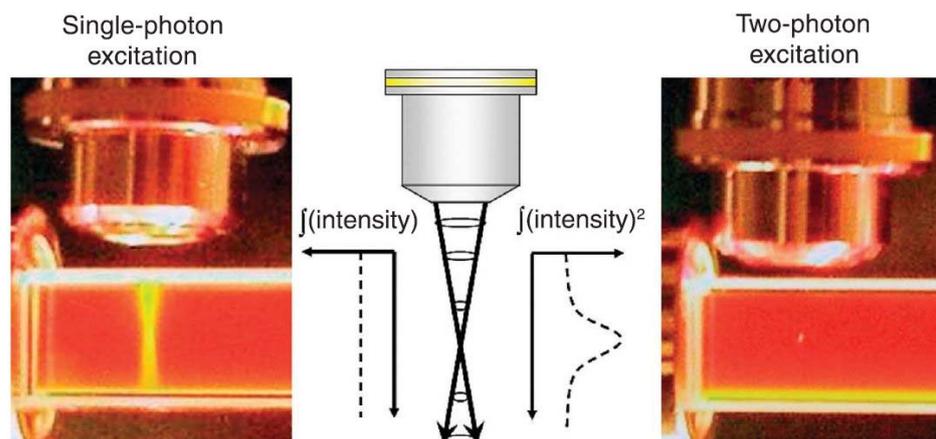


Abb. 12: Vergleich zwischen Einphotonenanregung (links) und 2-Photonenanregung (rechts)⁴⁴

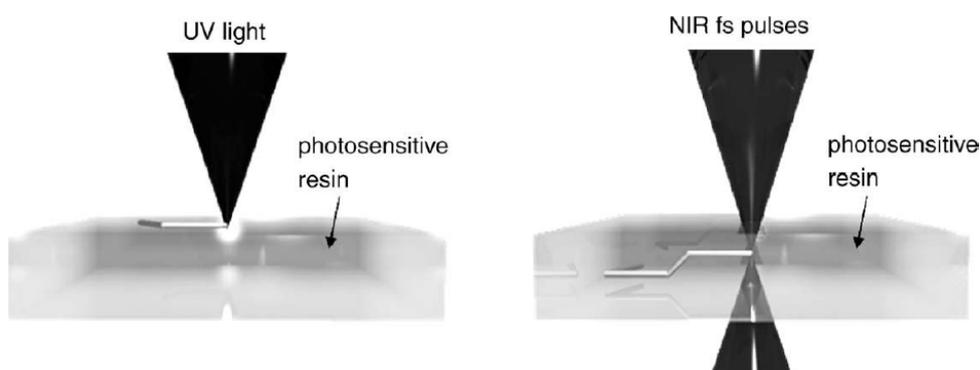


Abb. 13: Vergleich zwischen Einphotonen-Polymerisation (links) und 2PIP⁴³

2PIP wurde bereits in der Vergangenheit in der Forschung für die LWL-Strukturierung eingesetzt: So wurden LWL-Strukturen von Langer et. al. in vorher flutbelichtete Ormocer[®]-Schichten geschrieben wobei ein Brechzahlanstieg $\Delta n = 0,005$ und einer optischen Dämpfung von $0,43 \pm 0.09$ dB/cm bei 594 nm erreicht wurde.⁴⁵

Ebenfalls wurde von Ishihara et al. ein Ansatz präsentiert, wo mit *tert*-Butyl-calix-8-arenacrylat/Pentaerythritoltriacrylat ein radikalisch photoaushärtendes Harz mit kationisch polymerisierenden Monomeren wie 3-Ethyl-3-ethyloxetan-3-yl-methoxymethyloxetan kombiniert wurde. Um die Komponenten selektiv aktivieren zu können, war der radikalische Photoinitiator 2PIP- als auch UV-aktiv und der kationische Photoinitiator lediglich UV-aktiv. Im 2PIP-Modus wurde die kationische Komponente, da sie nicht polymerisierte, aus dem LWL-Kern verdrängt und ein Brechungsindexhub erreicht. Durch UV-Flutbelichtung des umgebenden Harzes wurde der LWL-Mantel gebildet. Das radikalisch gebildete Copolymer besaß eine Brechzahl von 1.523 bei 1300 nm und das kationisch

gebildete bei der gleichen Wellenlänge 1.486. Ebenfalls bei 1300 nm betrug die optische Dämpfung 0,75 dB/cm.⁴⁶

Die 2PIP-Strukturierung von LWL in konventionellem **PMMA** („Perspex“) wurde von Scully et al. untersucht. Es wurde ein Brechungsindexhub von rund $\Delta n = +0,0005$ bei einer Laserwellenlänge von 800 nm, bei der das Material besser als im UV-Bereich durchdrungen wurde, erzielt. Die Brechungsindexänderung beruht hier wahrscheinlich auf thermischen Effekten.⁴⁷

Kern et al. erzielten bei einer Laserwellenlänge von 610 nm durch 2-Photonen induzierte Photo-Fries-Umlagerung bzw. Decarboxylierung von Poly(naphthalen-1-yl-4-vinylbenzoat) eine Brechungsindexerhöhung.⁴⁸

Inführ et. al. erreichten einen merklichen Brechungsindexhub in konventionellem, additionsvernetztem **PDMS** durch Kombination von 2PIP und einem dem Photolocking ähnlichem Konzept: Das vernetzte **PDMS**-Mantelmaterial wurde mit einer auf Acrylaten basierenden, photoreaktiven Monomerformulierung angequollen und LWL wurden bei 800 nm strukturiert. Restmonomere wurden mittels erhöhter Temperatur entfernt. So wurden in den Strukturierungsbereichen Brechungsindexhübe im Bereich von 0.02 und optische Dämpfungswerte im Bereich von 2.3 dB/cm erzielt.⁴⁹

Problemstellung

Die Strukturierung mittels 2-Photonen-induzierter Polymerisation (2PIP) gilt als aussichtsreiche Technologie für die Verbindung von optischen Komponenten auf flexiblen Leiterplatten mittels Lichtwellenleitern. Folgende Eigenschaften sind hierbei in einem LWL-Material zu vereinen:

- möglichst hoher Brechungsindexhub des Kernmaterials gegenüber dem Mantelmaterial
- niedrige optische Dämpfung
- schnelle und kostengünstige Fabrikation
- Temperatur- und Langzeitstabilität

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, neue Systeme für die 2PIP-Strukturierung von photoreaktiven Monomerformulierungen in niederbrechenden polysiloxan-basierenden Matrixmaterialien zu entwickeln. Es sollen folgende Ansätze verfolgt werden:

- orthogonal reaktive Polysiloxanmatrix-Monomer-Systeme
- hochbrechende Acrylate als Monomere
- Thiol-En-Photopolymerisation
- Kationische Polymerisation von hochbrechenden, temperaturstabilen Polysiloxanen

Die entsprechenden Lichtwellenleitermaterialien sollen im Hinblick auf optische Dämpfung und Brechungsindex charakterisiert werden. Im Übrigen wird noch eine Verbesserung der Haftung von Polysiloxanfilmen auf den Polyimidträgermaterialien mittels Oberflächenmodifikation durch koreaktive Gruppen angestrebt. Schlussendlich soll an ersten 2PIP-Experimenten die Eignung der neuen Konzepte untersucht werden.

Allgemeiner Teil

1. Allgemeine Anforderungen an Monomere und Matrixmaterialien

Für die Lichtwellenleitung ist der relative Brechungsindexhub Δ , der mittels 2PIP erreicht wird, als Differenz der Brechzahlen von Kern- und Mantelmaterial dividiert durch die Brechzahl des Mantelmaterials, von großer Bedeutung. Als Matrixmaterial waren Polysiloxane aufgrund ihres relativ niedrigen Brechungsindex, ihrer exzellenten mechanischen Eigenschaften und der thermischen Beständigkeit vorgegeben. Somit war bei der Auswahl der Monomere eine möglichst hohe Brechzahl der resultierenden Photopolymere ein sehr wichtiger Aspekt. Eine weitere Bedingung, welche ein Monomer erfüllen musste, war eine geeignete Flüchtigkeit, um einerseits nach erfolgter 2PIP das Restmonomer abdampfen zu können, aber andererseits keine signifikante Menge der Monomerformulierung während des Fabrikationsprozesses an die Gasphase zu verlieren. Neben den oben genannten Eigenschaften war auch eine ausreichende photochemische Reaktivität von zentraler Bedeutung, um mit einer akzeptablen Geschwindigkeit und Laserleistung strukturieren zu können. Bei zu niedriger Geschwindigkeit und/oder hoher Leistung wird die Polymerisation nicht wie gewünscht photochemisch, sondern thermisch initiiert, bzw. kommt es zu verbrannten Stellen.

Einer der größten Vorteile der 2PIP-Technologie gegenüber alternativen Strukturierungsmethoden ist die Tatsache, dass die Polymerisation in einem kleinen Volumenelement im Inneren eines für den Laser transparenten Materials erfolgen kann, während alle anderen Bereiche des Materials unberührt bleiben. Um diesen Vorzug zu nutzen, muss auf möglichst direktem Wege ein Probenkörper, bestehend aus einem vernetzten Matrixmaterial, welches gleichmäßig verteilt photoreaktive Monomerformulierung enthält, erzeugt werden. Für Polysiloxane als Matrixmaterialien sollten diesbezüglich zwei Konzepte verfolgt werden: Zum einen können bereits vernetzte Polysiloxankörper bis zur Gewichtskonstanz in der Monomerformulierung angequollen werden.⁵⁰ Die einfachere und schnellere Methode

hingegen besteht darin, unvernetztes Polysiloxan mit Monomerformulierung zu vermischen und im Anschluss selektiv das Matrixmaterial auszuhärten. Hierbei werden der relativ zeitintensive Quellschritt und eine daraus resultierende Volumenzunahme der Proben vermieden. Außerdem ergibt sich ein Vorteil bei der Einstellung des Monomergehalts: Im ersteren Verfahren lässt sich bei einer bestimmten Temperatur durch Anquellen für jede Kombination von Matrixkörper und Monomerformulierung lediglich ein über den Probenkörper weitgehend homogener Monomergehalt und letztlich auch Photopolymergehalt realisieren. Im letzteren Fall hingegen ist es durch gezielte Einwaage möglich, bis zu einer durch die Härbarkeit der Matrix definierten Obergrenze beliebige Monomer- und Photopolymergehalte zu erzielen. Abb. 14 verdeutlicht die beschriebenen Prozesse, wobei die hier getroffene Einteilung in „**Prozess A**“ und „**Prozess B**“ im Folgenden weiterverwendet wird.

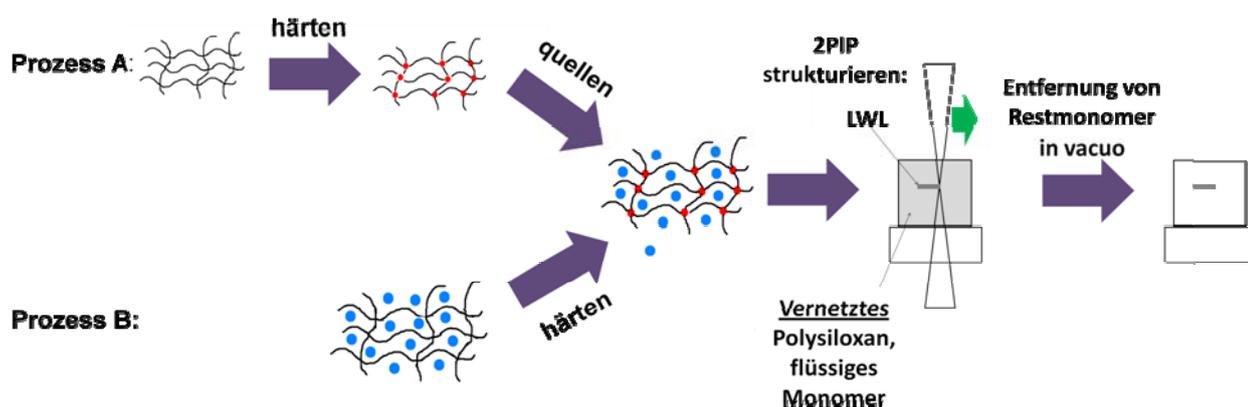


Abb. 14: Gegenüberstellung der in dieser Arbeit angewandten Verfahren zur LWL-Herstellung

Für **Prozess A** sollte das Matrixmaterial folgende Kriterien erfüllen: Zum einen darf es nicht zu viskos sein, damit Luftblasen, welche beim Mischvorgang entstehen, im Vakuum entfernt werden können. Außerdem muss zu starke Sprödigkeit vermieden werden, um den Brechungsindex am Abbe-Refraktometer messen zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch keine Optimierung der mechanischen Eigenschaften bis zur Eignung für flexible Leiterbahnen verfolgt. Ein äußerst wichtiges Kriterium stellt die Kompatibilität mit der Monormischung dar, die sich in der Quellbarkeit und Mischbarkeit von Matrixmaterial und Monomerformulierung äußert. Letztlich entscheidend aber ist die Kompatibilität des Matrixmaterials mit dem Photopolymer. Mangelt es an dieser, ist das Hybridmaterial aufgrund von

Phasenseparation und der daraus resultierenden optischen Streuung trübe und kann nicht für LWL verwendet werden. Grundsätzlich muss die Matrix für **Prozess B** dieselben Anforderungen erfüllen wie für **Prozess A**. Es kann jedoch eine höhere Viskosität der Matrixformulierung toleriert werden, da diese durch Mischen mit den dünnflüssigen Monomeren merklich herabgesetzt wird. **Prozess B** ist folglich aus verfahrenstechnischer Sicht zwar klar zu bevorzugen, aber für die selektive Aushärtung der Matrix im Beisein von Monomerformulierung ist orthogonale Reaktivität von Monomer und Matrixformulierung Voraussetzung.

Beim Screening nach neuen Systemen wurde daher folgendermaßen vorgegangen: Im ersten Schritt wurde die Härbarkeit der entsprechenden Monomerformulierung mittels 1-Photonen-Photopolymerisation an einer UV-Lampe getestet. Von den resultierenden Photopolymeren wurde der Brechungsindex bestimmt. Bei guter Härbarkeit und akzeptablen mechanischen Eigenschaften sowie ausreichend hoher Brechungsindices der Photopolymere wurde ein passendes Matrixmaterial ausgewählt: Hierzu wurde bei bleibender Transparenz nach Vermischen der Monomerformulierung mit dem ungehärteten Matrixmaterial auf Härbarkeit des Matrixmaterials in Gegenwart der Monomerformulierung getestet. War diese nicht gegeben, wurde die Möglichkeit, bereits ausgehärtetes Matrixmaterial mit Monomerformulierung gemäß **Prozess A** anzuquellen, eruiert. Schließlich wurde die Entfernung des Restmonomers durch Abdampfen im Vakuum bzw. erhöhter Temperatur getestet.

2. Polysiloxan-Polyacrylat Hybridmaterialien

2.1. Referenzsystem

In einer vorangegangenen Arbeit⁴⁹ wurde erfolgreich eine Kombination aus den Monomeren Acrylsäureisobornylester (**AIB**, $n = 1.476$) und 1,4-Butandioldiacrylat (**BDA**, $n = 1.456$) zusammen mit dem additionsvernetzenden Silikonkautschuk Elastosil RT 601 (Abb. 15, $n = 1.408$) als Matrix verwendet (**Matrix I**) und LWL via **Prozess A** hergestellt.

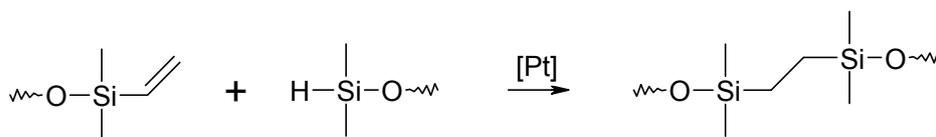
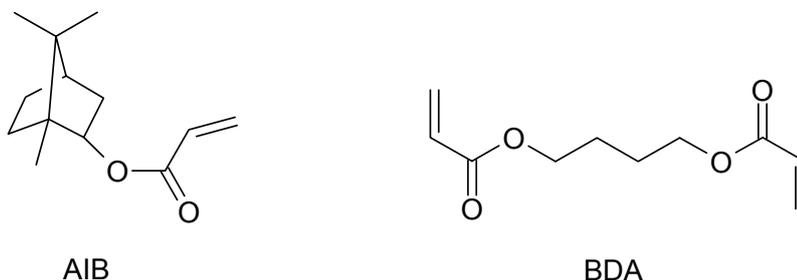


Abb. 15: Prinzip der Additionsvernetzung von PDMS

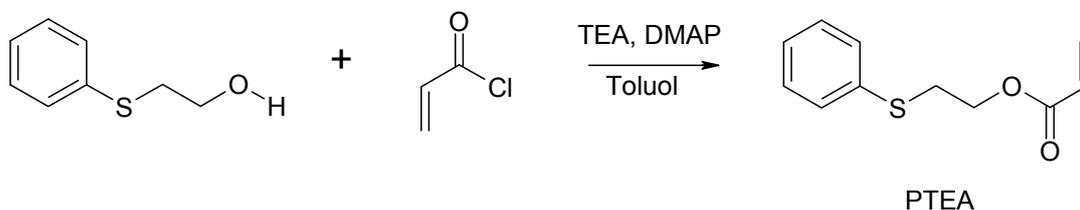
AIB erfüllte die Anforderungen bezüglich Flüchtigkeit, Photoreaktivität und Kompatibilität mit **Matrix I**. Außerdem wies das entsprechende Homopolymer im Vergleich mit dem Matrixmaterial eine deutlich erhöhte Brechzahl auf und war mit diesem gut kompatibel. **BDA** diente zur Vernetzung von **AIB**, um dadurch eine bessere Temperaturstabilität sowie eine erhöhte Reaktivität zu erreichen. Die relativ schlechte Kompatibilität mit der Matrix war insofern von Nutzen, als dass durch das Verhältnis der beiden Monomere die Quellung über einen weiten Bereich gesteuert werden konnte. Im Folgenden wird dieses Konzept mit „**System 1**“ bezeichnet.



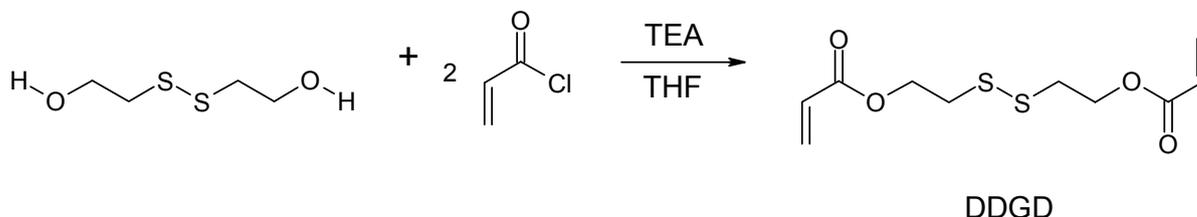
2.2. Auswahl der Monomere und Synthesen:

Um den Brechungsindex gegenüber Formulierung aus obigen Monomeren zu steigern, wurde 2-Phenylthioethylacrylat (**PTEA**) als Monomer ausgewählt. Bei einem Brechungsindex von 1.564 war **PTEA** bei 0.01 mbar und 30°C gut verdampfbar. Die

Synthese wurde in Anlehnung an eine Arbeit von Olson folgendermaßen durchgeführt:⁵¹



2-Phenylthioethanol wurde mit 1.6 äq. Acrylsäurechlorid in Gegenwart von 1 äq. N,N'-Dimethylaminopyridin (**DMAP**) und 1 äq. Triethylamin (**TEA**) in Toluol umgesetzt. Das durch Extraktion gewonnene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt, wobei **PTEA** in einer Ausbeute von 27% rein erhalten wurde. Partielle Polymerisation von **PTEA** konnte durch Zugabe von 1000 ppm 4-Methoxyphenol (**MEHQ**) verhindert werden. Analog zu **System 1** sollte mit dem difunktionellen Monomer 2,2'-Dithiodiethanoldiacrylat (**DDGD**, n=1.499) Vernetzung der LWL-Strukturen bewirkt werden. Die Verbindung zeichnet sich laut Literatur durch einen außergewöhnlich hohen Brechungsindex ($n = 1.5719$).⁵² Sie konnte in einer Stufe in Anlehnung an einer Arbeit von Hong et. al. hergestellt werden:⁵³



Hierfür wurde 2,2'-Dithiodiethanol mit einem 5-fachen Überschuss an Acrylsäurechlorid in der Gegenwart von 1 äq. **TEA** in Tetrahydrofuran (**THF**) umgesetzt. Das durch extraktive Aufarbeitung gewonnene Produkt wurde mit einer Reinheit von ca. 80% in einer Ausbeute von 19% erhalten.

2.3. Auswahl der Matrices

Aufgrund der verfahrenstechnischen Vorteile lag es nahe, **Prozess B** auf das aus **AIB** und **BDA** bestehende Monomersystem anzuwenden. Dieses Konzept wird im Folgenden als „**System 2**“ bezeichnet. Als Matrix wurde hierzu silanolterminiertes **PDMS** (im Folgenden als **PDMS IIa** geführt, M_w ca. 1500 Da) mit

Methyltriacetoxysilan:Ethyltriacetoxysilan 8:2 (**METS**) als Kondensationsvernetzer und Dibutylzinndilaurat (**DBTDL**) als Kondensationskatalysator eingesetzt. Als Füllstoff diene Aerosil.

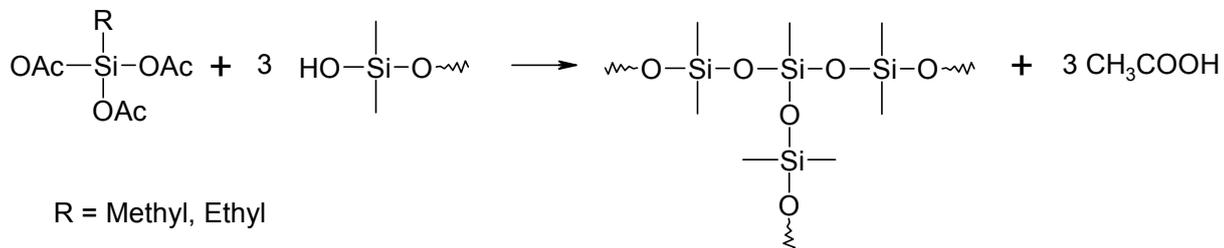


Abb. 16: Prinzip der Kondensationsvernetzung von PDMS

Als erstes Indiz für die Kompatibilität zwischen Matrix und Monomerformulierung diene die Transparenz nach dem Mischvorgang. Sie war schlechter als im Fall von **System 1**, denn es mussten bei ähnlicher Trübung ein höherer Anteil an hochkompatiblen **AIB** in die Monomerformulierung eingesetzt werden. Die in Abb. 16 gezeigte Kondensationsvernetzung in Gegenwart der Monomerformulierung war erfolgreich, wobei der Vernetzungsgrad im Beisein von Monomerformulierung geringer war, was sich im Material durch erhöhte Weichheit äußerte. Aus diesem Grund wurden **METS** und **DBTDL** stets zum gleichen Anteil von 6.8% bzw. 2.3% im Bezug auf die gesamte Mischung aus Matrixmaterial und Monomerformulierung eingesetzt. Je höher der Monomergehalt, desto höher war folglich auch das Verhältnis von **METS** bzw. **DBTDL** zu **PDMS Ila**, wodurch auch bei höheren Monomergehalten die Vernetzung sichergestellt war. Diese Matrix wird im Folgenden als „**Matrix Ila**“ bezeichnet, während der mit **Matrix Ila** gut kompatiblen Mischung von **AIB** und **BDA** im Verhältnis 8:2 die Bezeichnung „**Monomersystem II**“ zukommt. Nach radikalischer Photopolymerisation von **Monomersystem II** in **Matrix Ila** erschien das Material etwas trüber, aber noch immer relativ transparent im sichtbaren Wellenlängenbereich. Aufgrund der besseren mechanischen Eigenschaften wurde das kondensationsvernetzende **PDMS** Elastosil E41 (n = 1.412, im Folgenden als „**Matrix I Ib**“ bezeichnet) ebenfalls als Matrix herangezogen. Die Realisierung von **Prozess B** für das hochbrechende Monomer **PTEA** wird im Folgenden mit „**System 3**“ bezeichnet. Hierzu wurde zunächst die **PDMS**-basierende **Matrix Ila** getestet. Bereits beim Vermischen der flüssigen Komponenten stellte sich starke Trübung ein, weshalb von dieser Variante abgesehen wurde. Die

nachfolgenden Tests gründeten auf der Überlegung, dass **PTEA** aufgrund seiner Phenylgruppe mit phenylsubstituierten Polysiloxanen besser kompatibel sein müsste als mit ausschließlich Methyl-basierendem Polysiloxan. An ausschließlich phenylsubstituierte Polysiloxane ($n = \text{ca. } 1.610$) war aus Gründen des erzielbaren Brechungsindexhubs nicht zu denken, weshalb silanolterminierte Diphenyl-Dimethylsiloxan Copolymere (**DDSC**) mit verschiedenen Anteilen von kompatibilisierenden Diphenylsiloxaneinheiten (Tab. 1) auf ihre Eignung untersucht wurden.

Tab. 1: Tests von verschiedenen silanolterminierten DDSC auf Kompatibilität mit PTEA; im Falle von Viskositätsangaben standen keine Angaben für das Molekulargewicht (M_w) zur Verfügung

DDSC	Brechungsindex	Diphenylsiloxangehalt [%]	M_w [Da]/ Viskosität [cSt]	Kompatibilität mit PTEA
1	1.421	2.5-3.5	6000-8000 cSt	Sehr schlecht
2	1.469	12-15	1500-2500 cSt	Eher schlecht
3	1.473	14-18	900-1000 Da	Gut

Nach dem in Tab. 1 dargestellten Kompatibilitätstests führte eine Mischung von zwei kondensationsvernetzten **DDSC** unterschiedlichen Molekulargewichts schließlich zum Erfolg: Das Copolymer **DDSC 3** mit ähnlichem Phenylgehalt wie **DDSC 2** aber geringerem Molekulargewicht war gut kompatibel mit **PTEA**, für das viskosere **DDSC 2** traf hingegen das Gegenteil zu. Es war jedoch nicht möglich, ausschließlich ersteres Copolymer einzusetzen, da wegen zu hoher Vernetzungsdichte sehr sprödes Matrixmaterial resultierte. Schließlich konnte ein Kompromiss zwischen Elastizität und Kompatibilität gefunden werden (Tab. 2).

Tab. 2: Optimierung der mechanischen Eigenschaften von kondensationsvernetzten DDSC

DDSC	Verhältnis	Mechanische Eigenschaft bei vollständiger Härtung
3	-	sehr spröde
3:2	4:1	spröde
3:2	1:1	wenig spröde

Das disulfidhaltige Diacrylat **DDGD** als hochbrechender Vernetzer für Photopolymere auf Basis von **PTEA** konnte nicht eingesetzt werden, da sich schon beim Vermischen von geringen Mengen **DDGD** sowohl mit silanolterminiertem **PDMS IIa** als auch mit dem niederviskosen Copolymer **DDSC 3** starke Trübung einstellte. Copolymere aus **PTEA** und dem auf Butandiol-basierenden Diacrylat **BDA** im Verhältnis 10:1 erwiesen sich als kompatibel mit einer auf **DDSC 2** und **DDSC 3** im Verhältnis 1:1 beruhenden kondensationsvernetzenden Matrix. **PTEA** und **BDA** im Verhältnis 10:1 - im Folgenden mit „**Monomersystem III**“ bezeichnet - bildeten nach Zusatz von 1% des Photoinitiators Irgacure 819 und UV-Belichtung ein relativ hartes Netzwerk. Am Ende der Optimierung (Tab. 3) stand eine Formulierung aus **Monomersystem III** (mit entsprechendem Photoinitiator) entsprechend dem angestrebten Polymergehalt, **DDSC 2:DDSC 3** im Verhältnis 1:1, **DBTDL** als Vernetzungskatalysator, Aerosil als Füllstoff und **METS** als Kondensationsvernetzer.

Tab. 3: Komponenten und Kriterien für die Formulierung von PTEA- und DDSC-basierenden Hybridmaterialien

	Komponenten	Kriterien	Anteil / Verhältnis
Monomersystem III	PTEA, BDA	Hoher Brechungsindex bei Kompatibilität der Copolymere mit der Matrix und ausreichender Vernetzung durch BDA	PTEA:BDA 10:1
	DDSC 2 und 3	Flexibilität & Kompatibilität	DDSC 3: DDSC 2 1:1
Matrix III	DBTDL	Minimaler für Katalyse der Kondensation benötigter Anteil	2.0% (im Bezug auf Monomer-Matrixformulierung)
	Aerosil	Minimaler für ausreichende mechanische Eigenschaften benötigter Anteil	0.4% (im Bezug auf Monomer-Matrixformulierung)
	METS	Vollständige Härtung bei minimaler Sprödigkeit	10.5% (im Bezug auf Monomer-Matrixformulierung)

Um eine transparente Mischung zu erhalten war es notwendig, die Monomerformulierung vor dem Füllstoff beizumischen. Zu hohe Füllstoffanteile führten zu erhöhter Trübheit im Matrixmaterial. Auch hier fiel bei gesteigertem Monomergehalt die Vernetzung geringer aus und das Material war fühlbar weicher. Aus diesem Grund wurden **METS** und **DBTDL** stets zum gleichen Anteil von 10.5% bzw. 2.0% im Bezug auf die gesamte Mischung aus Matrixmaterial und Monomerformulierung zugesetzt. Je höher der Monomergehalt, desto höher war folglich auch der Anteil von **METS** bzw. **DBTDL** im Bezug auf die 1:1 Mischung von **DDSC 2** und **DDSC 3**, wodurch auch bei höheren Monomergehalten Vernetzung

erreicht wurde. Die in Tab. 3 gezeigte Matrix wird im Folgenden als „**Matrix III**“ bezeichnet. Nach der UV-induzierten Polymerisation von **Monomersystem III** (Photoinitiator: 1% Irgacure 819) in **Matrix III** war das Hybridmaterial bis ca. 25% Photopolymergehalt transparent, darüber hingegen schon äußerst trübe.

3. Hybridmaterialien Thiol-En-Photopolymeren und Polysiloxanen

Thiol-En-Polymere haben aufgrund ihres Schwefelgehalts einen deutlich höheren Brechungsindex im Vergleich zu anderen Polymermaterialien sowie eine geringe Schrumpfung und gute mechanische Eigenschaften. Im Übrigen stellt die Sauerstoffinhibierung bei der Thiol-En-Polymerisation kein Problem dar. Diese sehr relevanten Vorzüge machen die Herstellung von Hybridmaterialien aus Polysiloxanen und Thiol-En-Polymeren als potentielle LWL-Materialien sehr interessant.

Die Thiol-En Reaktion läuft über einen radikalischen Kettenmechanismus ab, der 2 Schritte (Abb. 17) beinhaltet: Auf Addition eines Thiylradikals an eine C-C Mehrfachbindung des sogenannten „Ens“ folgt H-Abstraktion an einem weiteren Thiol durch das gebildete Radikal, wobei sich ein weiteres Thiylradikal bildet. Die Termination erfolgt durch Rekombination von beiden radikalischen Spezies.

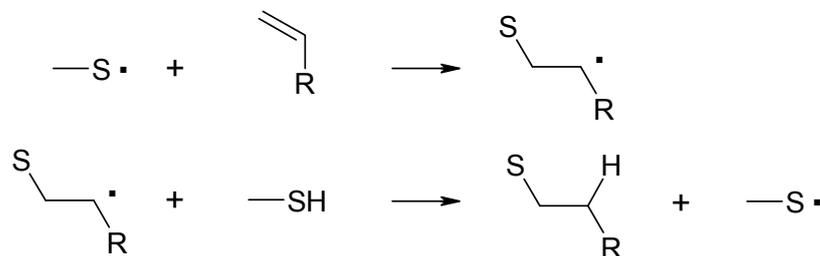


Abb. 17: Propargationssschritte der Thiol-En-Polymerisation

Für En-Komponenten gilt im Bezug auf die Thiol-En-Reaktivität folgende Reaktivitätsreihe: Vinylether > Allylether > Acrylate > Methacrylate.

3.1. Auswahl der Monomere

Als Thiol-Komponente wurde zunächst 1,10-Decandithiol (**DD**, $n = 1.495$) herangezogen. Aufgrund der zehn Methylenheiten waren im Bezug auf den Brechungsindexhub der ausgebildeten Netzwerke zwar Abstriche hinzunehmen,

nebst dem Siedepunkt galt es aber vor allem im Hinblick auf die Kompatibilität dem relativ hydrophoben Matrixmaterial gerecht zu werden.

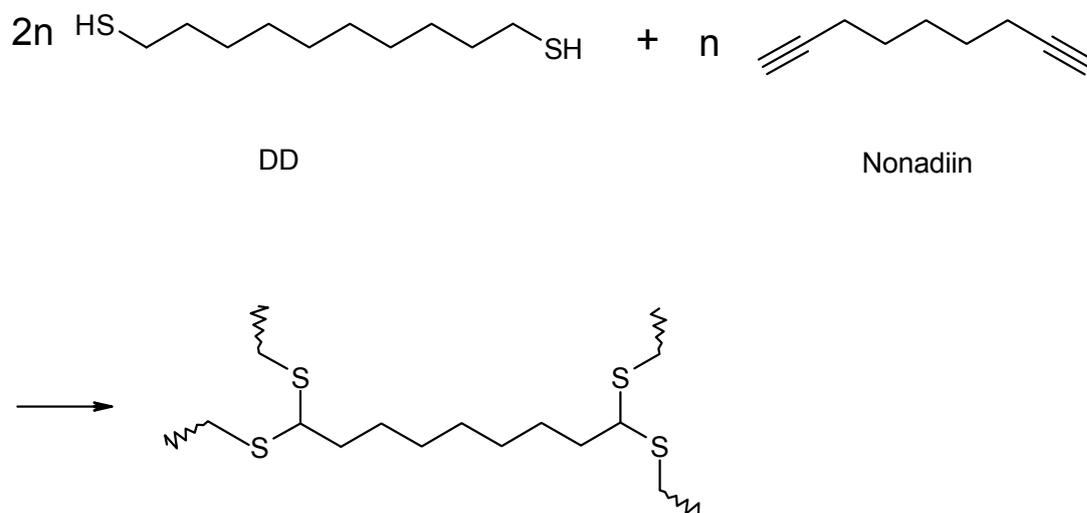


Abb. 18: Thiol-En Reaktion des relativ hydrophoben DD mit dem tetrafunktionellen Nonadiin

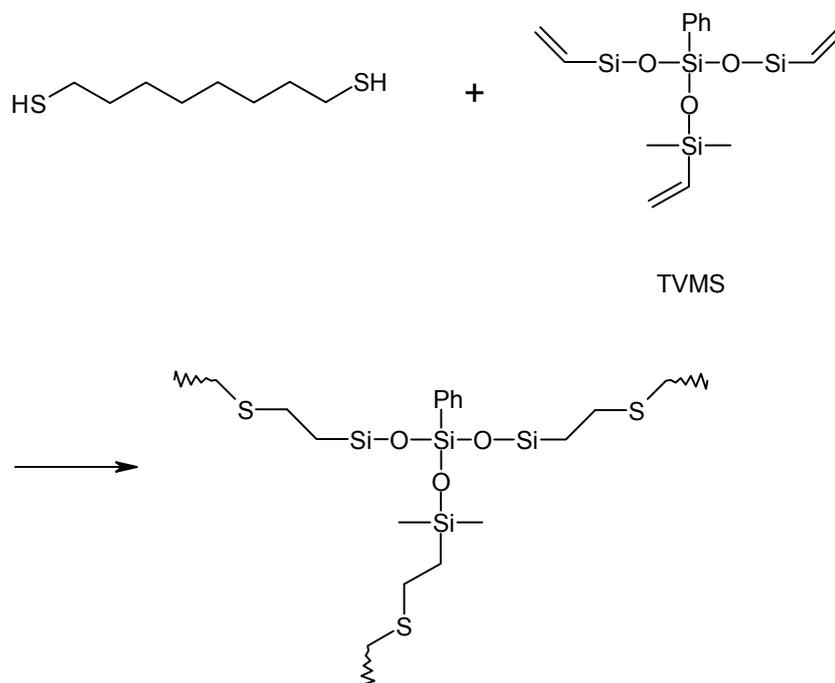


Abb. 19: Thiol-En Reaktion von DD mit dem Siloxan-basierenden trifunktionellen En TVMS
 Aus demselben Grund wurde mit Nonadiin ein aliphatisches, vernetzbares „In“ ausgewählt. Da Nonadiin aufgrund seiner 2 Dreifachbindungen 4 mal nach dem Thiol-En-Mechanismus reagieren kann, enthielt die entsprechende Thiol-En Formulierung 2 äq. Dithiol und 1 äq. Nonadiin (Abb. 18). Tris(vinyldimethylsiloxy)-

methysilan (**TVMS**, $n = 1.416$) wurde auch für Photopolymerisationsversuche in Kombination mit dem Dithiol **DD** getestet mit der Absicht, dem Thiol-En Netzwerk neben guter Kompatibilität mit der entsprechenden Polysiloxanmatrix gute mechanische Eigenschaften zu verleihen. Es wurde ein transparentes aber etwas sprödes Netzwerk (Abb. 19) erhalten.

Als hydrophile Alternative zu obigem aliphatischem Thiol-En System wurden für den Einsatz in polyethylenglykolmodifizierten Silikon Formulierungen aus dem glykolbasierten Dithiol 2,2'-(Ethylendioxy)diethanthiol (**DOD**, $n = 1.509$) und den glykolbasierten Enen Triethylenglykolvinyylether (**TEGDVE**, $n = 1.453$), Dipropylenglykoldiacrylat (**DPGDA**, $n = 1.451$) und Ethylenglykoldimethacrylat (**EGDMA**, $n = 1.454$) getestet (Abb. 20).

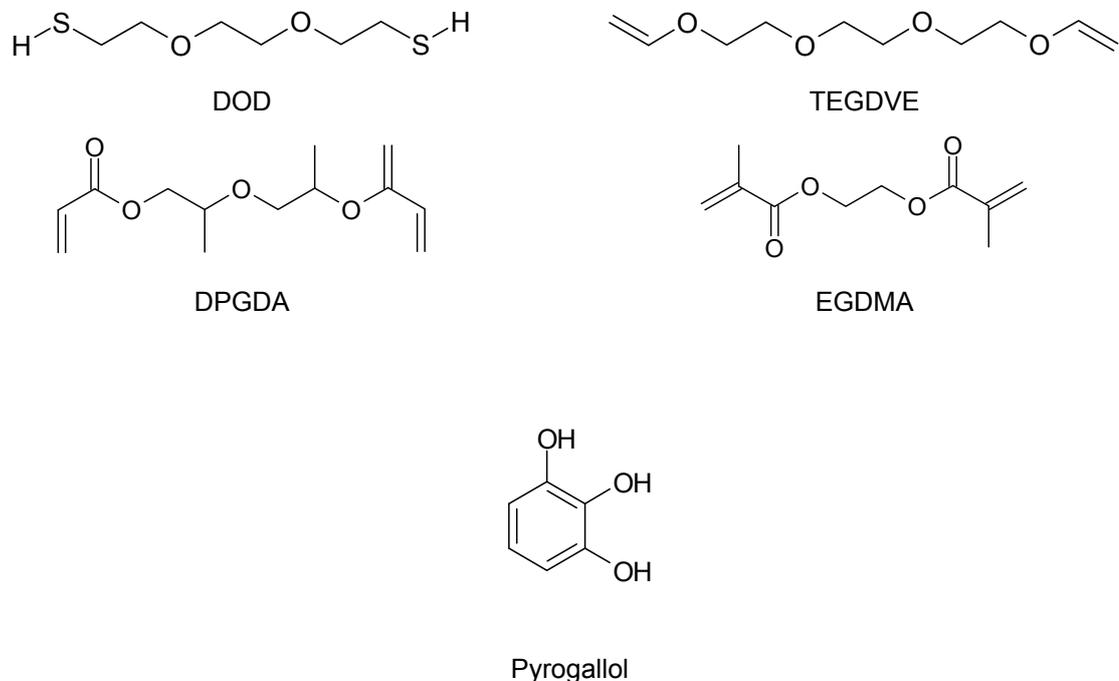


Abb. 20: DOD als Thiol-En-Reaktionspartner für TEGDVE, DPGDA und EGDMA; Pyrogallol als sehr wirksamer Inhibitor für Thiol-En Formulierungen

Ein generelles Problem der Thiol-En-Technologie ist die Lagerstabilität der Mischungen. Auch im Zuge der vorliegenden Arbeit gelang es nicht, stöchiometrische Mischungen aus **DOD** und **TEGDVE** bzw. **DPGDA** mit dem für Thiol-En Mischungen wirksamsten Inhibitor Pyrogallol⁵⁴ (Abb. 20) über eine Zeitspanne stabil zu halten, welche dem Zeitrahmen der LWL-Herstellung entsprach. Im Falle von einer äquimolaren, durch Pyrogallol in einer Konzentration von 90 mM

stabilisierten Mischung von **DOD** und **TEGDVE** war am frühesten eine Erhöhung der Viskosität zu beobachten. Eine analoge Formulierung von **DOD** und **EGDMA** ließ sich hingegen tagelang bei Raumtemperatur lagern, ohne merklich zu polymerisieren. Hoyle deutet die Stabilisierung von äußerst reaktiven, vinyletherhaltigen Thiol-En-Systemen durch Zusatz von Methacrylaten an.⁵⁴ Mit der Kombination von **EGDMA** mit **TEGDVE** bzw. **DPGDA** in einer Mischung mit **DOD** konnte dies nachvollzogen werden. Für folgende Thiol-En Formulierung wird die Bezeichnung **Monomersystem IV** verwendet:

Tab. 4: Zusammensetzung von Monomersystem IV

DOD	EGDMA	DPGDA
(1 äq.)	(0.5 äq.)	(0.5 äq.)
48.3 %	26.2 %	25.5 %

Das dem **Monomersystem IV** entsprechende Thiol-En-Polymer war aufgrund der Difunktionalität von **DOD** unvernetzt und dadurch relativ weich und brüchig. **TVMS** war im Zuge dieser Anwendung als En für das glykolbasierte Dithiol **DOD** unbrauchbar, weil die Komponenten sich in Gegenwart von Pyrogallol nicht mischten. Ohne Inhibitor verschwand nach wiederholtem Schütteln die Phasengrenze, was auf die Thiol-En Reaktion zurückzuführen ist.

3.2. Auswahl der Matrix

Aufgrund der starken Nukleophilie der Thiole konnte der aus verfahrenstechnischer Sicht zu bevorzugende **Prozess B** nicht mittels kondensationsvernetzenden Polysiloxanmaterialien angewendet werden. Auch der Versuch, das Si-H vernetzende, im Referenzsystem eingesetzte Elastosil RT 601 (**Matrix I**) in Gegenwart von 1,10-Decandithiol zu vernetzen, war nicht erfolgreich. Vermutlich wirkte die Thiolgruppe als Katalysatorgift und verhinderte dadurch die Pt-katalysierte Additionsvernetzung. Aus diesem Grund wurde von **Prozess B** abgesehen und weitere Experimente wurden via **Prozess A** durchgeführt. Überraschenderweise war die Kompatibilität des Dithiols **DD** mit diversen Polysiloxan-Materialien wie der additionsvernetzenden **Matrix I**, kommerziell erhältlicher, kondensationsvernetzter **Matrix IIb** sowie peroxidvernetzten phenylhaltigen **DDSC** ($M_w = \text{ca. } 60000 \text{ Da}$) eher

schlecht. Als sich herausstellte, dass alle hergestellten Hybridmaterialien, welche auf **DD** basierten, äußerst trüb waren, wurden **DOD**-basierende Materialien untersucht. Die Tatsache, dass sowohl **DOD** also auch **TEGDVE**, **DPGDA** und **EGDMA** Glykoleinheiten beinhalten, bewirkte gute Kompatibilität mit **TEGO RAD 2300** (Abb. 21)

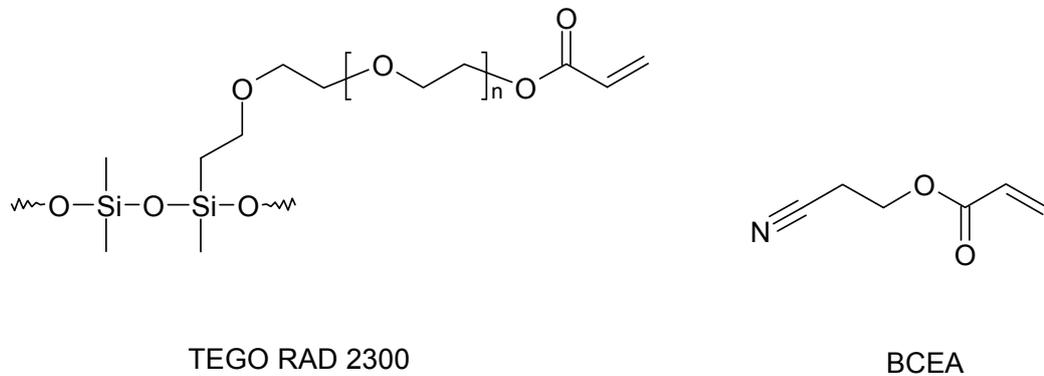


Abb. 21: Photochemisch vernetzbare Komponenten der für System 4 getesteten Matrixmaterialien

So wurde dieses mit seitenständigen Polyetheracrylat-Einheiten ausgestattete **PDMS**-Derivat durch UV-Bestrahlung ausgehärtet und im Anschluss mit **Monomersystem IV** (1% Irgacure 819) gequollen, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hatte. Bei der Belichtung trat lediglich eine schwache Trübung des Materials auf. Im Hinblick auf die Anwendung im Bereich flexibler LWL hat gehärtetes **TEGO RAD 2300** den Nachteil starker Sprödigkeit (Tab. 5, Matrix **IVa**). Dieses Problem konnte durch den Zusatz von Beta-Cyanoethylacrylat (**BCEA**, Abb. 21) gelöst werden, da dessen Homopolymer elastische Eigenschaften besitzt. Bei höheren Anteilen von **BCEA** wurde jedoch Trübung beobachtet (Tab. 5, Matrix **IVb**). Dem in Tabelle zuletzt genannten Matrixmaterial kommt die Bezeichnung „Matrix **IVc**“ zu. Die Kombination aus **Monomersystem IV** und Matrix **IVc** wird im Folgenden als „**System 4**“ geführt.

Tab. 5: Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von TEGO RAD 2300 durch Anteile von BCEA

Matrix	TEGO RAD 2300 [%]	BCEA [%]	Darocur 1173 [%]	Eigenschaften
IVa	99%	-	1%	transparent/sehr spröde
IVb	50%	49%	1%	elastomerenähnlich/etwas trüb
IVc	80%	19%	1%	Weniger spröde/ transparent

4. Hybridmaterialien aus hoch- und niederbrechenden Polysiloxanen

4.1. Auswahl der Monomere

Als weitere Alternative zur radikalischen 2PIP von Acrylaten wurde ein System angestrebt, bei dem die 2PIP mittels Onium-Salzen als Photoinitiatoren auf kationischem Wege abläuft. Phenylhaltige Polysiloxane als Photopolymere waren aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften, der hohen thermischen Stabilität und der hohen Brechzahlen erstrebenswert. Für die kationische Photopolymerisation spricht, dass das Problem der Sauerstoffinhibierung wegfällt. Nachteilig ist die vergleichsweise niedrige Polymerisationsschwindigkeit. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl die kationisch ringöffnende Photopolymerisation als auch die Photokondensation getestet (Abb. 22)

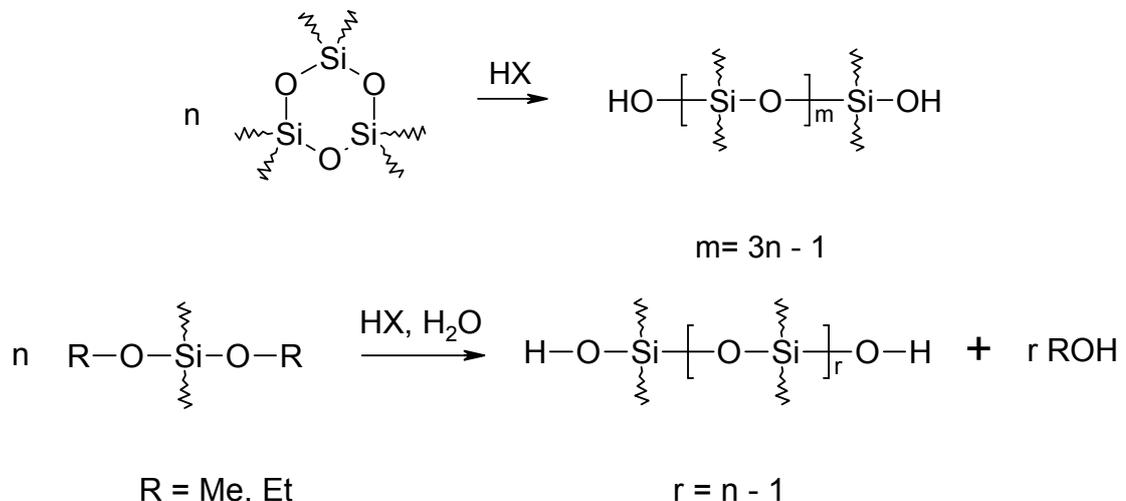


Abb. 22: Prinzip der kationisch ringöffnenden Photopolymerisation (oben) und der Photokondensation (unten); HX=Photosäure

Als Testmonomer für die kationisch ringöffnende Photopolymerisation diente deshalb Trimethyltriphenylcyclotrisiloxan (**TTCS**, $n = 1.540$, $M_w = 408.86$ Da, Abb. 23). Mittels GPC-Analyse konnte, trotz ungeeigneter Kalibration mit Polystyrol (**PS**) als Standard, gezeigt werden, dass **TTCS** unter UV-Belichtung im Beisein von 10 wt% des kationischen Sulfonium-basierenden Photoinitiators Cyracure 6976 Oligomere bildet. So wurden bei 5 min Belichtung durch eine UV-Lampe Peaks bei 458, 621 und 14321 Da erhalten. Weiterführende Experimente mit **TTCS** waren dennoch nicht

zielführend, da die nötige Flüchtigkeit für die Entfernung des Restmonomers nicht gegeben war. Tetramethyldiphenylcyclotrisiloxan (**TDCS**, $n = 1.502$, Abb. 23), welches zu ähnlich hochbrechenden Oligomeren führen würde, war jedoch kommerziell nicht verfügbar und für die Eigenherstellung zu aufwendig. Pentamethylmonophenylcyclotrisiloxan (**PMCS**, Abb. 23) mit einem Brechungsindex von 1.454 kam nicht zum Einsatz, weil kein ausreichender Brechungsindexhub durch Oligomere im Vergleich zu **PDMS** erwartet wurde.

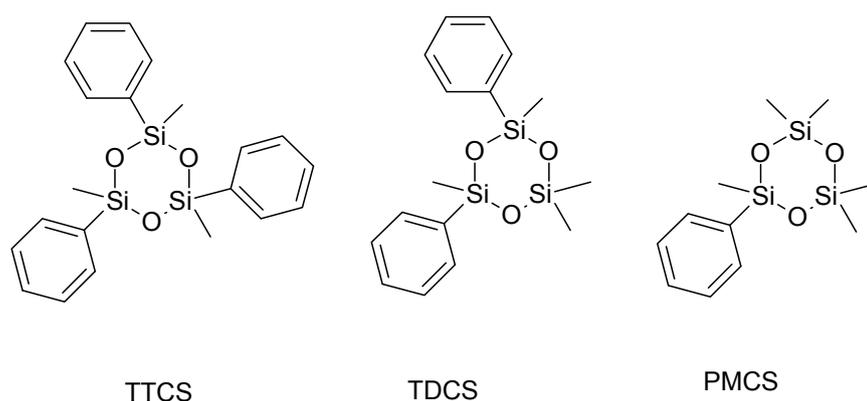


Abb. 23: Phenylhaltige Cyclotrisiloxane

Als alternativer Ansatz wurden Di- bzw. Trialkoxysilane als Monomere für die Photokondensation zu phenylhaltigen Polysiloxanen ins Auge gefasst. Die hier eingesetzten Monomere sind in Abb. 25 dargestellt. Zunächst wurde Tetraethoxysilan (**TES**) mit 3% einer Mischung aus dem idonium-basierten kationischen Photoinitiator **TEGO PC 1465N** und dem Sensitizer **ITX**, welche im Folgenden als **Initiatorformulierung V** geführt wird, versetzt (Abb. 25) und UV-Strahlung ausgesetzt.

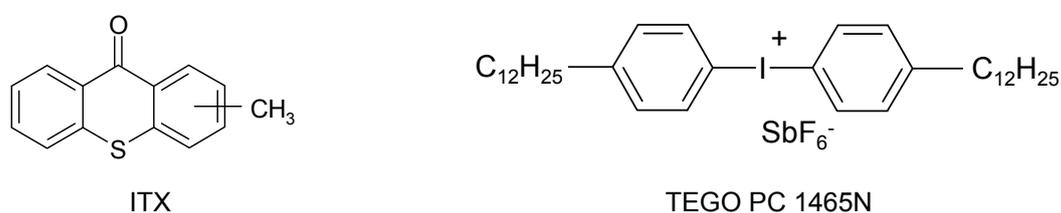


Abb. 24: Sensitizer und kationischer Photoinitiator für die Photokondensation

Die beobachtete Härtung diente als Indiz dafür, dass auch Methylphenyldimethoxysilan (**MPDMS**, $n = 1.469$, $M_w = 182.29$ Da) photokondensieren könnte. Nachdem eine Formulierung aus **MPDMS** und **Initiatorformulierung V** belichtet und 2 h in einem geschlossenen Gefäß über Wasser gelagert worden war, wurden laut

GPC-Analyse Oligomere erhalten. So wurden für 10 s Belichtungszeit bei ca. 200-500 nm Peaks bei $M_n = 128, 363$ und 952 Da bei **PS**-Standardkalibration erhalten. Da sich **MPDMS** als zu flüchtig erwies, wurde Phenyltriethoxysilan (**PTES**, $n = 1.472$) als weniger flüchtiges, vernetzbares Monomer ausgewählt. Eine Formulierung von 3% **Initiatorformulierung V** in **PTES** zeigt einige Minuten nach Belichtung eine sichtbare Verdickung bis hin zur Erstarrung einige Stunden später. **PTES** wird im Folgenden als „**Monomersystem V**“ geführt.

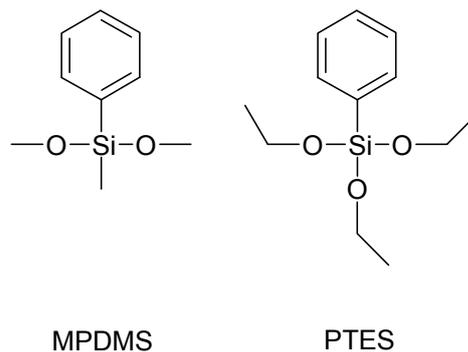


Abb. 25: Hochbrechende Monomere für die Photokondensation

4.2. Auswahl der Matrix

Das cyclische Siloxan **TTCS** hatte eine weiße Farbe sowie eine creme-artige Konsistenz und wurde erst durch Erwärmen flüssig und transparent, sodass lediglich der verfahrenstechnisch günstigere **Prozess B** in Erwägung gezogen wurde. Im Zusammenhang mit **TTCS** wurden sowohl silanolterminiertes **PDMS IIa** (M_w ca. 1500 Da) als auch das phenylhaltige, Polysiloxan-basierende und niedrigviskose Copolymer **DDSC 3** als Matrixmaterial getestet. Die Trübheit, welche bereits beim Vermischen von **TTCS** mit letzteren Matrixmaterialien in beiden Fällen auftrat, war ein Grund, von **TTCS** als Monomer für LWL-Materialien abzusehen. Zudem wurden aufgrund der zu geringen Flüchtigkeit von **TTCS** Versuche, das Monomer aus der Matrix mit Lösungsmitteln wie Dihexylether, Toluol oder Dimethylformamid auszuspülen, angestellt, welche aufgrund der starken Verformung des Matrixmaterials eingestellt wurden.

Für die in Abb. 25 gezeigten Alkoxysilane konnte keine Matrix gefunden werden, welche sowohl kompatibel als auch in deren Gegenwart selektiv härtbar war. Aus diesem Grund wurde nach Matrixmaterialien, die für **Prozess A** geeignet waren,

gesucht. Die additionsvernetzenden **Matrix I** (Elastosil RT 601) legte eine gute Quellbarkeit durch **MPDMS** an den Tag, aber das aus **MPDMS** erzeugte Photooligomer erwies sich als inkompatibel mit dieser Matrix (Tab. 6) Ein Test mit peroxidvernetztem vinylterminiertem **DDSC** ($M_w = 60000$, $n = 1.430$, im Folgenden als **DDSC 4** geführt) verlief negativ (Tab. 6), da an der Oberfläche des Materials eine trübe Schicht und somit Inkompatibilität ausgemacht werden konnte. Dies kann dadurch erklärt werden, dass nach Bildung der Photosäure Wasser für die Photokondensation benötigt wurde, welches an der Oberfläche des Matrixmaterials schneller zugänglich war als im Inneren. Beim Einsatz der auf Silikonpolyetheracrylat basierenden **Matrix IVc** trat dieses Problem nicht mehr auf: Die Quellbarkeit war gut und entsprechende Photopolymere bewirkten keine merkliche Trübheit im Hybridmaterial (Tab. 6). Dies war auch für das weniger flüchtige Trialkoxysilan **PTES (Monomersystem V)** der Fall. Die Kombination aus **Monomersystem V**, 3% **Initiatorformulierung V** und der Silikonpolyetheracrylat-basierenden **Matrix IVc** wird im Folgenden als „**System 5**“ geführt.

Tab. 6: Kompatibilität des Monomers MPDMS bzw. des entsprechenden Photopolymers mit verschiedenen Matrixmaterialien

Matrix	Kompatibilität mit Monomer	Kompatibilität mit Photopolymer
Elastosil RT 601	+	-
DDSC 4 (peroxidvernetzt)	+	-
Matrix IVc (TEGO RAD 2300, BCEA)	+	+

5. Optische Eigenschaften der LWL Materialien

Die relative Brechzahldifferenz von Kern- und Mantelmaterial des LWL ist für eine hohe numerische Apertur entscheidend und beeinflusst das Ausmaß der Signalverluste bei LWL. Die optische Dämpfung als Summe aller in einem LWL auftretenden optischen Verluste ist eine der wichtigsten Kenngrößen von LWL. Zur Beurteilung des Potenzials der in Kapitel 4 dargelegten Konzepte für LWL-Materialien sollen die folgenden Brechungsindex- und optischen Dämpfungsmessungen dienen. Obwohl für die Anwendung auf flexiblen Leiterplatten auch mechanische Materialeigenschaften wie Flexibilität oder Reißfestigkeit wesentlich sind, wurden diese im Zuge dieser Arbeit lediglich so weit fortentwickelt, bis eine adäquate Probenpräparation für die Messungen in Kapitel 5.2 und 5.3 möglich war. Für beide Messungen war die Ermittlung des Photopolymergehalts, welche im folgenden Kapitel beschrieben wird, notwendig.

5.1. Photopolymergehaltsbestimmung

Für die Untersuchung der optischen Eigenschaften der oben genannten Materialien war es von zentraler Bedeutung, deren Zusammensetzung - insbesondere den Gehalt an Photopolymer - zu quantifizieren. Die zwei in Kapitel 2 erläuterten Prozesse erforderten hierbei unterschiedliche Vorgehensweisen:

Im Falle von **Prozess A (Systeme 1, 4 und 5)** wurden vier je nach Messung geformte Proben aus Matrixmaterial, welche zuvor mit einer Präzisionswaage abgewogen worden waren, für mindestens 40 h bei Raumtemperatur in den jeweiligen photoinitiatorhaltigen Monomerformulierungen gelagert und somit bis zur Gewichtskonstanz angequollen. Zur Vermeidung von systematischen Fehlern wurde bei den Versuchen jeweils nur Matrixmaterial einer Charge eingesetzt. Nach dem Anquellen wurden die Probestücke kurz mit Zellstoff abgewischt und erneut abgewogen. Zwei der Probestücke wurden dann unter Lichtausschluss behalten, während die restlichen Proben - gegebenenfalls unter Schutzgas - mit einer Quecksilberdampf Lampe beiderseits jeweils 10 min belichtet wurden. Alle Probestücke wurden anschließend je nach Flüchtigkeit im Vakuum und

gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur gelagert, um alle flüchtigen Bestandteile zu entfernen und im Anschluss wiederum gewogen.

Unbelichtete Stücke hatten den Zweck, die Auswaschung von Polysiloxananteilen durch die Monomerlösung während des Quellvorganges zu ermitteln. Diese wurde mit folgender Formel berechnet

$$A = \left(1 - \frac{m_{n,A}}{m_v} \right) \cdot 100 \quad \text{Gl. 5}$$

mit

A Auswaschung [%]

m_v Masse von Silikonscheibe vor Quellung. [g]

$m_{n,A}$ Masse von Silikonscheibe nach Quellen. und Verdampfen von Monomer [g]

Um die Auswaschung in die Berechnung einzubeziehen, wurde mit folgender Formel die Masse des Matrixmaterials korrigiert:

$$m_{v,korr} = m_v \cdot \left(1 - \frac{A}{100} \right) \quad \text{Gl.6}$$

mit

$m_{v,korr}$ korrigierte Masse von Silikonscheibe vor Quellung in Monomer [g]

Somit ergab sich für den Monomergehalt der gequollenen Proben:

$$M = \left(\frac{m_{n,M} - m_{v,korr}}{m_{n,M}} \right) \cdot 100 \quad \text{Gl.7}$$

mit

M Monomergehalt [%]

$m_{n,M}$ Masse von Silikonscheibe nach Quellung in Monomer [g]

Nach Belichtung und Entfernung der flüchtigen Bestandteile konnte der Photopolymergehalt wie folgt berechnet werden:

$$P = \left(\frac{m_{n,P} - m_{v,korr}}{m_{n,P}} \right) \cdot 100 \quad \text{GI.8}$$

mit

P Photopolymergehalt [%]

$m_{n,P}$ Masse von Silikonscheibe nach Q., Belichten und Verdampfen [g]

Die Photopolymergehaltsbestimmung der Materialien aus **System 2** und **3**, welche nach Prozess B hergestellt worden waren, wurde folgendermaßen angestellt: Je vier gleiche Proben wurden ausgehärtet und abgewogen. Dann wurden zwei Proben belichtet und anschließend allen 4 Proben im Vakuum die flüchtigen Bestandteile entzogen. Schließlich wurden alle Proben gewogen. Unter der Annahme, dass die Monomerlösung restlos verdampft werden konnte und dass belichtete Proben bei der Belichtung und Evakuierung ebenso viele Matrixbestandteile verloren, wie unbelichtete Proben, ließ sich der Photopolymergehalt folgendermaßen berechnen:

$$P = \frac{(m_{nbel} - m_{nbel,vak})}{m_{nbel}} - \frac{(m_{bel} - m_{bel,vak})}{m_{bel}} \quad \text{GI.9}$$

mit

m_{nbel} Masse der unbelichteten Silikonscheibe vor Evakuierung [g]

$m_{nbel,vak}$ Masse der unbelichteten Silikonscheibe nach Evakuierung [g]

m_{bel} Masse der Silikonscheibe vor der Belichtung [g]

$m_{bel,vak}$ Masse der belichteten Silikonscheibe nach Evakuierung [g]

5.2. Brechungsindexmessungen

5.2.1. Acrylische Systeme

Einen aussagekräftigen Zusammenhang für die Eignung von LWL-Materialien bildet der Brechungsindex in Abhängigkeit des Photopolymergehalts (Formulierungen siehe Experimenteller Teil). Dieser ist in Abb. 26 für die Referenz **System 1** als auch für das auf dem verfahrenstechnisch günstigeren **Prozess B** beruhende **System 2** sowie das Phenylsulfid-basierende **System 3** dargestellt.

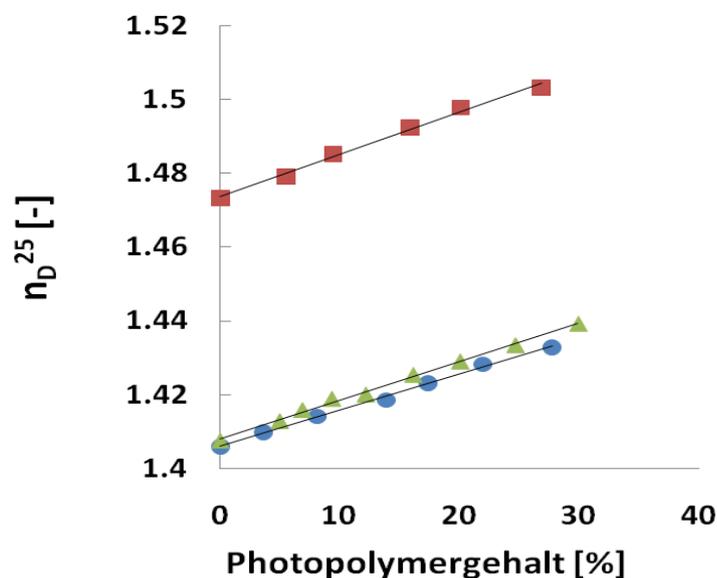


Abb. 26: Abhängigkeit des Brechungsindex von Polysiloxan-Polyacrylat-Hybridmaterialien bei 589 nm und 25°C mit dem Photopolymergehalt für die Systeme 1-3. ▲ System 1 ● System 2 ■ System 3

In Abb. 26 wird sichtbar, dass alle Systeme eine ähnliche Steigerung der Brechzahl mit steigendem Photopolymergehalt aufweisen, wobei sich **System 3** auf einem höheren Brechzahlniveau bewegt. Die Daten ergeben einen knappen Vorteil für **System 3** gegenüber den **Systemen 1** und **2** mit einer Brechungsindexerhöhung von 0.0011 pro Prozent Photopolymergehalt. Die relative Brechungsindexänderung Δ ist ebenfalls für alle hier genannten Systeme ähnlich, wie Abb. 27 zeigt.

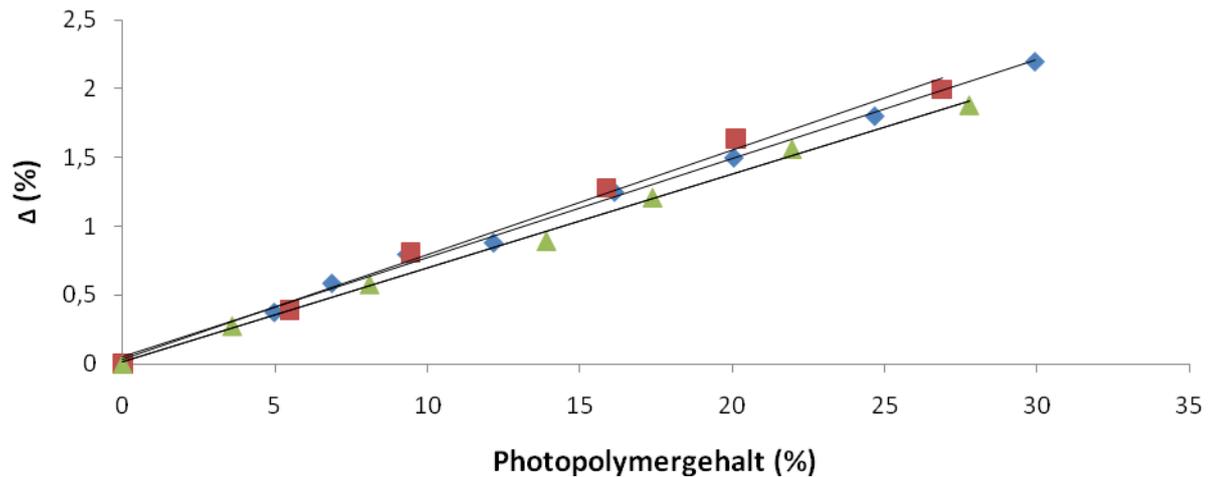


Abb. 27: Steigung des relativen Brechungsindexhubs bei 25°C und 589nm für die Systeme 1-3 mit dem Photopolymergehalt. ▲ System 1 ● System 2 ■ System 3

Aus Gründen der Kompatibilität mussten für das phenylsulfidhaltige Monomer **PTEA** eine 1:1 Mischung der phenylhaltigen **DDSC 2** und **3** als Matrix verwendet werden, welche aufgrund ihres erhöhten Brechungsindex von 1.470 eine deutliche Steigerung des relativen Brechungsindex gegenüber den **Systemen 1** und **2** verhinderten. Bei Photopolymergehalten >25% konnten für **System 3** keine Brechungsindices ermittelt werden, da die Trübung des Hybridmaterials zu ausgeprägt war. Das Isobornyl-basierende **AIB** als kompatibilisierende Komponente in **System 3** zu verwenden, würde es vermutlich erlauben, höhere Photopolymergehalte zu realisieren, denn die Kompatibilitätsgrenze lag für die **AIB** beinhaltenden Systeme bei wesentlich höheren Polymergehalten aufgrund dessen exzellenter Kompatibilität mit **PDMS**.

5.2.2. Thiol-En- und Polymethylphenylsiloxanmaterialien

Die für die **Systeme 4** und **5** verwendete Matrix erlaubte keine Messung des Brechungsindex, was vermutlich auf Mikrophasenseparation und dadurch verursachte Lichtstreuung von **TEGO RAD 2300** und **BCEA** zurückzuführen ist. Dass das auf Silikonpolyetheracrylat beruhende **Monomersystem IV** in Kombination mit **Matrix IVc** einen ausreichenden Brechungsindexhub ermöglicht, ließ sich anhand der Brechzahlen von ungehärtetem **TEGO RAD 2300** ($n = 1.432$) und ungehärtetem **Monomersystem IV** ($n = 1.476$) abschätzen. Mit 1.537 weist das aus **Monomersystem V** durch Photokondensation entstehende Polyphenylmethylsiloxan eine diesbezüglich mehr als ausreichende Brechzahl auf.

5.3. Messung der optischen Dämpfung

Als weiteres zentrales Qualitätsmerkmal von LWL-Materialien wurde deren optische Dämpfung bestimmt. Während bei LWL, welche mittels 2PIP hergestellt wurden, verschiedenste Parameter wie z. B. Intensität oder Schreibgeschwindigkeit des Strukturierungsvorganges starken Einfluss auf Dämpfungswerte haben, bot eine relative simple Methode eine erste Vorstellung über das Ausmaß der ausschließlich dem Material innewohnenden optischen Dämpfung: Zunächst wurden rechteckige Stäbe aus den entsprechenden Hybridmaterialien hergestellt. Im Falle von Materialien, die mittels **Prozess A** hergestellt wurden, durften die Stäbe nicht zu dick sein, um durch vollständige Quellung einen über das gesamte Volumen homogenen Monomer- und letztlich Photopolymergehalt innerhalb einer akzeptablen Zeitspanne zu erreichen. Diese wurden in den Strahlengang eines kollimierten Lasers eingebracht. Die Signalleistung, welche einen Detektor am anderen Ende des Stabes erreichte, wurde mit der entsprechenden Signalleistung nach Entfernen des Stabes verglichen. Hieraus wurde die optische Dämpfung bezogen auf die Probenlänge ermittelt. Die mechanischen Eigenschaften der Hybridmaterialien hatten die Erzeugung von ausreichend glatten Schnittflächen zu erlauben, damit nicht zu viel Licht an der Eintrittsfläche des Laserstrahls reflektiert wurde. Angesichts der ermittelten Brechungsindexhübe in Kapitel 5.2 erschien es sinnvoll, die optische Dämpfung bei ca. 10 bzw. 20% Photopolymergehalt zu bestimmen. Es wurden deswegen mittels der in den Tab. 7-11 angegebenen Formulierungen Prüfstäbe für die **Systeme 1-5** hergestellt.

Tab. 7: Herstellung von Prüfstäben für Dämpfungsmessungen nach Prozess A für das Referenz System 1

Probe	Matrix	Monomerformulierung (mit 1% Irgacure 819)
1A	I	-
1B	I	AIB : BDA 1:1

Tab. 8: Herstellung von Prüfstäben für Dämpfungsmessungen nach Prozess B für das auf kondensationsvernetztem PDMS (Matrix IIb) und den Acrylaten AIB bzw. BDA im Verhältnis 8:2 (Monomersystem II) basierende System 3

Probe	Matrix	Monomersystem (mit 1% Irgacure 819)
2A	IIb (100%)	-
2B	IIb (90%)	II (10%)
2C	IIb (80%)	II (20%)

Tab. 9: Herstellung von Prüfstäben für Dämpfungsmessungen nach Prozess B für das auf Diphenyl Dimethylsiloxan Copolymeren (Matrix III) und dem Phenylsulfidbasierenden PTEA bzw. BDA (Monomersystem III) basierende System 3

Probe	Monomersystem III (1% Irgacure)	Matrix III				
		DDSC A [%]	DDSC B [%]	DBTDL [%]	Aerosil [%]	METS [%]
3A	0,0%	45.0	45.0	2.5	0.4	7.1
3B	10,0%	40.0	40.0	2.4	0.4	7.1
3C	20,0%	35.2	35.2	2.1	0.4	7.1

Tab. 10: Herstellung von Prüfstäben für Dämpfungsmessungen nach Prozess A für das auf Silikonpolyetheracrylat (Matrix IVc) und der Thiol-En-Polymerisation (Monomersystem IV) beruhende System 4

Probe	Matrix	Monomerformulierung
4A	IVc	-
4B	IVc	IV (5% Irgacure 369)

Tab. 11: Herstellung von Prüfstäben für Dämpfungsmessungen nach Prozess A für das auf Silikonpolyetheracrylat (Matrix IVc) und Photokondensation (Monomersystem IV) beruhende System 5

Probe	Matrix	Monomer- formulierung	Initiatorformulierung
5A	IVc	-	
5B	IVc	V	V (3%: TEGO PC 1465N, ITX)

Die Kommunikationswellenlänge der angestrebten LWL liegt bei 850 nm. Die optische Dämpfung wurde bei 630, 850 und 1060 nm gemessen. In Tab. 12 sind die Messergebnisse zusammengefasst. Aufgrund von Problemen bei der Probepräparation bedingt durch die Sprödigkeit sind die Messungen nicht sehr genau. Sie sollen lediglich als Orientierungshilfe im Bezug auf das Potenzial der neu entwickelten Systeme dienen.

Tab. 12: Dämpfungswerte der Systeme 1-5 für die Wellenlängen 632 nm, 850 nm bzw. 1060 nm. Probe B von System 2 wurde mit TMSCI silyliert und ist mit „2-B silyliert“ gekennzeichnet

Probe	Gehalt Photopolymer [%]	Dämpfung bei 632 nm [dB/cm]	Dämpfung bei 850 nm [dB/cm]	Dämpfung bei 1060 nm [dB/cm]
1A	0.0	0.01	-	0.13
1B	22.4	0.9	0.2	0.5
2A	0.0	5.7	-	1.5
2B	8.1	11.7	-	4.5
2C	17.5	14.8	-	5.6
2B- silyliert	10.4	8.2	3.3	2.7
3A	0.0	0.3	-	0.2
3B	9.3	1.2	0.6	0.5
4A	0	0.4	0.2	0.3
4B	32.5	2.9	0.9	1.1
5A=4A	0.,0	0.4	0.2	0.4
5B	ca. 33	1.6	0.9	0.8

Bei allen Systemen geht mit erhöhtem Photopolymergehalt eine Steigerung der optischen Dämpfung einher. Dies ist in erhöhter Streuung an Phasengrenzen im Hybridmaterial, die durch begrenzte Kompatibilität von Photopolymer und Matrixmaterial bedingt sind, begründet. Ebenfalls ist bei vielen Proben bei größeren Wellenlängen eine höhere Dämpfung als bei niedrigeren Wellenlängen zu beobachten, da Licht mit größeren Wellenlängen besser gestreut wird. Im Fall von Probe 1A war die Dämpfung und damit auch die Streuung so niedrig, dass vermutlich eine andere Komponente der optischen Dämpfung letzteren Trend umkehrt. Gründe für die niedrige Dämpfung im Fall von Probe 1B sind der exzellente Dämpfungswert für **Matrix 1** (Elastosil RT 601) und seine gute Kompatibilität mit **AIB**. Die Ursache für die sehr hohe optische Dämpfung von **System 2** liegt in der schlechteren Kompatibilität der Komponenten der kondensationvernetzenden **Matrix IIb (Elastosil E 41)** untereinander sowie mit dem **AIB/BDA**-Copolymer. Die Behandlung von im Hybridmaterial noch vorhandenen Hydroxygruppen mit Trimethylchlorsilan (**TMSCI**), welche durch Schwingungsanregung im Kommunikationswellenbereich absorbieren, brachte eine Verbesserung. Trotzdem ist die optische Dämpfung noch um einiges zu hoch für optische Signalübertragung.

Die für **System 3** verwendete Matrix weist gute Dämpfungswerte auf. Auch mit 9.3% Photopolymergehalt sind die Resultate angesichts der niedrigen Optimierungsstufe mehr als akzeptabel.

Im Falle von **System 4** wurde ein Probestab aus der auf Silikonpolyetheracrylat basierenden **Matrix IVc** hergestellt, der nach der Dämpfungsmessung mit dem Thiol-En-basierenden **Monomersystem IV** angequollen wurde. Der Probestab, der bei der Messung gleich wie bei der Aushärtung orientiert war, streute überraschenderweise hauptsächlich in horizontaler Richtung. Außerdem erschien der Stab im Inneren ein wenig trüber als in den äußeren Bereichen. Nichtsdestotrotz waren die Dämpfungswerte des Matrixmaterials relativ niedrig. Auch das Hybridmaterial weist angesichts des hohen Photopolymergehalts von 32.5% relativ geringe Werte auf.

System 5 zeigt ebenfalls angesichts des hohen Polymergehalts von ca. 33% akzeptable Dämpfungswerte. Im Zuge der Belichtung und der anschließenden Lagerung des Probestabs über Wasser wurden 16.3% des Trialkoxysilans **PTES** an die Gasphase verloren, weshalb vermutlich die Homogenität des Photopolymers in der Probe nicht gegeben war.

6. Haftungsverbesserung von Polysiloxanen auf Polyimidfolien

Zur Implementierung der obigen Konzepte auf flexiblen optischen Leiterplatten der Firma AT&S war eine ausreichende Haftung der Polysiloxanfilme auf Polyimid als Untergrund vonnöten. In vorangehenden, unveröffentlichten Arbeiten hatte die Anwesenheit von Monomer stets zur Ablösung des Matrixmaterials von Polyimid geführt. Eine gute Haftung kann in Anlehnung an vorangehende Arbeiten^{55,56} nun mittels kovalenter Bindungen der Filme an oberflächenmodifiziertes Polyimid erzielt werden. Durch die Reaktion von Polyimid mit koreaktiven Gruppen ist es möglich, Funktionalitäten einzuführen, welche mit den Polysiloxanen während des Härtungsvorganges reagieren. Für die im Referenzsystem (Kapitel 2.1) verwendete **Matrix I** (Elastosil RT 601), deren Vernetzung auf Hydrosilylierung beruht, wurde das Substrat mit Allylamin modifiziert (Abb. 28). Hierzu wurde Polyimid vollständig mit Allylamin benetzt und nach 5 min wieder entfernt. Nach erfolgter Ringöffnungsreaktion von Allylamin und Polyimid stand eine Doppelbindung für die Hydrosilylierung zur Verfügung.

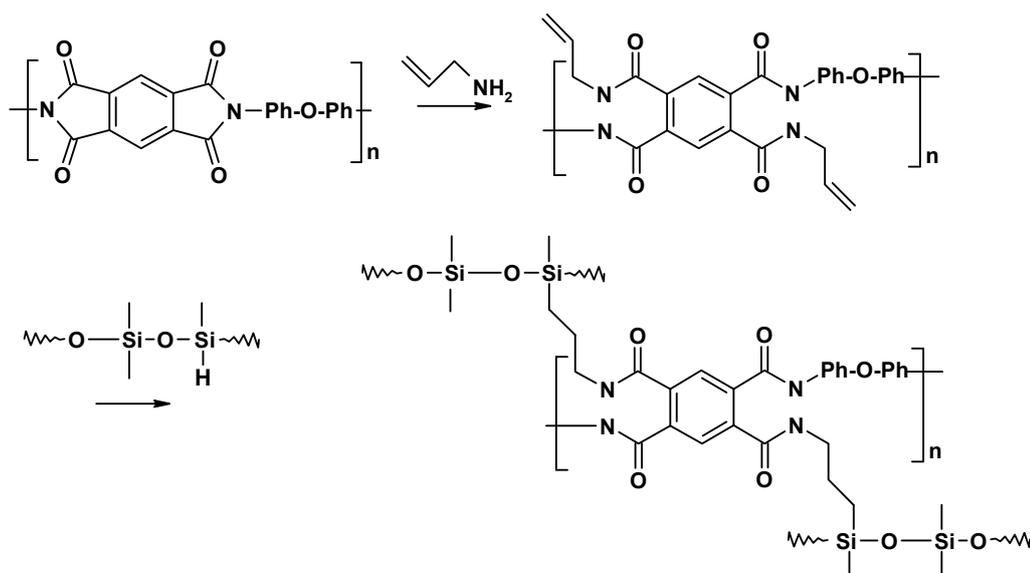


Abb. 28: Oberflächenmodifizierung von Polyimid mittels Allylamin mit anschließender Hydrosilylierung mittels Matrix I

Auf Basis der obigen Prozedur ist es nun möglich, **System 1** für die Verbindung von optischen Komponenten zu testen, da während des Quellprozesses keine Ablösung mehr auftritt. Die Haftung bleibt sogar bei Verbiegungen des beschichteten Demonstrators erhalten.

7. 2PIP-Strukturierung

Als letzter Schritt im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erste Versuche zur 2PIP-Strukturierung von LWL am Institut für Nanostrukturierte Materialien und Photonik in Weiz (Joanneum Research Forschungs-GmbH) unternommen. Hierbei kam bei Strukturierungsversuchen bei 800 nm ein Ti:Saphir Laser System von Spectra Physics zum Einsatz. Für 2PIP Experimente bei 600 nm wurde ein Optical Parametric Amplifier verwendet, welcher durch eine MaiTai-Spitfire Kombination gepumpt wird. Die Proben wurden mit einer 3-achsigen Aerotech-Stage bewegt.⁵⁷ Bei einer Schreibgeschwindigkeit von 20 mm/min wurde jeweils ein Screening für die **Systeme 1 bis 5** über den Leistungsbereich von 1500 μW bis 100 μW durchgeführt.

System 1

Zunächst wurde das Referenzsystem getestet. Hierzu wurde ein Film aus **Matrix I** (Elastosil RT 601) mit einer Monomerformulierung von **AIB:BDA** 6:4 mit 0.2% des 2-Photonen-Initiators 1,5-Bis[4-N,N-dibutylamino]phenyl]penta-1,4-diyne-3-on (**B3K**, Abb. 29)⁵⁸ angequollen. Anschließend wurde bei 800 nm strukturiert. Aufgrund des Monomerverhältnisses liegt der Photopolymergehalt bei ca. 25%.⁵⁰

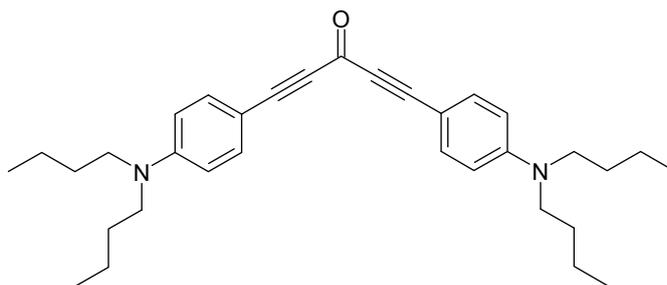


Abb. 29: Struktur des Photoinitiators B3K

Abb. 30 zeigt gute Ergebnisse bei Laserleistungen von 245, 250 und 255 μW . Bei 260 μW scheinen Teile des LWL verbrannt zu sein. Durch Abdampfen des Restmonomers würde der Kontrast noch besser zur Geltung kommen.

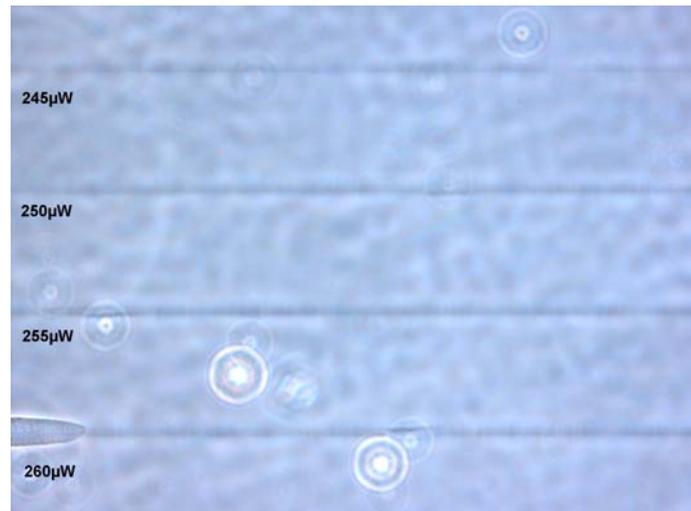


Abb. 30: Lichtmikroskopaufnahme von LWL-artigen Strukturen mittels System 1 bei 20 mm/min Schreibgeschwindigkeit und 245-275 μ W (AIB:BDA 6:4, 0.2% B3K)

System 2

Im Rahmen der Acrylat-basierenden LWL sollte getestet werden, ob sich die in einer vorangehenden Arbeit⁵⁰ eingesetzten Monomere **AIB** und **BDA** auch für die 2PIP-Strukturierung in einem kondensationsvernetzenden, in Gegenwart der Monomere selektiv aushärtbarem Matrixmaterial eignen.

Aufgrund der guten Ergebnisse in der Literatur⁵⁰ wurde zunächst bei einem Monomergehalt von ca. 20%, welcher mittels Einwaage von 20% einer Monomerformulierung von **AIB: BDA** 60:40 mit 0.2% **B3K**, in Kombination mit 80% der kommerziell erhältlichen, kondensationsvernetzenden **Matrix IIb** (Elastosil E41) erzeugt wurde, strukturiert.

Bei einer Laserwellenlänge von 800 nm ergaben sich lediglich verbrannte LWL-artige Strukturen mit schwachen Kontrasten (Abb. 31 links). Dies lag vermutlich auch an der Inkompatibilität dieser Monomerformulierung mit dem Matrixmaterial und der dadurch hervorgerufenen Streuung von Licht an den Phasengrenzflächen. Ein weiterer Versuch bei Zusatz von 15% des **Monomersystems II** (mit 0.2% **B3K**) in **Matrix IIb** führte zu den in Abb. 31 rechts gezeigten Strukturen. So konnten bei einer Leistung von 280 μ W verbrannte Stellen ausgemacht werden. Bei 270 μ W, 260 μ W und 250 μ W aber erschienen die LWL Strukturen - soweit mit Phasenkontrastmikroskopie beurteilbar - ohne Verbrennungen in gutem Kontrast zum Mantelmaterial. Auch wenn für eine quantitative Aussage bezüglich der LWL-Qualität weitere Untersuchungen vonnöten sind, konnte hiermit der „prove of concept“ für **System 2** erbracht werden.

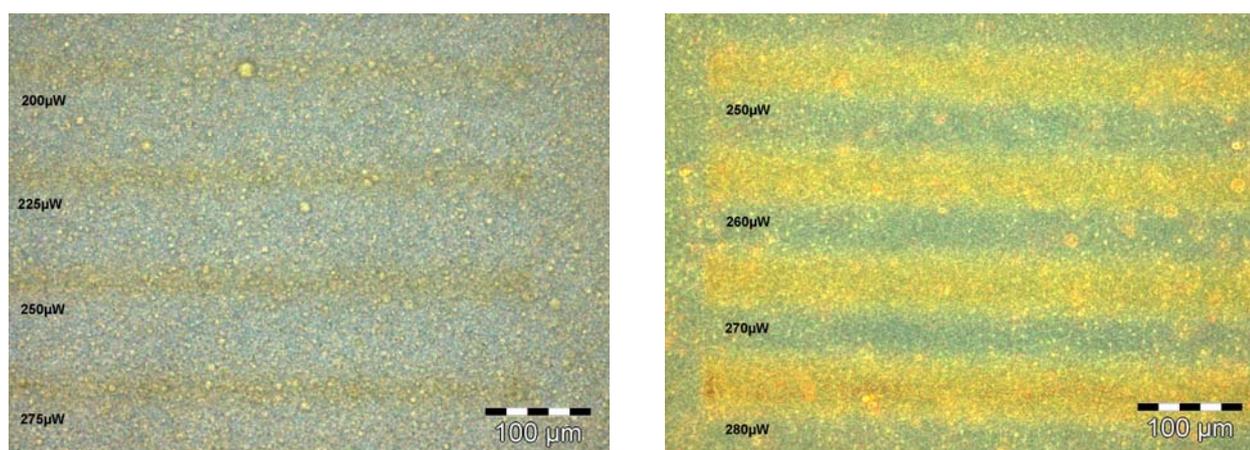


Abb. 31: Phasenkontrastaufnahme von LWL-artigen Strukturen mittels System 2 bei 20mm/min 2Schreibgeschwindigkeit und 200-275 μ W (links: AIB : BDA 6:4) bzw. 250-280 μ W (rechts: AIB:BDA 8:2)

System 3

Auch das Phenylsulfid-basierende Acrylat **PTEA** wurde einem ersten Test für seine Eignung für die 2PIP-Strukturierung unterzogen. Folgende Formulierung wurde als 300 μ m – Film aufgebracht (Tab. 13):

Tab. 13: Formulierung für 2PIP-Strukturierung mittels System 3

Monomersystem III mit 1% B3K	DDSC 2	DDSC 3	DBTDL	Aerosil	METS
15.0%	37.6%	37.6%	2.3%	0.4%	7.1%

Hier wurde bereits vor dem Abdampfen der Restmonomere ein Brechungsindexhub am Phasenkontrastmikroskop sichtbar (Abb. 32) Die Grenzflächen sind ebenfalls zwischen LWL und Mantelmaterial aufgrund der intensiven Streuung als helle Bereiche erkennbar.

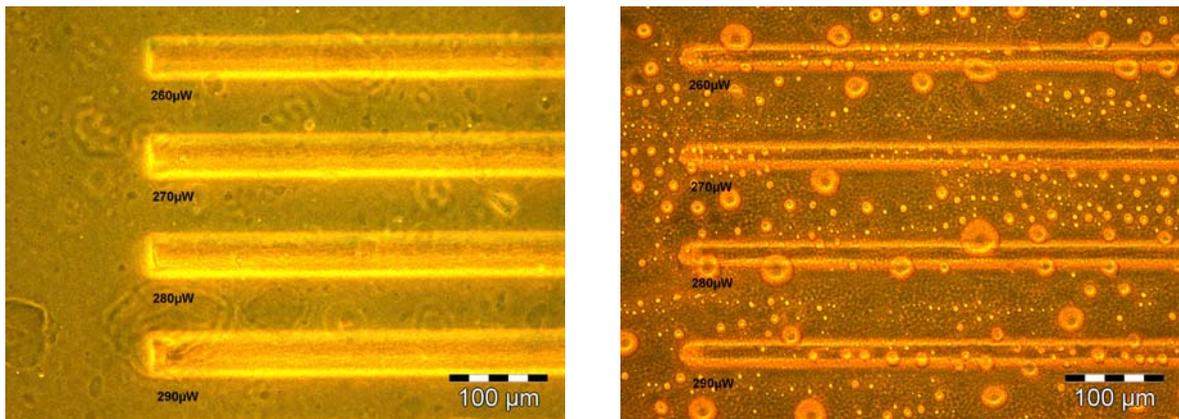


Abb. 32: links: Phasenkontrastaufnahme von LWL-artigen Strukturen mittels System 3 bei 20 mm/min Schreibgeschwindigkeit und 250-280 μ W (von oben nach unten) unmittelbar nach dem Strukturierungsprozess (links) bzw. nach unvollständiger Entfernung der Restmonomere (rechts).

In Abb. 32 rechts sind an der Oberfläche angelagerte Monomertropfen zu sehen, da aus Zeitgründen die Restmonomere nicht vollständig verflüchtigt werden konnten. Aufgrund des vielversprechenden Befundes nach phasenkontrastmikroskopischer Untersuchung wurde weißes Licht in die LWL eingekoppelt und hiervon Querschnittsaufnahmen erstellt. In Abb. 33 links links lassen sich LWL als rundliche hellere Bereiche nur erahnen. Nach Verflüchtigung der Restmonomere war ein etwas besserer Kontrast erkennbar (Abb. 33 rechts). Hierfür liegt der Grund entweder bei hohen optischen Verlusten im LWL oder bei schlechter Einkopplung des Lichts aufgrund einer zu hohen Rauigkeit an der Eintrittsfläche. Eine weitere mögliche Ursache für die relativ schwache Signalleistung an der Austrittsfläche könnte sein, dass der Brechungsindexhub nur unvollständig zur Geltung kam, da die Restmonomere nicht vollständig abgedampft wurden.

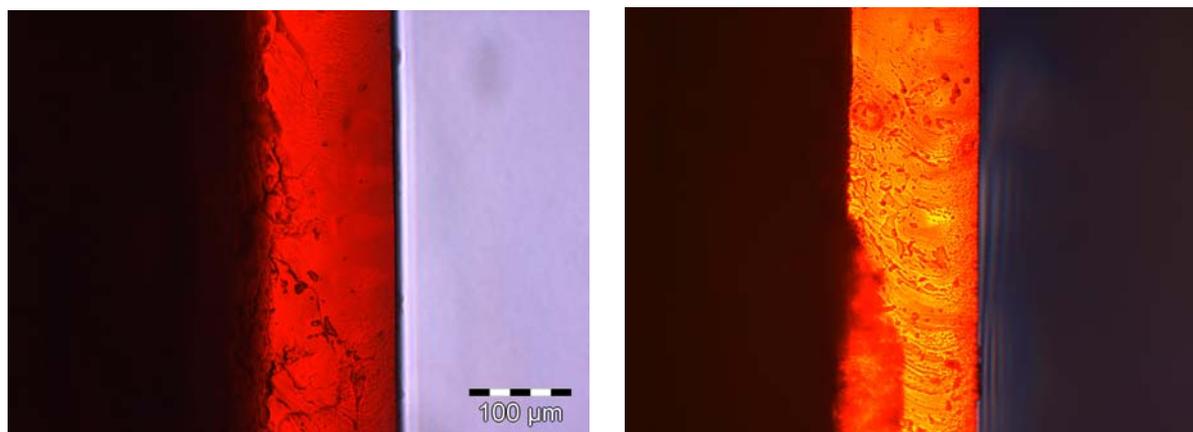


Abb. 33: Querschnittsaufnahme von LWL bei eingekoppeltem Licht unmittelbar der Strukturierung (links) bzw. nach unvollständiger Entfernung der Restmonomere (rechts).

System 4

Der „prove of concept“ für die 2PIP-Strukturierbarkeit von LWL-artigen Motiven in Polysiloxan-basierenden Matrixmaterialien sollte auch für die Thiol-En-Photopolymerisation erbracht werden. **B3K** konnte nicht als guter 2-Photoneninitiator eingesetzt werden, da beim Vermischen mit **Monomersystem IV** ein schwarzer Niederschlag beobachtet wurde, was vermutlich auf die Addition von thermisch gebildeten Thyilradikalen des glykolbasierten Dithiols **DOD** an die Dreifachbindungen des 2-Photoneninitiators **B3K** zurückzuführen ist. Vor der Strukturierung wurde ein Film von **Matrix IVc** 3h in **Monomerformulierung IV** angequollen. Zunächst wurde mit 5% der Photoinitiator Irgacure 369 (Abb. 34) in hoher Konzentration eingesetzt, um die verhältnismäßig schwache 2-Photonenabsorption bei 800 nm Laserwellenlänge auszugleichen.

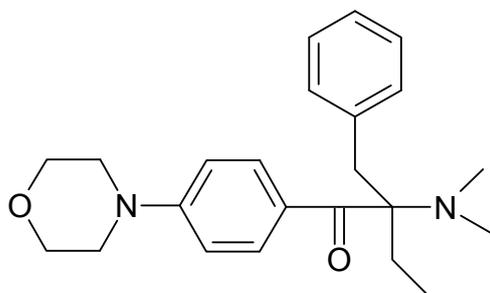


Abb. 34: Struktur des Photoinitiators Irgacure 369

Es wurden aber nur verbrannte, unterbrochene Strukturen (Abb. 35 links) erhalten. Bei niedrigerer Leistung waren hingegen keinerlei Strukturen erkennbar. Wegen der besseren 2-Photonen-Absorption von Irgacure 369 bei Wellenlängen unter 800 nm wurde in derselben Probe bei 600 nm strukturiert.⁵⁸ Auch hier wurden bei höheren Leistungen undurchgängige, verbrannte Strukturen beobachtet (Abb. 35 rechts).

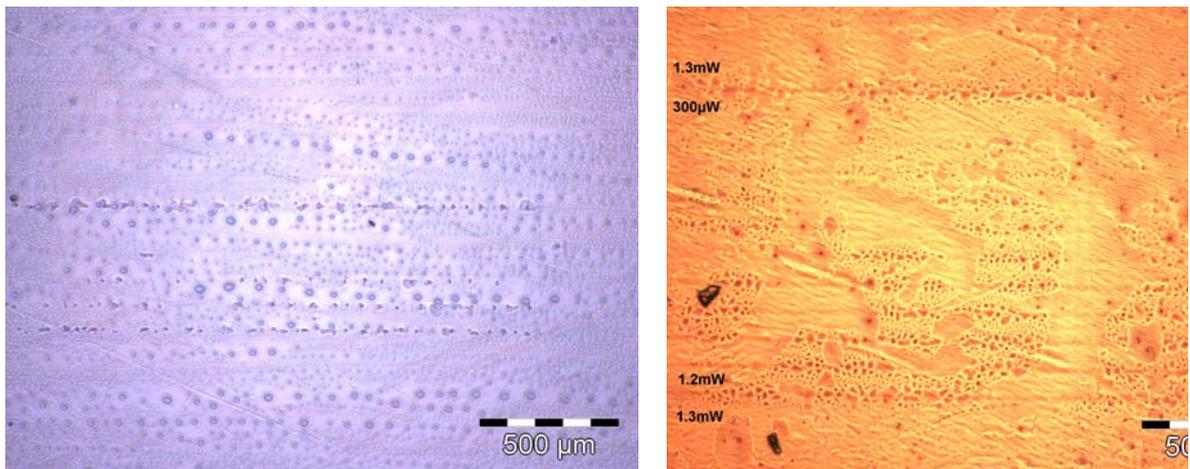


Abb. 35: Phasenkontrastaufnahmen von Strukturierungsversuchen mit System 4 (links: Photoinitiator: 5 % Irgacure 369 bei 20 mm/min Strukturierungsgeschwindigkeit; rechts: Screening zwischen 300 und 1003 µW)

Die Reduktion der Konzentration von Irgacure 369 auf 2% ermöglichte die Strukturierung von durchgängigen, unverbrannten LWL-artigen Strukturen, wie in (Abb. 36) dargestellt. Das sogenannte Strukturierungsfenster lag hier bei einer Laserleistung im Bereich von 600 µW. Bei 700 µW beinhalteten die LWL-Strukturen verbrannte Bereiche und 500 µW Laserleistung führten zu einem schwächer ausgeprägten Kontrast. Da das Restmonomer aus Zeitgründen nicht vollständig verflüchtigt wurde, sind Monomertröpfchen an der Oberfläche der Probe zu sehen. Möglicherweise ist die Strukturierung auch bei 800 nm und einer Photoinitiatorkonzentration < 5% möglich.

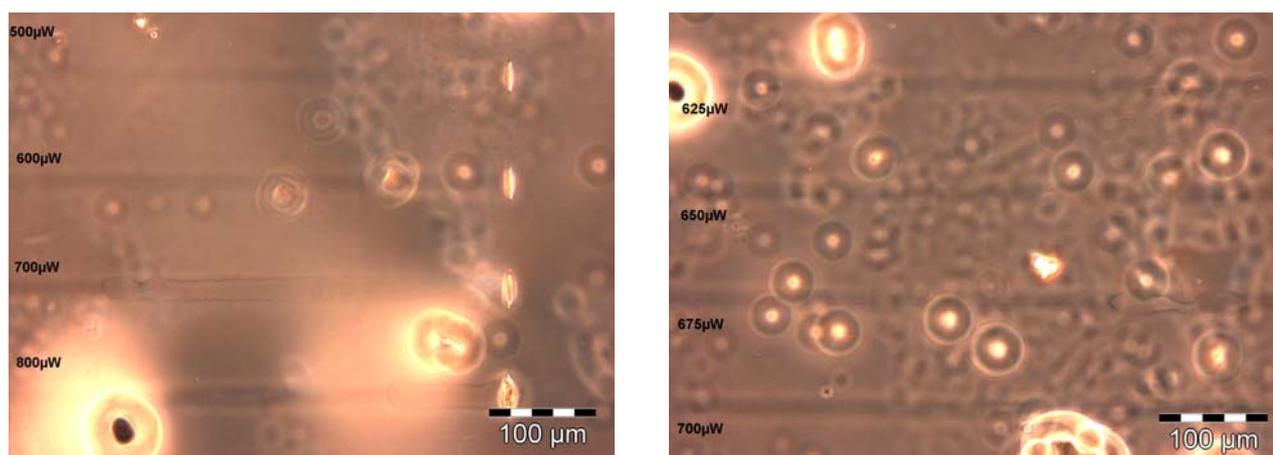


Abb. 36: Lichtmikroskopie-Aufnahmen von LWL-Strukturen, welche mit System 4 bei 500, 600, 700 und 800 μW fabriziert wurden (unmittelbar nach dem Strukturierungsprozess (links) bzw. nach unvollständiger Entfernung der Restmonomere (rechts)).

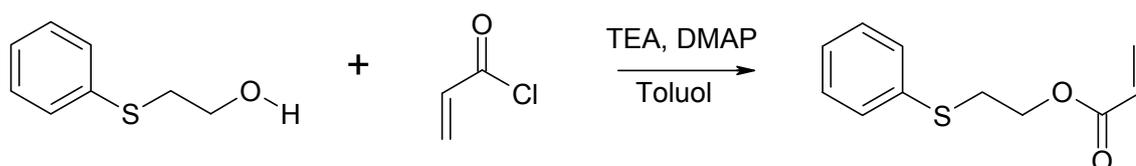
System 5

Auch mit dem auf der Photokondensation basierenden **Systems 5** sollten LWL-artige Strukturen hergestellt werden. Vor der Strukturierung wurde ein Film von **Matrix IVc** 3h in **Monomerformulierung V** mit **Initiatorformulierung V** (Mischung aus dem Iodonium-basierenden Photoinitiator **TEGO PC 1465** und dem Sensitizer **ITX**) angequollen. Nach einem Screening von 1500 μW bis 100 μW bei einer Laserwellenlänge von 800 nm und einer Schreibgeschwindigkeit von 20 mm/min wurde die Probe in einem kleinen abgeschlossenen Gefäß über Wasser gelagert. Es konnten keine Strukturen beobachtet werden. Dies kann an der Diffusion von Photosäure bzw. Oligomeren, welche innerhalb des angequollenen Matrixmaterials duffusionsfähig sind, liegen, da die kationische Photokondensation relativ langsam und nur in Gegenwart von Wasser abläuft. Möglicherweise könnte durch die Reduktion der Schreibgeschwindigkeit und den Einsatz einer Laserwellenlänge von 600 nm mittels einer erhöhten Photosäurenkonzentration die Ausbildung von LWL-Strukturen erreicht werden.

Experimenteller Teil

Monomersynthesen

2.2.1 Synthese von 2-Phenylthioethylacrylat (PTEA)



Reaktionsansatz

0.74 g	(4.8 mmol)	2-Phenylthioethanol
0.0007 g	(0.006 mmol)	4-Methoxyphenol (MEHQ)
0.69 g	(7.7 mmol)	Acrylsäurechlorid
0.54 g	(4.8 mmol)	4-(Dimethylamino)pyridine (DMAP)
0.49 g	(4.8 mmol)	Triethylamin (TEA)
25 ml		Toluol (abs.)

Versuchsdurchführung:

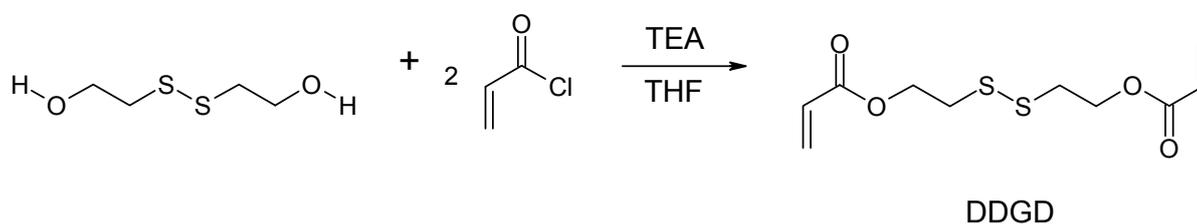
2-Phenylthioethanol wurde zusammen mit **MEHQ** (1000 ppm bezogen auf 2-Phenylthioethanol) in 19 ml absolutem Toluol vorgelegt und anschließend wurden unter Rühren **DMAP** und **TEA** zugegeben. Nachdem die Feststoffe gelöst waren, wurde eine Lösung aus 6 ml Toluol und Acrylsäurechlorid innerhalb von 10 min unter Kühlung in einem Eisbad zugetropft, wodurch vorübergehend eine Temperatur von 40°C erreicht wurde. Hierbei wurde die Lösung orange und es stiegen Blasen auf. Gleichzeitig bildete sich ein orangefarbener Niederschlag. Nachdem die Beigabe von Acrylsäurechlorid abgeschlossen war, wurde noch 5 h bei 50°C gerührt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht stehen gelassen.

Am nächsten Tag wurde die Reaktionslösung filtriert und zuerst mit 40 ml 0.1 M HCl und danach mit 80 ml 0.1 M KOH und 20 ml gesättigter Kochsalzlösung extrahiert,

wodurch sich ein pH-Wert von ca. 6 einstellte. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 100 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Na_2SO_4 getrocknet und mit 1000 ppm **MEHQ** als Inhibitor bezogen auf 100% theoretische Ausbeute der Reaktion versetzt. Danach wurde Toluol am Rotationsverdampfer entfernt. Die Rohausbeute betrug 44%. Mittels Säulenchromatographie (PE:EE 14:1) wurde das Rohprodukt in reiner Form erhalten, wobei vor der Verdampfung des Laufmittels wiederum 1000 ppm im Bezug auf die Rohausbeute (1600 ppm im Bezug auf Reinausbeute) des zuletzt erwähnten Inhibitors zugesetzt werden musste, um partielle Polymerisation des Reinproduktes zu unterbinden.

	PTEA
<i>Ausbeute</i>	Schwach gelbliche Flüssigkeit (27% d. Th.)
<i>M_w (Da)</i>	208.28
<i>SF</i>	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$
<i>DC</i>	PE:EE(1:1) $R_f = 0.81$
<i>n</i>	1.554
<i>¹H-NMR(CDCl₃):</i>	7.38 - 7.08 (m, 5H, Ar-H) 6.31 (dd, 1H, J=17.21, JJ=1.64 -OOC- <u>CH</u> =CH ₂) 6.01 (dd, 1H, J=10.30, JJ= 17.22, OO-CH= <u>CH</u> ₂) 5.75 (dd, 1H, J=10.30 Hz, JJ=1.64, CH ₂ -CH= <u>CH</u> ₂) 4.25 (t, 2H, J=7.00 Hz, S-CH ₂ - <u>CH</u> ₂) 3.11 (t, 2H, J=7.00 Hz, -S- <u>CH</u> ₂ -CH ₂)

2.2.2 Synthese von 2,2'-Dithiodiethanoldiacrylat (DDGD)



Reaktionsansatz

1.17 g	(7.6 mmol)	2-Hydroxyethyl-disulfid
0.0011 g	(0.009 mmol)	MEHQ
3.45 g	(38.1 mmol)	Acrylsäurechlorid
1.93 g	(19.1 mmol)	TEA
40 ml		THF (abs.)

TEA, 2-Hydroxyethyl-disulfid und **MEHQ** (1000 ppm im Bezug auf 2-Hydroxydisulfid) wurden unter Eiskühlung in 40 ml **THF** abs. vorgelegt. Anschließend wurde unter Eiskühlung Acrylsäurechlorid zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Die Feststoffe wurden abfiltriert und nachher wurde das Lösungsmittel abgedampft. Die gelbe Flüssigkeit wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen und 3mal mit 40 ml 0.1 M Na₂CO₃ und 40 ml H₂O gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Methylenchlorid noch einmal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Zugabe von **MEHQ** (1000 ppm im Bezug auf eine Ausbeute von 100% d. Th.) wurde das Lösungsmittel abgedampft. Die Rohausbeute betrug 1.02 g (50% d. Th.). Nach Flash-Chromatographie PE:EE 7:1 wurde **MEHQ** (1000 ppm im Bezug auf die Rohausbeute) zugesetzt und das Laufmittel abgedampft. Die Reinheit des Produktes betrug ca. 80%.

DDGD

<i>Ausbeute</i>	Gelbliche Flüssigkeit (19% d. Th.), Lit.: 58% d. Lit. ⁵³
<i>M_w (Da)</i>	262.35
<i>SF</i>	C ₁₀ H ₁₄ S ₂ O ₄
<i>n</i>	1.499
<i>¹H-NMR(CDCl₃):</i>	6.31 (m, 2H, J=17.21, JJ=1.64 -OOC-CH=CH ₂) 6.01 (m, 2H, C-CH=CH ₂) 5.82 (m, 2H, C-CH=CH ₂) 4.38 (t, J=6.65 Hz, 4H, -CH ₂ -CH ₂ -S) 2.94 (t, J=6.65 Hz, 4H, -CH ₂ -CH ₂ -S)

5.2 Brechungsindexmessungen

System 2:

Monomerformulierung:

1%	Darocur 1173
99%	Monomersystem II (AIB:BDA 8:2)

Formulierung Hybridmaterial

Matrix IIa				
Monomer- Formulierung [%]	PDMS IIa (ca. 1500 Da) [%]	DBTDL [%]	Aerosil [%]	METS [%]
5.0	85.0	2.3	0.9	6.8
10.0	75.0	2.3	0.9	6.8
15.0	70.0	2.3	0.9	6.8
20.0	65.0	2.3	0.9	6.8
25.0	60.0	2.3	0.9	6.8

Nach Herstellung der Monomerformulierung im Gelblichtlabor wurden alle in obiger Tabelle angegeben Komponenten mit einem Duraxrührer jeweils zu 1 g Formulierungen vermischt. Es wurden bei steigendem Monomergehalt bezogen auf die Menge an silanolterminiertem **PDMS IIa** mehr Kondensationsvernetzer **METS** beigegeben, um auch bei höheren Monomergehalten Härtung zu erreichen. Im Anschluss wurde 5 min bei 10 mbar in einem an eine Membranpumpe angeschlossenen Exsikkator entgast, bis keine Luftblasen mehr sichtbar waren. Schließlich wurden die Mischungen zur Aushärtung an der Luftfeuchtigkeit in scheibenförmige Teflonformen (Durchmesser: 9 mm Tiefe: 4 mm) gegossen und

unter Lichtabschluss 24 h gelagert, wobei pro Monomergehalt jeweils 4 Scheiben angefertigt wurden. Die ausgehärteten Scheiben wurde vorsichtig entformt, abgewogen und jeweils die Hälfte aller aus einer Mischung hergestellten Scheiben wurde 15 Minuten unter Argon in einer Entfernung von 15 cm durch eine Quecksilberdampf-Flamme belichtet. Die andere Hälfte wurde unter Lichtabschluss gelagert. Anschließend wurden alle Scheiben abgewogen und bis zur Gewichtskonstanz unter Lichtabschluss in einem Vakuumofen bei 40°C ausgedampft. Die trockenen Scheiben wurden abgewogen. Zur Berechnung des Photopolymergehalts wurden sowohl der Mittelwert der Gewichtsverluste der ausgehärteten Scheiben durch Belichtung und Entfernung der flüchtigen Bestandteile als auch der Mittelwert der Gewichtsverluste ausgehärteter Scheiben durch die Entfernung der flüchtigen Bestandteile ohne vorangehende Belichtung ermittelt. Die Photopolymergehaltsbestimmung erfolgte durch Subtraktion dieser beiden gemittelten Gewichtsverluste. Folgende Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen:

Einwaage Monomer [%]	Gewichtsverlust belichtete Scheiben [%]	Gewichtsverlust unbelichtete Scheiben [%]	Photopolymergehalt [%]	Brechungsindex (25°C, 589 nm)
0	0.2	0.2	0.0	1.4059
5	0.3	3.9	3.6	1.4098
10	0.5	8.5	8.0	1.4141
15	0.6	14.5	13.9	1.4186
20	1.0	18.4	17.4	1.4232
25	1.1	23.1	22.0	1.4283
30	0.8	28.6	27.8	1.4329

Brechungsindices wurden mit einem Abbé-Refraktometer bei 25°C mithilfe einer Natrium-Dampf-Flampe (589 nm) gemessen. Hierzu wurde das Beleuchtungsprisma aufgeklappt. Die Probescheiben wurden vertikal und horizontal halbiert. Mit der halbkreisförmigen Schnittfläche nach unten und der rechteckigen Schnittfläche Richtung Lampe wurden die Proben auf das Prisma gedrückt, sodass ein direkter Kontakt zwischen Prisma und Scheibe bestand. So konnte der Einsatz einer Immersionsflüssigkeit umgangen werden. Es war im Okular eine klare Grenzlinie

zwischen Hell und Dunkel auszumachen, wenn das Licht diffus von schräg oben auf die Kante der Scheibe einfiel.

System 3:

Monomerformulierung:

1%	Irgacure 819
99%	Monomersystem III (PTEA:BDA 10:1)

Formulierung Hybridmaterial:

Matrix III					
Monomer- formulierung [%]	DDSC 2 [%]	DDSC 3 [%]	DBTDL [%]	Aerosil [%]	METS [%]
0.0	45.0	45.0	2.5	0.4	7.1
7.0	41.5	41.5	2.5	0.4	7.1
12.0	39.0	39.0	2.5	0.4	7.1
17.0	36.5	36.5	2.5	0.4	7.1
22.0	34.0	34.0	2.5	0.4	7.1
27.0	31.5	31.5	2.5	0.4	7.1

Zur Herstellung der in obiger Tabelle angegebenen Formulierungen wurde die viskosere Polysiloxankomponente **DDSC 2** vorgelegt und die dünnflüssigere Polysiloxankomponente **DDSC 3** zugegeben. Im Anschluss wurden der Kondensationskatalysator **DBTDL** und die Monomerformulierung gut mit den Polysiloxankomponenten mit einem Spatel vermischt. Erst nach längerem Rühren wurde die Mischung transparent. Es war wichtig, den Füllstoff Aerosil erst im Anschluss an die Monomermischung zuzumischen, da andernfalls auch nach längerer Durchmischung keine Transparenz beobachtet wurde. Schließlich wurde der Vernetzer **METS** mittels Duraxrührer zugemischt. Nachher wurde bei 10 mbar

entgast, bis keine Luftblasen mehr zu sehen waren. Schließlich wurden die Mischungen zur Aushärtung in scheibenförmige Teflonformen (Durchmesser: 9 mm Tiefe: 4 mm) gegossen und unter Lichtabschluss 24 h gelagert, wobei pro Monomergehalt jeweils 4 Proben angefertigt wurden. Die ausgehärteten Scheiben wurden vorsichtig entformt, abgewogen und jeweils die Hälfte jeder aus einer Mischung hergestellten Scheiben 15 Minuten unter Argon in einer Entfernung von 15 cm von einer Quecksilberdampflichtquelle belichtet. Die anderen beiden Scheiben wurden unter Lichtabschluss gelagert. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile aller Scheiben unter Lichtabschluss in einem mit einer Hochvakuumpumpe verbundenen Exsikkator, der zudem noch in einem auf 30°C erwärmtem Wasserbad stand, 5 h bei 0.01 mbar entfernt. Im Anschluss wurden alle Scheiben wieder abgewogen. Folgende Tabelle verdeutlicht die Berechnung der Photopolymergehalte analog zu **System 2**.

Einwaage Monomer [%]	Gewichtsverlust belichtete Scheiben [%]	Gewichtsverlust unbelichtete Scheiben [%]	Photopolymergehalt [%]	Brechungsindex (25°C, 589 nm) [%]
0	0.3	0.3	0	1.4732
7.0	0.8	6.3	5.5	1.4790
12.0	1.7	11.2	9.5	1.4852
17.0	1.1	16.9	15.9	1.4923
22.0	1.2	21.3	20.1	1.4977
27.0	0.1	27.0	26.9	1.5032

Auch die Brechungsindexmessungen erfolgten wie im Falle von **System 2** beschrieben.

5.3 Messung der optischen Dämpfung

Herstellung von Proben für Dämpfungsmessungen:

Die Herstellung von stabförmigen Proben für die Dämpfungsmessungen erfolgte in 6 mm x 5 mm x 60 mm Teflonformen. Im Falle von Materialien, welche mittels **Prozess A** hergestellt wurden, wurden die entformten Matrixstäbe schräg angelehnt in 20 ml Rollrandflaschen mit Monomerformulierung angequollen. Um die Auswaschung zu ermitteln und gleichzeitig dem Einfluss der Maße der Stäbe auf die Quellung Rechnung zu tragen, wurden nach Abwaage des gequollenen Stabes von diesem zwei kleine Scheiben abgeschnitten, die unbelichtet von ihren flüchtigen Bestandteilen im Vakuum und/oder bei erhöhter Temperatur getrennt wurden. Die Auswaschung als Differenz der Probenmasse vor dem Anquellschritt und der Probenmasse nach Abdampfen der flüchtigen Bestandteile ohne vorrangende Belichtung bezogen auf die Probenmasse vor dem Anquellschritt wurde jeweils durch Mittelwertbildung der für die beiden Scheiben erhaltenen Werte errechnet. Zur rechnerischen Ermittlung des Photopolymergehalts wurde zunächst die Masse der Matrix vor der Quellung um die durchschnittliche Auswaschung korrigiert. Der Photopolymergehalt des Probestabes errechnete sich aus der auf die korrigierte Matrixmasse des Probestabes vor der Quellung bezogenen Differenz der Masse des Probestabes nach dem Abdampfen und der korrigierten Matrixmasse des Probestabes vor dem Anquellschritt.

Für die Berechnung des Photopolymergehaltes von Materialien, die nach **Prozess B** ebenfalls in den obigen Teflonformen hergestellt wurden, wurden vom gehärteten Material ebenfalls 2 kleine Scheiben abgeschnitten, die ohne Belichtung ausgedampft wurden. Zur Berechnung des Photopolymergehalts wurden sowohl der Gewichtsverlust des ausgehärteten Probestabes durch Belichtung und Entfernung der flüchtigen Bestandteile als auch der mittlere Gewichtsverlust der abgetrennten Scheiben durch die Entfernung der flüchtigen Bestandteile ohne vorrangende Belichtung ermittelt. Die Photopolymergehaltsbestimmung erfolgte durch Subtraktion dieser beiden durchschnittlichen Gewichtsverluste.

System 1

Monomerformulierung:

1%	Irgacure 819
49.5%	AIB
49.5%	BDA

Matrixformulierung:

Matrix I (Elastosil RT 601)

Die Komponenten A und B von Elastosil RT 601 wurden gut im Verhältnis 9:1 vermischt und 10 min bei 10 mbar in einem an eine Vakuumpumpe angeschlossenen Exsikkator entgast. Die Formulierung wurde in zwei Teflonformen gegossen und 72 h bei 60°C gehärtet. Nach der Entformung wurde aufgrund mangelnder Quellung bei vollem Querschnitt dieser auf ca. 3 mm x 5 mm verkleinert. Von den entformten Probestäben wurde einer nach Abwaage in 15 ml Monomerformulierung in einer Rollrandflasche 72 h angequollen und wiederum abgewogen. Der zweite Probestab (Probe 1A) wurde ohne weitere Behandlung für die Dämpfungsmessung verwendet, um einen Wert für die Dämpfung von **Matrix I** zu erhalten. Anschließend wurden zwei kleine Scheiben vom angequollenen Probestab abgetrennt, 24 h bei 40°C im Vakuumofen ausgedampft und wiederum abgewogen. Der Rest der Probe wurde unter Schutzgas unter der UV-Lampe im Abstand von 15 cm von allen 4 Seiten jeweils 10 min belichtet. Nach 24 h Lagerung bei 40°C im Vakuumofen wurde die Probe wieder abgewogen und der Photopolymergehalt bestimmt. Unter Berücksichtigung der Auswaschung von 2.4% wurde für Probe 1B ein Photopolymergehalt von 22.4% berechnet.

System 2

Monomerformulierung

1%	Irgacure 819
99%	Monomersystem II (AIB:BDA 8:2)

Formulierungen Hybridmaterial:

Probe 2A	Probe 2B	Probe 2C
70% Elastosil E 41	7% Monomerformulierung	14% Monomerformulierung
30% Toluol	63% Elastosil E 41	56% Elastosil E41
	30% Toluol	30% Toluol

Es wurden jeweils 7 g der oben angegebenen Formulierungen mithilfe eines Duraxrührers hergestellt. Toluol diente hierbei zur Erniedrigung der Viskosität, um entgasen zu können. Nach vollständiger Entgasung bei 10 mbar wurden die Mischungen in Teflonformen gegossen und an der Luftfeuchtigkeit 48 h ausgehärtet, wobei das Toluol verdampfte, was zu einer merklichen Schrumpfung führte. Probe 2A wurde der Dämpfungsmessung zugeführt. Zur Bestimmung des Photopolymergehaltes wurden den ausgehärteten Stäben jeweils 2 kleine Stücke abgeschnitten, welche nach Abwaage zur Photopolymergehaltsbestimmung unbelichtet ausgedampft und wieder abgewogen wurden. Die verbleibenden Teile der Stäbe wurden unter Schutzgas von allen vier Seiten jeweils 10 Minuten in 15 cm Entfernung von der Quecksilberdampflampe belichtet, 24 h im Vakuumofen ausgedampft, wieder abgewogen und der Dämpfungsmessung zugeführt. Gemäß obiger Berechnungsmethode wurden Photopolymergehalte von 8.1% bzw. 17.5% ermittelt.

Anschließend wurde die Probe mit Photopolymergehalt 8.1% 2 h Trimethylchlorsilan-Dampf, welcher in einem Refluxsystem aus Rückflusskühler und 250 ml-Glaskolben mit 100 ml Trimethylchlorsilan (**TMSCI**) erzeugt wurde, ausgesetzt. Hierbei wurde die Probe mit Drähten am Rückflusskühler in den Kolben gehängt, ohne dass sie die

Kolbenwände berührte. Danach wurde der Probestab über Nacht im Vakuumschrank bei 40°C gelagert. Schließlich wurde die optische Dämpfung des silylierten Hybridmaterials ermittelt

System 3

Monomerformulierung:

1%	Irgacure 819
99%	Monomersystem III (PTEA:BDA 10:1)

Formulierung Hybridmaterial:

	Matrix III					
	Monomer formulierung [%]	DDSC 2 [%]	DDSC 3 [%]	DBTDL [%]	Aerosil [%]	METS [%]
Probe 3A	0.0	45.0	45.0	2.5	0.4	7.1
Probe 3B	12.0	39.0	39.0	2.5	0.4	7.1

Es wurden jeweils 7 g der oben angegebenen Hybridmaterialformulierungen mithilfe eines Duraxrührers hergestellt. Hierbei war es wichtig, die Monomerformulierung vor dem Füllstoff Aerosil zuzumischen, da sonst in der Formulierung Trübheit auftrat. Nach vollständiger Entgasung bei 10 mbar wurden die Mischungen jeweils in eine der bereits zuvor erwähnten Teflonformen gegossen und an der Luftfeuchtigkeit 120 h ausgehärtet. Die Entformung der Probestäbe war nicht ohne das Verursachen von Brüchen möglich, sodass die Probestäbe auf 4.3 cm (Probe 3A) bzw. 1.6 cm (Probe 3B) verkürzt werden mussten. Die Probe ohne Monomergehalt wurde direkt der Dämpfungsmessung zugeführt. Zur Bestimmung des Photopolymergehaltes wurden vom monomerhaltigen Stab 2 kleine Stücke abgeschnitten. Der verbleibende

Teil des Stabes wurde abgewogen und unter Schutzgas von allen vier Seiten jeweils 10 min in 15 cm Entfernung von der Quecksilberdampflampe belichtet. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile des Probestabes unter Lichtabschluss in einem mit einer Vakuumpumpe verbundenen Exsikkator, der zudem noch in einem auf 30°C erwärmtem Wasserbad stand, 5 h bei 0.01 mbar entfernt. Der durchschnittliche Gewichtsverlust für unbelichtete Probescheiben nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile betrug 11.4%. Belichtung und Entfernung der verflüchtigbaren Bestandteile hingegen bewirkten einen durchschnittlichen Gewichtsverlust von 2.1% für die Proben. Hieraus resultiert ein Polymergehalt von 9.3%.

Systeme 4 und 5

<i>Monomerformulierung</i>			<i>Monomerformulierung</i>		
<i>System 4:</i>			<i>System 5:</i>		
	5%	Irgacure 369	Initiator- system V	3%	TEGO PC 465N : ITX 4:1 (Molverhältnis)
Monomersystem IV	45.9%	DOD		Monomersystem V	97%
	24.9%	EGDMA			
	24.2%	DPGDA			

Matrixformulierung System 4 und 5 (Matrix IVc):

1%	Darocur 1173
19.8%	BCEA
79.2	TEGO RAD 2300

3mal 3 g der mit einem Duraxrührer vermischten und 10 min bei 10 mbar entgasten **Matrix IVc** wurde in Teflonformen mit den Maßen 6 mm x 5 mm x 60 mm unter Schutzgas mittels Quecksilberdampflampe ausgehärtet. Die gehärteten Stäbe

wurden vorsichtig entformt, was nicht ohne teilweise Zerstörung möglich war. Aus diesem Grund mussten Stäbe auf bruchfreie Stücke zurückgeschnitten werden. Einer der Stäbe wurde der Dämpfungsmessung zugeführt. Aufgrund mangelnder Quellung bei vollem Querschnitt wurde dieser bei den anzuquellenden Probestäben auf ca. 3 mm x 5 mm verkleinert. 2 Stäbe wurden dann in den **Monomersystemen IV** und **V**, welche die obigen Photoinitiatoren enthielten, jeweils 72 h angequollen und nach Abtrennung von jeweils 2 kleinen Stücken zur Bestimmung der Auswaschung jeweils 10 Minuten unter Schutzgas von allen 4 Seiten belichtet. Anschließend wurden die Stäbe bis zur Gewichtskonstanz bei 0.01 mbar in einem an eine Vakuumpumpe angeschlossenen Exsikkator bei Raumtemperatur gelagert. Nach obiger Berechnungsmethode für **Prozess A** wurde für **System 4** ein Polymergehalt von 32.5% berechnet, wobei die Auswaschung 1.9% betrug. Aufgrund der Flüchtigkeit von **PTES** im Falle von **System 5** dampften 16.5% der Monomere, welche im gequollenen Stab vorhanden waren, während des Prozesses ab. Da das Restmonomer bei unbelichteten Scheiben aufgrund von Kondensation nur zu 90% abgedampft werden konnte, war eine Bestimmung der Auswaschung nicht möglich. Unter Vernachlässigung der Auswaschung beträgt der Photopolymergehalt ca. 33%.

Experimentelle Durchführung der Dämpfungsmessungen

Für die Dämpfungsmessungen wurden die Probestäbe auf möglichst lange, bruchfreie Stücke zurückgeschnitten mit Bedacht auf möglichst glatte Schnittflächen. Um eine möglichst planare Ein- und Austrittsfläche für den Ein- und Austritt des Laserstrahls in das und aus dem Material zu bekommen, wurden Plättchen aus Glasobjektträgern ($n = 1.50$) entsprechend dem Querschnitt des jeweiligen Probestabes zugeschnitten und mittels Immersionsöl 518N von der Firma Zeiss an den Schnittflächen befestigt. Lediglich bei Probe 1A konnte eine ausreichend glatte Schnittfläche erzeugt werden, weshalb auf die Präparation mit Glasplättchen verzichtet werden konnte. In diesem Fall wurde für die Berechnung der optischen Dämpfung für die Eintrittsfläche der Brechungsindex von Elastosil RT 601 (**Matrix I**) herangezogen. Die präparierten Probestäbe wurden auf einer Plattform in der Flucht von Laserquelle (630, 850 und 1060 nm) und Detektor so ausgerichtet, dass der Strahl möglichst durch die Mitte der Probestäbe verlief. In Abb. 37 ist der Aufbau der Messapparatur gezeigt.

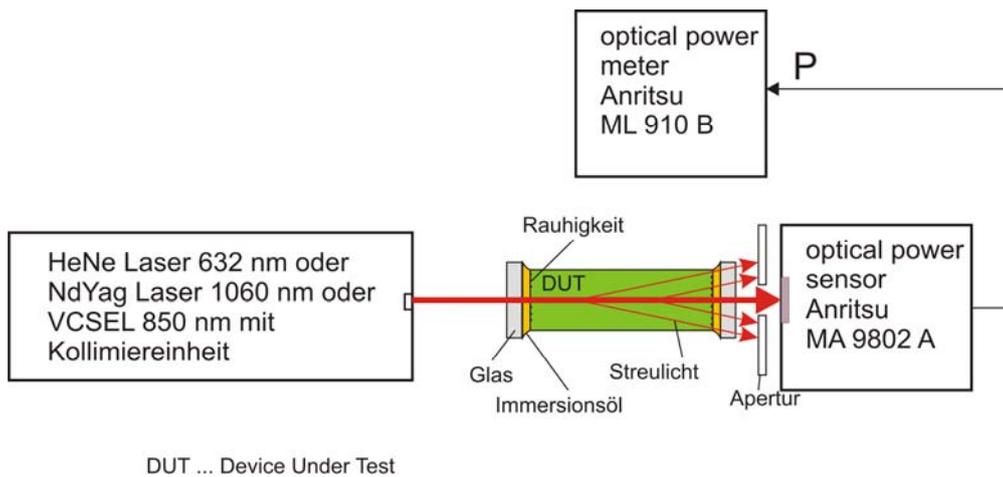


Abb. 37: Experimenteller Aufbau für Dämpfungsmessungen von LWL-Materialien

So wurde die den Detektor erreichende Strahlleistung mit und ohne Stab zwischen Laser und Detektor gemessen. Die auf die Probenlänge bezogene optische Dämpfung wurde nach folgender Formel berechnet:

$$OA = \frac{-10 * \log \frac{SL_{mp} * \left(1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2\right)^2}{SL_{op}}}{l_p} \quad \text{Gl.10}$$

mit

OA optische Dämpfung (dB/cm)

SL_{mp} Strahlenleistung mit Probe (μW)

SL_{op} Strahlenleistung mit Probe (μW)

n Brechungsindex der Oberfläche (für alle Proben außer Probe 1A Glas:
n = 1.50)

l_p Probenlänge

Tab. 14 fasst die Mess- und Berechnungsergebnisse zusammen:

Tab. 14: Experimentelle Daten zur Messung der optischen Dämpfung von LWL-Materialien

Probe	Photopolymer-Gehalt [%]	Wellenlänge (nm)	Länge (cm)	Brechungsindex Oberfläche	Gemessene Strahlleistung (μW)		Dämpfung (dB/cm)
					mit Probe	ohne Probe	
1A	0.0	632	4.5	1.42	807	870	0.01
		1060	4.5	1.40	834	1010	0.13
1B	22.4	632	2.9	1.50	750	1450	0.86
		850	2.9	1.50	871	1111	0.24
		1060	2.9	1.50	625	933	0.48
2A	0.0	632	3.2	1.50	32	2350	5.72
		1060	3.2	1.50	300	1004	1.53
2B	8.1	632	1.0	1.50	140	2230	11.67
		1060	1.0	1.50	310	940	4.46
2C	17.5	632	1.0	1.50	70	2270	14.75
		1060	1.0	1.50	264	1028	5.55
2B-silyliert	8.1	632	0.9	1.50	254	1500	8.18
		850	0.9	1.50	528	1123	3.25
		1060	0.9	1.50	536	1008	2.65
3A	0.0	632	4.3	1.50	990	1380	0.25
		1060	4.3	1.50	798	1094	0.24
3B	9.3	632	1.6	1.50	905	1520	1.19
		850	1.6	1.50	833	1113	0.56
		1064	1.6	1.50	780	1005	0.47
4A = 5A	0.0	632	5.4	1.50	756	1420	0.44
		850	2,8	1,5	889	1128	0,24
		1060	5.4	1.50	593	1071	0.41
4B	32.5	632	4.2	1.50	74	1350	2.92
		850	2.2	1.50	650	1114	0.90
		1060	4.2	1.50	332	999	1.05

Probe	Photopolymer-Gehalt [%]	Wellenlänge (nm)	Länge (cm)	Brechungsindex Oberfläche	mit Probe	ohne Probe	Dämpfung (dB/cm)
5B	ca. 33	632	1.4	1.50	820	1500	1.62
		850	1.4	1.50	749	1075	0.87
		1060	1.4	1.50	701	998	0.84

6. Haftung von Polysiloxanmaterialien auf Polyimidfolien

Aufgrund der ausgeprägten Flüchtigkeit von Allylamin wurde zunächst die Ausnehmung in einem Leiterplattendemonstrator der Firma AT&S, deren Boden aus Polyimid bestand, vollständig mit einer Glasplatte bedeckt, wobei ein kleiner Spalt offenblieb. Durch diesen Spalt wurde im Abzug Allylamin zugegeben, bis der durch Glasplatte und Ausnehmung begrenzte Raum ausgefüllt war. Anschließend wurde die Glasplatte vollständig über die Ausnehmung geschoben. Da Polyimid durch Allylamin schnell aufgelöst wird, mussten die Glasplatte und Allylamin nach spätestens 5 Minuten entfernt werden. Um überschüssiges Allylamin, welches mit kovalent gebundenem Allylamin bei der Hydrosilylierung konkurriert und somit die Haftungsverbesserung vermindert, zu entfernen, wurde der Demonstrator über Nacht im Vakuumofen bei 40°C gelagert. Im Anschluss wurde ein Film aus vorher gut entgaster **Matrix I** (Elastosil RT 601) mithilfe des dünnen Teils einer Pasteurpipette äußerst langsam in der Ausnehmung aufgetragen, um Luftpinschlüsse zu vermeiden.

7. 2PIP-Strukturierung

Systeme 2 und 3

<i>Monomerformulierung System 2</i>		<i>Monomerformulierung System 3</i>	
1.0%	B3K	1.0%	B3K
99.0%	Monomersystem II (AIB:BDA 8:2)	99.0%	Monomersystem III (PTEA:BDA 10:1)

Formulierung für 2PIP - System 2

Monomerformulierung [%]	Elastosil E41 [%] (Matrix IIb)	Toluol [%]
15.0	55.0	30.0

Formulierung für 2PIP - System 3

Matrix III					
Monomer- formulierung [%]	DDSC 2 [%]	DDSC 3 [%]	DBTDL [%]	Aerosil [%]	METS [%]
17.0	36.5	36.5	2.5	0.4	7.1

Zur Herstellung von Probenformen wurden auf Objektträgern jeweils 3 Klebebänder übereinandergeklebt und ein Rechteck ausgeschnitten, sodass eine wannenförmige Ausnehmung von ca. 450 µm Tiefe entstand. Die obigen Formulierungen wurden in diese Formen mithilfe von Pasteurpipettenspitzen gestrichen. Nach Aushärtung an der Luftfeuchtigkeit nach jeweils 30 min wurden die Klebestreifen entfernt und LWL mittels 2PIP geschrieben. Im Anschluss wurden die flüchtigen Bestandteile 12 h bei 0.01 mbar entfernt.

System 1, 4 und 5

Monomerformulierung für 2PIP System 1:

0.2%	B3K
59.9%	AIB
39.9%	BDA

Monomerformulierungen für 2PIP Systeme 4 und 5

Monomerformulierung System 4:		Monomerformulierung System 5:	
2%	Irgacure 369	Initiator- system V	3% TEGO PC 465N : ITX 4:1 (Molverhältnis)
Monomersystem IV	45.9%	DOD	Monomersystem V
	24.9%	EGDMA	
	24.2%	DPGDA	
			97% PTES

Matrixmaterialien für 2PIP Systeme 1, 4 und 5

System 1		System 4 und 5 (Matrix II)	
100%	Elastosil RT 601 (Matrix I)	1%	Darocur 1173
		19.8%	BCEA
		79.2%	TEGO RAD 2300

Die Herstellung von Filmen aus Matrixmaterial erfolgte mittels der zuvor thermischer (**System 1**) bzw. photochemischer Härtung (**Systeme 4 und 5**). Die Fläche der Filme betrug hierbei etwa 5 mm x 5 mm. Nach Entfernung der Klebestreifen wurden die Filme in Stücke von ca. 5 mm x 5 mm zerschnitten, von den Objektträgern vorsichtig abgezogen und in jeweils 3 ml der entsprechenden Monomerformulierungen in verschlossenen Analysenröhrchen 3 h angequollen. Schließlich wurden zur 2PIP-Strukturierung die gequollenen Filmstücke jeweils vorsichtig mit etwas Zellstoff abgewischt und auf Objektträger unter Vermeidung von Lufteinschlüssen gelegt.

Material, Geräte, Analysen

Die $^1\text{H-NMR}$ - wurden auf einem BRUKER AC-E-200 FT-NMR-Spektrometer aufgenommen. Die chemische Verschiebung wurde in ppm angegeben (s = Singlett, d = Duplett, t = Triplet, m = Multiplet, dd = Duplett auf Duplett); als Lösungsmittel wurde Deuteriochloroform (CDCl_3) eingesetzt

Für **Dünnschichtchromatogramme** (DC) wurden TLC Silicagel 60 F₂₅₄ von Merck erstellt

Als **UV-Lampe** zur Härtung von Monomermischungen, Matrixmaterialien und zur Herstellung von Polysiloxan-Photopolymer-Hybridmaterialien wurde eine Quecksilberdampfampe TQ-150 der Fa. **Hereaus** eingesetzt. Bei Bedarf kam eine Stickstoffkammer zum Einsatz. Für definierte Belichtungszeiten wurde eine EXFO Omnicure Series 2000 UV-Lampe eingesetzt

Brechungsindices wurden mit einem **Abbe-Refraktometer** der Firma Zeiss bestimmt. Die Lichtquelle hierzu war eine 220 V **Na-Lampe** desselben Herstellers.

GPC-Analysen wurden mit einem System von der Firma Waters bei 40°C und einer Flussrate von 1 ml/min durchgeführt. Dieses umfasste eine 515 HPLC-Pumpe, einen 717 Autosampler, einen 2410 Differential Brechungsindexdetektor, einen Viscotek 270 dual Detector and Styragel Säulen (HR 0.5, 3, 4, linear). Das System wurde mit linearen PS-Standards kalibriert. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mittels Omnisec 4.5.6 Software.

Monomere:

Bezeichnung	Abkürzung	Hersteller	Reinheit
Acrylsäureisobornylester	AIB	Aldrich	techn.
1,4-Butandioldiacrylat	BDA	Aldrich	90%
1,10-Decandithiol	DD	Alfa Aesar	95%
Tris(vinyldimethylsiloxy)methylsilan	TVMS	ABCR	95%
2,2'-(Ethyldioxy)diethanethiol	DOD	Aldrich	95%

Phenylmethyldimethoxysilan	MPDMS	ABCR	97%
Ethylenglykoldimethacrylat	EGDMA	Aldrich	98%
Phenyltriethoxysilan	PTES	ABCR	98%
1,8-Nonadiin	-	Aldrich	98%
Tri(ethylene glycol) divinylether	TEGDVE	Aldrich	98%
Dipropylenglykoldiacrylat	DPGDA	Isovolta	-
Triphenyltrimethylcyclotrisiloxan	TTCS	ABCR	90%

Photoinitiatoren:

Bezeichnung	Hersteller
Darocur 1173	Ciba
Dow UVI-6976	Dow Chemical
Irgacure 369	Ciba
Irgacure 819	Ciba
Quantacure ITX	Ciba
Tego Photocompound 1465 N	Goldschmidt

Matrixformulierungen und –bestandteile:

Bezeichnung	Abkürzung	Viskosität/M _w	Hersteller
(14-18%) Diphenylsiloxan) - dimethylsiloxan silanol terminiertes Copolymer	DDSC 3	50-60 cSt	ABCR
(2.5-3.5% Diphenylsiloxan) dimethylsiloxan silanol terminiertes Copolymer	DDSC 1	6000-8000 cSt	ABCR
(4-6% Diphenylsiloxan) - dimethylsiloxan vinyl terminiertes Copolymer		10000 cSt / 60000 Da	ABCR
(85%-88%)Dimethyl-(12-15%)Diphenylsiloxan Copolymer silanol terminiert	DDSC2	1500-2500 cSt	ABCR
Aerosil	-	-	Wacker
beta-Cyanoethylacrylat	BCEA	-	ABCR
Dibutylzinndilaurat	DBTDL	Fluka	pract.
Elastosil RT 601	Matrix I	-	Wacker
Hydroxyterminiertes Polydimethylsiloxan	PDMS IIa	1500 Da	Aldrich
Methyltriacetoxysilane-ethyltriacetoxysilan 80:20 Blend	METS	-	ABCR
Polydimethylsiloxan hydroxy terminiert	PDMS IIa	ca. 1500 Da	Aldrich
TEGO RAD 2300	-	-	Degussa

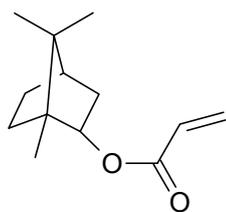
Sonstige Chemikalien:

Bezeichnung	Abkürzung	Hersteller	Reinheit
2-(Phenylthio)ethanol	-	Aldrich	99%
N,N'-Dimethylaminopyridin	DMAP	Fluka	98%
Triethylamin	TEA	Fluka	99%
Hydrochinonmonomethylether	MEHQ	Merck	zur Synthese
2-Hydroxyethyldisulfid	-	Acros	95%
Allylamin	-	Fluka	98%
Acrylsäurechlorid	-	Aldrich	97%
Trimethylchlorsilan	TMSCI	Fluka	

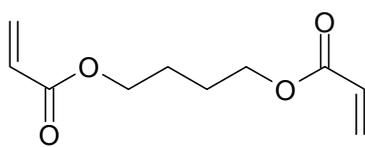
Zusammenfassung

In Anbetracht der Grenzen elektrischer Datenübertragung im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung in der Elektronik stellt die optische Signalübertragung eine interessante Alternative dar. Die 2-Photonen-induzierte Photopolymerisation (2PIP) gilt für die Verbindung von optischen Komponenten mittels Lichtwellenleitern (LWL) als eine vielversprechende und elegante Technologie. In einer vorangehenden Arbeit wurden LWL mittels 2PIP in eine mit einer Acrylat-basierenden, photoreaktiven Monomerformulierung angequollene Polysiloxanmatrix geschrieben.

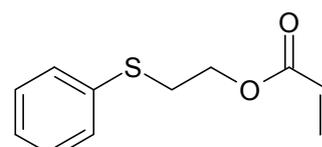
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Ansätze für die Herstellung von LWL zu untersuchen. So wurde ein verkürzter Prozess entwickelt, bei dem kondensationsvernetzendes Silikon als Mantelmaterial für LWL in Gegenwart einer Acrylatformulierung (**AIB** und **BDA**) ausgehärtet wird. Nach der 2PIP wird das Restmonomer abgedampft und ein mehr als ausreichender Brechungsindexhub induziert. Ein Problem stellt noch die durch mangelnde Kompatibilität der Matrixkomponenten bedingte, relativ hohe Dämpfung seitens des Matrixmaterials dar. Erste 2PIP-Strukturierungsexperimente verliefen erfolgreich. Aufbauend auf diesem Prozess wurde ein weiteres LWL-Material entwickelt: Durch den Einsatz des phenylsulfidhaltigen Acrylats **PTEA** wurden Brechungsindices bis 1.50 erreicht.



AIB



BDA

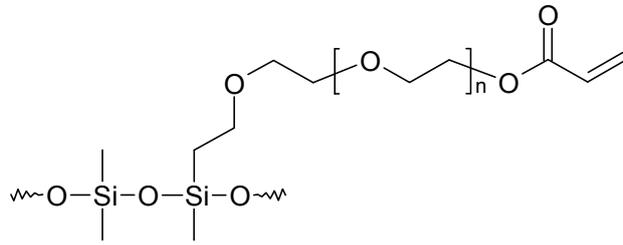


PTEA

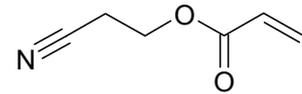
Aus Gründen der Kompatibilität musste ein phenylhaltiges, höherbrechendes Polysiloxan als Matrixmaterial eingesetzt werden, weshalb der relative Brechungsindexhub bei letzterem Material sehr ähnlich ist. Erste Strukturierungsexperimente mittels 2PIP unter Verwendung des 2-Photonen-Initiators **B3K** bei 800 nm sowie Dämpfungsmessungen verliefen vielversprechend.

Als Alternative zu Polyacrylaten wurden auch Hybridmaterialien aus Polysiloxanen und Thiol-En-Photopolymeren als LWL-Materialien herangezogen. Die Aufgabe, ein

kompatibles Matrixmaterial zu finden, konnte mittels eines Copolymers aus dem kommerziell erhältlichen, photochemisch vernetzbaren Silikonpolyetheracrylat **TEGO RAD 2300** und Cyanoacrylat **BCEA** im Gewichtsverhältnis 8:2 gelöst werden.

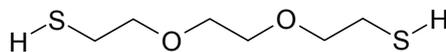


TEGO RAD 2300

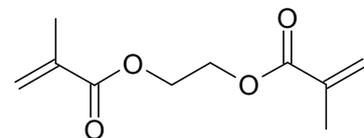


BCEA

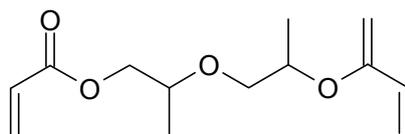
In Kombination mit einer ebenfalls Glykol-basierenden Thiol-En-Formulierung aus dem Dithiol **DOD**, dem Dimethacrylat **EGDMA** und dem propylenglykolhaltigen Diacrylat **DPGDA** wurden mittels Photopolymerisation weitgehend transparente Hybridmaterialien hergestellt. Da **B3K** als 2-Photonen-Initiator aufgrund einer ungewünschten Thiol-In-Reaktion ungeeignet war, wurde der konventionelle Photoinitiator Irgacure 369 bei ersten 2-Photonen-Strukturierungsversuchen bei 600 nm erfolgreich eingesetzt.



DOD



EGDMA



DPGDA

Aufgrund der exzellenten mechanischen Eigenschaften und der Temperaturstabilität von Polysiloxanen wurde ein Hybridmaterial basierend auf einem hochbrechenden Polysiloxan entwickelt. Hierbei wurde eine photochemisch vernetzte Mischung aus **TEGO RAD 2300** und **BCEA** mit Phenyltriethoxysilan in einer Mischung aus dem kationischen Photoinitiator **TEGO PC 1465N** und dem Sensitizer **ITX** angequollen. 1-Photonen-induzierte Bildung einer Photosäure führte zu verzögerter Ausbildung von vernetztem, phenylhaltigem Polysiloxan in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit in der Matrix. Das Hybridmaterial war transparent.

Erste Versuche zur 2-Photonenstrukturierung bei 800 nm von LWL-Strukturen führten bislang nicht zum Erfolg. Gründe hierfür könnten mangelnde Photosäurenbildung bei 800 nm sowie zu schnelle Diffusion der Photosäure sein.

Für die Anwendung von Polysiloxan-basierenden LWL auf flexiblen optischen Leiterplatten ist die Haftung der Matrixfilme auf dem flexiblen Leiterplattenuntergrund selbst bei Verbiegungen essentiell. Für das additionsvernetzende Matrixmaterial Elastosil RT 601 konnte diese mittels Oberflächenmodifikation des aus Polyimid beschaffenen Untergrunds mit koreaktivem Allylamin hergestellt werden. So wurde eine kovalente Verbindung zwischen Film und Untergrund durch Hydrosilylierung der eingeführten Doppelbindungen im Zuge der Härtung erzeugt. Durch Einsatz von anderen koreaktiven Gruppen kann dieses Konzept auf andere Polysiloxan-basierende Matrixmaterialien übertragbar werden.

Abkürzungen

%	Gew. % (falls im Bezug auf eine Konzentration nicht anders bezeichnet)
µW	Microwatt
2PIP	2-Photonen-induzierte Polymerisation
AIB	Acrylsäureisobornylester
B3K	1,5-Bis[4-N,N-dibutylamino)phenyl]penta-1,4-diyne-3-on
BCEA	Beta-Cyanoethylacrylat
BDA	1,4 Butandioldiacrylat
cm	Zentimeter
d. Th.	der Theorie
Da	Dalton
dB	Dezibel
DBTDL	Dibutylzinndilaurat
DC	Dünnschichtchromatographie
DD	1,10-Decandithiol
DDGD	2,2'-Dithiodiethanoldiacrylat
DDSC	Diphenyl Dimethylsiloxan Copolymer
DMAP	N,N'-Dimethylaminopyridin
DOD	2,2'-(Ethylendioxy)diethanethiol
DPGDA	Dipropylenglykoldiacrylat
EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
LWL	Lichtwellenleiter
mbar	Millibar
MEHQ	4-Methoxyphenol
METS	Methyltriacetoxysilan : Ethyltriacetoxysilan 8:2
mm	Millimeter
MPDMS	Methylphenyldimethoxysilan
M _w	Molekulargewicht
n	Brechungsindex (bei 589 nm, falls nicht anders angegeben)

NIR	Nahes Infrarot
nm	Nanometer
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PMCS	Pentamethylmonophenylcyclotrisiloxan
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PTEA	2-Phenylthioethylacrylat
PTES	Phenyltriethoxysilan
SF	Summenformel
TDCS	Tetramethyldiphenylcyclotrisiloxan
TEA	Triethylamin
TEGDVE	Triethylenglykoldivinylether
TES	Tetraethoxysilan
THF	Tetrathydrofuran
TTCS	Trimethyltriphenylcyclotrisiloxan
TVMS	Tris(vinyl dimethylsiloxy)methylsilane
UV	Ultraviolett

Literaturverzeichnis

1. R.G. Hunsperger, *Integrated Optics: Theory and Technology*, Springer Verlag, 2002.
2. D. Eberlein, in *Kontakt und Studium*, Expert Verlag, 2006, Vol. 596.
3. Y.S. Liu, *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 35, 228-229 (1994).
4. O. Ziemann, *POF-Handbuch: Optische Kurzstreckenübertragungssysteme*, Springer Verlag, Berlin, 2007.
5. H. Ma, A.K.Y. Jen, and L.R. Dalton, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, 14, 1339-1365 (2002).
6. K. Tamaki, et al., *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 16, 639-648 (2003).
7. L.G. Peralta, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 39, 874-879 (2003).
8. S. Herminghaus, et al., *Applied Physics Letters*, 59, 1043-1045 (1991).
9. D. Boese, et al., *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 30, 1321-1327 (1992).
10. T. Watanabe, et al., *Journal of Lightwave Technology*, 16, 1049-1055 (1998).
11. M. Usui, et al., *Journal of Lightwave Technology*, 14, 2338-2343 (1996).
12. G. Hougham, G. Tesoro, and A. Viehbeck, *Macromolecules*, 29, 3453-3456 (1996).
13. G. Hougham, et al., *Macromolecules*, 27, 5964-5971 (1994).
14. J.P.D. Cook, et al., *Applied Optics*, 37, 1220-1226 (1998).
15. J.-W. Kang, J.-S. Kim, and J.-J. Kim, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers*, 40, 3215-3219 (2001).
16. A. Neyer, et al., *Proceedings - Electronic Components & Technology Conference*, 55th, 246-250 (2005).
17. S. Kopetz, E. Rabe, and A. Neyer, *Electronics Letters*, 42, 634-635 (2006).
18. S. Damrongsakkul, R. Sinweeruthai, and J.S. Higgins, *Macromolecular Symposia*, 198, 411-419 (2003).
19. D.K. Cai, et al., *Optical Materials (Amsterdam, Netherlands)*, 30, 1157-1161 (2008).
20. S. Kopetz, et al., *Electronics Letters*, 40, 668-669 (2004).
21. A. Ovsianikov, A. Ostendorf, and B.N. Chichkov, *Applied Surface Science*, 253, 6599-6602 (2007).
22. H. Schröder, in *DVS/GMM-Tagung "Elektronische Baugruppen - Aufbau- und Fertigungstechnik"*, Fellbach, Germany, 2002.
23. W. Scheel, in *EE-Kolleg*, Mallorca, 2005.
24. K. Nakagawa, et al., *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 2153, 208-217 (1994).
25. C.W. Phelps, et al., *Journal of Lightwave Technology*, 15, 1900-1905 (1997).
26. R. Houbertz, et al., *Thin Solid Films*, 442, 194-200 (2003).
27. S.H. Kim, et al., *Dyes and Pigments*, 50, 109-115 (2001).
28. J. Biteau, et al., *Chemistry of Materials*, 10, 1945-1950 (1998).
29. M. Hoshino, et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 105, 75-81 (1997).
30. G. Langer, et al., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202, 3459-3467 (2001).
31. T. Hoefler, et al., *Polymer*, 48, 1930-1939 (2007).

32. H.C. Kim, et al., *Chemical Physics Letters*, 372, 899-903 (2003).
33. W.J. Tomlinson, et al., *Applied Physics Letters*, 26, 303-306 (1975).
34. J. Paterson, et al., *Applied Physics Letters*, 69, 3318-3320 (1996).
35. H. Kudo, et al., *Macromolecules*, 39, 1759-1765 (2006).
36. Y. Kato and K. Horie, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203, 2290-2295 (2002).
37. P. Henzi, 2004.
38. E.A. Chandross, et al., *Applied Physics Letters*, 24, 72-74 (1974).
39. B.L. Booth, et al., *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 3005, 238-251 (1997).
40. M. Goepfert-Mayer, in *Annalen der Physik*, Berlin, Germany, 1931, Vol. 9, pp 273-294.
41. W. Kaiser and C.G.B. Garrett, *Physical Review Letters*, 7, 229-231 (1961).
42. H.-B. Sun and S. Kawata, *Advances in Polymer Science*, 170, 169-273 (2004).
43. S. Wu, J. Serbin, and M. Gu, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 181, 1-11 (2006).
44. C.N. LaFratta, et al., *Angewandte Chemie, International Edition*, 46, 6238-6258 (2007).
45. G. Langer and M. Riester, *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 6475, 64750X/64751-64750X/64759 (2007).
46. J. Ishihara, et al., *Applied Physics Letters*, 90, 033511/033511-033511/033513 (2007).
47. P.J. Scully, D. Jones, and D.A. Jaroszynski, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 5, S92-S96 (2003).
48. T. Hoefler, et al., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209, 488-498 (2008).
49. R. Infuehr, et al., *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1179E, No pp given, Paper #: 1179-BB1101-1107 (2009).
50. R. Infuehr, in *TU Wien*, 2008.
51. D.R. Olson, et al., (General Electric Company, USA). Application: US US, 2006, p 12pp.
52. A.M. Rabie, *European Polymer Journal*, 8, 687-695 (1972).
53. C.-Y. Hong, et al., *Journal of the American Chemical Society*, 129, 5354-5355 (2007).
54. C.E. Hoyle, T.Y. Lee, and T. Roper, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 42, 5301-5338 (2004).
55. T. Verdianz, H. Simbuerger, and R. Liska, *European Polymer Journal*, 42, 869-882 (2006).
56. T. Verdianz, H. Simbuerger, and R. Liska, *European Polymer Journal*, 42, 638-654 (2006).
57. R. Infuehr, et al., *Applied Surface Science*, 254, 836-840 (2007).
58. N. Pucher, et al., *Macromolecules (Washington, DC, United States)*, 42, 6519-6528 (2009).