



universität
wien

DIPLOMARBEIT / DIPLOMA THESIS

Titel der Diplomarbeit / Title of the Diploma Thesis

„Produktion von POLICRYPS-Beugungsgittern mittels
Zwei-Photonen-Polymerisation und Analyse ihrer elektro-
optischen Eigenschaften“

verfasst von / submitted by

Dominik Lucas Wind

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Magister der Naturwissenschaften (Mag.rer.nat.)

Wien, 2019 / Vienna 2019

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

A 190 412 313

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Lehramtsstudium UF Physik
UF Geschichte, Sozialkunde, Polit. Bildg.

Betreut von / Supervisor:

Univ.-Prof. i.R. Dr. Romano Rupp

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist im Zuge einer internationalen Zusammenarbeit zwischen der physikalischen Fakultät der Universität Wien und der Teda Applied Physics School entstanden. Sie konnte durch die finanzielle Unterstützung eines kurzfristigen wissenschaftlichen Auslandsstipendiums (KWA) der Universität Wien realisiert werden.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Menschen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Diplomarbeit unterstützt haben.

Zuerst gebührt mein Dank sowohl Herrn Univ.-Prof. i.R. Dr. Romano Rupp (Universität Wien) als auch Herrn Prof. Dr. Xinzhen Zhang (Teda Applied Physics School, Nankai University), die mir den fast 6-monatigen Forschungsaufenthalt an der Nankai University in China ermöglicht haben. Durch ihre professionelle Betreuung und das Genehmigen materieller Anschaffungen zur Realisierung der geplanten Experimente konnten die Erkenntnisse meiner Forschung in Form der vorliegenden Arbeit veröffentlicht werden.

Auch Frau Prof. Dr. Irena Drevenšek Olenik vom Jožef Stefan Institute in Ljubljana möchte ich für die unzähligen wertvollen Ratschläge meinen Dank aussprechen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Jiwei Qi für die vielen Stunden der Einweisung in die Atomkraftmikroskopie und ihrer Feinheiten bedanken.

An dieser Stelle sollen auch alle chinesischen Kollegen und Kolleginnen, allen voran Yujiao Zhang, genannt werden, denn ihnen gilt mein Dank für die motivierende und kollegiale Unterstützung während meines Forschungsaufenthaltes.

Bei meinem Freund und Kollegen Mathias Fleisch möchte ich mich für die wunderbare Teamarbeit und seine Flexibilität, insbesondere während des Aufenthaltes in China, bedanken.

Außerdem möchte ich allen meinen Korrekturlesern – im Besonderen Dr. Lucas Wind, Dr. Ulrike Pölzl, Michael Fida und Alesandro Novotny – danken.

Der größte Dank gilt meiner Familie, ohne deren kontinuierliche Motivation und Unterstützung dieses Projekt nicht hätte zustande kommen können.

Abstract

The following diploma thesis elaborates the electro-optical properties of so-called POLICRYPS. These consist of a polymer lattice whose gaps are filled with the liquid crystal E7. The fabrication of the lattice structure is realized through two-photon polymerization of the permanent epoxy negative photoresist SU-8. The special feature of the method described above is the formation of a relief structure along the lattice walls with a periodicity in the lower nanometer range. This special surface topography is analyzed by atomic force microscopy. The reliefs mentioned above induce a planar-nematic arrangement of embedded liquid crystals in the POLICRYPS. The reorientation of the liquid crystals in the electric field is determined in two ways - on the one hand by polarization microscopy measurements and on the other hand by analyzing the diffraction efficiencies of individual orders and the corresponding diffraction regime. The latter one shows that the structure created can be used as an electro-optically switchable transmission phase grating, whose periodicity decisively influences the diffraction properties.

Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit werden die elektro-optischen Eigenschaften sogenannter POLICRYPS untersucht. Diese bestehen aus einem Polymer-Gitter, dessen Spaltabstände mit dem Flüssigkristall E7 befüllt sind. Die Herstellung der Gitterstruktur erfolgt mittels Zwei-Photonen-Polymerisation des permanenten Epoxy-Negativ-Photoresists SU-8. Das Besondere an dieser Methode ist, dass hierbei entlang der Gitterwände eine Reliefstruktur mit einer Periodizität im unteren Nanometerbereich entsteht. Diese spezielle Oberflächentopografie wird mittels Atomkraftmikroskopie analysiert. Die genannten Reliefs induzieren eine planar-nematische Anordnung eingelagerter Flüssigkristalle in den POLICRYPS. Die Reorientierung der Flüssigkristalle im elektrischen Feld wird auf zwei Arten ermittelt – und zwar einerseits anhand von Polarisationsmikroskopie-Messungen und andererseits über die Analyse der Beugungseffizienzen einzelner Ordnungen und der entsprechenden Beugungsregime. Letztere Analyse zeigt, dass die geschaffene Struktur als elektro-optisch schaltbares Transmissions-Phasengitter eingesetzt werden kann, dessen Periodizität die Beugungseigenschaften maßgeblich beeinflusst.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Photopolymerisation.....	3
2.1	Zwei-Photonen-Absorption	3
2.2	Ein-Photon-Photopolymerisation.....	5
2.3	Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP)	7
2.3.1	Vorteile der Zwei-Photonen-Polymerisation	8
2.4	SU-8 Polymerisationsflüssigkeit.....	8
3	Polarisation und Flüssigkristalle	11
3.1	Polarisation des Lichtes.....	11
3.2	Flüssigkristalle	12
3.2.1	Nematische Phase	13
3.2.2	Cholesterische Phase	13
3.2.3	Smektische Phase	13
3.2.4	Kolumnare Phase	14
3.3	Flüssigkristalle im elektrischen Feld.....	14
3.3.1	Polarisiertes Licht in Flüssigkristallen	16
3.3.2	Analyse der Flüssigkristalle mit dem Polarisationsmikroskop	16
4	Herstellung der Flüssigkristallzellen	19
4.1	Vorbereitung.....	19
4.1.1	Herstellung der Flüssigkristallzellen-Basisflächen	19
4.1.2	Herstellung der Flüssigkristallzellen-Deckelflächen	21
4.2	Produktion der SU-8-Gitterstrukturen	22
4.3	Nachbereitung.....	24
4.4	Herstellung der Flüssigkristallzellen	28
4.4.1	Herstellung der Zellen bei parallelen Polymerwänden	28
4.4.2	Herstellung der Zellen für quadratischen Gitter	29
5	Analyse der produzierten Polymer-Flüssigkristall-Gitter	31
5.1	POLICRYPS mit Reliefstruktur.....	31

5.2	Atomkraftmikroskopie-Messungen der Reliefstruktur.....	34
5.3	Verankerung und Ausrichtung der Flüssigkristalle.....	37
5.4	Optische Eigenschaften der POLICRYPS im elektrischen Feld	39
5.4.1	Polarisationsmikroskopie-Analyse	39
5.4.2	Graustufenanalyse der POLICRYPS	41
5.5	Beugungsgitter allgemein	45
5.6	Optisches POLICRYPS-Transmissions-Phasengitter.....	45
5.7	Festlegung des Beugungsregimes.....	46
5.8	Messungen der Beugungseigenschaften	47
5.8.1	Experimentalbedingungen zur Messung der Beugungseffizienz bei unterschiedlichen SU-8-Polymer-Wanddicken	47
5.8.2	Messung der Beugungseffizienz für p-polarisiertes Licht	49
5.8.3	Messung der Beugungseffizienz einzelner Ordnungen für s- polarisiertes Licht und Vergleich unterschiedlicher SU-8- Wanddicken	50
6	Ergebnisse und Ausblick.....	55
	Literaturverzeichnis.....	57

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem kontaktlosen Prozess des auf Zwei-Photonen-Polymerisation basierenden direkten Laserschreibens, zur Herstellung spezifischer reliefartiger Verankerungsstrukturen für Flüssigkristalle mit Hilfe des permanenten Epoxy-Negativ-Photoresists SU-8. Herkömmliche Techniken zur Produktion geeigneter Verankerungsstrukturen, wie etwa Microrubbing, beschränken sich zumeist auf den Mikrometerbereich [3],[4]. Durch das in dieser Arbeit angewandte Herstellungsverfahren können einheitliche Anordnungen der eingelagerten Flüssigkristalle im Nanometerbereich erreicht werden. Aus diesem Grund eignet es sich hervorragend, um gewünschte Anordnungen von Flüssigkristallen gezielt und mit hoher Genauigkeit zu realisieren [2]. Es werden sogenannte POLICRYPS (Polymer-Liquid Crystal-Polymer-Structures) hergestellt, deren optische Eigenschaften mit elektrischen Feldern beeinflusst werden können [5]. Basierend auf dieser Abhängigkeit von elektrischen Feldern lassen sich elektro-optisch schaltbare Flüssigkristallzellen mit hoher Präzision produzieren, was besonders für die Flüssigkristallbildschirm-Technik von großer Bedeutung ist.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, über den Prozess des direkten Laserschreibens mit entsprechend digital vordesignnten Strukturen elektro-optisch schaltbare Flüssigkristallzellen herzustellen. Zugleich soll der komplexe Herstellungsprozess dieser Strukturen optimiert werden. Um die Eigenschaften der eingangs erwähnten reliefartigen Verankerungsstrukturen und deren Abhängigkeit von der Reflektivität des Substrates zu ermitteln, auf welchem das SU-8 photopolymerisiert, wird die Oberflächentopografie der Strukturen mit einem Atomkraftmikroskop untersucht.

In einem weiteren Schritt wird die Anordnung der Flüssigkristalle in den POLICRYPS mittels Polarisationsmikroskopie überprüft. Hierbei wird die Abhängigkeit der dabei transmittierten Intensität sowohl von der zur Analyse verwendeten Wellenlänge als auch der Strukturdicke der POLICRYPS untersucht.

Eine abschließende Analyse bringt Klarheit über die polarisationsabhängigen Beugungseigenschaften dieser Struktur bei unterschiedlichen Wanddicke-Spaltbreite-Verhältnissen von polymerisiertem SU-8 und eingelagertem Flüssigkristall E7. Sowohl die Untersuchung mittels Polarisationsmikroskopie als auch die Messung der Beugungseigenschaften erfolgen mit angelegtem elektrischem Feld sowie ohne, um die elektro-optischen Eigenschaften zu bestimmen.

Der experimentalphysikalische Teil dieser Arbeit ist im Zuge einer internationalen Kollaboration zwischen der Fakultät für Physik der Universität Wien und der Teda Applied Physics School der Nankai University entstanden. Während dieses circa 6-monatigen Forschungsaufenthaltes im chinesischen Tianjin wurden alle beschriebenen Experimente in den Laboren des Instituts durchgeführt. Die Wahl von Standort

und Thema ergab sich durch den Forschungsschwerpunkt und das vorhandene Equipment des chinesischen Kooperationspartners.

2 Photopolymerisation

2.1 Zwei-Photonen-Absorption

Die Zwei-Photonen-Absorption (2PA) ist ein Vorgang, bei dem ein Molekül ein Photonenpaar absorbiert, dessen Gesamtenergie der Anregungsenergie des Moleküls entspricht. Das Besondere dabei ist, dass die Anregungswahrscheinlichkeit eines Moleküls bei der 2PA vom Quadrat der Lichtstrahlintensität der Lichtquelle abhängt, welche zur Anregung verwendet wird [6].

Diese Anregung eines Moleküls im 2PA Prozess kann sich entweder schrittweise oder gleichzeitig vollziehen, wie in Abbildung 1 zu sehen ist:

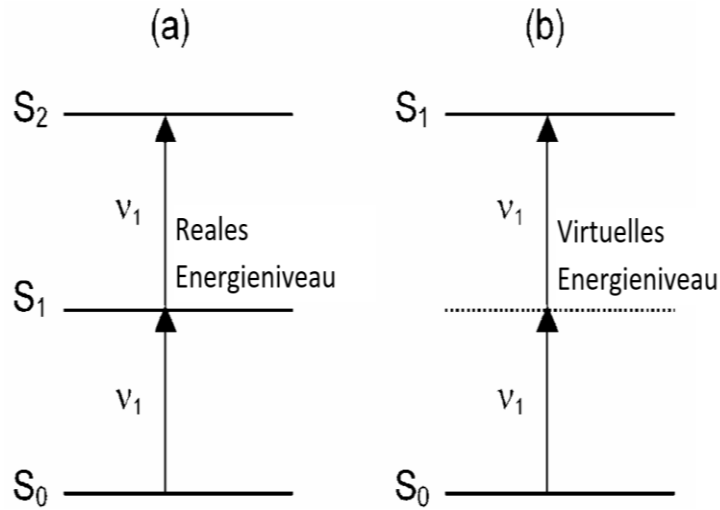


Abbildung 1: Illustration des Zwei-Photonen-Absorption Schemas. (a) Schrittweise 2PA, (b) Simultane 2PA. Für eine Femtosekundenlaser basierende 2PA ist (b) bedeutender. Die Frequenz der Photonen $\nu_1 = \frac{E_1}{h}$ ist determiniert durch die Energie der Photonen $E = h\nu$, wobei h das plancksche Wirkungsquantum ist [7].

Bei der schrittweisen 2PA, welche in Abbildung 1 (a) schematisch dargestellt ist, wird zunächst ein Photon absorbiert und dadurch das Molekül in ein diskretes Energieniveau S_1 angeregt. Vor der Abregung zurück in den Grundzustand S_0 wird nun (während der Lebensdauer S_1) ein weiteres Photon mit derselben Energie des ersten Photons absorbiert, wodurch das Molekül weiter in das Energieniveau S_2 angeregt wird. Im Unterschied zur simultanen 2PA wird bei der schrittweisen 2PA kein kohärentes Licht benötigt.

Bei der simultanen 2PA, welche in Abbildung 1 (b) schematisch dargestellt ist, absorbiert ein Molekül zwei Photonen im Rahmen eines äußerst kurzen Zeitfensters, also quasi-simultan. Bei der Absorption des ersten Photons wird das Molekül auf ein virtuelles Energieniveau angehoben [7]. Dieses Energieniveau ist kein realer Zustand (Eigenzustand) und existiert nur für ein kurzes Zeitintervall τ_ν , Lebensdauer genannt.

Wird nun während der Lebensdauer τ_ν ein Photon mit der Energie E_2 absorbiert, wird es in das Energieniveau f angeregt, wie in Abbildung 2 zu sehen ist. Die Größe der Lebensdauer τ_ν kann mit Hilfe der Unschärferelation auf 10^{-15} s bis 10^{-16} s für Photonenenergien im sichtbaren und Infrarot-Bereich angenommen werden [6]. Die Lebensdauer des virtuellen Energieniveaus der simultanen 2PA ist sehr kurz im Vergleich zu jener des realen Energieniveaus S_1 in der schrittweisen Absorption. Simultane 2PA tritt dann auf, wenn das zweite Photon innerhalb der kurzen Lebensdauer des virtuellen Energieniveaus ebenso vom Molekül absorbiert wird. Ist die Energie der beiden Photonen dieselbe, spricht man von einer entarteten 2PA. Sind die Energien der Photonen unterschiedlich, wird dies als eine nicht-entartete 2PA bezeichnet [7].

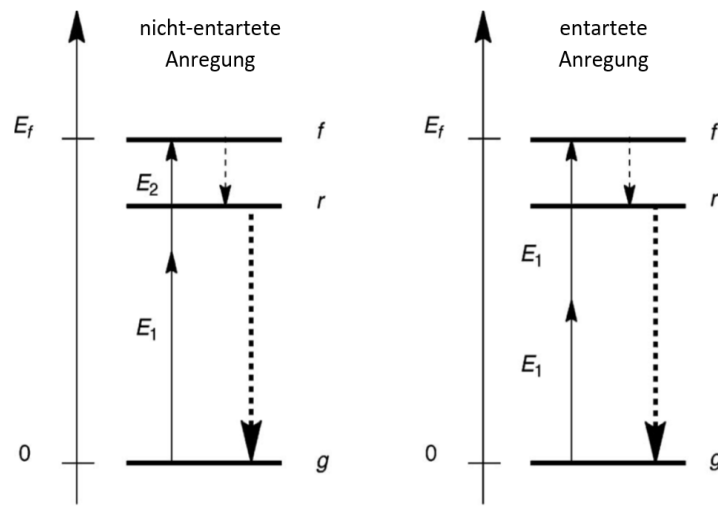


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Energieniveaus bei Anregung eines Moleküls durch Absorption zweier Photonen vom Grundzustand g in einen angeregten Zustand f mit Energie E_f . Die beiden Photonen können dieselbe Energie besitzen $E_f = 2E_1$ (nicht-entartete Anregung) oder unterschiedliche Energien $E_f = E_1 + E_2$ (entartete Anregung). Kurz nach der Anregung fällt das Elektron in den energetisch tiefsten angeregten Zustand r zurück. Von diesem Energieniveau fällt das Elektron schließlich wieder in den Grundzustand g zurück [6].

Folgende Bedingungen für den 2PA Prozess, welche im praktischen Teil dieser Arbeit beschrieben wurden, sind verhältnismäßig einfach zu realisieren und wurden aus diesem Grund in den 3D-Mikrofabrikationsprozessen mittels Femtosekundenlaser angewandt:

- 1) Die beiden zur 2PA benötigten Photonen besitzen dieselbe Energie, d.h. $E_f = 2E_1$ (degenerierte Anregung).
- 2) Beide Photonen gehören entweder demselben anregenden Lichtstrahl an oder zwei Lichtstrahlen, welche kollinear sind.
- 3) Bisherige Forschung hat gezeigt, dass die besten Resultate in der praktischen

Anwendung der 2PA mit kohärentem, linear polarisiertem Licht erzielt werden können. Dementsprechend wird für praktische Verfahren ein Femtosekundenlaser verwendet [6].

2.2 Ein-Photon-Photopolymerisation

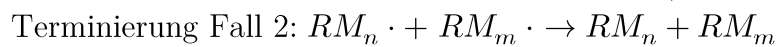
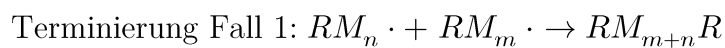
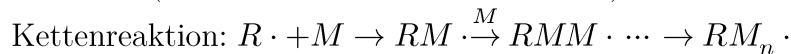
Photopolymerisation nennt man den Prozess, bei dem Licht als Energiequelle genutzt wird, um aus kleinen ungesättigten Molekülen (also organische Moleküle mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindungen) im flüssigen Zustand feste Makromoleküle zu formen – und zwar durch Polymerisationsreaktionen [6]. Werden die Polymerisationsflüssigkeiten (bestimmte viskose Lösungen, welche als Ausgangsprodukt für den Polymerisationsprozess verwendet werden) bestrahlt, wird ein Prozess der Molekülvernetzung eingeleitet, welcher nur die bestrahlten Bereiche betrifft und diese durch dadurch aushärten lässt, während alle anderen flüssig bleiben und in der darauffolgenden Entwicklungsphase einfach herausgespült werden können. Dies ermöglicht die Produktion präziser 3D-Strukturen. Photopolymerisation ist als lichtinduzierter Prozess eines der wichtigsten Verfahren, die im Bereich Laserfabrikation eingesetzt werden [7]. Als Polymerisationsflüssigkeiten verwendet man meist Monomere und Oligomere bzw. Prepolymere (sehr reaktive Oligomere). Monomere sind kleine Moleküle mit reaktionsfreudigen funktionellen Gruppen, die sich zu Polymeren verbinden. Oligomere bestehen wiederum aus mehreren Einzelmolekülen (Monomeren). Ab einer Anzahl von 50 oder mehr verbundenen Monomeren spricht man von einem Polymer.

Unter Anregung durch Licht beginnt die Erstarrung der Materialien simultan durch zwei Reaktionen: Quervernetzung (crosslinking) und Polymerisation. Ein relevanter Unterschied zwischen beiden Reaktionsarten liegt in ihrer Quantenausbeute (quantum yield). Sie ist definiert als das Verhältnis der Anzahl von polymerisierten Molekülen zur Anzahl an Photonen, welche zur Polymerisation jener notwendig sind. Im Fall der Quervernetzung ist die Quantenausbeute kleiner als eins. Das bedeutet, dass für jede einzelne Quervernetzung der Moleküle mindestens ein Photon benötigt wird, wobei allerdings nicht jedes Photon zu einer Quervernetzung führt. Bei der Photopolymerisation hingegen kann die Quantenausbeute mehrere tausend erreichen, was durch Kettenreaktionen ermöglicht wird.

Um die geringe Quantenausbeute von Monomeren und Oligomeren zu erhöhen, fügt man den Polymerisationsflüssigkeiten noch weitere Komponenten hinzu, die deren Reaktivität erhöhen. Photosensitizer und Photoinitiatoren sind hier als wichtigste zu nennen. Photosensitizer sind Moleküle, die Photonen des sichtbaren bis UV-Spektrums absorbieren und deren Energie in Folge an die Photoinitiatoren übertragen, welche wiederum Radikale formen. Dieser Prozess wird Photoinitiation genannt. Die erzeugten Radikale wechselwirken ihrerseits mit den Monomeren oder Oligomeren,

wodurch neue Monomer-Radikale entstehen und dies leitet eine, für die Photopolymerisation wichtige, Kettenreaktion ein. Kurzgefasst werden also Photoinitiatoren durch Photosensitizer aktiviert, wobei jedes absorbierte Photon zur Bildung eines Radikals führt, das seinerseits mit den reaktionsträgen Mono- und Oligomeren wechselwirkt. Durch diesen Prozess entstehen neue Radikale, die ihrerseits wieder zur Bildung neuer Radikale führen. Diese Kettenreaktion stoppt erst dort, wo zwei Radikale lokal aufeinandertreffen.

Es folgt eine Auflistung der chemischen Reaktionen für den Fall der Ein-Photonen-Absorption (1PA) [7]:



I ... Photoinitiator

S ... Photosensitizer

I^* , S^* ... Angeregter Photoinitiator bzw. Photosensitizer

$R \cdot$... Radikal

M ... Monomer bzw. Oligomer Molekül

$M \cdot$... Reaktive Monomer oder Oligomer Molekül

M_m/M_n ... Makromoleküle aus m bzw. n Molekülen

Photopolymerisationsprozesse können in zwei Kategorien unterteilt werden: radikalische Polymerisation und kationische Polymerisation, wobei folgende Reaktionen für die Laserfabrikation am wichtigsten sind:

(a) Addition der Doppelbindungen von Acrylaten (radikalische Polymerisation):

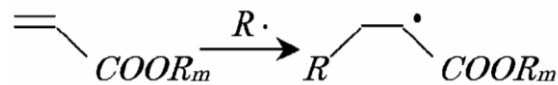


Abbildung 3: Addition der Doppelbindungen von Acrylaten (radikalische Polymerisation) [7].

(b) Ringöffnung von Epoxiden (kationische Polymerisation):

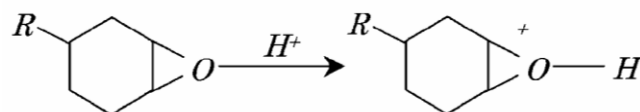


Abbildung 4: Ringöffnung von Epoxiden (kationische Polymerisation) [7].

2.3 Zwei-Photonen-Polymerisation (2PP)

Die meisten Polymerisationsflüssigkeiten, die durch einzelne Photonen mit Frequenz ν polymerisieren, können dies auch, wenn zwei Photonen mit $\frac{\nu}{2}$ simultan absorbiert werden. Eine daraus resultierende Prämisse für die Zwei-Photonen-Absorption (2PA) ist, dass Licht mit hoher Spitzenleistung innerhalb der Polymerisationsflüssigkeit fokussiert wird und somit die räumliche Photonendichte im Fokus maximal wird [7]. Wird dabei beispielsweise nahes Infrarotlicht (NIR) verwendet, absorbiert ein Photosensitizer, der normalerweise ein UV-Photon absorbieren würde, stattdessen zwei NIR-Photonen simultan. Dies führt zur Formung von zwei Radikalen und es kommt zu den in Abbildung 3 und Abbildung 4 beschriebenen Reaktionen.

Das Bedeutsamste im 2PA-Prozess ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Polymerisationsprozesses vom Quadrat der Intensität abhängt. Bei der Ein-Photon-Absorption hingegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Intensität [8]. Im Folgenden sind die chemischen Prozesse für den Fall der Zwei-Photonen-Absorption aufgelistet [7]:

Initiation (Photosensitizer + Photoinitiator): $S \xrightarrow{2h\nu'} S^* \cdots \xrightarrow{I} I^* \rightarrow R \cdot$

Kettenreaktion: $R \cdot + M \rightarrow RM \cdot \xrightarrow{M} RMM \cdot \cdots \rightarrow RM_n \cdot$

Terminierung Fall 1: $RM_n \cdot + RM_m \cdot \rightarrow RM_{m+n}R$

Terminierung Fall 2: $RM_n \cdot + RM_m \cdot \rightarrow RM_n + RM_m$

I ... Photoinitiator

S ... Photosensitizer

ν' ... $\nu' = \frac{\nu}{2}$ halbierte Frequenz der Photonen bei der 2PA im Vergleich zum Photon bei der 1PA

I^* , S^* ... angeregter Photoinitiator bzw. Photosensitizer

$R \cdot$... Radikal

M ... Monomer bzw. Oligomer Molekül

$M \cdot$... Reaktive Monomer oder Oligomer Molekül

M_m/M_n ... Makromoleküle aus m bzw. n Molekülen

Wie bereits erwähnt, ist die Reaktionswahrscheinlichkeit und damit gleichsam die Reaktionsgeschwindigkeit der 2PP vom Quadrat der Intensität abhängig und somit auch vom Fokus(-volumen) als Punkt der höchsten Photonendichte. Dies hat für die Laserfabrikation äußerst interessante Konsequenzen. Zum einen polymerisiert die Polymerisationsflüssigkeit (bzw. die Mono- und Oligomere darin) nur im Bereich des Fokalvolumens und zum anderen ist die Polymerisationsflüssigkeit für NIR-Licht transparent, wodurch die Bereiche im Material außerhalb des Fokusbereichs die Intensität des Lasers im Medium kaum verringern. Daraus ergibt sich ein bedeutender Vorteil, nämlich dass nun nicht mehr nur einzelne zwei-dimensionale Schichten langwierig aufgeschichtet und einzeln bestrahlt werden müssen [8].

2.3.1 Vorteile der Zwei-Photonen-Polymerisation

- Verhältnismäßig einfache Methode, 3D Strukturen im Mikro- und Nanobereich zu „drucken“.
- Da Licht im Infrarotbereich längere Wellenlängen als UV-Licht besitzt, kommt es im Material zu weniger Absorption (Transparenz des Materials für niedrige Frequenzen) und Streuung (geringer bei niedrigen Frequenzen), was hohe Eindringtiefen bei geringen Verlusten ermöglicht. Darüber hinaus kann mit ultrakurzen Pulsen (z.B. mittels Femtosekundenlaser) bei geringer Intensität thermischer Schaden am Polymer vermieden werden.
- Keine Notwendigkeit mehr für Schablonen, Stempel oder Gießformen zur Erstellung von 3D Fabrikaten. Digital designte Vorlagen können direkt in materielle Struktur umgewandelt werden, indem das mit Polymerisationsflüssigkeit beschichtete Substrat mit Hilfe von PC-gesteuerten Translationsbühnen um die intensitätsverstellbare Lichtquelle bewegt wird. Dies ermöglicht eine flexible Herstellung digital modifizierbarer Strukturvorlagen, inklusive aktiver Steuerung während der Produktion.

Durch die Möglichkeit, Strukturen mit Eigenschaften bis in den Nanometerbereich präzise zu formen, sind die Anwendungsmöglichkeiten weitläufig und vielfältig [6] - [8].

2.4 SU-8 Polymerisationsflüssigkeit

Die Polymerisationsflüssigkeiten, welche im praktischen Teil dieser Arbeit verwendet wurden, sind SU-8 3010 und 3025, welche sich primär in ihrer Viskosität unterscheiden. In diesem Kapitel werden die allgemeinen Charakteristika von SU-8 beschrieben, während die experimentelle Anwendung in Abschnitt 4.2 veranschaulicht wird. SU-8 wird von Microchem und Partnern [7] hergestellt und ist ein permanentes Epoxy-Negativ-Photoresist, dessen Hauptkomponenten ein Epoxy-Oligomer und ein lichtsensitives Salz sind, wobei letzteres die Rolle des Photoinitiators besitzt. Negativ bedeutet, dass es Epoxidgruppen besitzt, die lichtsensitiv reagieren, also unter Bestrahlung nur in den beleuchteten Bereichen polymerisieren und infolge sehr stabil gegenüber äußeren Einflüssen bleiben. Der Name ist von den 8 Epoxygruppen jedes Moleküls abgeleitet, die in Abbildung 5 zu sehen sind. Diese sind für die stabilen Quervernetzungen während des Photopolymerisationsprozesses verantwortlich [9].

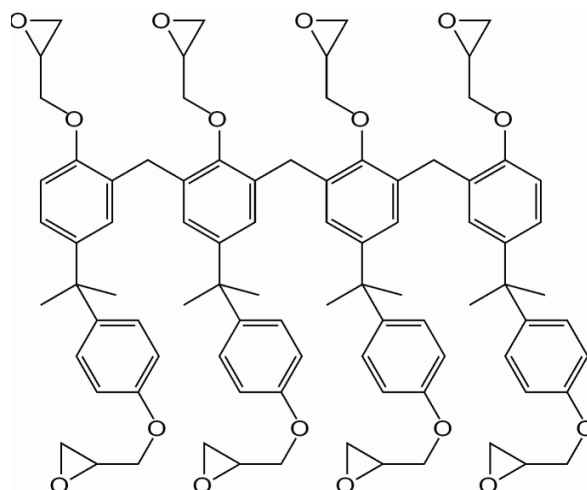


Abbildung 5: SU-8 Molekül mit 8 Epoxygruppen [10].

Die besonderen Eigenschaften des Materials machen es speziell im Bereich der Mikroelektronik und dem Mikrodesign im Allgemeinen bedeutend. Die Vorteile von SU-8 liegen in der einfachen Realisierung von Schichtdicken (am Substrat) von 4-120 μm bei einem einfachen Beschichtungsprozess sowie der chemischen und thermischen Stabilität nach dem Aushärten. Darüber hinaus ist es möglich, Strukturen zu formen, die ein hohes Seitenverhältnis (schmale, aber hohe Strukturen) und annähernd vertikale Seitenwände besitzen [7],[9].

Bestrahlt man das Material mit UV-Licht, beginnt der Polymerisationsprozess des SU-8. Zuerst reagiert das lichtsensitive Salz und zerfällt in eine schwache Säure, welche die Epoxyde der Oligomere protoniert (Anlagerung eines Wasserstoffkations). Die protonierten Epoxyde reagieren anschließend mit neutralen Epoxyden, indem sie sich quervernetzen. Wichtig dabei ist, dass die Quervernetzung unter Wärmezufuhr stark beschleunigt wird. Da jedes Molekül acht Epoxygruppen besitzt, sind Anzahl und Stabilität dieser Quervernetzungen sehr hoch [11]. Ohne zusätzliche Erwärmung nach der Bestrahlung wäre die Quervernetzung insignifikant [7],[9]. Das ist für den Prozess der Bestrahlung selbst wichtig, denn dadurch ändert sich während dieser der Brechungsindex im Material nicht, womit die Präzision des Schreibvorgangs erhöht und die Komplexität der Berechnungen reduziert wird [12].

In dieser Arbeit wird zur Bestrahlung ein TI:Saphir Femtosekundenlaser (Spectra Physics Mai Tai) mit $\lambda = 800 \text{ nm}$ verwendet. In diesem Wellenlängenbereich ist das UV-sensitive SU-8 transparent, das Fokalvolumen des Laserstrahls ausgenommen. Im Fokalvolumen ist die Photonendichte so groß, dass es zur bereits beschriebenen Zwei-Photonen-Absorption kommt. Dabei absorbiert das Salz jeweils zwei Photonen mit $\lambda = 800 \text{ nm}$ statt eines Photons mit $\lambda = 400 \text{ nm}$, wodurch die für die Inangasetzung des Polymerisationsprozesses notwendigen Säuren entstehen [13]. Alle Bereiche außerhalb des Fokusbereichs bleiben flüssig und können anschließend mit einem Lösungsmittel einfach entfernt werden.

3 Polarisation und Flüssigkristalle

3.1 Polarisation des Lichtes

Licht kann als elektromagnetische Transversalwelle beschrieben werden, welche aus einem elektrischen Feldvektor (E-Feldvektor) und einem magnetischen Feldvektor (B-Feldvektor) besteht, die im Vakuum orthogonal zueinander und zur Ausbreitungsrichtung der Welle stehen. Als Dipolstrahler senden alle Atome elektromagnetische Strahlung (EM-Strahlung) aus, wobei jener Anteil, der für den Menschen sichtbar ist, Licht genannt wird. Die Polarisationsrichtung jeder elektromagnetischen Welle wird dabei durch die Schwingungsrichtung des E-Feldvektors beschrieben. Die Wahl des elektrischen Feldvektors zur Beschreibung der Polarisationsrichtung von Licht begründet sich darin, dass das elektrische Feld wesentlich stärker mit den Elektronen von Materie interagiert als das magnetische Feld. [14],[15]. In älterer Literatur wird der magnetische Feldvektor zur Beschreibung der Polarisationsrichtung herangezogen.

Unzählige voneinander unabhängige Atome senden eine Vielzahl von EM-Wellen aus, deren E-Feldvektoren in beliebige Richtungen schwingen und somit unterschiedlich polarisiert sind. Die Überlagerung all dieser Wellen unterschiedlicher Polarisationen ergibt unpolarisierte EM-Strahlung oder eben unpolarisiertes Licht in Bezug auf sichtbare EM-Strahlung [16].

Viele technische Anwendungen benötigen polarisiertes Licht, so zum Beispiel 3D-Kinos, LC-Displays oder Fotografie. Um aus unpolarisiertem Licht einzelne Polarisationszustände zu erhalten, gibt es mehrere Möglichkeiten. So zum Beispiel über Ausnutzung der doppelbrechenden Eigenschaft anisotroper Medien oder durch Reflexion unpolarisierten Lichtes im Brewster-Winkel.

Man unterscheidet drei Arten der Polarisation: linear, zirkular und elliptisch.

- Bei linearer Polarisation schwingt das E-Feld in einer Ebene entlang der Ausbreitungsrichtung. Es wird zwischen p- und s-Polarisation (auch π - und σ -Polarisation genannt) unterschieden, wobei das E-Feld der elektromagnetischen Welle bei einer p-Polarisation parallel zur Einfallsebene, bei einer s-Polarisation jedoch senkrecht zur Einfallsebene schwingt.
- Elliptische Polarisation kann durch zwei lineare Anteile dargestellt werden, welche orthogonal mit unterschiedlicher Amplitude und/oder einer Phasendifferenz zueinander schwingen. Der resultierende Amplitudenvektor des E-Feldes rotiert und beschreibt eine Ellipse. Je nach Drehsinn wird zwischen linkshändiger und rechtshändiger elliptischer Polarisation unterschieden. Bei einer Phasendifferenz von $\Delta\varphi = 0^\circ$ und π , also einem Phasenwinkel von

0° oder 180° , um welchen sich der Zeitpunkt der Nulldurchgänge beider linearen Anteile unterscheidet, wird die elliptische zu einer linearen Polarisation.

- Zirkulare Polarisation ist ein Spezialfall elliptischer Polarisation mit einer Phasendifferenz von $\Delta\varphi = \frac{\pi}{2}$ sowie gleicher Amplitude der E-Feldvektoren. Der resultierende E-Feldvektor rotiert, wobei ebenso je nach Drehsinn zwischen linkshändiger und rechtshändiger zirkularer Polarisation unterschieden wird [17].

3.2 Flüssigkristalle

Flüssigkristalle sind gegenwärtig von herausragender Bedeutung im Bereich der Technik, besonders in der Displaytechnologie, im Rahmen derer Flüssigkristallanzeigen - vom Taschenrechner bis hin zum modernen LC-Bildschirm - Einsatz finden. Entdeckt wurden Flüssigkristalle 1888 vom österreichischen Botaniker und Chemiker Friedrich Reinitzer, der flüssigkristalline Eigenschaften erstmals beim Schmelzen von Cholesteryl entdeckte [18]. Generell sind Flüssigkristalle (LCs) Materialien, die einerseits Eigenschaften von Flüssigkeiten aufweisen (z.B. hohe Fluidität, keine feste Anordnung der Moleküle, Formung und Rekombination von Tropfen), andererseits jedoch jene von Festkörpern (also Anisotropie ihrer optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften) [19]. Dieser flüssigkristalline Zustand wird als Mesophase bezeichnet. Je nach Anordnung und Symmetrie der Flüssigkristall-Moleküle unterscheidet man nematische, cholesterische, smektische und kolumnare Mesophasen.

In allen Mesophasen besitzen die Flüssigkristall-moleküle eine Vorzugsorientierung ihrer Längsachsen, welche innerhalb des Mediums variieren kann. Diese Vorzugsrichtung wird durch einen Einheitsvektor, den Direktor $n(r)$, beschrieben [19],[20]. Die Orientierung der Direktoren kann durch magnetische und elektrische Felder sowie durch bestimmte Verankerungsstrukturen stark beeinflusst werden, wobei diese Möglichkeiten in Abschnitt 3.3 respektive Kapitel 5 genauer beschrieben sind.

Flüssigkeitskristalle sind im Allgemeinen von unterschiedlicher Art und werden demzufolge entweder als lyotrope oder thermotrope Flüssigkristalle bezeichnet. Lyotrope LCs bilden sich durch Lösung von amphiphilen (hydrophil und lipophil) mesogenen Substanzen mit Lösungsmitteln. Je nach Konzentration bilden sich dabei unterschiedliche Mesophasen aus [21]-[23]. Wird die flüssigkristalline Phase durch Schmelzen eines kristallinen Feststoffes erreicht, so ist dieser Flüssigkristall thermotropisch [19],[20]. Je nach Temperatur und Druck (und Art des Flüssigkristalls) können dann verschiedene flüssigkristalline Mesophasen auftreten, welche in Folge beschrieben werden. Wird der Stoff über eine bestimmte Temperaturgrenze, den

Klärpunkt, erwärmt, wird die anisotrope Ordnung der flüssigkristallinen Mesophase zerstört und das Medium wird isotrop [23]. Alles im weiteren Verlauf Erwähnte bezieht sich ausschließlich auf thermotrope LCs.

3.2.1 Nematische Phase

In der nematischen Phase besitzen die LCs keine regelmäßige und periodische Anordnung (Fernordnung) ihrer Massenschwerpunkte. Jedoch besitzen sie eine Fernordnung in ihrer Molekülausrichtung. Diese wird durch den Direktor beschrieben. Sie können sich um ihre Längsachse drehen und zeigen dabei keine Vorzugsrichtung in Bezug auf ihre Molekülen. Daher sind nematische LCs optisch anisotrope, uniaxiale Medien [19],[20].

3.2.2 Cholesterische Phase

Die cholesterische Phase ähnelt der nematischen sehr und besteht in unterschiedlichen Schichten aus LCs, deren Direktor in jeder Schicht gleich ist, sich aber von Schicht zu Schicht um einen gewissen Winkel dreht. Diese Phase weist also eine schichtweise nematische Ordnung mit sich kontinuierlich drehendem Direktor auf, welche als Helix mit gewisser Händigkeit und Periodizität p beschrieben werden kann. Der Abstand zwischen zwei Schichten mit identem Direktor ist $\frac{p}{2}$. Folglich können nematische LCs auch als cholesterische mit unendlicher Periodizität beschrieben werden. Dabei lassen sich nematische LCs durch Einfügen von chiralen Molekülen zu cholesterischen LCs umstrukturieren, da die Chiralität eine Helixbildung induziert. Die Periodizität der Helices kann mit einigen hundert Nanometern im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes liegen. Auf Grund der periodischen Struktur in dieser Größenordnung kommt es zur Bragg-Reflexion, wodurch die charakteristische Farbenpracht cholesterischer LCs hervorgerufen wird. Bestimmend für die Farben ist die Helixganghöhe, welche sich durch Temperatur und äußere Felder beeinflussen lässt [19],[20].

3.2.3 Smektische Phase

In der smektischen (Sm) Mesophase weisen die Moleküle eine Schichtbildung auf, allerdings ohne kontinuierliche Drehung des Direktors von Schicht zu Schicht. Zusätzlich besitzen die Moleküle ähnliche Massenschwerpunkte. Einzelne LC-Schichten können frei übereinander gleiten. Die einzelnen smektischen Phasen unterscheiden sich durch den Winkel ihrer molekularen Längsachsen relativ zur Schichtnormalen und der genauen Anordnung der LCs. So steht deren Direktor in der sogenannten SmA- und SmB-Phase im Mittel orthogonal zur Schichtnormalen, während er in der SmC-Phase eine nicht-vertikale Neigung und dadurch eine biaxiale Symmetrie

aufweist. Im Unterschied zu der SmA-Phase, zeigen die LCs in der SmB-Phase noch eine hexagonal-kristalline Ordnung [19],[20].

3.2.4 Kolumnare Phase

In dieser Mesophase kommt es zur Bildung zylindrischer Säulenstrukturen aus gestapelten LCs, wobei dies meist, aber nicht zwingend, bei scheibenförmigen Molekülen zustande kommt. Einzelne Säulen formen Gitterstrukturen, beispielsweise hexagonale oder rechteckige [19],[20].

In Abbildung 6 ist eine grafische Darstellung der erwähnten flüssigkristallinen Mesophasen zu sehen.

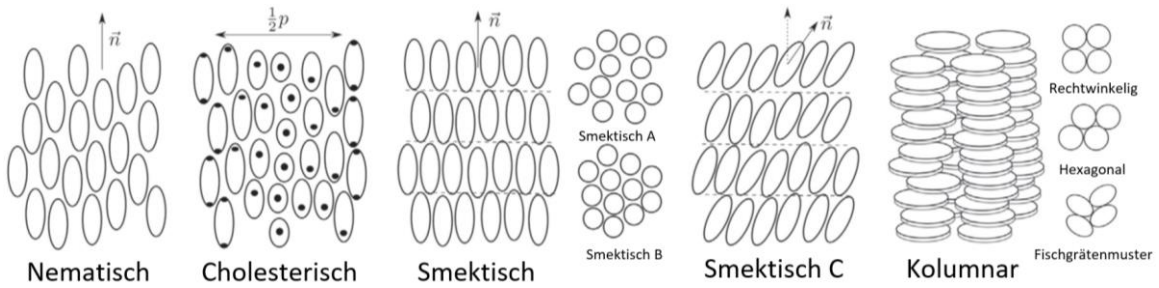


Abbildung 6: Anordnung der Flüssigkristallmoleküle in verschiedenen flüssigkristallinen Mesophasen [20].

3.3 Flüssigkristalle im elektrischen Feld

Flüssigkristalle besitzen oft ein permanentes Dipolmoment, also eine ungleichmäßige Ladungsverteilung in Richtung ihrer Längsachse und sind leicht polarisierbar, weshalb sie ein induziertes Dipolmoment im elektrischen Feld aufbauen. Auf Grund dieser unterschiedlichen Ladungsverteilung richten sich die LCs je nach Richtung des angelegten elektrischen Felds aus, sofern die Höhe der angelegten Spannung einen Schwellwert übersteigt [8],[24],[25]. Diese Eigenschaft der Ausrichtung im E-Feld ist das Resultat der dielektrischen Anisotropie.

Die dielektrische Anisotropie $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ beschreibt die Richtungsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ und kann positiv oder negativ sein, wobei $\epsilon_{\parallel}$ und $\epsilon_{\perp}$ die Dielektrizitätskonstanten parallel bzw. orthogonal zum Direktor der Flüssigkristall-Moleküle sind. Bei $\epsilon_a > 0$ richten sich die Flüssigkristalldirektoren parallel zum elektrischen Feld aus, bei $\epsilon_a < 0$, orthogonal zum Feld aus [19]. Je größer ϵ_a ist, desto höher ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit der LCs, also die Geschwindigkeit der Ausrichtung der Moleküle im elektrischen Feld, was ein bedeutender Faktor für Flüssigkristalldisplays (LCDs) ist [26].

Wird das elektrische Feld entfernt, so reorientieren sich die LCs wieder in ihre ursprüngliche Gleichgewichtsposition, da sie an der Substratoberfläche fest verankert sind. Ohne dieser Verankerungsschicht würde keine Reorientierung der Moleküle in die Ausgangsposition stattfinden. Eben diese Verankerung verhindert auch eine vollständige Neuausrichtung der LCs im elektrischen Feld da sie zu einer starken Abweichung des Flüssigkristalldirektors nahe der Substratflächen der LC-Zelle führt, wie in Abbildung 7 zu sehen ist. Im Bild wechselt die Anordnung der LCs von einer planaren Anordnung mit einer Initialneigung zu einer homeotropen Anordnung, in welcher die LCs eine vertikale Ausrichtung relativ zur Substratfläche und eine parallele Ausrichtung relativ zum angelegten elektrischen Feld besitzen. Generell bedeutet eine homeotrope Anordnung, dass die Flüssigkristall-Moleküle eine vertikale Ausrichtung relativ zur Substratfläche aufweisen.

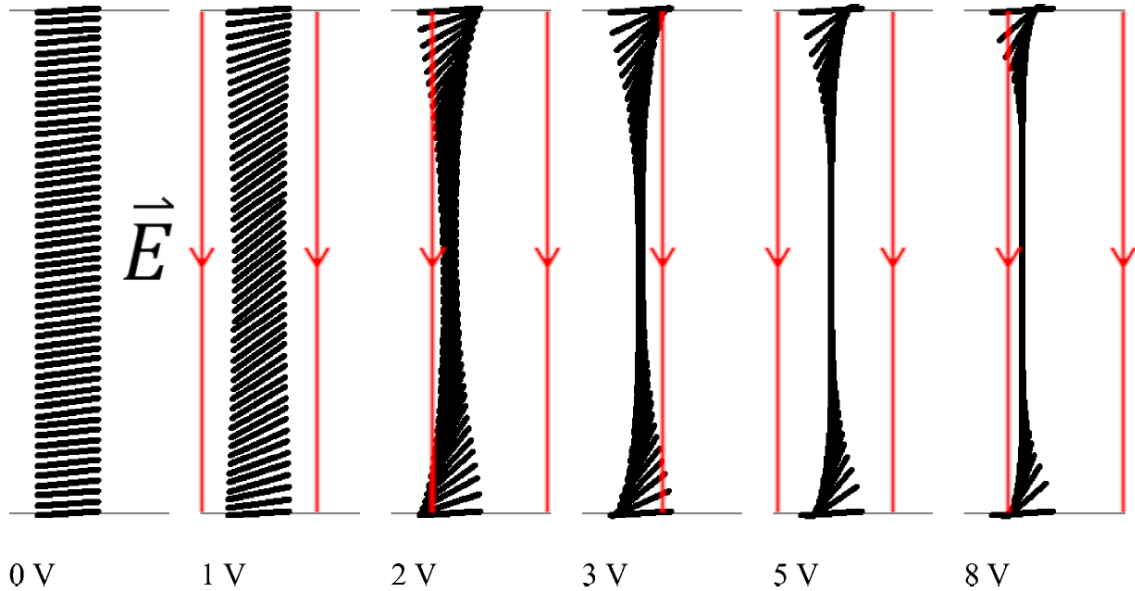


Abbildung 7: Schema der Orientierung der Flüssigkristalldirektoren unter Anlegen von Spannung in einer LC-Zelle, wobei die roten Pfeile das angelegte elektrische Feld symbolisieren. Links: die initiale planare Anordnung mit 5° Initialneigung der LC-Direktoren. Rechts: annähernd homeotrope Anordnung der LCs mit Defekten nahe der Substratflächen durch die starke Verankerung der LCs [16].

Ohne angelegtem E-Feld sind polarisierte LC-Moleküle gleichmäßig in der Flüssigkristallschicht verteilt. Wird nun allerdings Gleichspannung angelegt, so driften diese an die Grenzschichten der Zelle und bauen nach einiger Zeit ein Gegenfeld auf [27]. Um die Bildung eines solchen Gegenfeldes zu verhindern, ist das Anlegen von Wechselspannung zur Beeinflussung der Molekülorientierung im E-Feld notwendig.

3.3.1 Polarisiertes Licht in Flüssigkristallen

In der nematischen Phase sind LCs uniaxial anisotrop, d.h. doppelbrechend. Diese Eigenschaft teilen sich die meisten Festkörper. Trifft ein Lichtstrahl normal auf ein solches Medium, teilt sich dieser in zwei Teilstrahlen, den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl, wobei beide unterschiedlichen Brechungsindizes unterliegen. Zur Beschreibung der beiden Strahlen ist der sogenannte Hauptschnitt relevant, also jene Ebene, welche durch die kristallographische Achse (Achse, in welcher jede Polarisationsrichtung demselben Brechungsindex unterliegt) und der Einfallrichtung des Lichtstrahles aufgespannt wird.

Jener Teil des Lichtes, der orthogonal zum Hauptschnitt polarisiert ist, unterliegt in uniaxialen anisotropen Medien dem ordentlichen Brechungsindex n_o sowie dem Snellius'schen Brechungsgesetz. Der außerordentliche Strahl, dessen Polarisationsrichtung parallel zum Hauptschnitt ist, unterliegt nicht dem Brechungsgesetz und folgt dem außerordentlichen Brechungsindex n_e . Beim Durchgang von Licht durch die anisotropen LCs kommt es – wie bei einer Verzögerungsplatte – auf Grund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Teilstrahlen im anisotropen Medium zu einer Phasendifferenz zwischen jenen.

3.3.2 Analyse der Flüssigkristalle mit dem Polarisationsmikroskop

Trifft nun linear polarisiertes Licht eines Polarisationsmikroskops auf ein anisotropes Medium so, dass die Polarisation des einfallenden Lichtes weder parallel noch orthogonal zum Hauptschnitt des anisotropen Mediums liegt, so wird das Licht in zwei zueinander orthogonal polarisierte Anteile aufgespalten, welche auf Grund der unterschiedlichen Brechungsindizes mit einer Phasendifferenz zueinander wieder aus dem Medium austreten. Diese Verzögerung ist von der Dicke des Mediums und der einfallenden Wellenlänge abhängig, wodurch sich auch bei konstanter Dicke für jede Wellenlänge eine individuelle Phasendifferenz ergibt. Diese Phasendifferenz bewirkt, wie in Abschnitt 3.1 erwähnt, eine Änderung der Polarisation, wodurch Licht bei Betrachtung des Mediums durch gekreuzte Polarisatoren durch den Analysator dringen kann. Beträgt die Phasendifferenz 2π , so bleibt der Polarisationszustand erhalten und die Welle wird bei gekreuzten Polarisatoren vom Analysator absorbiert. Dabei werden nur jene Anteile transmittiert, die in Durchlassrichtung polarisiert sind und es kommt, je nach Phasenlage zueinander, zur teilweisen oder kompletten Auslöschung bestimmter Wellenlängen. Die bunten Farben der Flüssigkristalle sind ein Produkt des Spektrums der Lichtquelle des Polarisationsmikroskops abzüglich der destruktiv interferierenden Wellenlängen am zweiten Analysator [16],[28]. In Abbildung 8 sind Beispiele für die Texturen, also verschiedenen Anordnungen von Flüssigkristall-Molekülen sowie den damit zusammenhängenden sichtbaren Farben der in Abschnitt 3.2 erwähnten Mesophasen zu sehen.

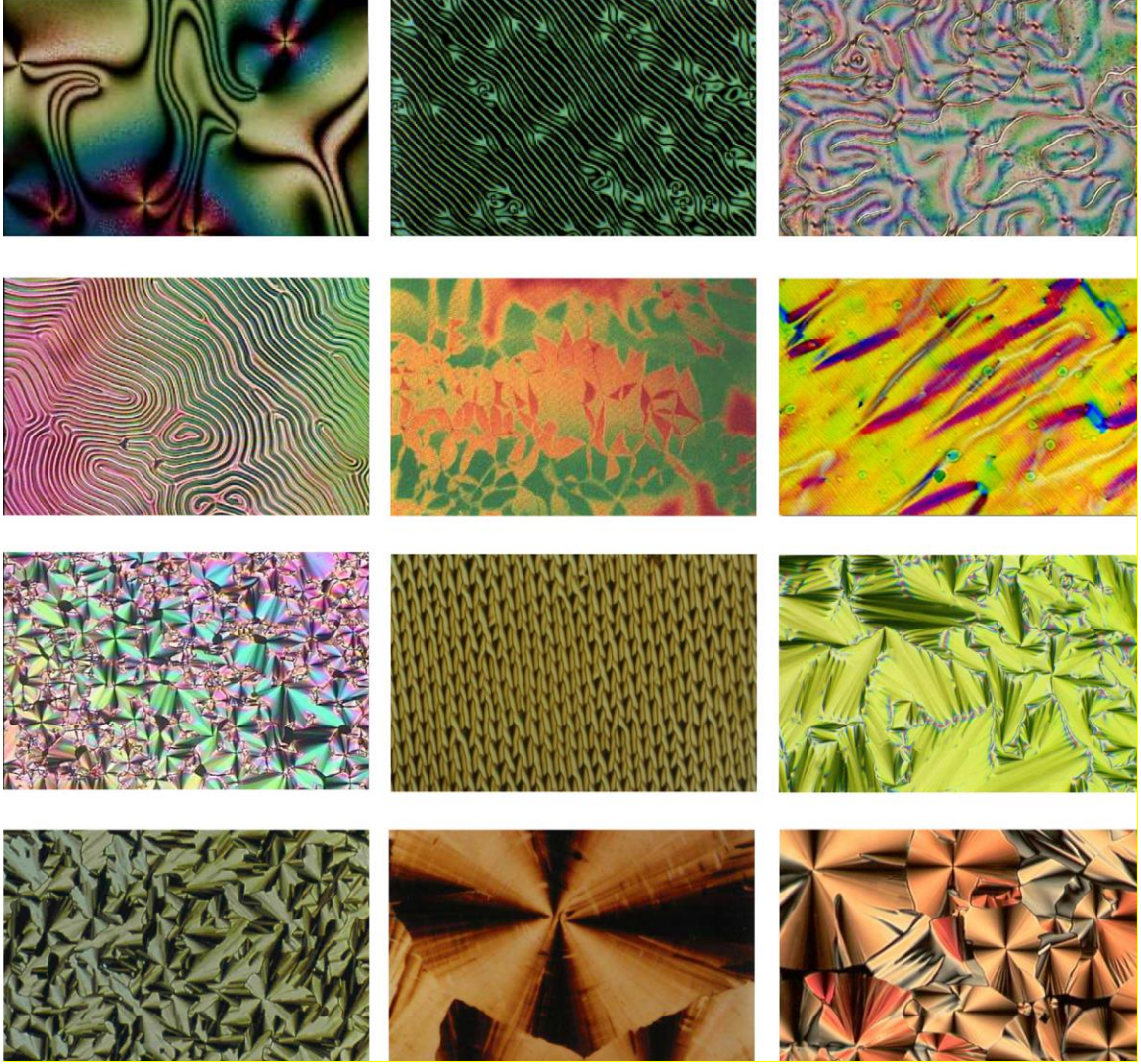


Abbildung 8: 1. Reihe - Nematische LC-Texturen. 2. Reihe - Cholesterische LC-Texturen. 3. Reihe - Smektische LC-Texturen. 4. Reihe - Kolumnare LC-Texturen. Je nach Anordnung der LCs und zur Analyse der LCs verwendeten Spektrums sind bestimmte Farben zu sehen [20].

Die Lichtintensität I nach dem Durchqueren der Polarisator $\rightarrow$ anisotropes Medium $\rightarrow$ Analysator – Konfiguration des Polarisationsmikroskops ist gegeben durch

$$I = \frac{I_0}{2} \sin^2 2\varphi \sin^2\left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda}\right) \quad (3.1)$$

wobei I_0 die Eingangsintensität, φ der Winkel zwischen der optischen Achse des uniaxialen anisotropen Mediums und der Analysatorachse in Durchlassrichtung bei gekreuzten Polarisatoren ist. Weiteres ist d die Dicke des Mediums und λ die jeweilige Vakuumwellenlänge. Δn gibt die Stärke der Doppelbrechung des Mediums an, wobei $\Delta n = (n_e - n_o)$ [16],[20]. Bei Drehung des anisotropen Mediums relativ zu den gekreuzten Polarisatorachsen erreicht die Intensität I bei Winkeln von $\varphi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ ein Minimum ($I = 0$) und bei $\varphi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$ ein Maximum ($I = I_{max}$).

Das in dieser Arbeit verwendete anisotrope Medium besteht aus planar-nematischen LCs mit einem Neigungswinkel θ relativ zur Basis- bzw. Deckelfläche des Substrates. Der Neigungswinkel der Flüssigkristalldirektoren variiert in den Experimenten zwischen initialen 0° und finalen 90° , je nach angelegter elektrischer Spannung.

Tritt nun eine ebene Welle durch die nematischen LCs, deren optische Achse geneigt ist, so unterliegt diese einem effektiven Brechungsindex, der vom Neigungswinkel θ der LC-Direktoren relativ zur Substratoberfläche abhängig ist

$$n_{eff} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \sin^2 \theta + n_o^2 \cos^2 \theta}} \quad (3.2)$$

Für eine planar-nematische Anordnung der LC-Direktoren und damit einen Neigungswinkel von $\theta = 0^\circ$ vereinfacht sich Formel 3.2 zu

$$n_{eff(\theta=0^\circ)} = n_e \quad (3.3)$$

Für eine homeotrop-nematische Anordnung und damit einen Neigungswinkel der LC-Direktoren von $\theta = 90^\circ$ zeigt sich ein gegengleiches Verhalten und der effektive Brechungsindex entspricht dem Brechungsindex des ordentlichen Strahls

$$n_{eff(\theta=90^\circ)} = n_o \quad (3.4)$$

Dieser effektive Brechungsindex, den ein Lichtstrahl beim Durchgang durch die Flüssigkristallzelle mit geneigten LCs erfährt, muss in der Berechnung der Lichtintensität I nach dem Durchqueren des Polarisationsmikroskops aus Formel 3.1 berücksichtigt werden, wobei auf Grund des Neigungswinkels der LCs n_e durch n_{eff} ersetzt wird,

$$I = \frac{I_0}{2} \sin^2(2\varphi) \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda} \left(\frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \sin^2 \theta + n_o^2 \cos^2 \theta}} - n_o \right) \right] \quad (3.5)$$

4 Herstellung der Flüssigkristallzellen

4.1 Vorbereitung

4.1.1 Herstellung der Flüssigkristallzellen-Basisflächen

Das Substrat besteht aus einem mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichteten Glas (ITO-P008, Zhuhai Kaivo Optoelectronic Technology Co., Ltd.). ITO ist eine elektrisch leitende, ternäre Verbindung aus Indium, Zinn und Sauerstoff, welche nicht nur in den Experimenten dieser Arbeit, sondern auch in der Industrie Einsatz zur Herstellung transparenter Elektroden findet. Aus 100×100 mm Glasplatten werden zunächst die einzelnen Substrate mit einem Diamantglasschneider herausgeschnitten. In Abbildung 9 sind die genauen Maße inklusive jener der Abstandshalter zu sehen, letztere werden in Abschnitt 4.3 genauer besprochen.

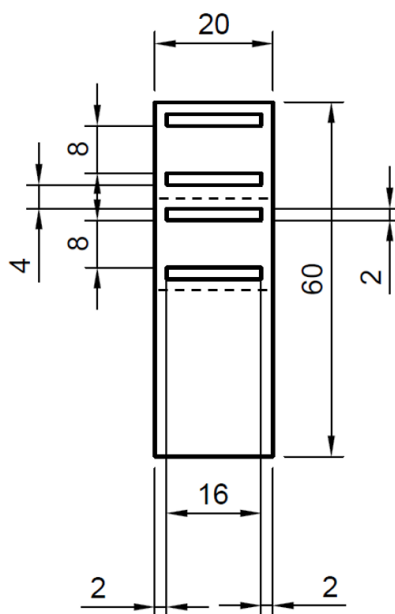


Abbildung 9: Abmessungen des Substrates, welches für den Laserschreibprozess verwendet wird. Die zwei Rechteckpaare sind die Abstandshalter, welche in Abschnitt 4.3 beschrieben werden. An den schwarz gestrichelten Linien wurde mit dem Glasschneider eine Sollbruchstelle eingeritzt, um die Teile später einfach auseinanderbrechen zu können.

Jedes Substrat besteht aus zwei Flüssigkristallzellen-Basisflächen, deren Maße 20×16 mm betragen. Zwischen diesen wird mit dem Glasschneider eine Sollbruchstelle geritzt, sodass sie zur Zellenproduktion einfach und verlustfrei voneinander getrennt werden können. Bei Basisflächen, welche erst nach dem Laserschreibprozess und der Nachbehandlung, welche in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben sind, geschnitten wurden, waren feine Glassplitter in den produzierten Strukturen zu sehen,

was diese praktisch unbrauchbar macht. Dieses Problem konnte durch den Einsatz der erwähnten Sollbruchstellen vermieden werden. Der 30 mm lange untere Teil dient während der Produktion ausschließlich zum Einspannen des Substrates im Laserschreibprozess.

Um eine möglichst saubere Oberfläche zu erhalten, wird das Glas im ersten Schritt gesäubert. Dazu erfolgt eine jeweils 3-minütige Ultraschallreinigung (Kudos HP+Heating 53 kHz Series) in destilliertem Wasser, Azeton und Ethanol und eine anschließende Trocknung mit Stickstoff.

Ab dem darauf folgenden Prozessschritt ist es essentiell, dass der Raum nur mit einer Lichtquelle beleuchtet wird, die kein UV-Licht emittiert, da das SU-8 UVsensitiv ist und es durch Absorption des Lichtes zum ungewollten Start von Polymerisationsprozessen im Material kommen kann. Des Weiteren sollte das SU-8 auf Qualitätsminderung durch Blasen im Material und zu hohe Viskosität überprüft werden. Einige der beschichteten Substrate waren nicht verwertbar, da das verwendete SU-8 Lufteinschlüsse hatte und/oder durch transparente Aggregationen asymmetrisch verteilt wurde. Diese Verklumpungen von SU-8 kommen durch fehlendes Lösungsmittel in der SU-8-Mixtur zustande, bedingt durch schlechtes Verschließen oder zu langer Lagerung des Behälters.

Danach wird das gesäuberte Substrat auf das rotierende Element einer Spin-Coating-Maschine (Chemat Technology Spin-Coater KW-4A) gelegt und die ITO-beschichtete Seite nun dünn mit SU-8-3010 (Microchem) mit Hilfe einer Mikroliterpipette beträufelt. Das mit SU-8 bedeckte Substrat wird nun 5 s rotiert und dabei mit 100 rpm/s beschleunigt, bis 500 rpm erreicht sind. Anschließend folgen noch einmal 30 s Rotation bei einer Beschleunigung von 300 rpm/s, bis 3000 rpm erreicht sind. Die Angabe in rpm folgt aus den Einstellungsmöglichkeiten der Spin-Coating-Maschine. In diesem Prozess sollte ein Rotationskopf verwendet werden, dessen Durchmesser kleiner als jener des Substrates ist, da sonst die Polymerisationsflüssigkeit „SU-8“ über die Unterdruckhalterung für das Substrat in die Maschine gesogen wird und sich überall, auch auf der Rückseite des Substrates, verteilt. Durch diese Rotationsbedingungen erhält man eine 10 μm dicke SU-8-3010 Schicht auf dem Substrat. Nun folgt das Soft-Baking, bei dem das beschichtete Substrat 5 min bei 95 °C auf einer Heizplatte (Chemat Technology Hot Plate KW-4AH) gehärtet wird. Das fertige Substrat wird in Folge in ein lichtgeschütztes Behältnis gelegt und innerhalb der nächsten 48 Stunden weiterverarbeitet.

Da der gesamte Produktionszyklus der Basisflächen mit den Mitteln, die uns zur Verfügung standen, bis zu 12 h dauerte, war die gleichzeitige Herstellung mehrerer Basisflächen notwendig. Auf Grund technischer Begrenzungen war die Produktionszahl pro Zyklus auf zwei limitiert.

4.1.2 Herstellung der Flüssigkristallzellen-Deckelflächen

Zur Produktion der Flüssigkristallzellen werden Deckelsubstrate nach denselben Prozessschritten hergestellt, wie in 4.1 beschrieben. Die Abmessungen des Substrates sind in Abbildung 10 zu sehen.

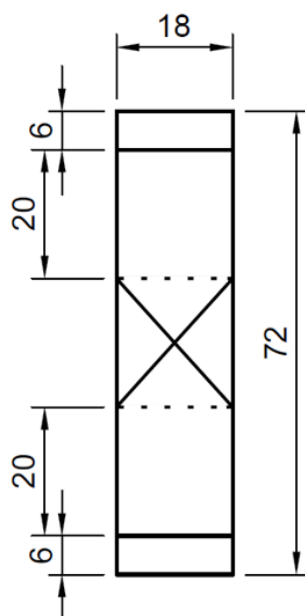


Abbildung 10: Abmessungen der Deckelflächen-Substrate der Flüssigkristallzellen. Die gestrichelten Linien sind Sollbruchstellen und die 6 mm breiten Randflächen bilden die SU-8 freien ITO-Flächen ab. Der 20 mm $\times$ 18 mm große Mittelteil wird nicht verwertet.

Vor dem Beschichten mit SU-8 wird ein ca. 6 mm breiter und etwa 18,5 mm langer Klebebandstreifen über die beiden Enden der ITO-bedampften Seite des Substrates geklebt. Anschließend wird das Substrat mit SU-8 3025 (Microchem) beschichtet und erhält 20 μ m Schichtdicke. Auf der Heizplatte wird es, im Unterschied zu den Basisflächen, nur 2 min bei 85 °C erhitzt. Anschließend werden die Klebebandstreifen entfernt. Diese dienen dazu, die leitfähige ITO Schicht frei von SU-8 zu halten, sodass sie als elektrischer Kontakt für die Deckelfläche der Flüssigkristallzelle verwendet werden kann. Im Gegensatz zu den Basisplatten werden die Deckelsubstrate der Flüssigkristallzelle nicht beschrieben oder chemisch weiterbehandelt.

Bei der Produktion der Deckelflächen wurde SU-8 3025 bevorzugt, da es sowohl preiswerter ist, als auch bessere Eigenschaften zum Abdichten der Zelle aufweist. Durch die geringere thermische Exposition ist die Viskosität des SU-8 geringer als bei den für den Schreibprozess verwendeten Basis-Substraten. Dementsprechend umschließt es die Polymerwände des beschriebenen Substrates gut und dichtet so die Zellinnenbereiche ab.

4.2 Produktion der SU-8-Gitterstrukturen

In diesem Arbeitsschritt erfolgt das Design und die Herstellung der 3D-Strukturen im SU-8. Dazu wird ein Aufbau hergestellt, wie er in

Abbildung 11 zu sehen ist:

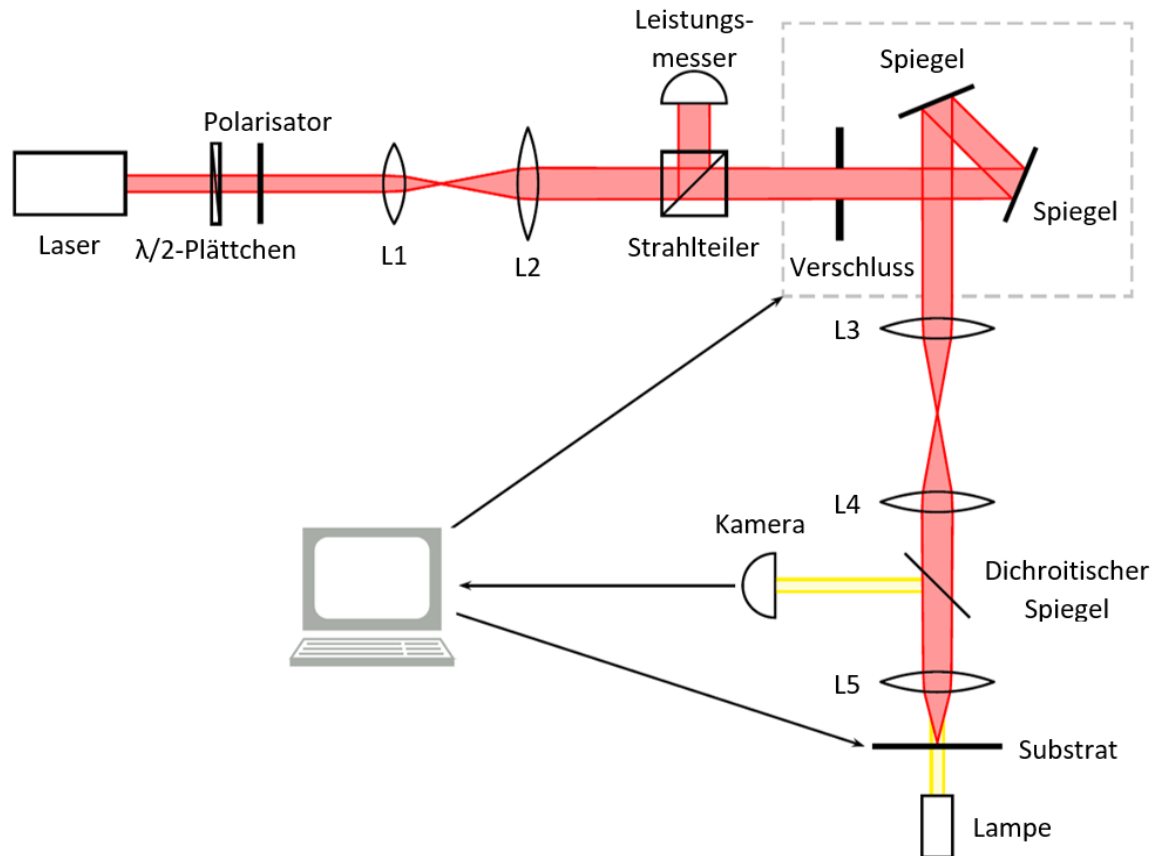


Abbildung 11: Experimentalaufbau für den Laserschreibprozess [29].

Als Lichtquelle wird ein Titan:Saphir-Femtosekundenlaser (Spectra Physics Mai Tai, Ti:Sapphire Laser) verwendet, welcher Lichtpulse mit $\lambda = 800$ nm emittiert. Das Licht dringt zunächst durch ein $\lambda/2$ -Verzögerungsplättchen und anschließend durch einen Glan-Thompson Polarisator, welche zusammen als Leistungsmesser fungieren.

Durch Drehung des $\lambda/2$ -Verzögerungsplättchens kann nun die Polarisationsrichtung kontinuierlich gedreht werden. Der Glan-Thompson-Polarisator filtert abhängig von der Polarisationsrichtung einen Teil des Strahls heraus und kann somit als Intensitätsregler eingesetzt werden.

Die Linsen L1 und L2 dienen zur Aufweitung des Strahls, welcher durch den nachfolgenden Strahlteiler in Teilstrahlen gleicher Intensität zerlegt wird. Ein Teil wird zur Messung der Intensität verwendet, während der andere für den eigentlichen Zwei-Photonen-Schreibprozess verwendet wird. Der computergesteuerte optische Verschluss dient zur einfachen Unterbrechung des Strahlenganges. Das darauf folgende

drehbare Spiegelsystem ermöglicht eine zweidimensionale Steuerung des Lasers beim Schreibprozess. Auf Grund von Problemen bei der Ansteuerung während des Schreibprozesses kam dieses jedoch nicht zum Einsatz. Die Linsen L3 und L4 sowie das Mikroskopobjektiv mit 50-facher Vergrößerung fokussieren den Laser auf Höhe des SU-8-beschichteten Substrates. Um den Laserschreibprozess aktiv steuern zu können, befindet sich hinter dem Substrat eine UV-freie Lampe, deren Licht durch Laser und Objektiv dringt. Das Licht wird am dichroitischen Spiegel vollständig reflektiert, durch eine Linse (L5) ein zweites Mal fokussiert und trifft in eine, mit dem Computer verbundene, Kamera. Wie bereits erwähnt, wurde der Laserstrahl nicht mit Spiegeln bewegt, sondern stattdessen das beschichtete Substrat. Dies erfolgte mit drei kombinierten Translationsbühnen, welche eine PC-gesteuerte, dreidimensionale Bewegung des Substrates ermöglichten.

Das Substrat wird vertikal in die Bühnenhalterung eingespannt, sodass der Laser senkrecht auf die SU-8 Beschichtung trifft. Der Aufbau ist derart gestaltet, dass der Fokus des Lasers sowie Neigungs- und Drehwinkel des Substrates relativ zum Laser lediglich im Mikrometerbereich feinjustiert werden muss. Dazu werden vier weit auseinander liegende Punkte ausgewählt, jeweils zwei davon gegenüberliegend am unteren und oberen Ende des Substrates. Zuerst wird einer der vier Punkte angesteuert und durch Bewegung des Substrates in den Fokus der Kamera positioniert. Wichtig dabei ist, das Substrat nicht zu weit in Richtung des Mikroskopobjektives zu rücken, da durch Kollision von Substrat und Objektiv irreparable Schäden auftreten würden. Nachdem ein Punkt fokussiert ist, werden alle Punkte reihum angesteuert und der Neigungs- und Drehwinkel des Substrates relativ zum Laser mit kleinen Schrauben an der Halterung feinjustiert. Sobald die gesamte SU-8-Oberfläche im Fokus der Kamera liegt, also perfekt vertikal ausgerichtet ist, ändert man den Abstand zwischen Objektiv und Substrat (= Abstandsänderung entlang der z-Achse), bis der Fokus des Lasers ungefähr 5 μm von der SU-8 beschichteten Glasoberfläche entfernt ist. Die gesammelte Erfahrung nach unzähligen Versuchen zeigte, dass mit diesem Abstand das beste Verhältnis aus Adhäsion am Glas und Polymerstrukturhöhe erreicht werden kann, wobei letztere abhängig von der Höhe des Fokalvolumens ist, also der Höhe des Laserfokus im SU-8 (= z-Wert). Um eben diesen optimalen z-Wert im Material zu finden, wird die Leistung des Lasers im Vergleich zu den sonst verwendeten 30 mW um einige Milliwatt höher eingestellt, welche hinter dem Strahlteiler gemessen werden. Einen exakten Wert für die Erhöhung der Leistung anzugeben wäre nicht sinnvoll, da durch die höhere Intensität ausschließlich die Dauer bis zum Auftreten des in Folge beschriebenen Effekts verkürzt wird. Mit erhöhter Intensität wird das Material bestrahlt und die Zeit gemessen, bis sich eine Blasenbildung auf Grund thermischer Ausdehnung des SU-8 zeigt. Erreicht die Blase die Oberfläche des SU-8, platzt sie, was gut durch die Kamera sichtbar ist. Die Zeit, bis es zu einem solchen Platzen der Blase kommt, ändert sich nur am Übergang zwischen SU-8 und Glas drastisch, wodurch der z-Wert zwischen Glas und SU-8 ermitteln werden kann. Von

dem Punkt des Übergangs von Glas zu SU-8 ausgehend wird das Substrat 5 μm vom Fokus des Lasers in z-Richtung wegbewegt, sodass der Fokus nun im SU-8 liegt. Da das Fokolvolumen des verwendeten Lasers 10 μm beträgt, erhält man durch diese Justierung des Fokus nach dem Belichtungsprozess und der anschließenden Entwicklung 10 μm hohe Strukturen, welche sehr gut am Substrat haften. Es ist essentiell, diesen Schritt nicht an den Stellen durchzuführen, an welchen Strukturen geschrieben werden sollen, da das SU-8 lokal zwangsläufig unbrauchbar wird. Abschließend wird die Leistung des Lasers wieder auf 30 mW gestellt und der eigentliche Laserschreibprozess gestartet.

Durch einfaches Bewegen der Translationsbühne und Schließung bzw. Öffnung des Verschlusses im Strahlengang können Strukturen in das SU-8 geschrieben werden. Dabei konnten folgende Variablen im LabVIEW-Steuerungsprogramm für die Translationsbühnen geändert werden:

Gesamtanzahl geschriebener Linien – N

Anzahl der Vor- und Zurückbewegungen pro Linie – Nvz

Linienlänge – l [mm]

Abstand zwischen den Linien – d [mm]

Abstand zwischen den Linien für Nvz – dvz [mm]

Schreibgeschwindigkeit – v [mm/s]

An einer vom Laser belichteten Stelle verändert sich der sichtbare Kontrast (Grauwert) leicht, wodurch sich bereits beleuchtete Bereiche visuell leicht von unbeleuchteten unterscheiden. Dieser Kontrast ermöglicht, dass der Schreibprozess permanent via Kamera überprüft werden kann. Ein Ablösen der Strukturen vom Glassubstrat kann einerseits durch möglichst präzises Justieren des Fokolvolumens sowie andererseits durch Anpassung der Entwicklungsschritte nach der Belichtung beseitigt werden. Letztere sind im nachfolgenden Abschnitt 4.3 genauer erläutert. Abschließend wird das beschriebene Substrat wieder lichtgeschützt verpackt, womit der nächste Prozessschritt beginnt.

4.3 Nachbereitung

Der erste Schritt der Nachbehandlung besteht darin, dass die Abstandshalter hergestellt werden, indem das Substrat mit einem UV-Laser (HTLD-4II uv led spot curing system, Shenzhen Height-LED Opto-electronics Tech Co.,LTD) beleuchtet wird, während es von einer Schablone abgedeckt ist. Letztere sollte den gewünschten Maßen der Abstandshalter entsprechen. Um eine gleichmäßige Beleuchtung jedes Abstandshalters zu gewährleisten, wird jeder für einen Abstandshalter gewählte Bereich (bei insgesamt 4 je Substrat) einzeln bestrahlt, während alle anderen Bereiche des Substrates abgedeckt wurden. Ein mögliches Verrutschen von Schablone und

Substrat wurde durch eine einfache Halterung aus dickem Papier verhindert. Zu Beginn der Experimente wurde zur Produktion der Abstandshalter eine Photolithografiemaschine (MDA-400M, SPS-Europe B.V.) verwendet. Dieses Verfahren lieferte zwar sehr gute Ergebnisse, war jedoch, angesichts der hervorragenden Resultate mit Schablone im Vergleich zu zeitintensiv sowie fehleranfällig und wurde daher nur anfänglich verwendet. Zu lange UV-Exposition führt zu einer Deformation der Abstandshalter. Eine zu kurze UV-Expositionszeit führt zu einem Ablösen der Abstandshalter während der Spülung mit SU-8-Entwicklungsflüssigkeit und Isopropanol, dem abschließenden Prozessschritt der chemischen Nachbehandlung. Nach dem Belichten wird das Substrat 5 min lang bei 95 °C auf einer Heizplatte (Chemat Technology Hot Plate KW-4AH) erhitzt. Die vom Hersteller vorgeschlagene Zeit von 1 – 2 min bei 4 – 10 µm Schichtdicke bzw. 2 – 4 min bei 8 – 15 µm [7] wurde auf 5 min erhöht, da kürzere Zeiten das SU-8 nicht komplett aushärten ließen, was sich durch ein Wegspülen der SU-8-Strukturen während des Ausspülens mit der SU-8 Entwicklungsflüssigkeit und dem Isopropanol (Propan-2-ol) zeigte.

Durch die Erhöhung der Zeit auf der Heizplatte wurden optimale Ergebnisse im Bereich der Formstabilität der Polymerwände und der Haftung am Glas erreicht. Nach der Erwärmung wird das Substrat auf eine saubere Fläche gelegt, sodass es auf Raumtemperatur abkühlen kann. Anschließend wird das Substrat 3 min lang vollständig in SU-8 Entwicklungsflüssigkeit (SU-8 developer, Microchem) getaucht und gegen Ende der 3 min vorsichtig geschüttelt, um bereits loses SU-8 zu entfernen. Danach wird es nochmals mit einer Pipette zuerst ca. 10 s mit der Entwicklungsflüssigkeit und in Folge ca. 10 s mit Isopropanol abgespült. Wurde der Fokus beim Laserschreibprozess ungenügend gut justiert oder die diversen Zeiten im chemischen Prozess nicht optimiert, werden die Polymerstrukturen in diesem Schritt beschädigt oder vom Substrat losgelöst. Um zu große mechanische Belastungen an den SU-8-Strukturen zu vermeiden, kann man die Spülrichtung parallel zu den Polymerwänden wählen sowie Strahlstärke und Distanz zum Substrat verringern. Da die in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Deckelflächen diesen Prozessschritt nicht durchlaufen, wodurch die gesamte SU-8 Schicht erhalten bleibt, brauchen sie die Klebebandstreifen, um an diesen Stellen elektrisch leitfähig zu bleiben.

In Abbildung 12 ist ein Beispiel für produzierte SU-8-Strukturen zu sehen, bei deren Belichtung die Justierung des Laserfokus nicht präzise genug war, weshalb die Strukturen im Zuge des Entwicklungsprozesses deformiert wurden.

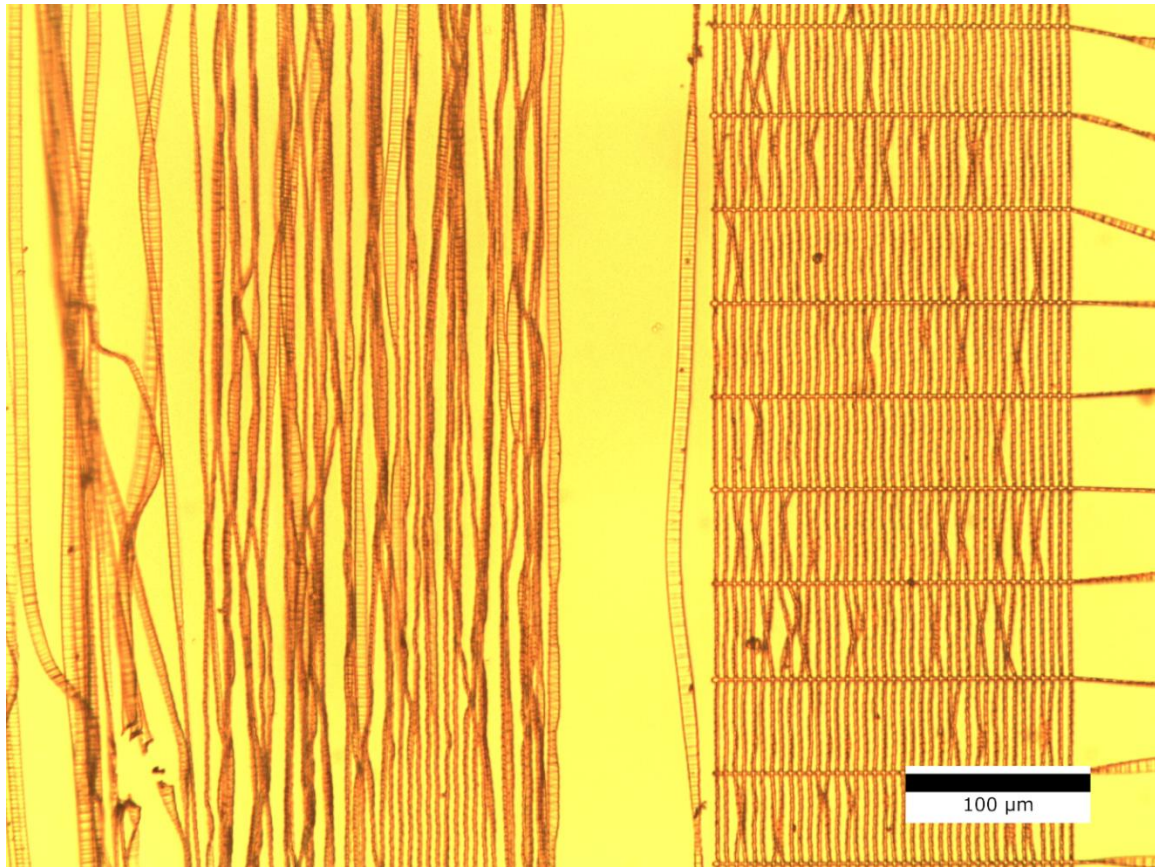


Abbildung 12: Fehlerhafte SU-8 Strukturen mit einer Periodizität von $\Lambda = 5 \mu\text{m}$. Die Defekte sind das Resultat einer Kombination aus schlechter Fokussierung während des Laserschreibprozesses und zu geringer thermischer Exposition während der Nachbehandlung.

Seitlich gekippte SU-8-Wände sind als Bänder sichtbar. Die Verdrillung dieser entsteht während der Spülung mit SU-8 Entwicklungsflüssigkeit und Isopropanol durch partielle Ablösung des Polymers vom Substrat und der ungleichmäßigen Krafteinwirkung beim Durchfluss der Flüssigkeiten während des Ausspülens sowie während des Trocknens. Rechts wurden zur Erhöhung der Stabilität bei der Produktion Querverbindungen eingefügt. Zwar kommt es hier zu keinen Verdrillungen mehr, aber dennoch zum partiellen Loslösen der Strukturen. Interessant ist auch, dass die Querverbindungen durchwegs defektfrei sind. Diese Eigenschaft zeigte sich in allen gleichartigen Strukturen. Die Kontaktstellen zwischen den längs- und querlaufenden Linien werden im Schreibprozess doppelt bestrahlt. Durch die insgesamt längere Bestrahlungsdauer ist auch die Wahrscheinlichkeit von Polymerisationsprozessen an den Randgebieten des Fokaltvolumens wahrscheinlicher und somit die räumliche Ausdehnung des polymerisierten SU-8 im Vergleich zu den einfach bestrahlten Bereichen, was an den Kreuzungspunkten sichtbar wird. Die schwarzen Partikel im Bild sind SU-8-Partikel, welche beim Spülen und Trocknen des beschriebenen Substrates nicht entfernt wurden. Ganz deutlich zu sehen sind die periodischen Rillen an den Seitenflächen der umgefallenen SU-8-Wände. Diese entstanden durch periodische

Vibrationen des Laser-Kühlsystems, welches während der Produktion in Kontakt mit dem Experimentiertisch war. Durch simples Auslagern des Kühlsystems konnte dieses Problem beseitigt werden. Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass diese periodischen Defekte nicht in Zusammenhang mit den in Abschnitt 5.1 erwähnten Reliefstrukturen stehen, welche orthogonal zu jenen Rillen und parallel zur Substratoberfläche im SU-8 verlaufen.

Abbildung 13 zeigt ein Beispiel produzierter quadratischer Gitter. Alle in dieser Arbeit untersuchten Strukturen sind lineare Gitter ohne Querverbindungen. Die Analyse der quadratischen Strukturen und der Effekt der Reliefstrukturen auf die Anordnung der Flüssigkristalle in ihnen sind Themen zukünftiger Forschungsarbeiten und nicht im Blickpunkt dieser Diplomarbeit.

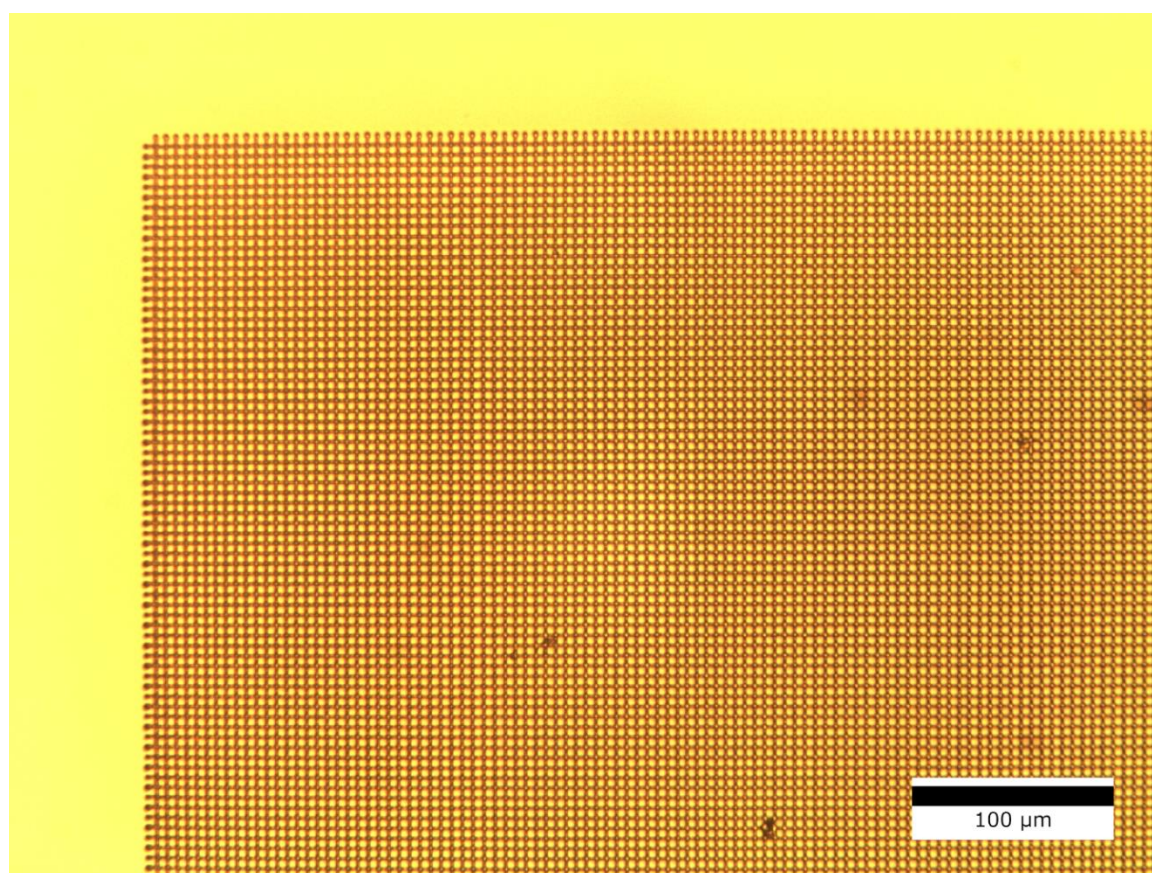


Abbildung 13: Quadratisches SU-8 Gitter, Periodizität $\Lambda = 5 \mu\text{m}$.

In Übereinstimmung mit Abbildung 12 sind hier wieder die auffälligen Knotenpunkte zu sehen, an welchen das SU-8 doppelt beleuchtet wurde. Auch am Rand des Gitters sind ebendiese voluminöseren Punkte zu finden, jedoch abwechselnd größere und kleinere. Während des Schreibprozesses bewegt sich der Laser im Medium von rechts nach links, macht einen Sprung in die nächste Zeile und bewegt sich von links zurück nach rechts. Eigentlich bewegt sich das Substrat, doch zur besseren Verständlichkeit wird im Text die aktive Rolle dem Laser zugetragen. Dabei verharrt der Laser etwas länger an jener Stelle, von der aus in die nächste Zeile gesprungen wird.

Dies führt lokal zu einer höheren Polymerisationswahrscheinlichkeit an den Randgebieten des Fokalvolumens des Lasers und so zu einer größeren räumlichen Ausdehnung des polymerisierten SU-8. Am Anfang jeder Gitterlinie verweilt der Laser kürzer, was zu besagten Unterschieden führt.

4.4 Herstellung der Flüssigkristallzellen

4.4.1 Herstellung der Zellen bei parallelen Polymerwänden

Die beiden Enden des SU-8 3025 beschichteten Deckelsubstrates werden an der angeritzten Sollbruchstelle abgebrochen, sodass man pro Substrat zwei $18\text{ mm} \times 26\text{ mm}$ große Teilstücke erhält. Der Mittelteil des Substrates wird nicht zur Herstellung der Zellen verwendet, da er vollständig mit SU-8 bedeckt ist. Versuche, auch am Mittelteil Klebestreifen anzubringen, scheiterten, da dies zu einer asymmetrischen Verteilung des SU-8 über dem Substrat führte, während jedoch Streifen an den Enden kein Problem darstellten. Die Auswirkungen von SU-8 Anstauungen vor den Klebestreifen und daraus resultierender Schichtdickenunterschiede wurden durch Verwendung eines sehr dünnen Klebebandes sowie eines um ca. 3 mm versetzten Verklebens der Platten minimiert. Nun werden Basis- und Deckelplatte passend aufeinander positioniert und mit Klemmen fixiert. Die massiven Polymer-Abstandshalter und die weiche SU-8 3025 Schicht der Deckelplatte sollen dabei eine mechanische Entlastung der lasergeschriebenen Strukturen bewirken. Anschließend werden die beiden Platten mit UV-Kleber an zwei gegenüberliegenden Stellen verschlossen. Ein offenes Ende wird nun mit einer Mikroliterpipette mit ca. $7\text{ }\mu\text{l}$ des, in der isotropen Phase befindlichen, Flüssigkristall E7 beträufelt. Um die isotrope Phase zu erreichen, wird die ganze Zelle auf über $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, also über der Klärpunkttemperatur von E7 [30],[31]. Die Flüssigkristalle dringen nun infolge des Kapillareffekts ohne weiteres Zutun in den Zwischenraum der Zelle ein und füllen diesen komplett aus. Werden drei der vier Seiten mit UV-Kleber verschlossen, kann die in der Flüssigkristallzelle enthaltene Luft nicht entweichen und stoppt so den Fluss des E7 in die Zelle [32].

Das Befüllen in der isotropen Phase soll eine einheitliche Anordnung des flüssigkristallinen Materials in den Polymerstrukturen ermöglichen. Abschließend wird die Zelle langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und auch die beiden noch offenen Stellen mit UV-Kleber verschlossen. Wichtig ist, darauf zu achten, dass sich der Kleber nicht mit dem E7 vermischt. Einige der Flüssigkristallzellen, in welchen sich der Kleber mit dem E7 vermischt hatte, erlitten einen Kurzschluss. Bei sorgfältiger Trennung von E7 und Kleber trat dieses Problem nicht mehr auf.

Zuletzt werden die Elektroden an der freiliegenden ITO-Schicht der Basis- und Deckelplatte mit Silberpaste und Aluminiumklebeband fixiert. Dabei dürfen weder Paste noch Aluminium in Kontakt mit der anderen Substratplatte kommen, da dies unter Spannung ebenso zum Kurzschluss führen würde. Zur Überprüfung auf

mögliche Kurzschlüsse wird bei jeder Flüssigkristallzelle der elektrische Widerstand zwischen beiden Elektroden ermittelt.

4.4.2 Herstellung der Zellen für quadratischen Gitter

Das beschriebene Substrat wird zunächst auf einer Heizplatte etwas über die Klärpunkttemperatur von 60 °C des E7 erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden die Polymerstrukturen mit einer Mikroliterpipette so mit dem Flüssigkristall beträufelt, dass nur die Gitterstrukturen befüllt werden und möglichst kein überschüssiges E7 auf dem Gitter bleibt. Anschließend wird die Deckelplatte vorsichtig darauf gelegt, mit Klemmen fixiert, überschüssiges E7 entfernt und alle vier Kanten werden mit UV-Kleber verschlossen. Schließlich werden wieder Elektroden an der ITO-Schicht fixiert. In Abbildung 14 ist das Konstruktionsschema der produzierten Flüssigkristallzellen zu sehen sowie ein Beispiel einer hergestellten Zelle in Abbildung 15.

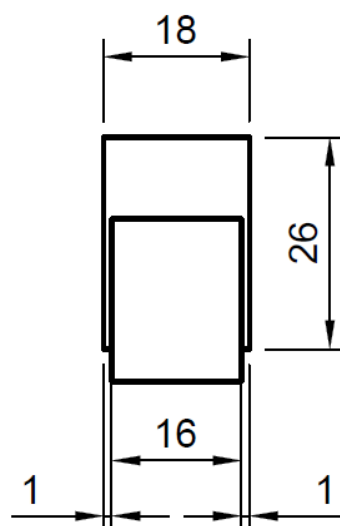


Abbildung 14: Konstruktionsschema der produzierten Flüssigkristallzellen.

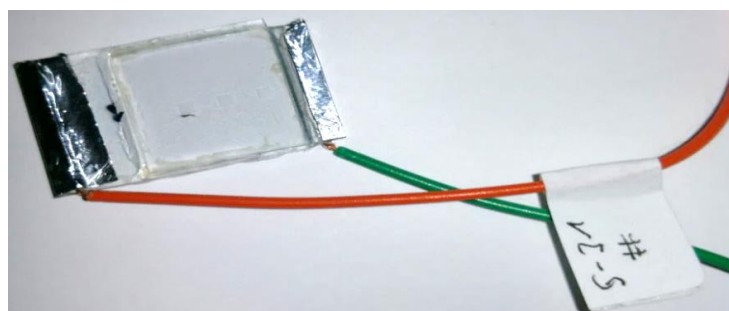


Abbildung 15: Aufnahme einer fertiggestellten Flüssigkristallzelle. Zur besseren Fixierung der Kontakte wurde Aluminiumklebeband verwendet. Die POLICRYPS sind als kleine Quadrate mittig auf der Glasfläche zu sehen. Ein Kontaktfehler löste bei dieser Flüssigkristallzelle unter Anlegen von Spannung bei ~70 V einen Kurzschluss

aus, als schwarze Bereiche links an der Klebestelle und am 1. Gitter von links zu sehen.

5 Analyse der produzierten Polymer-Flüssigkristall-Gitter

5.1 POLICRYPS mit Reliefstruktur

In allen elektro-optischen Bauteilen und Geräten, wie etwa LCD-Displays und Flüssigkristall-Beugungsgittern, ist eine spezielle Anordnung der Flüssigkristalle erforderlich. Dabei kommt der Verankerung der Flüssigkristalle (LCs) an den Kontaktflächen von Flüssigkristallzellen eine besondere Rolle zu. Das liegt daran, dass die Beschaffenheit der Verankerung von LCs an den LC-Zellwänden die Anordnung der umliegenden, nicht mit den Zellwänden direkt in Kontakt stehenden Flüssigkristallen maßgeblich beeinflusst [2]-[5]. Um solche Verankerungen zu induzieren, werden mechanische und kontaktlose Verfahren verwendet, welche eine spezielle Orientierung und Anordnung der Flüssigkristalle realisieren [2]-[4].

In den folgenden Experimenten werden sogenannte POLYCRYPS (polymer liquid-crystal polymer slices) untersucht. Diese bestehen aus Polymerwänden, welche auf einer ITO-Schicht fixiert sind und zwischen welchen sich jeweils nematische Flüssigkristallschichten befinden [5],[33],[34]. Der Aufbau dieser Strukturen sowie jener der fertigen LC-Zellen sind in Kapitel 4 und 5 beschrieben. Die elektrische Leitfähigkeit der ITO-Schicht ermöglicht es, Spannung an Basis- und Deckelflächen der LC-Zellen anzulegen, um so eine elektrisch induzierte Ausrichtung der Flüssigkristalle im entstandenen elektrischen Feld in den Zellen herbeizuführen. Durch die Neuausrichtung ändern sich auch die optischen Eigenschaften der Zelle, wodurch sie als elektro-optisch schaltbare Komponente in diversen Applikationen verwendet werden kann.

Die beiden herkömmlichen Methoden, um eine besondere Anordnung von Flüssigkristallen an Oberflächen zu induzieren, sind Phasen-Separierungs-Prozesse und Microrubbing. Bei der erstgenannten Methode werden photoreaktive Mischungen aus polymerisierbaren Komponenten und für den Prozess geeigneten Flüssigkristallen verwendet. Durch Bestrahlung mit zwei sich überlagernden kohärenten Lasern kommt es in der Mischung zur Ansammlung der polymerisierbaren Komponenten in Bereichen konstruktiver Überlagerung und in Folge zur Photopolymerisation dieser, während die Flüssigkristalle in die Bereiche destruktiver Überlagerung diffundieren [5],[35]-[38]. Ein großer Nachteil dieser Methode besteht darin, dass sich für diesen Prozess nur bestimmte Flüssigkristall-Polymer-Mischungen eignen und die Verankerungseigenschaften der Flüssigkristalle durch die Wahl der Mischung determiniert wird, wodurch die Methode große praktische Einschränkungen mit sich bringt [5]. Microrubbing bedeutet, dass Oberflächen mechanisch deformiert werden, um eine bestimmte Verankerung der LCs zu bewirken, etwa mit einem Atomkraftmikroskop oder durch Kratzen mit einer Metallsphäre [3],[4],[39]. Dabei kommt es allerdings zu Feinstaubablagerungen an der bearbeiteten Oberfläche [2].

Das in dieser Arbeit angewandte und im Abschnitt 2.3 erklärte Zwei-Photonen-Polymerisation-Herstellungsverfahren (TPP) stellt eine alternative Methode zu den beiden erwähnten dar, welche sich im Besonderen durch die freie Wahl und Kombinationsmöglichkeit der Flüssigkristalle und des Photopolymers, die chemische Reinheit von Polymer sowie Flüssigkristallen im Endprodukt auszeichnet. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Bearbeitung des Photopolymers völlig kontaktfrei verläuft und das Einfügen der LCs erst erfolgt, sobald das Polymer ausgehärtet ist. Jedoch ist die benötigte Herstellungszeit beim TPP-Prozess sehr lang und durch die unzähligen Arbeitsschritte fehleranfällig, wie sich in der persönlichen Praxis gezeigt hat.

Ein Beispiel für die produzierten Polymerwände ist in Abbildung 16 zu sehen. In der Grafik ist die Struktur an einigen Stellen etwas dunkler, verschwommen und gekrümmt. An diesen Bereichen sind die Wände nicht exakt vertikal stehend, sondern in Richtung der Basisplatte geneigt. Solch ein Defekt kommt durch eine lokal begrenzte, zu geringfügige Verankerung des Photopolymers an der darunter liegenden ITO-Schicht zustande.

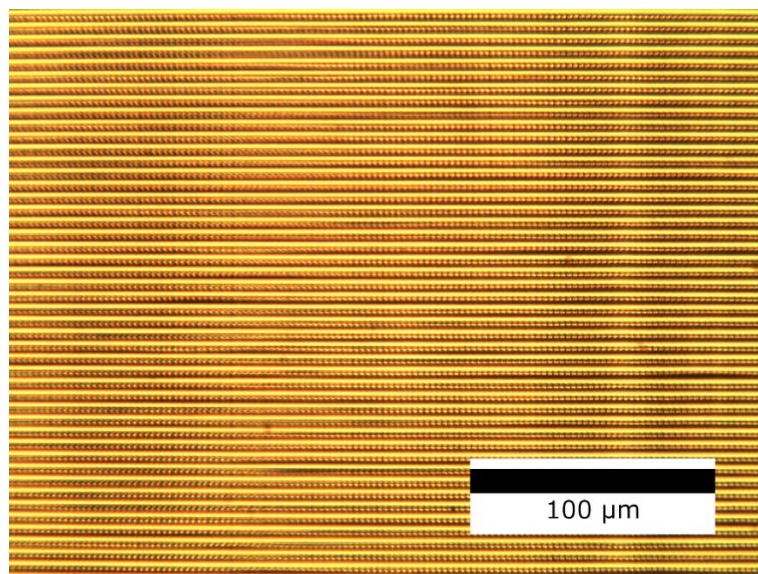


Abbildung 16: Parallele Polymerwände aus photopolymerisiertem SU-8 ohne Flüssigkristalleinlagerung.

Ein großer Vorteil der Polymerwände liegt in ihrer Eigenschaft als räumliche Barriere zwischen den LCs, denn dadurch lassen sich voneinander unabhängige Bereiche mit unterschiedlicher Orientierung herstellen. Das ermöglicht das Designen von Verankerungsstrukturen im Nanometerbereich, was ansonsten durch die gegenseitige Beeinflussung der LCs unterschiedlicher Ausrichtung problematisch wäre [2].

Der für die hergestellten POLICRYPS bedeutendste Faktor für die Anordnung der Flüssigkristalle ist die Tatsache, dass es durch Interferenz des Laserlichtes bei der Bestrahlung des SU-8 an den Seitenflächen der Polymermauern zur Bildung von periodischen Reliefstrukturen kommt, welche in Abbildung 17 (b) zu sehen sind.

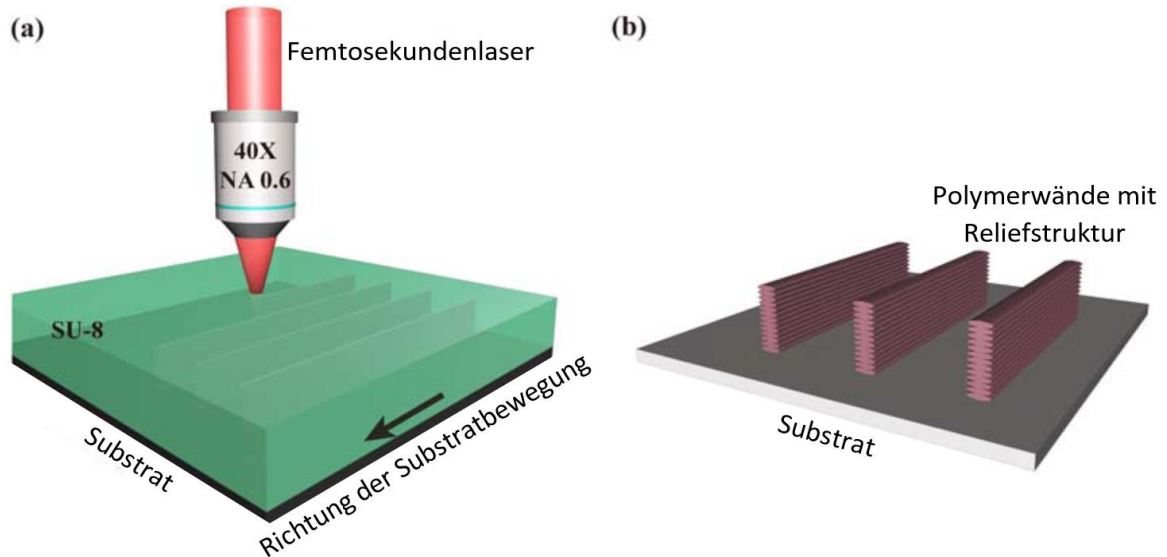


Abbildung 17: (a) Grobes Schema der Polymerwände-Produktion, (b) Schema der Reliefstrukturen an den Seitenflächen der Polymerwände [2].

Eine präzise Untersuchung der Reliefstrukturen umgestoßener Polymerwände mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Atomkraftmikroskopie (AFM) aus der Literatur [2], nach deren Vorbild die im Zuge dieser Arbeit hergestellten Strukturen geschaffen wurden, ist in Abbildung 18 (a) respektive Abbildung 18 (b) zu sehen.

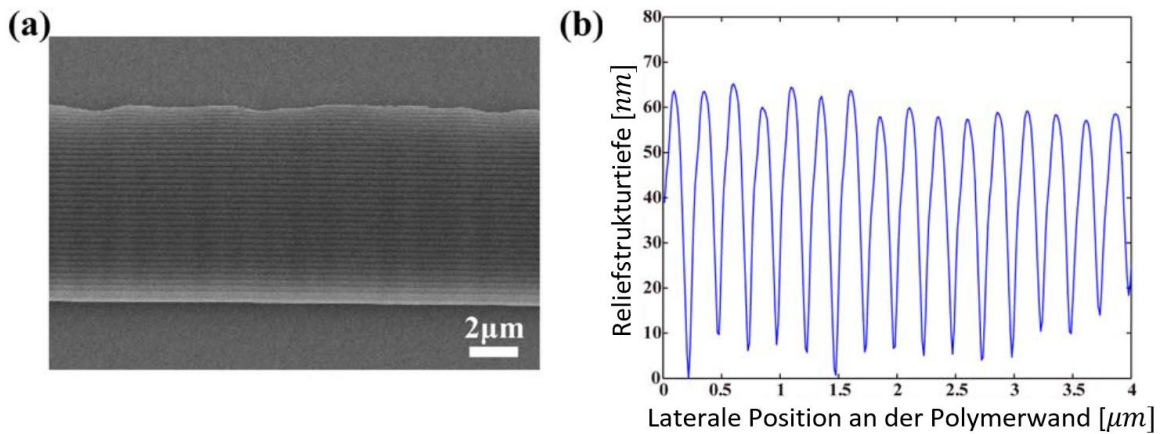


Abbildung 18: (a) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Reliefstrukturen an den Seitenflächen der Polymerwände. (b) Atomkraftmikroskopiemessung der Reliefstrukturen [2].

Die Analyse der Struktur mittels AFM in Abbildung 18 (b) zeigt, dass die Tiefe der Reliefs im Mittel 53 nm und die Periodizität 251 nm beträgt. Diese Periodizität entspricht in etwa der halben Wellenlänge des zur Produktion verwendeten Titan:Spahir-Lasers ($\lambda = 800$ nm in Luft, $\lambda_{\text{SU-8}} \approx 513$ nm in SU-8 und $n_{\text{SU-8}} \approx 1,56$ [40],[41]), wobei

$$\frac{\lambda_{\text{Medium}}}{2} = \frac{\lambda}{2n_{\text{Medium}}} \approx 256 \text{ nm} \quad (5.1)$$

Da sich im Medium die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lasers

$$c = \lambda \cdot f \quad (5.2)$$

ebenso ändert, bleibt die Frequenz und somit die Energie

$$E = h \cdot f \quad (5.3)$$

gleich, wodurch eine Zwei-Photonen-Polymerisation trotz signifikanter Änderung der Wellenlänge im SU-8 möglich bleibt. Der Zusammenhang zwischen Periodizität und Wellenlänge legt nahe, dass die Periodizität von der gewählten Wellenlänge beim Polymerisationsprozess abhängt und die Reliefhöhe von der Reflektivität des Substrates als Resultat der Interferenz [2].

5.2 Atomkraftmikroskopie-Messungen der Reliefstruktur

Atomkraftmikroskope besitzen Auflösungsvermögen bis unterhalb des Nanometerregimes und eignen sich dadurch perfekt, um Analysen kleinster Objekte vorzunehmen, etwa einzelner Moleküle oder auch Strukturen auf atomarer Ebene [42],[43]. Das Grundprinzip des AFMs besteht darin, mit dem sogenannten Cantilever, einer Blattfeder mit einer Spitze an der Unterseite von einigen Nanometer Spitzenradius, eine Oberfläche abzutasten. Während des Abtastprozesses wird ein Laser auf die Rückseite des Cantilevers gerichtet und reflektiert. Der reflektierte Laser trifft auf einen Photodetektor, welcher die Position des Lasers misst. Beim Abtasten biegt sich die Nadel kontinuierlich, wodurch sich die Position des Lasers am Detektor ändert und ein Höhenprofil erstellt werden kann [44]. Da die Oberfläche nun in einzelnen Zeilen gescannt wird, kommt ein hoch aufgelöstes Profil zustande. Der angewandte Scanmodus ist der „tapping mode“, bei welchem der Cantilever normal zur Oberfläche hochfrequent sinusförmig oszilliert und diese bei jeder Oszillation kurz berührt.

Zur Bestimmung der Oberflächentopografie der eigens produzierten Polymerstrukturen wird ein Atomrasterkraftmikroskop (Multimode AFM mit Nanoscope IIIa Controller, Digital Instruments und Cantilever Modell Si-Typ - RTESP7, Veeco Nanoprobe) verwendet. Untersucht wird einerseits die Reliefstruktur im Vergleich zu den Ergebnissen aus der Theorie und andererseits die Abhängigkeit der Periodizität und Höhe der Reliefs von der Reflektivität des verwendeten Substrates bei der Wellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$ des zur Produktion verwendeten Lasers. In Abbildung 19 sind zwei Beispiele für AFM-Messungen der Reliefstrukturen in Abhängigkeit zur Substratreflektivität zu sehen. Da sich ebendiese Strukturen an den Seitenflächen der Polymerwände befinden, wurden letztere mechanisch umgestoßen. Für niedrige Reflektivitäten erfolgte dies während des Spülens mit Entwicklungsflüssigkeit und

Isopropanol, indem senkrecht zur Gitterstruktur gespült wurde. Bei hohen Reflektivitäten war dies nicht möglich - auch Druckluft führte nicht zum Umstoßen der SU-8 Gitterlinien. Als letztes Mittel zeigte schließlich schräges Einschneiden in noch sichtbaren Abständen Erfolg. Der extreme Unterschied in der Adhäsionskraft zwischen den Strukturen auf Substraten mit hoher Reflektivität und jenen mit niedriger Reflektivität liegt an zwei Faktoren. Zum einen und hauptsächlich liegt es daran, dass das Justieren des Fokalvolumens bei Substraten mit niedriger Reflektivität nur schwer möglich und dadurch unpräzise ist, was zu geringer Polymerisation an der Substratoberfläche und dadurch zu schlechter Adhäsion der darauf befindlichen Strukturen führt. Zum anderen wird bei geringerer Substratreflektivität weniger Licht von dessen Oberfläche wieder zurück in das SU-8 gesandt, wodurch eine geringere Gesamtintensität pro Zeit und Fläche im SU-8 vorhanden ist als vergleichsweise bei hoher Substratreflektivität. Dies führt insgesamt zu einer geringeren Polymerisationswahrscheinlichkeit an der Substratoberfläche und damit zu einer geringeren Adhäsion. Die Methode für gut haftende Strukturen führte allerdings zu leichten Deformationen, wie in Abbildung 19 links zu sehen ist. Dennoch konnten ausreichend gute Messbereiche gefunden werden.

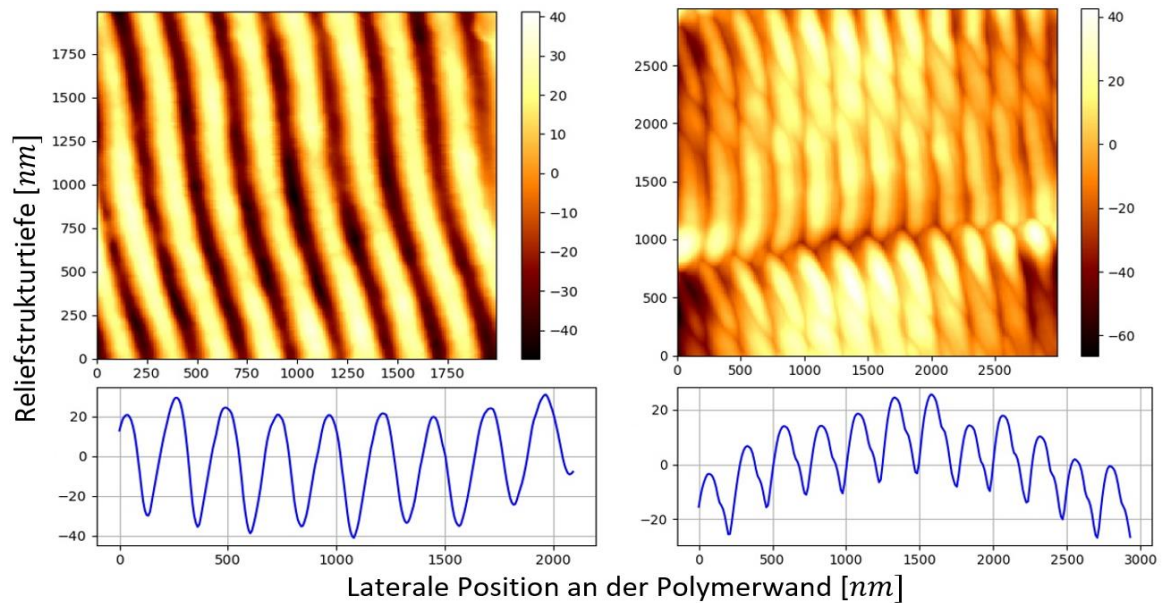


Abbildung 19: AFM-Messungen der Reliefstrukturen zweier Polymerwände auf Substraten mit 81,199 % Reflektivität (links) und 25,727 % Reflektivität (rechts) bei 800 nm und 40 mW Intensität des Lasers im Schreibprozess.

Für das Substrat mit 81,199 % Reflektivität ergibt die Analyse der Reliefstruktur eine Höhe h und Periodizität p von

$$h = 21 \pm 8 \text{ nm}$$

$$p = 247 \pm 1 \text{ nm}.$$

Für das Substrat mit 25,727 % Reflektivität ergibt sich

$$h = 26 \pm 15 \text{ nm}$$

$$p = 249 \pm 5 \text{ nm.}$$

Die Werte für Reliefhöhe und -periodizität sowie deren Messunsicherheiten sind über eine Vielzahl an Messungen für jedes Substrat gemittelt. Die Reflektivitäten der Substrate sind den Datenblättern der jeweiligen Hersteller entnommen. Insgesamt wurden idente Messungen für Reflektivitäten von 1,6; 8,0913; 7,877; 25,727; 52,212 und 81,199 % bei 800 nm vorgenommen. Analysen der Reliefhöhe und -periodizität als Funktion der Substratreflektivität sind in Abbildung 20 und Abbildung 21 dargestellt.

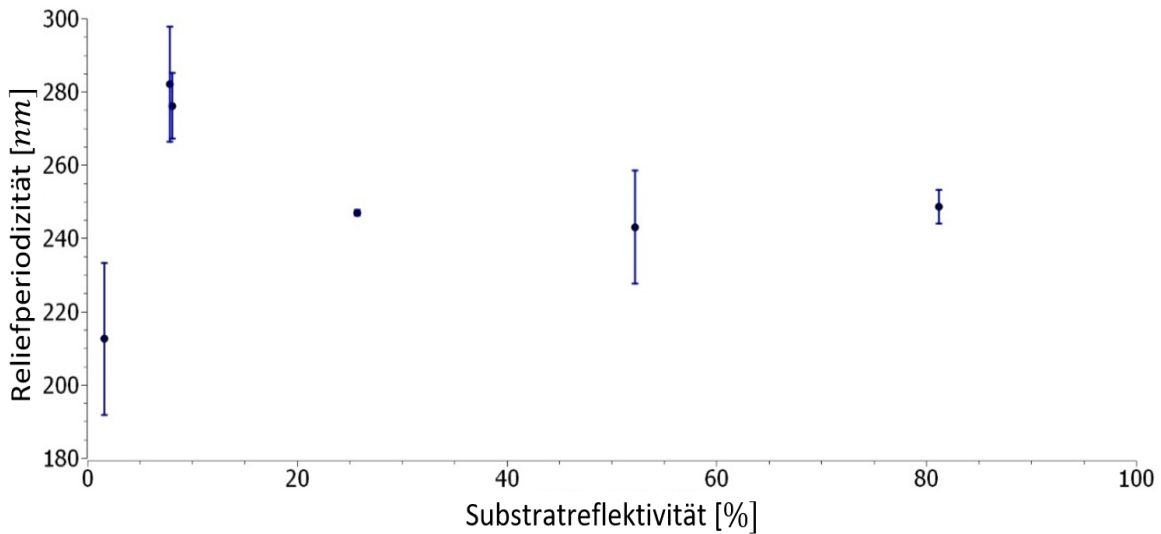


Abbildung 20: Reliefperiodizität als Funktion der Substratreflektivität mit Fehlerbalken.

Wie im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, hängt die Periodizität von der Wellenlänge des Lasers ab, welcher für den Zwei-Photonen-Polymerisationsprozess des SU-8 verwendet wird. Sie sollte also unabhängig von der Reflektivität der Substrate konstant sein, da die Wellenlänge des Lasers beim Herstellungsprozess aller Strukturen konstant bei $\lambda = 800 \text{ nm}$ lag. Andere Wellenlängen würden das Zustandekommen der Zwei-Photonen-Polymerisation verhindern, weshalb diese Abhängigkeit nicht untersucht wird. Die annähernde Übereinstimmung der Periodizitäten bei höheren Reflektivitäten unterstützt die Annahme der Wellenlängenabhängigkeit obgleich die Werte für niedrige Reflektivitäten abweichen. Gründe für die hohe Standardabweichung können Defekte in den Strukturen sein, wie etwa Risse, Krümmungen oder unzureichend polymerisierte Bereiche – verursacht durch fehlende Intensität bei geringer Reflektivität. Weitere Fehlerquellen stellen beschädigte Cantilever oder lose Strukturen dar, welche sich während der AFM-Messung auf Grund der minimalen Reibung etwas bewegen.

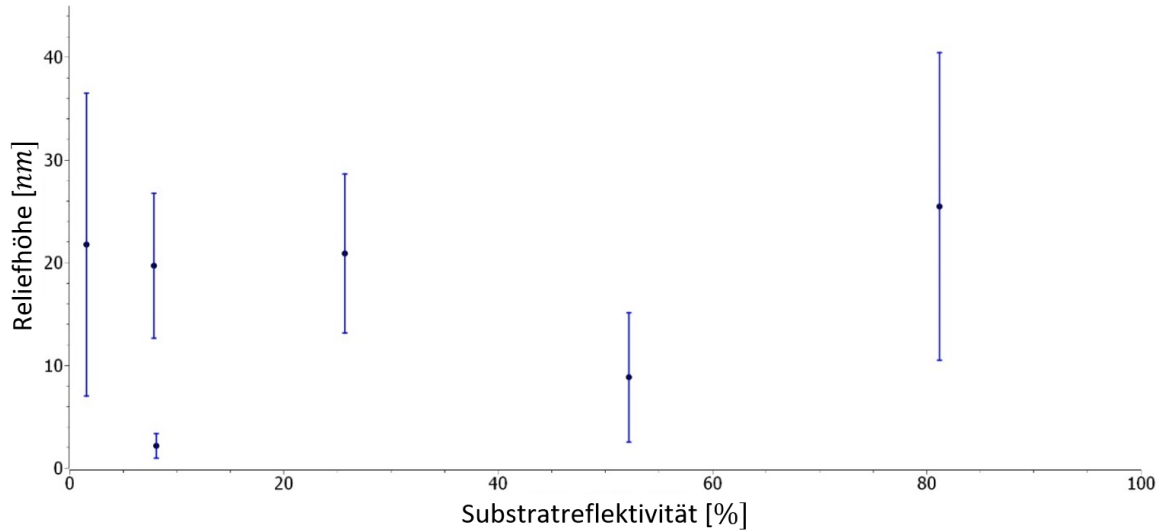


Abbildung 21: Reliefhöhe als Funktion der Substratreflektivität mit Fehlerbalken.

Wie in Abschnitt 5.1 erwähnt, sollte die Reliefhöhe mit der Reflektivität des Substrates zunehmen. Auf Grund der extremen Standardabweichung kann keine qualitative Aussage über den Zusammenhang zwischen Reliefhöhe und Substratreflektivität getätigt werden. Unabhängig davon zeigen die AFM-Messungen jedoch, dass alle Strukturen die Reliefstruktur entlang der Polymerwände aufweisen. Ebendiese Eigenschaft spielt eine bedeutende Rolle für die vordesignierte Verankerung von Flüssigkristallen auf Nanometerebene.

5.3 Verankerung und Ausrichtung der Flüssigkristalle

In Abbildung 22 ist ein Z-förmiger POLICRYPS-Kanal zu sehen, dessen Kanalbreite $20\text{ }\mu\text{m}$ beträgt. Durch gekreuzte Polarisatoren im Polarisationsmikroskop betrachtet sind die horizontalen Bereiche schwarz und die diagonalen hell, siehe Abbildung 22 (a). Nach einer 45° Rotation tauschen die hellen mit den dunklen Regionen, wie in Abbildung 22 (c) zu sehen ist.

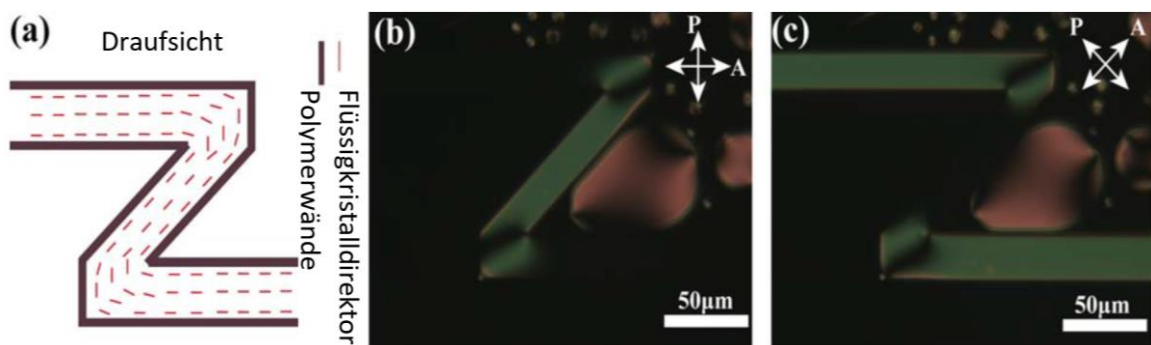


Abbildung 22: Z-förmiger POLICRYPS-Kanal. (a) Anordnungsschema der Flüssigkristalldirektoren im Kanal. (b, c) Betrachtung unter gekreuzten Polarisatoren [2].

Dies zeigt, dass sich die Direktoren der LCs parallel zu den Seitenwänden der Polymermauern entlang der Reliefstrukturen ausrichten. Ausnahmen hierbei sind die Wendepunkte der Polymermauern, entlang welcher sich die Direktoren der Flüssigkristalle ebenso sukzessive ausrichten. Beträgt der Abstand zwischen den Polymermauern mehr als $30\text{ }\mu\text{m}$, so kommt es zu Defekten in der Anordnung der LCs. Außerhalb der Polymerkanäle gibt es auf Grund der fehlenden Verankerungsstrukturen keine einheitliche Ausrichtung der LCs [2].

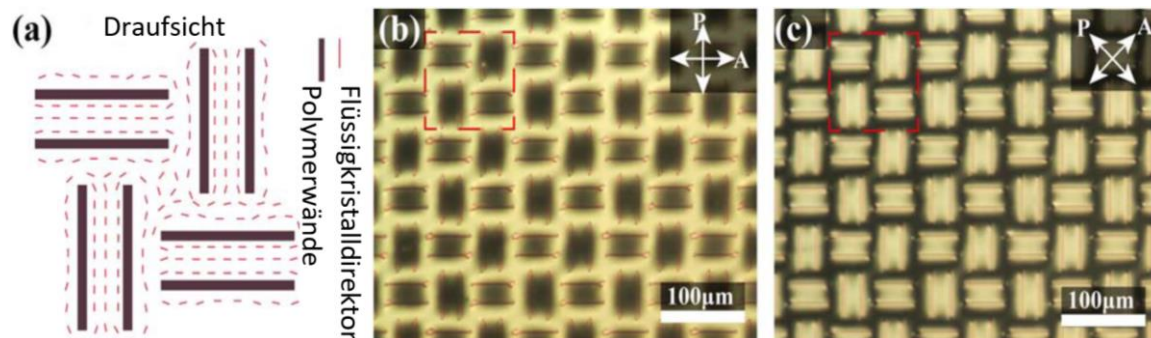


Abbildung 23: (a) Anordnungsschema der Flüssigkristalldirektoren in einem periodischen POLICRYPS-Schachbrettmuster. (b, c) Betrachtung unter gekreuzten Polarisatoren [2].

In Abbildung 23 ist ein periodisches Schachbrettmuster zu sehen, welches aus einigen Zellen von $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ besteht. Diese Zellen bestehen aus jeweils 4 Paaren paralleler Polymerwänden, je 2 davon horizontal sowie 2 vertikal relativ zueinander positioniert. Abbildung 23 (b) und (c) zeigen die Polarisationsmikroskopieaufnahmen unter gekreuzten Polarisatoren, in (c) um 45° gedreht. Man kann erkennen, wie sich die LCs innerhalb der Polymerwände parallel zu ebendiesen anordnen, wodurch die Bereiche unter gekreuzten Polarisatoren schwarz erscheinen, solange der Analysator parallel oder orthogonal zum Direktor der LCs steht. Die hellen Bereiche sind folglich jene, bei denen der Direktor der LCs nicht parallel oder orthogonal zum Analysator des Polarisationsmikroskops steht. Durch die Drehung der gekreuzten Polarisatoren um 45° erscheinen nun alle Bereiche mit LCs schwarz, deren Direktoren parallel oder orthogonal zum Analysator stehen, wie in Abbildung 23 (c) zu sehen ist. Aus diesen beiden Aufnahmen lässt sich nun folgern, dass die Anordnung der Direktoren innerhalb der Polymerwände parallel zu diesen entlang der Reliefstruktur verläuft, wie in Abbildung 22 (a) und Abbildung 23 (a) dargestellt ist. Außerhalb der Polymerwände jedoch weist sie eine diagonale Ausrichtung relativ zu den Polymerwänden auf [2].

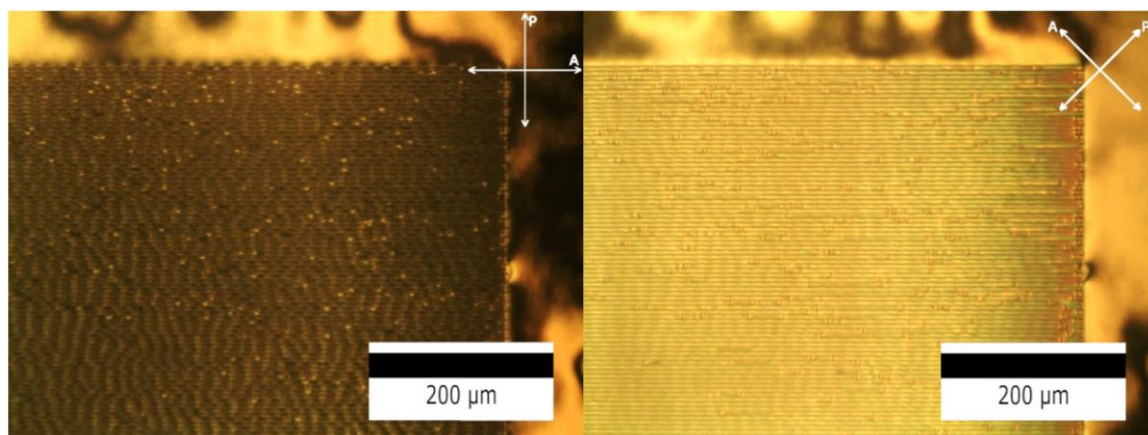


Abbildung 24: Parallele POLICRYPS (mit Flüssigkristall E7 gefüllt) bei gekreuzten Polarisatoren im Polarisationsmikroskop. Im linken Bild steht der Analysator parallel zu den Polymerwänden und deren Reliefstrukturen, rechts ist er um 45° relativ zu ebendiesen gedreht.

In Abbildung 24 sind Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen von POLICRYPS zu sehen, welche im Zuge dieser Diplomarbeit hergestellt wurden. Links ist die Polarisationsmikroskopie-Aufnahme bei gekreuzten Polarisatoren mit den Polarisatorachsen parallel und orthogonal relativ zum SU-8 Gitter zu sehen. Unter dieser Polarisatorstellung weist die Intensität durch das Gitter ein Minimum auf, bei einer Drehung der Polarisatoren um 45° hingegen ein Maximum, wie im rechten Bild zu sehen ist. Dies belegt die Anordnung der LC-Direktoren parallel zu den Reliefstrukturen im SU-8. Es zeigt sich also eine deutliche Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abbildung 22 und Abbildung 23 der Theorie. Außerhalb des Gitters sieht man Schlierentexturen, welche typisch für nematische Flüssigkristalle ohne Verankerungsstruktur sind. Darüber hinaus ist sehr gut zu erkennen, dass die Intensitäten durch die Schlierentexturen jeweils Negative zueinander abbilden. Zwischen den Abbildungen besteht ein leichter Unterschied in der Schärfe, was auf eine leichte Verschiebung des eingestellten Fokus zurückzuführen ist, aber keinen Einfluss auf die Interpretation der Aufnahmen nimmt. Die hellen Punkte im linken Bild sowie die dunklen Punkte im rechten Bild zeigen Defekte in den SU-8 Strukturen, gut sichtbar durch erwähnte Intensitätsunterschiede als Resultat lokaler Defekte in der Anordnung der LCs.

5.4 Optische Eigenschaften der POLICRYPS im elektrischen Feld

5.4.1 Polarisationsmikroskopie-Analyse

Die Reorientierung der LCs unter Anlegen eines elektrischen Feldes von planar-nematisch zu homeotrop-nematisch in der POLICRYPS wird mittels Polarisationsmikroskops (POM) untersucht. Mit Hilfe eines Funktionsgenerators (Agilent 33220

A) wird eine 1 kHz AC-Rechteckspannung generiert. Um ausreichend hohe Spannung zu erhalten, wird dieser mit einem Spannungsverstärker (Trek Model 50/750) gekoppelt. Diese Spannungsquelle ist über Elektroden an der LC-Zelle mit den ITO-Schichten von Basis- und Deckelfläche verbunden. Die angelegte Spannung wird in 38 Schritten von 0 V bis 90 V erhöht, bei ansteigender Schrittgröße ab 50 V. Dabei erfolgen bei jedem Schritt POM-Aufnahmen, jeweils bei gekreuzten Polarisatoren 0° (parallel zu den SU-8 Gitterlinien, minimale Durchlassintensität) und 45° (maximale Durchlassintensität) relativ dazu. Die Intensität der Lichtquelle wurde im gesamten Prozess nicht verändert. Abbildung 25 zeigt eine Auswahl der POM-Aufnahmen. Die Pfeile $\uparrow$ neben den Spannungen signalisieren, dass die Aufnahme während eines Spannungsanstieges stattgefunden hat. Da über 33,90 V angelegter Spannung keine nennenswerten Intensitätsänderungen stattfinden, wird in Abbildung 25 auf die Darstellung der POLICRYPS bei höheren Spannungen verzichtet.

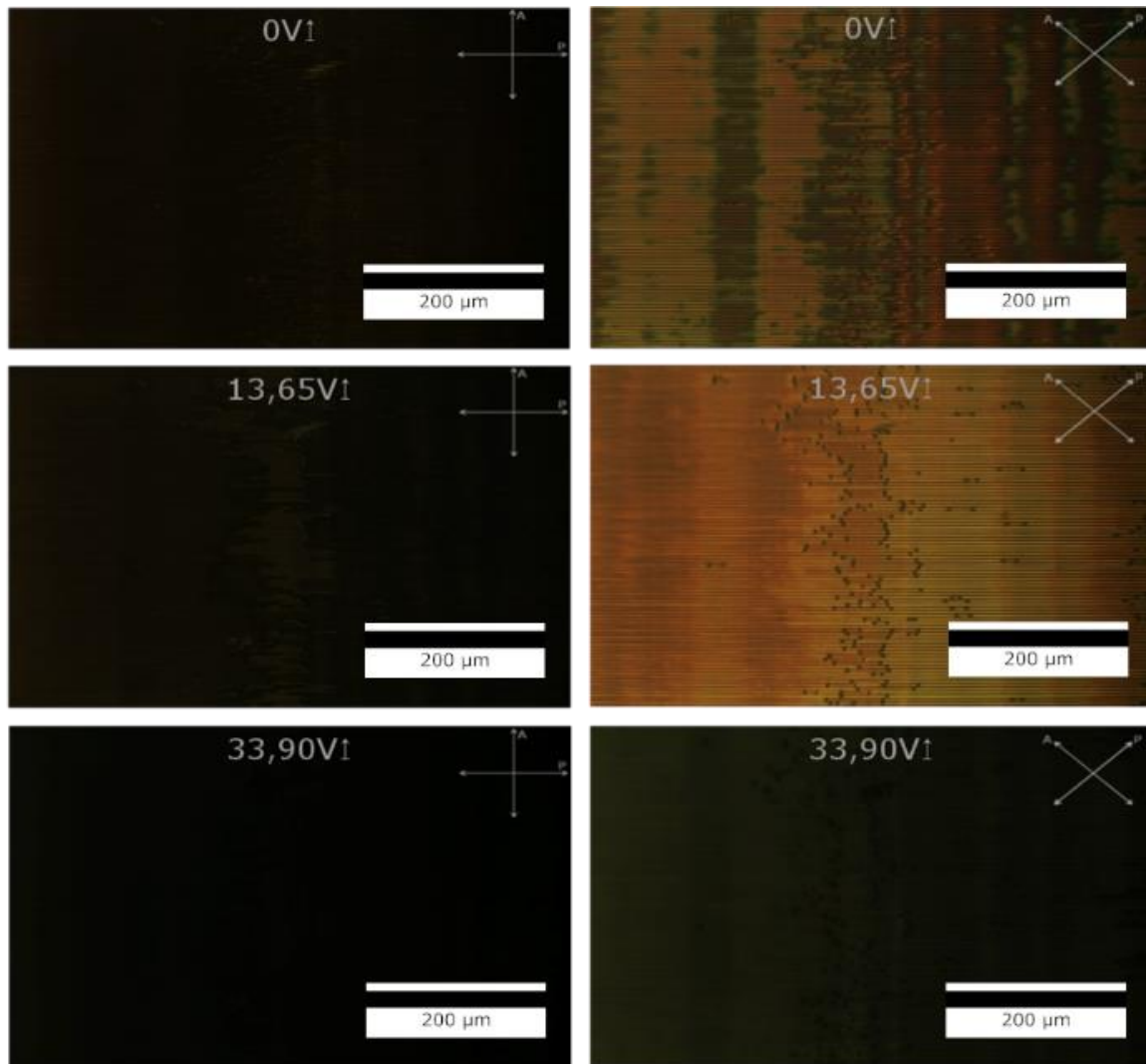


Abbildung 25: Reorientierung der LCs unter Anlegen eines elektrischen Feldes von planar-nematisch zu homeotrop-nematisch in der POLICRYPS-Struktur. Periodizität des Gitters $\Lambda = 5 \mu\text{m}$.

Die linke Spalte zeigt das Verhalten der LCs unter gekreuzten Polarisatoren in der beschriebenen 0° -Stellung. Die Ausgangsorientierung der LCs sollte auf Grund der Reliefstrukturverankerung planar sein, also parallel zu den Gitterlinien, und die Intensität sollte ein Minimum besitzen. Die vorhandene, nicht einheitliche Intensität bei 0 V in der 0° -Position weist auf Defekte in der LC-Anordnung hin. Diesbezüglich besonders auffällig ist ein vertikaler Bereich in der Mitte der POLICRYPS. Bei 33,90 V ist ein deutliches Intensitätsminimum vorhanden, bedingt durch die einheitliche homeotrope Anordnung, welche durch die hohe Spannung induziert ist. Die homeotrope Anordnung der LCs bewirkt hier keine Änderung der Polarisierung des hindurchtretenden Lichtes, wodurch kein Licht durch den Analysator dringen kann und sich der erwartete Effekt der verschwindenden Intensität für eine homeotrope Anordnung der LCs zeigt.

Die rechte Spalte zeigt die Intensität bei 45° -Stellung gekreuzter Polarisatoren, welche bei 0 V maximal sein sollte. In Übereinstimmung mit den Aufnahmen bei 0° -Stellung sind deutliche Intensitätsunterschiede auf Grund von Anordnungsdefekten der LCs erkennbar. Dabei weisen die Bereiche geringer Intensität bei 45° -Stellung der Polarisatoren eine hohe Intensität bei 0° -Stellung auf. Dies legt nahe, dass jene LCs nicht exakt parallel entlang der Reliefstruktur verlaufen, sondern gedreht, parallel zum LC-Zellsubstrat in der Ebene liegen. Der Grund für die sichtbare Zunahme der Intensität bei 13,65 V in allen Aufnahmen bedarf einer gesonderten Analyse im nachfolgenden Abschnitt 5.4.2.

5.4.2 Graustufenanalyse der POLICRYPS

Um eine bessere Analyse der spannungsinduzierten Reorientierung zu erhalten, werden alle POM-Aufnahmen von 0 V - 90 V in Graustufenbilder umgewandelt. Für jede Spannung wird der Grauwert des Gesamtbildes gemittelt und durch den insgesamt höchsten Grauwert aller Aufnahmen bei gegebener Polarisatorstellung dividiert. Abbildung 26 zeigt diesen normalisierten mittleren Graustufenwert jedes aufgenommenen Graustufenbildes für gekreuzte Polarisatoren bei 0° und 45° , sowohl für Spannungserhöhung als auch für deren Reduktion.

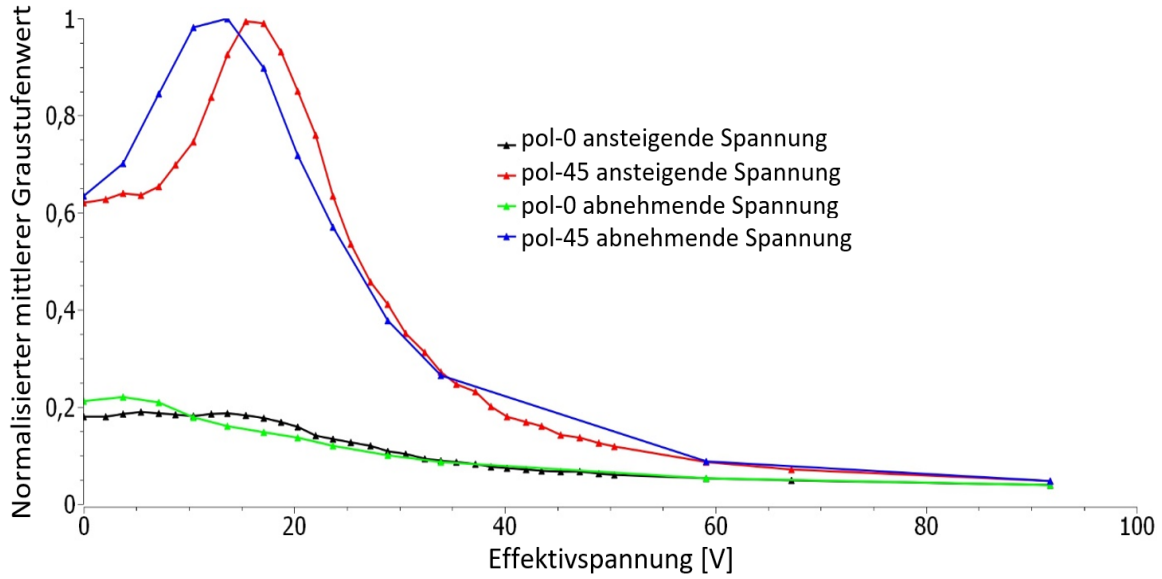


Abbildung 26: Normalisierter mittlerer Graustufenwert für gekreuzte Polarisatoren bei 0° und 45°, für Spannungserhöhung und -Reduktion.

Deutlich zu sehen ist die Abnahme der Graustufenwerte beider Polarisatorstellungen für hohe Spannungen, bedingt durch die sukzessiv vonstattengehende homeotrope Ausrichtung der LCs. Bei Abnehmender Spannung erfolgt eine Rückkehr der LC-Moleküle in die Ausgangsposition. Die Abweichungen zwischen den Grauwerten bei Spannungserhöhung und -abnahme sind auf geringfügige Unterschiede in der Reorientierung der LCs zurückzuführen. Die Annahme, dass die LCs Anordnungsdefekte (im Sinne einer nicht einheitlichen Ausrichtung) ohne äußeres Feld aufweisen, wird durch die Ergebnisse aus Abbildung 26 belegt, da bei 0°-Polarisatorstellung und 0 V angelegter Spannung bereits 18 % der höchsten gemessenen Intensität durch das POM zu sehen ist, entgegen dem erwarteten Intensitätsminimum bei optimaler LC-Anordnung. Konträr dazu sollte die Ausgangsintensität bei 45°-Polarisatorstellung bei 0V angelegter Spannung maximal sein, jedoch beträgt sie in der Messung lediglich 62 % vom Maximalwert. Der Grund für den signifikanten Anstieg der Intensität zum Maximalwert (99 % bei Spannungsanstieg, respektive 100 % bei Spannungsabstieg) kann im Zuge dieser Diplomarbeit nicht sicher geklärt werden.

Es liegt sehr wahrscheinlich eine Kombination von Faktoren vor. Die einheitlichere Orientierung der LCs im elektrischen Feld angesichts der Anordnungsdefekte im Ausgangszustand spielt sicherlich eine Rolle. Darüber hinaus wurde für die POM-Aufnahmen weißes Licht verwendet, wie an den farbigen Aufnahmen in Abbildung 25 gut zu sehen ist. Wie in Formel 3.5 beschrieben, hängt die durch das POM sichtbare Intensität von der Wellenlänge ab, welche durch das anisotrope Medium dringt.

In Abbildung 27 ist entsprechend Formel 3.5 die Abhängigkeit der Intensität I des für den Menschen sichtbaren Spektrums für vier unterschiedliche Differenzen der Brechungsindizes $\Delta n = n_e(\lambda) - n_o(\lambda)$ graphisch dargestellt. Die Wahl der verschiedenen Brechungsindizes mit einer Differenzschrittweite von $\Delta n = 0,01$ zwischen

diesen simuliert einerseits die Verringerung von Δn im elektrischen Feld unter Spannungserhöhung und andererseits die Auswirkungen solch geringer Änderungen auf die Transmission einzelner Wellenlängen durch das POM. Für den Winkel φ zwischen den Flüssigkristalldirektoren und dem Koordinatensystem der Polarisatoren wurde $\varphi = 45^\circ$ gewählt, die Flüssigkristall-Schichtdicke in der LC-Zelle beträgt $d = 10 \mu\text{m}$. Die wellenlängenabhängigen Brechungsindizes wurden für das Spektrum mit Hilfe der Cauchy-Gleichung angenähert,

$$n_e \cong A_e + \frac{B_e}{\lambda^2} + \frac{C_e}{\lambda^4} \quad (5.4)$$

$$n_o \cong A_o + \frac{B_o}{\lambda^2} + \frac{C_o}{\lambda^4} \quad (5.5)$$

wobei $A_e = 1.6933$, $B_e = 0.0078 \text{ nm}^2$, $C_e = 0.0028 \text{ nm}^4$ und $A_o = 1.4990$, $B_o = 0.0072 \text{ nm}^2$ und $C_o = 0.0003 \text{ nm}^4$ gewählt wurde [45],[46].

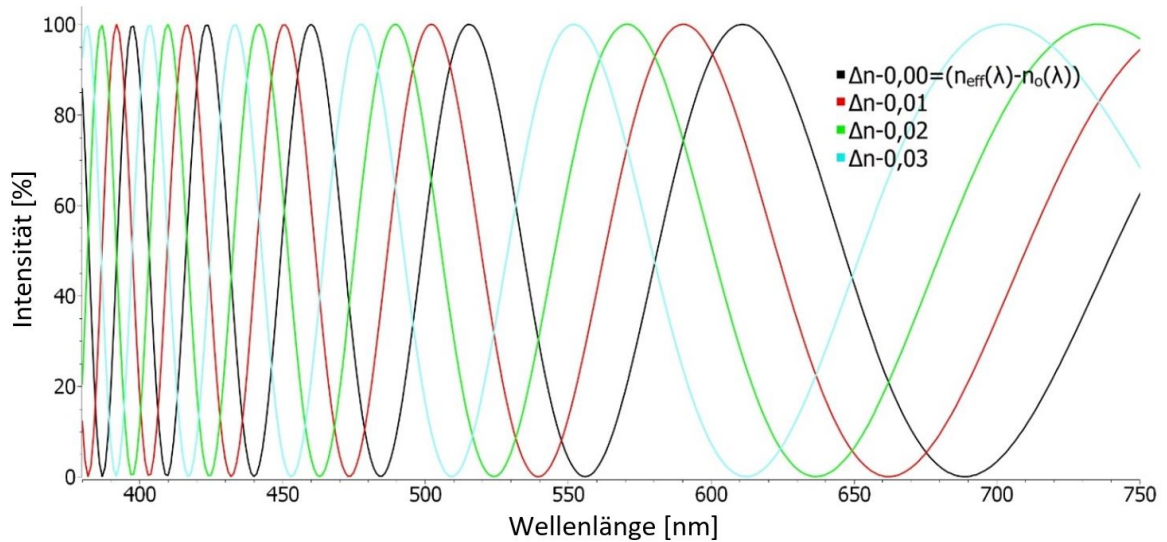


Abbildung 27: Abhängigkeit der Intensität I des sichtbaren Spektrums für vier unterschiedliche Differenzen der Brechungsindizes $\Delta n = n_e(\lambda) - n_o(\lambda)$ bei einer Schichtdicke von $d = 10 \mu\text{m}$. Die schwarze Kurve zeigt die Intensität als Funktion der Wellenlänge. Die grüne, rote und blaue Kurve zeigen die Abhängigkeit der Intensität für Differenzen der Brechungsindizes von $\Delta n - 0,01$ (rot), $\Delta n - 0,02$ (grün) und $\Delta n - 0,03$ (türkis).

Der Einfluss kleiner Änderungen in der Differenz der Brechungsindizes Δn an den Intensitäten ist deutlich zu sehen. Somit führt die Reorientierung der LCs im elektrischen Feld und die sich daraus ergebende Verringerung von $n_e(\lambda)$ und dadurch Δn zu einer Verschiebung des transmittierten Spektrums. Die Illuminationsquelle des zur Analyse der LC-Zelle verwendeten Polarisationsmikroskops (双目偏光显微镜BK300-P, Tianjin SiGe Photoelectric Technology Co., Ltd.) ist im Datenblatt des

chinesischen Herstellers als 3 W LED angeführt, welche Intensitätsmaxima bei Wellenlängen von $\lambda \sim 430$ nm und $\lambda \sim 550$ nm besitzt. Eine geringfügige Änderung von Δn führt nun zu einer Verschiebung des transmittierten Spektrums und somit zu einer Intensitätssteigerung für diesen Bereich, wie in Abbildung 27 zu sehen ist. Dabei erfährt ein anderer Teil des Spektrums nun ein Minimum, dessen Relevanz für die Gesamtintensität vom Spektrum der Lichtquelle abhängt.

Insofern kann die Zunahme der Gesamtintensität in Abbildung 25 und Abbildung 26 als Resultat einer bei geringer Spannung zunehmenden Transmission bestimmter Wellenlängen argumentiert werden, welche Maxima im Spektrum der Lichtquelle beinhalten. Gleich einer Verzögerungsplatte ist auch hier die Dicke der LC-Schicht ein bedeutender Einflussfaktor, wie in Abbildung 28 zum Vergleich abgebildet ist.

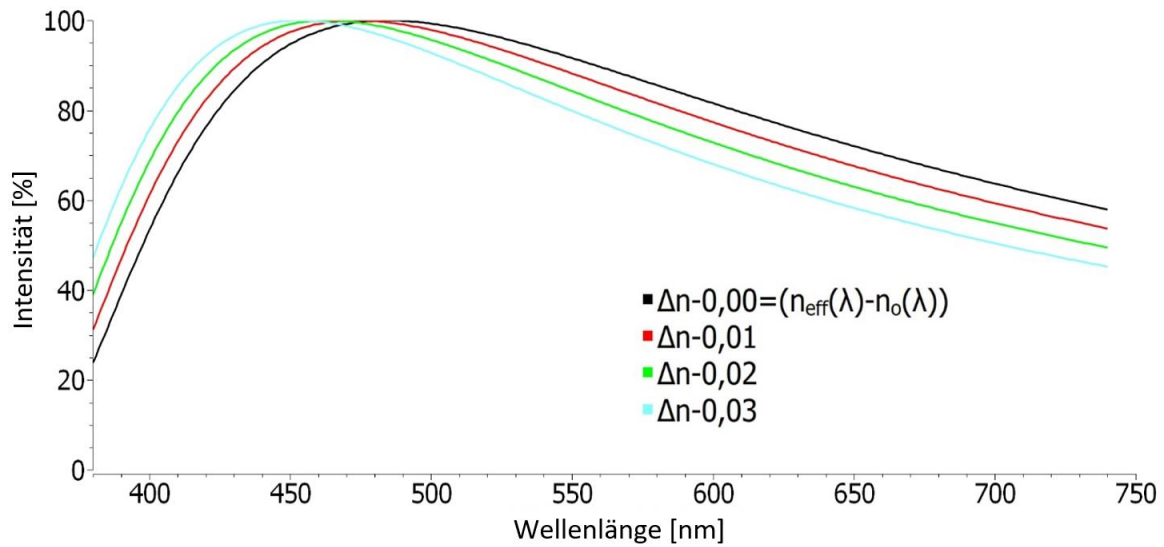


Abbildung 28: Abhängigkeit der Intensität I des für den Menschen sichtbaren Spektrums für vier unterschiedliche Differenzen der Brechungsindizes $\Delta n = n_e(\lambda) - n_o(\lambda)$ bei einer Schichtdicke von $d = 1$ μm . Die schwarze Kurve zeigt die Intensität als Funktion der Wellenlänge. Grün, rot und blau zeigen die Abhängigkeit der Intensität für Differenzen der Brechungsindizes von $\Delta n = 0,01$ (rot), $\Delta n = 0,02$ (grün) und $\Delta n = 0,03$ (türkis).

Der Graph in Abbildung 28 unterscheidet sich nur durch das Verhältnis der Schichtdicke von 1:10 von jenem in Abbildung 27. Dieser Faktor führt allerdings zu signifikanten Intensitätsdifferenzen, da nun für das gesamte sichtbare Spektrum keine Elimination einzelner Wellenlängen mehr auftritt. Damit führt eine geringere Schichtdicke zu einer höheren Gesamtintensität auf Grund der Transmission aller sichtbaren Wellenlängen durch das Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Polarisatoren in 45°-Stellung.

5.5 Beugungsgitter allgemein

Trifft eine kohärente monochromatische Wellenfront, wie sie beispielsweise Laser emittieren, auf ein Gitter mit einem Spaltabstand in der Größenordnung der einfallenden Wellenlänge λ , so entstehen an jedem Spalt Kugelwellen. Diese überlagern sich in Folge mit den Wellen der benachbarten Spalte und interferieren. Abhängig von der Gitterkonstante g , dem Ablenkungswinkel α und der Wellenlänge λ kommt es am Projektionsschirm zur konstruktiven Interferenz, also einem sichtbaren Maximum bei

$$g \cdot \sin\alpha = k\lambda, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (5.6)$$

und zur destruktiven Interferenz, also einem sichtbaren Minimum bei

$$g \cdot \sin\alpha = (2k - 1) \frac{\lambda}{2}, \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (5.7)$$

Auf Grund der Wellenlängenabhängigkeit wird polychromatisches Licht durch Beugung am Gitter in die spektralen Anteile aufgespalten. Demnach wird langwelliges rotes Licht stärker gebeugt als kurzwelliges blaues [47],[48]. Das zentrale Hauptmaximum mit der höchsten Intensität aller Ordnungen nennt sich 0. Ordnung, wobei links und rechts davon die Maxima 1., 2., 3., ... Ordnung auftreten. Um zwischen den Ordnungen gleicher Intensität links und rechts der 0. Ordnung differenzieren zu können, definiert man eine Seite als positiv und die andere als negativ, d.h. +1. Ordnung (rechts der 0. Ordnung) und -1. (links der 0. Ordnung).

5.6 Optisches POLICRYPS-Transmissions-Phasengitter

Die in dieser Arbeit beschriebenen POLICRYPS sind periodische Gitterstrukturen aus SU-8 und Flüssigkristall E7. SU-8 und E7 besitzen unterschiedliche Brechungsindizes, wobei jener von E7 auf Grund der optischen Anisotropie auch von der Polarisation und dem Winkel der Flüssigkristalldirektoren abhängt. Durch die unterschiedlichen Brechungsindizes sind die Phasen durchdringender Lichtstrahlen beim Austritt aus dem Gitter unterschiedlich und es kommt zur Interferenz. Da die Phasendifferenz zwischen den Lichtstrahlen von der Differenz der Brechungsindizes von E7 und SU-8 abhängt, führt eine Drehung der Flüssigkristalldirektoren und damit eine Änderung des Brechungsindex, welchen der einfallende Lichtstrahl erfährt, auch zu einer Änderung der Phasendifferenz und somit des Interferenzbildes. Ohne angelegte Spannung liegt eine planar-nematische Anordnung der LCs entlang der Polymerwände vor. Bei dieser Ausrichtung der LCs unterliegt einfallendes s-polarisiertes Licht (parallel relativ zum Gitter polarisiert) dem höheren außerordentlichen Brechungsindex n_e und p-polarisiertes Licht (senkrecht zum Gitter polarisiert) dem niedrigeren ordentlichen Brechungsindex n_o . Die Differenz der Brechungsindizes des SU-8-Gitters und des eingelagerten Flüssigkristalls bestimmt die Beugungseffizienz

der resultierenden Beugungsordnungen. Die Beugungseffizienz η ist definiert als das Intensitätsverhältnis der gewählten Beugungsordnung I_N zur einfallenden Intensität I_{in} , also

$$\eta = \frac{I_N}{I_{\text{in}}} \quad (5.8)$$

Trifft nun ein s-polarisierter Lichtstrahl senkrecht auf das Flüssigkristall-Transmissions-Phasengitter, so unterliegt dieser den Brechungsindizes $n_e = 1,73$ für LC E7 und $n_{\text{SU-8}} \sim 1,7$ für das polymerisierte SU-8-Gitter [49]. Der Wert der relevanten Brechungsindexmodulation ohne angelegte Spannung beträgt folglich $\Delta n_{0V} \sim \frac{(n_e - n_{\text{SU-8}})}{2} = 0,02$. Bei angelegter elektrischer Spannung oberhalb der Schwellenspannung U_{th} richten sich die LCs zwischen den Substratplatten der POLICRYPS entlang der elektrischen Feldlinien sukzessive homeotrop aus. Folglich unterliegt der s-polarisierte Strahl nun dem ordentlichen Brechungsindex von $n_o = 1.52$ für E7 [49]. Somit ergibt sich für die Brechungsindexmodulation $\Delta n_{U \gg U_{\text{th}}} \sim \frac{(n_o - n_{\text{SU-8}})}{2} = -0,09$ sowie ein Anstieg der Beugungseffizienz der 1. Ordnung um einen Faktor $\left(\frac{\Delta n_{U \gg U_{\text{th}}}}{\Delta n_{0V}}\right)^2 \sim 20$. Alle Brechungsindizes sind auf einen He-Ne-Laser (HNR-IHT-2.5-P) mit $\lambda = 632,8$ nm bezogen, der in den folgenden Experimenten verwendet wurde.

Im Vergleich dazu unterliegt der p-polarisierte Strahl ohne angelegte elektrische Spannung sowie mit angelegter elektrischer Spannung dem kleineren ordinären Brechungsindex von E7. Daher ergibt sich $\left(\frac{\Delta n_{U \gg U_{\text{th}}}}{\Delta n_{0V}}\right)^2 \sim 1$ und somit kein Anstieg der Beugungseffizienz der 1. Ordnung [5].

5.7 Festlegung des Beugungsregimes

Auf Grund seiner spannungs- und polarisationsabhängigen Beugungseigenschaften kann diese POLICRYPS-Konfiguration als elektro-optisches Element eingesetzt werden.

Präzise Analysen der optischen Beugungseigenschaften sind allerdings nur unter Berücksichtigung des Beugungsregimes möglich. Dazu sind zwei Parameter notwendig [5],[50]:

$$\phi = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \quad (5.9)$$

sowie

$$Q = \frac{2\pi \lambda d}{\langle n \rangle \Lambda^2} \quad (5.10)$$

wobei $d = 10$ μm die Schichtdicke der POLICRYPS, $\lambda = 632,8$ nm die Wellenlänge des Lasers und $\Lambda = 5$ μm die Periodizität des Gitters darstellt. Die Differenz der Brechungsindizes Δn von SU-8 und E7 berechnet sich durch

$$\Delta n = n_{\text{E7}} - n_{\text{SU-8}} \quad (5.11)$$

Der mittlere Brechungsindex über das Gitter $\langle n \rangle$ ergibt sich aus dem gewichteten Mittel von n_{E7} und $n_{\text{SU-8}}$, wobei die Gewichtung mit dem Verhältnis aus E7 gefüllter Spaltbreite und Polymerwandbreite bestimmt wird. Sowohl Δn als auch $\langle n \rangle$ sind von der gewählten Polarisation und der angelegten Spannung abhängig, weshalb für beide Werte der Mittelwert n_{E7} aus dem ordentlichem und außerordentlichem Brechungsindex von E7 für die Berechnung herangezogen wird.

Mit Hilfe dieser Parameter kann das passende Beugungsregime ermittelt werden:

- Bragg-Regime: tritt bei sogenannten Bragg-Gittern auf, die man auch als dicke Gitter bezeichnet. Nur wenige Beugungsordnungen existieren, wobei lediglich die 0. und 1. Beugungsordnung signifikante Intensitäten aufweisen und die Bragg-Bedingung erfüllt sein muss. Es gilt:

$$Q\phi > 1 \text{ und } \frac{Q}{\phi} > 20 \quad (5.12)$$

- Raman-Nath-Regime: tritt bei sogenannten dünnen Gittern auf. Viele Beugungsordnungen existieren gleichzeitig. Es gilt:

$$Q\phi < 1 \text{ und } \frac{Q}{\phi} < 20 \quad (5.13)$$

- Zwischenregime: tritt bei Gittern auf, die weder „dick“ noch „dünn“ sind. Hier können die Beugungseigenschaften mit der rigoros gekoppelten Wellenanalyse (RCWA) beschrieben werden [51].

Für die Parameter Q und ϕ der hergestellten POLICRYPS ergibt sich also eine Zuordnung zum Zwischenregime, welches mit der RCWA-Methode beschrieben werden muss.

Anhand der im Herstellungsprozess verhältnismäßig einfach veränderbaren Variablen für Q und ϕ zeigt sich also, dass mit der gewählten Zwei-Photonen-Polymerisationsmethode und der damit produzierten POLICRYPS-Struktur alle Arten von Beugungsregimen realisiert werden können.

5.8 Messungen der Beugungseigenschaften

5.8.1 Experimentalbedingungen zur Messung der Beugungseffizienz bei unterschiedlichen SU-8-Polymer-Wanddicken

Es wird die Abhängigkeit der Beugungseffizienz für unterschiedliche SU-8-Wanddicken der POLICRYPS-Struktur und den damit verbundenen unterschiedlichen

Werten für den mittleren Brechungsindex über das Gitter $\langle n \rangle$ und dem davon abhängigen Parameter Q untersucht. Der verwendete Messaufbau ist schematisch in Abbildung 29 zu sehen.

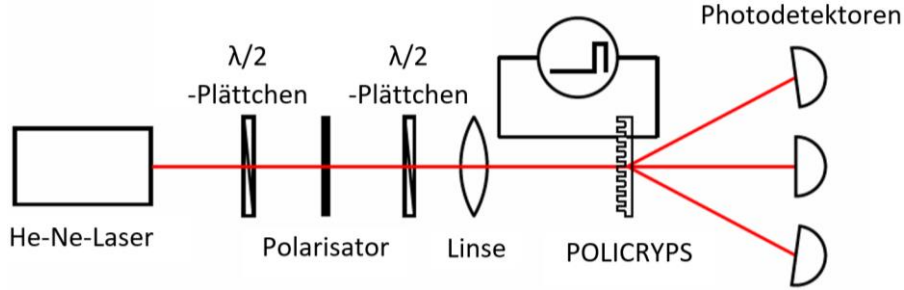


Abbildung 29: Schematischer Experimental Aufbau zum Messen der Beugungseffizienz für unterschiedliche SU-8-Wanddicken der POLICRYPS-Struktur und damit zusammenhängenden unterschiedlichen Werten für $\langle n \rangle$ und somit Q . Die Position der Photodetektoren variiert je nach gemessener Beugungsordnung.

Die Quelle linear polarisierten Lichtes ist ein Helium-Neon-Laser (HNR-IHT-2.5-P) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632,8 \text{ nm}$. Die Kombination aus $\lambda/2$ -Plättchen und Polarisator dient zur Einstellung der transmittierten Intensität und zum p-Polarisieren des Strahls. Mit dem zweiten $\lambda/2$ -Plättchen kann zwischen p- und s-Polarisation gewechselt werden, ohne die Intensität des Strahls zu beeinflussen. Die der Verzögerungsplatte nachgestellte Linse dient der Verringerung des Strahlpunktdurchmessers auf dem Gitter von $d = 0,59 \text{ mm}$ auf $95 \text{ }\mu\text{m}$. Die verwendete Spannungsquelle ist ein Funktionsgenerator (Agilent 33120A15 MHz Function/ Arbitrary Waveform Generator) mit angeschlossenem Spannungsverstärker (Newport 3211 High-Voltage Amplifier). Die Spannungswerte der Photodetektoren (Thorlabs DET110 - High Speed Silicon Detector) werden mit einem Oszilloskop (Tektronix DPO 4054 Digital Phosphor Oscilloscope) gemessen. Die Spannungserhöhung erfolgt in $0,5 \text{ V}$ -Schritten bis 40 V und danach in 1 V -Schritten bis 100 V bei 1 kHz Rechteckspannung. Um Messfehler durch eine zu kurze Reorientierungszeit der Flüssigkristalle zu vermeiden, wird eine Wartezeit von 15 s zwischen den Spannungserhöhungen eingehalten.

Die Beugungseffizienz η wird nach bereits erwähnter Formel 5.8 bestimmt, also als das Intensitätsverhältnis der gewählten Beugungsordnung I_N zur einfallenden Intensität I_{in} . Darüber hinaus wird auch das Verhältnis der gemessenen Beugungsintensitäten I_{out} zur einfallenden Intensität I_{in} bestimmt:

$$\frac{I_{\text{out}}}{I_{\text{in}}} = \frac{I_0 + \sum_j 2I_j}{I_{\text{in}}} \quad (5.14)$$

Dafür wird zu der Intensität der ersten Beugungsordnung I_0 und I_j jede weitere positive und negative Beugungsordnung bis zur 3. aufsummiert. Auf Grund der

limitierten Anzahl an Detektoren und der Symmetrie gleicher Beugungsordnungen werden positive und negative Beugungsordnungen rechnerisch als ident betrachtet.

5.8.2 Messung der Beugungseffizienz für p-polarisiertes Licht

Abbildung 30 zeigt die Beugungseffizienz des Gitters für p-polarisiertes Licht als Funktion der Spannung bei einer SU-8-Wanddicke von $D_{\text{SU-8}} = 3,34 \mu\text{m}$ und einer Spaltbreite $g = \Lambda - D_{\text{SU-8}} = 1,66 \mu\text{m}$.

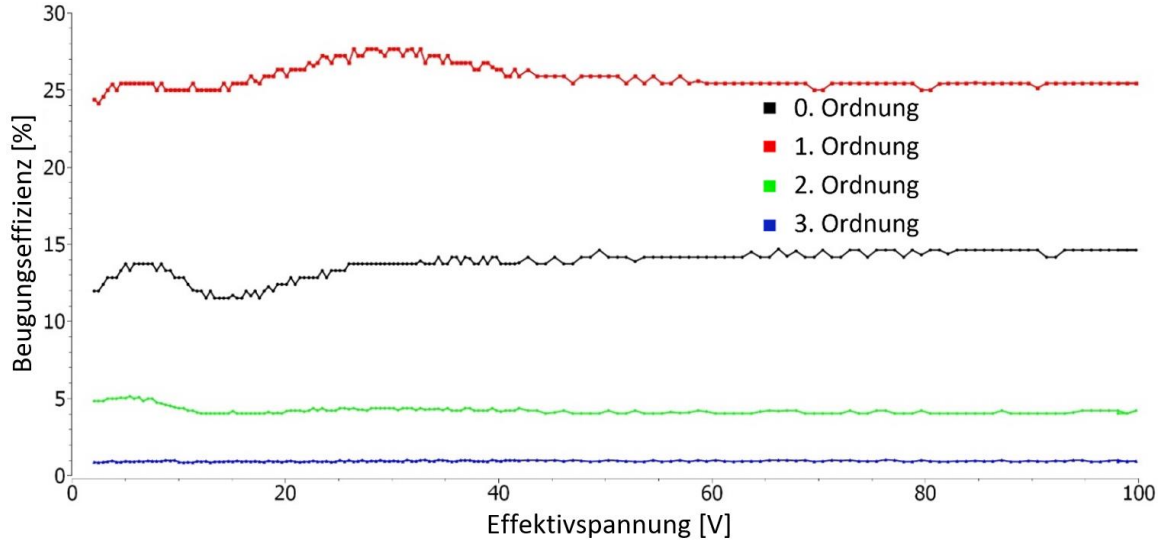


Abbildung 30: Beugungseffizienz des Gitters für p-polarisiertes Licht als Funktion der angelegten elektrischen Spannung.

Wie in Abschnitt 5.6 beschrieben, unterliegt der p-polarisierte Strahl ohne angelegte elektrische Spannung und mit angelegter elektrischer Spannung dem kleineren ordinären Brechungsindex von E7, weshalb die Beugungseffizienz für alle Ordnungen konstant bleibt. Daher wird in allen weiteren Messungen nur der Fall von s-polarisiertem Licht berücksichtigt. Es sind dennoch leichte Schwankungen der Beugungseffizienz zu sehen, welche auf Strukturdefekte sowie Anordnungsdefekte der LCs zurückzuführen sind. Grundsätzlich sind Anordnungsdefekte leicht an einer Verringerung der Messschwankungen bei zunehmender Spannung erkennbar.

Das spannungsabhängige Verhältnis der gesamten Beugungsintensitäten bis zur 3. Ordnung I_{out} zur einfallenden Intensität des Lasers I_{in} für p-polarisiertes Licht ist in Abbildung 31 zu sehen.

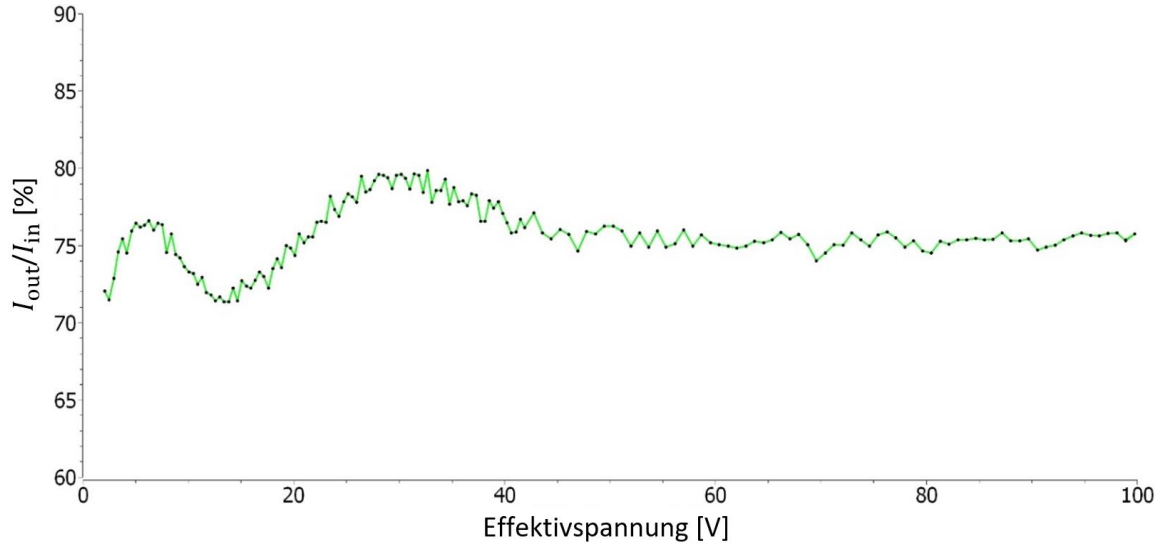


Abbildung 31: Spannungsabhängiges Verhältnis der gesamten Beugungsintensitäten bis zur 3. Ordnung I_{out} zur einfallenden Intensität I_{in} für p-polarisiertes Licht.

In Übereinstimmung mit der statischen Beugungseffizienz bei p-polarisiertem Licht sollte das Verhältnis $\frac{I_{out}}{I_{in}}$ ebenso spannungsunabhängig sein. Die gemessene Differenz von $\sim 3,3$ % zum Initialwert ist durch LC-Anordnungsdefekte bedingt. Ohne Intensitätsverluste durch Absorption und Streuung sollte der Betrag von $\frac{I_{out}}{I_{in}}$ auf Grund von Reflexionsverlusten am LC-Zellsubstrat bei ungefähr 92 % liegen.

5.8.3 Messung der Beugungseffizienz einzelner Ordnungen für s-polarisiertes Licht und Vergleich unterschiedlicher SU-8-Wanddicken

In diesem Abschnitt wird das Verhalten der Beugungseffizienz einzelner Ordnungen bei unterschiedlichem Verhältnis der SU-8 Wanddicke zur Spaltbreite zweier POLYCRIPS-Gitter untersucht. Dazu werden zunächst die Parameter Q und ϕ bestimmt, mit welchen das Beugungsregime ermittelt wird.

Das erste Gitter besitzt die verhältnismäßig geringere SU-8-Wanddicke von $D_{SU-8} = 2,74 \mu\text{m}$ sowie eine Spaltbreite von $g = \Lambda - D_{SU-8} = 2,26 \mu\text{m}$, also ein Verhältnis von $\sim 1:0,82$. Daraus erhält man für

$$Q\phi \approx 3,90$$

und

$$\frac{Q}{\phi} \approx 0,281$$

Das zweite Gitter besitzt eine verhältnismäßig höhere SU-8-Wanddicke von $D_{SU-8} = 3,34 \mu\text{m}$ sowie eine Spaltbreite von $g = \Lambda - D_{SU-8} = 1,66 \mu\text{m}$, also ein Verhältnis von $\sim 1:0,50$. Daraus erhält man für

$$Q\phi \approx 4,72$$

und

$$\frac{Q}{\phi} \approx 0,341$$

Wie bereits im Abschnitt 5.7 beschrieben, weisen bei einem Verhältnis von $\frac{Q}{\phi} > 20$ und $Q\phi > 1$ (Bragg-Regime) lediglich die 0. und 1. Ordnung signifikante Intensitäten auf, während sich die Intensität bei $\frac{Q}{\phi} < 20$ und $Q\phi < 1$ (Raman-Nath-Regime) über viele Ordnungen verteilt. Dementsprechend treffen die Werte für Q und ϕ beider Gitter auf das Zwischenregime zu. Dies bedeutet, dass die 0. und 1. Ordnung zwar dominieren, jedoch Intensität an höhere Ordnungen verlieren. Die höheren Ordnungen werden umso signifikanter, desto geringer Q ist.

Bei zunehmender SU-8 Wanddicke nimmt der mittlere Brechungsindex über das Gitter $\langle n \rangle$ ab und Q wird größer. Daher ist zu erwarten, dass die Intensitäten der höheren Beugungsordnungen bei großen Gitterwanddicken abnehmen, bis sie fast gänzlich verschwinden, wenn der Übergang ins Bragg-Regime erfolgt.

Abbildung 32 zeigt die Beugungseffizienz des Gitters für s-polarisiertes Licht als Funktion der Spannung bei einem Wanddicke-Spaltbreite-Verhältnis von 1:0,82.

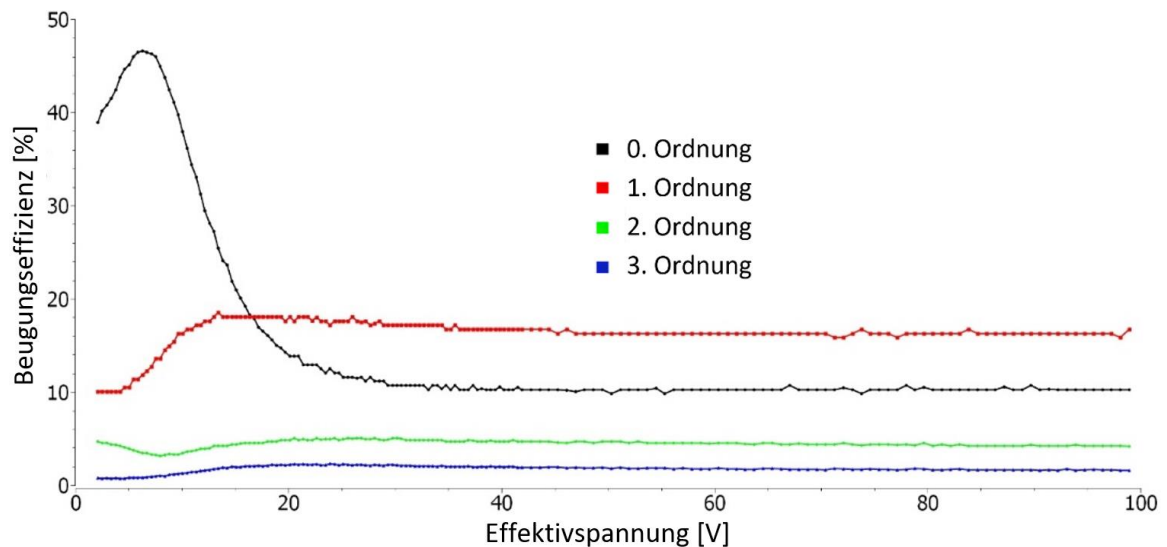


Abbildung 32: Beugungseffizienz des Gitters für s-polarisiertes Licht als Funktion der angelegten elektrischen Spannung bei einem Wanddicke-Spaltbreite-Verhältnis von 1:0,82.

Die in Abschnitt 5.6 beschriebene Intensitätssteigerung der 1. Beugungsordnung auf Kosten der 0. Ordnung ist deutlich zu erkennen. In Übereinstimmung mit der Einordnung der Beugungseigenschaften ins Zwischenregime besitzen die 2. und 3. Ordnung 4,15 % bzw. 1,59 % der einfallenden Intensität bei ~100 V angelegter Spannung. Im Vergleich dazu beträgt die Beugungseffizienz der 0. Ordnung 10,27 % und jene der 1. Ordnung 16,74 %.

Abbildung 33 zeigt die Beugungseffizienz des Gitters für s-polarisiertes Licht als Funktion der Spannung bei einem Wanddicke-Spaltbreite-Verhältnis von 1:0,50.

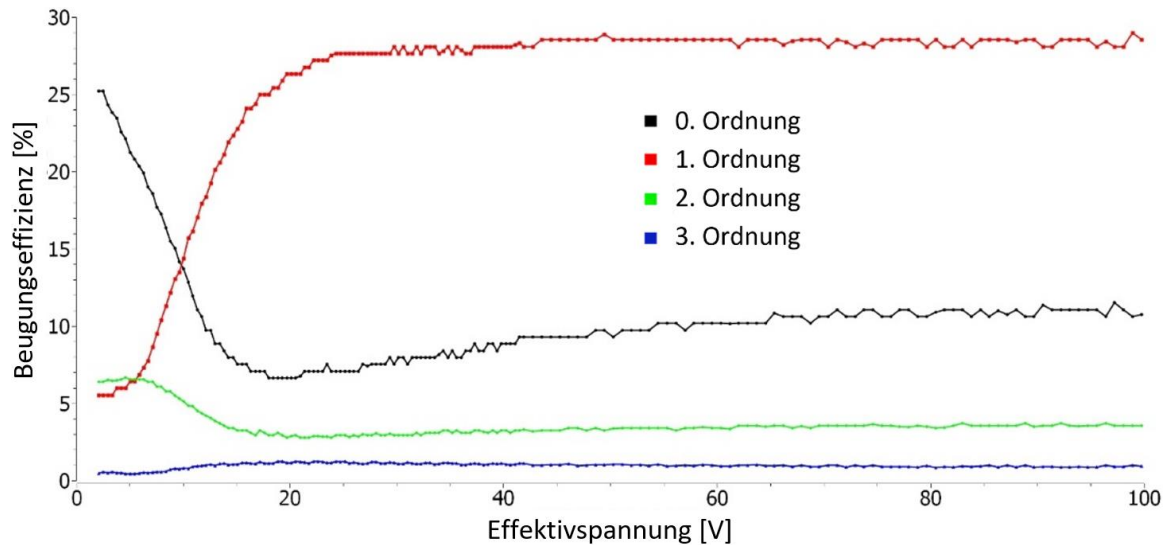


Abbildung 33: Beugungseffizienz des Gitters für s-polarisiertes Licht als Funktion der angelegten elektrischen Spannung bei einem Wanddicke-Spaltbreite-Verhältnis von 1:0,50.

Für dickere Wände zeigt sich im Vergleich eine deutliche Intensitätssteigerung der 1. Ordnung gemäß der Zunahme des Parameters Q und der dementsprechenden Annäherung zum Bragg-Regime. Demgemäß verringert sich die 2. und 3. Ordnung mit 3,56 % respektive 0,93 % Beugungseffizienz bei ~100 V angelegter Spannung.

In Ergänzung zu den Messungen der Beugungseffizienz einzelner Ordnungen zeigen Abbildung 34 und Abbildung 35 das spannungsabhängige Verhältnis der transmittierten Intensität I_{out} zur einfallenden Intensität I_{in} für s-polarisiertes Licht, wobei I_{out} bis zur 3. Beugungsordnung gemessen wurde.

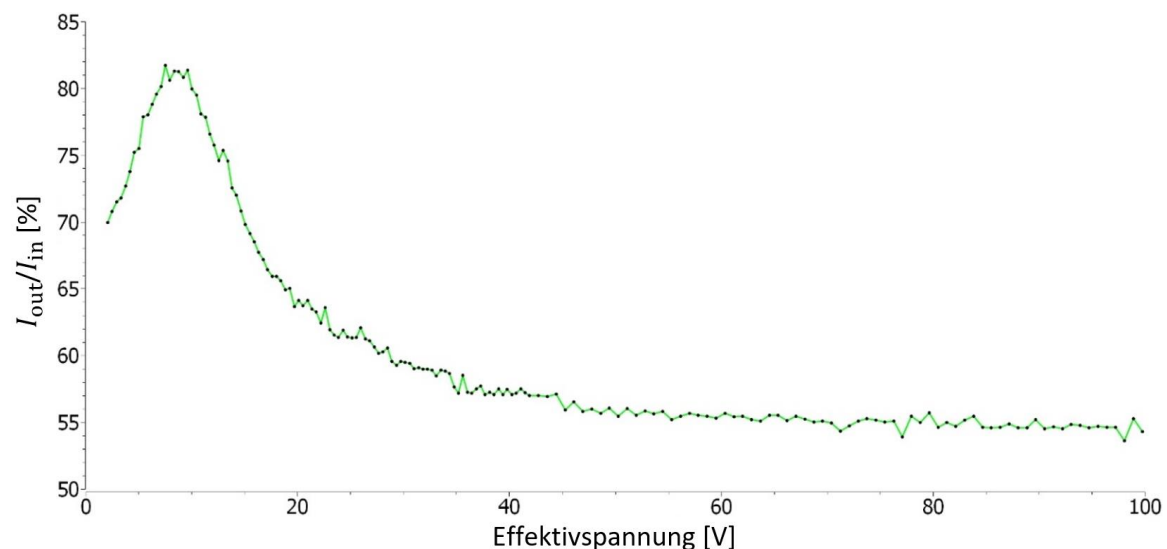


Abbildung 34: Spannungsabhängiges Verhältnis der gesamten Beugungsintensitäten bis zur 3. Ordnung I_{out} zur einfallenden Intensität I_{in} für s-polarisiertes Licht bei einem Wanddicke-Spaltbreite-Verhältnis von 1:0,82.

Wie aus Abbildung 34 hervorgeht, ist im Fall dünnerer Wände ein nach kurzem Anstieg deutlicher Verlust der gemessenen Intensitäten nach dem POLICRYPS-Gitter I_{out} bei Spannungserhöhung zu sehen. Ein Grund dafür ist der extreme Intensitätsabfall der 0. Ordnung (siehe Abbildung 32). Im Optimalfall sollte die Intensität der 0. Ordnung auf höhere Ordnungen, insbesondere die 1. Ordnung, umverteilt werden. Bedingt durch Defekte im Gitter nehmen die höheren Ordnungen nicht im selben Ausmaß zu, weshalb Intensität verloren geht und somit $\frac{I_{\text{out}}}{I_{\text{in}}}$ abnimmt.

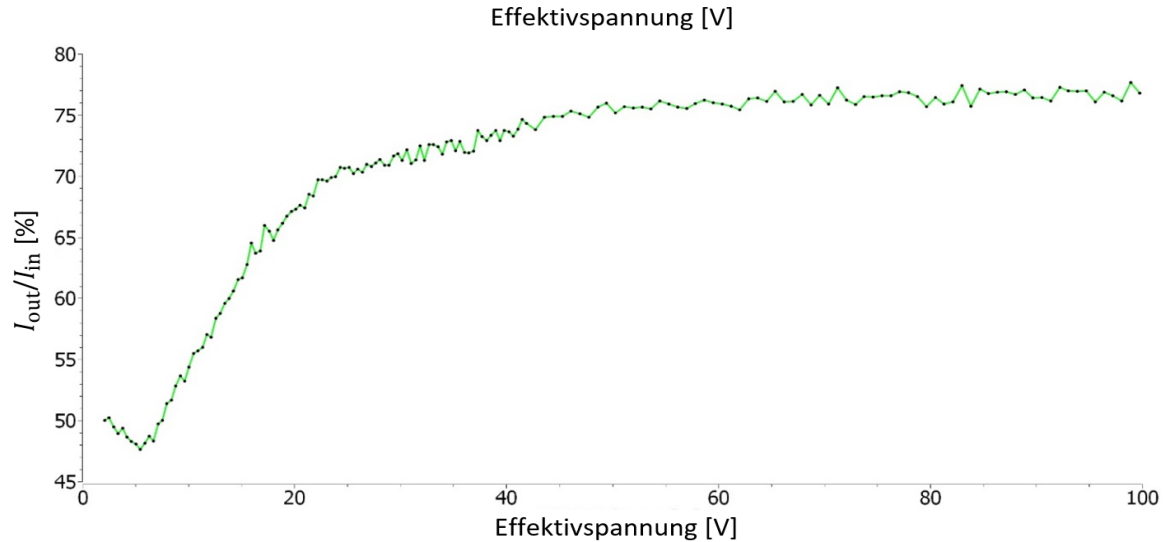


Abbildung 35: Spannungsabhängiges Verhältnis der gesamten Beugungsintensitäten bis zur 3. Ordnung I_{out} zur einfallenden Intensität I_{in} für s-polarisiertes Licht bei einem Wanddicke- Spaltbreite-Verhältnis von 1:0,50.

Im Fall dickerer Wände, wie in Abbildung 35 ersichtlich, ist eine deutliche Übereinstimmung mit der Theorie zu sehen. Die Beugungseffizienz der 0. Ordnung nimmt ab und deren Intensität wird auf höhere Ordnungen umverteilt (siehe dazu Abbildung 33). Darüber hinaus und bedingt durch die einheitlichere Anordnung der LCs im E-Feld nimmt die Gesamtintensität noch zu.

6 Ergebnisse und Ausblick

Experimente sowie Forschung, welche dieser Diplomarbeit zugrunde liegen, beschreiben die Herstellung von 3D-Strukturen durch den kontaktlosen Prozess des direkten Laserschreibens, welcher auf Zwei-Photonen-Polymerisation basiert. In die hergestellten Strukturen werden Flüssigkristalle (LCs) eingelagert, wobei es sich bei der verwendeten Polymerisationsflüssigkeit um das permanente Epoxy-Negativ-Photoresist SU-8 handelt, welches nach dem Belichtungsprozess spezifische reliefartige Verankerungsstrukturen im Nanometerbereich aufweist. In den sogenannten POLICRYPS (Polymergitterstruktur mit eingelagerten Flüssigkristallen) induzieren die Reliefs im SU-8 eine planar-nematische Anordnung der LCs. Dies ist für die optischen Eigenschaften der mit dieser Methode hergestellten Strukturen von großer Bedeutung. Die Analyse der vorliegenden Arbeit konzentriert sich vornehmlich auf die Anordnung der Flüssigkristalle in den POLICRYPS sowie die Oberflächentopografie der SU-8-Strukturen. Zudem werden die polarisationsabhängigen Beugungseigenschaften dieser Struktur bei unterschiedlichen Wanddicke-Spaltbreite-Verhältnissen untersucht.

Die Untersuchungsergebnisse mittels AFM zeigen eine Periodizität der Reliefstruktur von etwa 250 nm, welche etwa der halben Wellenlänge des zur Produktion verwendeten Femtosekunden-Lasers im Material entspricht. Durch die Analyse der Reliefeigenschaften wird eine Unabhängigkeit der Reliefperiodizität von der Substratrefektivität ermittelt. Beide Ergebnisse belegen eine Interferenz des Lasers innerhalb der Polymerisationsflüssigkeit während der Belichtung als Ursprung der Reliefstruktur. Zukünftige Forschung könnte sich der Abhängigkeit des Reliefs von der Belichtungsintensität annehmen, um einen zu erwartenden Zusammenhang zwischen Relieftiefe und Intensität herzustellen.

Das mittels Polarisationsmikroskopie untersuchte Verhalten der LCs in den POLICRYPS weist die in der Theorie gezeigte planar-nematische Anordnung sowie eine Rotation der Moleküle zur homeotropen Anordnung im elektrischen Feld auf. Auftretende Anordnungsdefekte sind das Resultat fehlerhafter Polymerstrukturen und dementsprechend durch Optimierung des Produktionsverfahrens, insbesondere des Belichtungsprozesses, abwendbar. Eine signifikante Qualitätssteigerung der produzierten Strukturen wird in dieser Arbeit durch eine spezielle praxisbewährte Positionierungsmethode des Laserfokus sowie einer Anpassung diverser Prozessparameter, etwa der Temperatur oder der UV-Expositionszeit, erzielt.

Auf Grund der verhältnismäßig hohen Strukturdicke von 10 μm kommt es bei Betrachtung der POLICRYPS unter gekreuzten Polarisatoren bereits ohne angelegtem elektrischen Feld zur totalen Elimination einzelner Wellenlängen des sichtbaren Spektrums. Bei einer Verringerung der Strukturdicke auf beispielsweise 1 μm tritt

lediglich eine Minderung der transmittierten Intensität des sichtbaren Spektrums auf, jedoch keine vollständige Elimination.

Die Besonderheiten der POLICRYPS ermöglichen eine Verwendung als Beugungsgitter, wobei die Beugungseigenschaften dieser Strukturen dem Zwischenregime zuzuordnen sind. Messungen der Beugungseffizienz bei unterschiedlichem SU-8-Wanddicke-Spaltbreite-Verhältnis und unter Anlegen von Spannung zeigen, dass eine auf Kosten der Spaltbreite zunehmende Wanddicke eine Annäherung der Beugungseigenschaften zum Bragg-Regime bewirkt. Dieses Ergebnis wird durch die Bestimmung entsprechender Parameter bestätigt.

Die Analyseergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass mit Hilfe der Methode der Zwei-Photonen-Polymerisation Strukturen hergestellt werden können, welche sich hervorragend in Bereichen einsetzen lassen, wo präzise LC-Anordnungen und eine damit verknüpfte elektro-optische Schaltbarkeit essentiell sind, wie etwa in der Bildschirmtechnologie. Darüber hinaus können die fabrizierten POLICRYPS als Beugungsgitter eingesetzt werden, welche ebenso über elektro-optische Schaltbarkeit verfügen. Zudem lassen sich ihre Beugungsregime verhältnismäßig einfach innerhalb des Produktionsprozesses beeinflussen, was sie für die verschiedensten Bereiche der Forschung interessant macht.

7 Literaturverzeichnis

- [1] „Microchem,“ 05 10 2011. [Online]. Verfügbar unter: <https://kayakuam.com/wp-content/uploads/2019/09/SU-8-3000-Data-Sheet.pdf>. [Zugriff am 07 11 2019].
- [2] Z. Ji, X. Zhang, B. Shi, W. Li, W. Luo, I. Drevensek-Olenik, Q. Wu und J. Xu, „Compartmentalized liquid crystal alignment induced by sparse polymer ribbons with surface relief gratings,“ *Opt. Lett.*, Nr. 41, pp. 336-339, 2016.
- [3] S. Varghese, G. P. Crawford, C. W. Bastiaansen, D. Broer und D. K. de Boer, „Multi-Configurations in Nematic Liquid Crystal Films: A Microrubbing Approach, Molecular Crystals and Liquid Crystals,“ *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Nr. 429, pp. 55-63, 2005.
- [4] S. Varghese, „Patterned alignment of liquid crystals by microrubbing: a new route towards wide viewing angle flat panel displays,“ 01 06 2005. [Online]. Verfügbar unter: <https://research.tue.nl/en/publications/patterned-alignment-of-liquid-crystals-by-microrubbing-a-new-rout>. [Zugriff am 07 11 2019].
- [5] W. LI, W. Cui, W. Zhang, A. Kastelic, I. Drevensek-Olenik und X. Zhang, „Characterisation of POLICRYPS structures assembled through a two-step process,“ *Liquid Crystals*, Nr. 41, pp. 1315-1322, 2014.
- [6] J. W. Perry und M. Rumi, „Two-photon absorption: An overview of measurements and principles,“ *Advances in Optics and Photonics.*, Nr. 2, p. 451, 12 2010.
- [7] S. Kawata und H.-B. Sun, „Two-Photon Photopolymerization and 3D Lithographic Microfabrication,“ Bd. 170, Berlin: Springer, 2004.
- [8] S. Maruo, O. Nakaruma und S. Kawata, „Three-Dimensional Microfabrication with Two-Photon Absorbed Photopolymerization,“ *Optic Letters*, pp. 132-134, 1997.
- [9] R. Martinez-Duarte und M. J. Madou, „SU-8 Photolithography and Its Impact on Microfluidics. Microfluidics and Nanofluidics Handbook: Fabrication, Implementation, and Applications,“ *Microfluidics and Nanofluidics Handbook*, pp. 231-268, 2010.
- [10] Shaddack, „Wikipedia die freie Enzyklopädie,“ 26 02 2009. [Online]. Verfügbar unter: https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:SU-8_photoresist.png. [Zugriff am 07 11 2019].
- [11] A. D. Campo und C. Greiner, „SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography,“ *Journal of Micromechanics and Microengineering*, pp. 81-95, 06 2007.

- [12] A. Ostendorf und B. N. Chichkov, „Two-photon polymerization: A new approach to micromachining,“ *Photonics spectra*, pp. 72-80, 10 2006.
- [13] Y. Liu, D. D. Nolte und L. J. Pyrak-Nolte, „Large-format fabrication by two-photon polymerization in SU-8,“ *Applied Physics A*, pp. 181-191, 22 05 2010.
- [14] W. Demtröder, *Electrodynamics and Optics*, Berlin: Springer, 2019.
- [15] C. Deibel, „Klassische Physik: Optik,“ 2009. [Online]. Verfügbar unter: <https://studylibde.com/doc/10031395/polarisation---bg-brg-lerchenfeld>. [Zugriff am 07 11 2019].
- [16] T. Scharf, „Polarized Light in Liquid Crystals and Polymers,“ New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2007.
- [17] C. M. Teich und B. E. Saleh, „Fundamentals of Photonics,“ New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2013.
- [18] F. Reinitzer, „Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins,“ *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, pp. 421-441, 12 1888.
- [19] J.P. Straley und M. J. Stephen, „Physics of Liquid Crystals,“ *Reviews of Modern Physics*, 4 10 1974.
- [20] D. Andrienko, „Introduction to liquid crystals,“ *Journal of Molecular Liquids*, pp. 520-541, 01 10 2018.
- [21] F. A. Neto, „Self-assembled supramolecular architectures: lyotropic liquid crystals,“ *Liquid Crystals Today*, 10 2013.
- [22] F. A. Neto und S. R. Salinas, „The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties,“ Oxford: Oxford Scholarship, 2005.
- [23] W. H. de Jeu und G. Vertogen, „Thermotropic liquid crystals, fundamentals,“ Bd. 45, Berlin: Springer, 1988.
- [24] V. Y. Reshetnyak, S. Shelestiuk und T. J. Sluckin, „Fredericksz Transition Threshold in Nematic Liquid Crystals Filled with Ferroelectric Nano-Particles,“ *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, pp. 201-206, 2006.
- [25] R. B. Alaverdyan, L. S. Aslanyan, V. V. Margaryan und E. A. Santrosyan, „Dynamics of Fredericksz Transition in the Oscillating Electric Field,“ *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, pp. 15-27, 2006.
- [26] U. Strang, „<http://www.meerholz.uni-koeln.de>,“ 11 04 2017. [Online]. Verfügbar unter: http://www.meerholz.unikoeln.de/fileadmin/user_upload/2015/Docs/Teaching/FA-Praktikum/Versuchsanleitungen/ME1_LCD_v1.pdf. [Zugriff am 07 11 2019].
- [27] D. Xu, P. Fenglin , C. Haiwei, Y. Jiamin, S.-T. Wu, M.-C. Li und W.-C. Tsai, „Image sticking in liquid crystal displays with lateral electric fields,“ *Journal of Applied Physics*, Nr. 116, 2014.

- [28] P. C. Robinson und M. W. Davidson, „MicroscopyU,“ 07 11 2019. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.microscopyu.com/techniques/polarized-light/polarized-light-microscopy>. [Zugriff am 07 11 2019].
- [29] M. Fleisch, „Electro- and Magneto-Optic Responses in Nematic Liquid Crystal and SU-8 Polymer Diffraction Gratings,“ (Masterarbeit, Physik), Wien, 2018.
- [30] J. Cooper, „Compositional Analysis of Merck E7 Liquid Crystal Intermediates Using UltraPerformance Convergence Chromatography (UPC2) with PDA Detection,“ 23 06 2015. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720004814en.pdf>.
- [31] J.-H. Lee, D. N. Liu und S.-T. Wu, „Introduction to Flat Panel Displays,“ West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2008.
- [32] J. M. Kurz, S. Richtberg und R. Girwidz, „Experimente für einen kontextorientierten Physikunterricht,“ 2016. [Online]. Verfügbar unter: <https://pdfs.semanticscholar.org/8136/3b7f1fa804bf887cc24c96b359f9f7e707bd.pdf>. [Zugriff am 07 11 2019].
- [33] R. Caputo, L. De Sio, A. Veltri und C. P. Umeton, „Development of a new kind of switchable holographic grating made of liquid-crystal films separated by slices of polymeric material,“ *Optics Letters*, pp. 1261-1263, 2004.
- [34] A. D’Alessandro, L. D. Sio, D. Donisi, R. Beccherelli, R. Caputo, R. Asquini und C. P. Umeton, „Tunable integrated optical filter made of a glass ion-exchanged waveguide and an electro-optic composite holographic grating,“ *Optics Express*, pp. 9254-9260, 2008.
- [35] G. P. Crawford und C. C. Bowley, „Diffusion kinetics of formation of holographic polymer-dispersed liquid crystal display materials,“ *Appl. Phys. Lett.* 76, 2000.
- [36] R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan und T. J. Bunning, „Phenomenological model of anisotropic volume hologram formation in liquid-crystal-photopolymer mixtures,“ *Journal of Applied Physics*, p. 951, 2004.
- [37] T. Kyu, D. Nwabunma und H.-W. H. Chiu, „Theoretical simulation of holographic polymer-dispersed liquid-crystal films via pattern photopolymerization-induced phase separation,“ *Phys. Rev. E* 63, 061802, 15 05 2001.
- [38] K. Amundson, A. von Blaaderen und P. Wiltzius, „Morphology and electro-optic properties of polymer-dispersed liquid-crystal films,“ *Phys. Rev. E* 55, 1646, 01 02 1997.
- [39] S. Varghese, G. P. Crawford, C. W. Bastiaansen, D. K. de Boer und D. Broer, „Microrubbing technique to produce high pretilt multidomain liquid crystal alignment,“ *Applied Physics Letters*, pp. 230-232, 07 2004.

- [40] M. Polyanskly, „RefractiveIndex.INFO website,“ 2008. [Online]. Verfügbar unter: https://refractiveindex.info/?shelf=other&book=negative_tone_photore-sists&page=Microchem_SU8_3000. [Zugriff am 07 11 2019].
- [41] MicroChem, „MicroChem,“ 25 03 2018. [Online]. Verfügbar unter: <https://refractiveindex.info/download/data/2011/Microchem%20SU-8%203000%20Data%20Sheet.pdf>. [Zugriff am 07 11 2019].
- [42] A. Baratoff, R. Hoffmann-Vogel, H. J. Hug, H. R. Hidber, H. von Löhneysen und H.-J. Güntherodt, „Mechanical manifestations of rare atomic jumps in dynamic force microscopy,“ *Nanotechnology*, p. 18, 10 2007.
- [43] O. Custance, R. Pérez und S. Morita, „Atomic force microscopy as a tool for atom manipulation,“ *Nature Nanotechnology*, 2009.
- [44] P. Eaton und P. West, „Atomic Force Microscopy,“ Oxford: OUP Oxford, 2010.
- [45] M. Polyanskly, „RefractiveIndex.INFO website,“ 2008. [Online]. Verfügbar unter: <https://refractiveindex.info/?shelf=other&book=E7&page=Li-e>. [Zugriff am 07 11 2019].
- [46] J. Li, S.-T. Wu, S. Brugioni und R. Meucci, „Infrared refractive indices of liquid crystals,“ *Journal of Applied Physics*, p. 97, 03 2005.
- [47] P. Lutz, „Der photorefraktive Effekt an polymer-eingebetteten Flüssigkristallen,“ Paderborn, Nordrhein-Westfalen, 2006.
- [48] S.-T. Wu, U. Efron und L. D. Hess, „Birefringence Measurements of Liquid-Crystals,“ *Applied Optics*, p. 23, 1984.
- [49] O. P. Parida und N. Bhat, „Characterization of Optical Properties of SU-8 AND Fabrication of Optical Components,“ *International Conference on Optics and Photonics*, 2009.
- [50] T. K. Gaylord und M. G. Moharam, „Thin and thick gratings: terminology clarification,“ *Applied Optics*, pp. 3271-3273, 1981.