

Diss. ETH N° 14046

**Microstructuring of Polymers  
and Polymer-Supported Matter  
Processes and Applications**

A dissertation submitted to the  
EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH

for the degree of  
Doctor of Technical Sciences

presented by  
NATALIE STUTZMANN

Dipl. Werkstoffing. ETH  
born April 2, 1973  
citizen of Uebeschi (BE)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Paul Smith, examiner  
Prof. L. J. Gauckler, co-examiner  
Prof. D. J. Broer, co-examiner  
Dr. T. A. Tervoort, co-examiner

Zürich, 2001

## Summary

In the last decade, an expanding variety of microfabrication schemes have led to a growing access to rationally designed, microstructured objects that are of critical importance in advanced electronic, optical and mechanical devices ranging from displays to biosensors. However, most of these technologies are often either multi-step processes, use aggressive chemistry or do not achieve the required resolution. Therefore, the primary goal of this thesis was to explore and exploit possibilities and advantages offered by polymeric materials and by standard polymer processing techniques, in particular embossing, with the final objective to produce in a simple, straight-forward manner tailored, microengineered surfaces.

First, general aspects were investigated of surface-structuring of semi-crystalline polymers, with the main focus on the feasibility of patterning these materials in their solid state (i.e. in the temperature regime between glass transition and melting temperature). In the course of this work, it was established that the concept of structuring in the solid state provides the possibility of multiple-patterning whereby complex structures can be produced with simple master geometries. Also, in contrast to amorphous polymers, patterning of oriented matter becomes feasible when members of the vast materials class of semi-crystalline polymers are employed. This allows for introducing additional functionality to the properties of materials; for instance, combined optical effects of surface structure and molecular orientation can be obtained as illustrated with oriented, solid-state embossed poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (FEP) films.

In connection with the latter opportunity, a novel strategy was advanced to produce linearly polarized light. Model polarized-light-emitting illumination systems for use in liquid-crystal displays were fabricated using oriented, solid-state embossed poly(ethylene terephthalate) (PET) films and optically isotropic atactic polystyrene (a-PS) sheets; gratifyingly, it was found, that these model systems displayed high polarizing capabilities.

In a sequential study, an additional possibility was evaluated to facilitate design and manufacturing of such illumination systems. In particular, the potential was analyzed of form-birefringent, submicron-structured polymer gratings to replace the molecularly oriented polymer films since, among other things, it is a challenge to produce the latter in good optical quality. For this purpose, reflectivity measurements were conducted on submicron-embossed a-PS films, the results of which indicated that the optical behavior of form-birefringent polymer surface structures could - also for obliquely incident light - be described as that of a biaxially anisotropic material. Thus, polarized-light-emitting systems were finally designed that basically consist of an optically isotropic substrate into which light is coupled from an external light source, and a second layer, which comprises such a form-birefringent, submicron relief structure with anisotropic reflectivity characteristics on the bottom surface and a light-out-coupling structure on the top surface. Ultimately, this sample design may allow such systems to be produced by injection molding using inexpensive bulk polymers.

The second part of the present thesis deals with microstructuring of multilayer structures. Specifically, it describes work in which it was found that by solid-state embossing polymer supports that were coated with thin metallic, polymeric or also, surprisingly, ceramic layers, the top layer(s) were microcut into remarkably regular, well-resolved structures of characteristic dimensions around 1  $\mu\text{m}$ . Based on systematic microscopy investigations on various metal/polymer multilayer systems, certain relevant aspects of this patterning process were established (e.g. influence of interfacial characteristics on the pattern regularity). In addition, it was shown that even simple microcut objects may have a rather broad applicability, as evidenced by the preparation of highly efficient infrared polarizers, polarization-dependent color filters as well as patterned electrical conductive microstructures that also act as liquid-crystal alignment layers.

## **Zusammenfassung**

In den letzten Jahren hat die immer grösser werdende Anzahl von Mikrofabrikationsprozessen zu einem enormen Zuwachs an rationell ausgelegten, mikrostrukturierten Objekten geführt, welche in elektronischen, optischen und mechanischen Anwendungen wie Displays oder Biosensoren fundamentale Wichtigkeit gewonnen haben. Viele der bestehenden Strukturierungstechnologien benötigen jedoch häufig mehrere Arbeitsschritte, involvieren aggressive Chemikalien oder erreichen nicht die gewünschte Auflösung. Das Hauptziel dieser Arbeit bestand nun darin, die Möglichkeiten und Vorteile von polymeren Materialien und Standard-Kunststoffverarbeitungstechniken (insbesondere Prägen) zu untersuchen, um daraus Wege abzuleiten, wie mikrostrukturierte Oberflächen in einer einfachen und unkomplizierten Fabrikationsweise hergestellt werden können.

Als erstes wurden generelle Aspekte des Strukturierens von Oberflächen teil-kristalliner Polymere untersucht, und im Speziellen, wie diese Materialien im festen Zustand (d.h. im Temperaturbereich zwischen Glasübergangs- und Schmelztemperatur) geprägt werden können. Im Verlauf dieser Studie konnte gezeigt werden, dass durch das Strukturieren im festen Zustand die Möglichkeit eröffnet wird, Objekte mehrfach zu prägen. Mit einfachen Stempelgeometrien können auf diese Weise komplexe Strukturen erhalten werden. Im Falle von teil-kristallinen Materialien ist es zudem möglich - ganz im Gegensatz zu amorphen Polymeren - molekular orientierte Materie zu prägen. Letzteres ermöglicht, den Materialeigenschaften eine zusätzliche Funktion hinzuzufügen;

zum Beispiel wurden in gestreckten und im festen Zustand geprägten Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen)filmen (FEP) kombinierte optische Effekte beobachtet, welche einerseits von der Oberflächenstruktur und andererseits von der molekularen Orientierung herrührten.

In Verbindung mit der Möglichkeit molekular orientiertes Material zu prägen wurde eine Strategie entwickelt, um linear polarisiertes Licht zu erzeugen. Anhand von dieser, wurden Modellsysteme für die Anwendung in Flüssigkristall-Displays (LCDs) hergestellt, wobei orientierte und dann im festen Zustand geprägte Poly(ethylenterephthalat)filme (PET) und optisch isotrope ataktische Polystyrolsubstrate (a-PS) benützt wurden. Diese "Prototypen" emittierten in der Tat mit hoher Effizienz polarisiertes Licht.

In einer weiteren Studie wurde zudem versucht Design und Fabrikation solcher Beleuchtungssysteme zu vereinfachen. Da unter anderem molekular orientierte Filme mit guter optischer Qualität äusserst schwierig herzustellen sind, wurde insbesondere eine Möglichkeit untersucht, diese durch eine formdoppelbrechende, submikronstrukturierte Polymerschicht zu ersetzen. Zu diesem Zweck wurden an submikron geprägten Polystyrolfilmen Reflexionsmessungen durchgeführt, welche zeigten, dass formdoppelbrechende Oberflächenstrukturen auch für schräg einfallendes Licht als optisch biaxial-anisotropes Material beschrieben werden können. Dies erlaubt Systeme zu entwerfen, welche aus folgenden zwei Komponenten bestehen: i) einem optisch isotropen Substrat, in welches Licht von einer externen Lichtquelle gekoppelt wird, und ii) einer ebenfalls optischen isotropen Schicht, welche auf der Grenzfläche zum Substrat eine formdoppelbrechende Submikron-Struktur mit anisotropen Reflektionseigenschaften besitzt und auf der anderen Oberfläche, eine Licht-auskoppelnde Reliefstruktur. Ein solches Design würde ermöglichen, diese Beleuchtungssysteme durch kostengünstige Spritzgussverarbeitung mit Standardpolymeren herzustellen.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit behandelt das Mikrostrukturieren von Vielschichtsystemen. Wenn Polymersubstrate - beschichtet mit dünnen metallischen, polymeren oder überraschenderweise auch keramischen Filmen - im festen Zustand geprägt wurden, konnte beobachtet werden, dass die "Top-Layer(s)" in bemerkenswert regelmässige, gut definierte Strukturen mit charakteristischen Dimensionen von einem Mikrometer geschnitten wurden. Durch systematische Mikroskopieuntersuchungen an verschiedenen Metall/Polymer-Systemen konnten zudem gewisse Aspekte erfasst und beschrieben werden, welche in diesem neuen Mikroschneide-Prozess von Bedeutung

zu sein scheinen (z. B. Einfluss der Grenzflächeneigenschaften auf Regelmässigkeit der Strukturierung). Des weiteren wurde gezeigt, dass schon einfach strukturierte, mikrogesechnittene Objekte äusserst interessante Eigenschaften besitzen (effiziente Infrarotpolarisatoren, polarisationsabhängige Farbfilter und Mikroelektroden, welche die Fähigkeit besitzen Flüssig-kristalle auszurichten, wurden hergestellt) und darum möglicherweise ein breites Anwendungsgebiet finden werden.