

Diss. ETH No. 15043

# Patterned Optical Polymer Systems

A dissertation submitted to the  
EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH

for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

presented by  
Christoph Andreas Kocher  
Dipl. Werkstoff-Ing. ETH  
born March 11, 1973  
citizen of Büren an der Aare, BE

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Paul Smith, examiner  
Prof. Dr. Christoph Weder, co-examiner  
Dr. Niklaus Bühler, co-examiner

Zürich 2003

## Summary

The present thesis is concerned with optical polymer systems, i.e. with systems consisting of a polymeric host material containing functional dye molecules. Special attention was paid to anisotropic systems exhibiting *polarized* optical properties and to methodologies and functional dyes that yielded *patterned* optical features.

Polymer systems displaying anisotropic optical properties, i.e. polarized absorption and/or emission, are conveniently produced from a polymeric matrix comprising dispersed dichroic dye molecules upon uniaxial drawing, which results in alignment of the dye molecules along with the polymer matrix. Patterning of such anisotropic polymer films exhibiting polarized absorption and/or photoluminescence characteristics has long been unsolved. Because of the drawing step involved, common printing techniques are unsuitable to obtain patterned anisotropic optical features. However, for a number of technologically relevant applications such as full-color displays and visually attractive security features, patterning of anisotropic optical polymer systems displaying polarized optical properties is essential. In this thesis, a number of different routes are presented that overcome this hitherto unsolved problem.

A patterning technique, 'selective photobleaching', was developed to structure anisotropic photoluminescent (PL) polymer blend films, so-called PL polarizers. In a simple photolithographic process, the photoluminescent dye was selectively bleached in stretched photoluminescent polymer blend films by aid of ultraviolet (UV) light. The resulting patterned PL polarizers were characterized by excellent dichroic ratios and high optical contrast between active and photobleached areas and are potentially useful for multi-color display applications or as copy-proof security features.

Photoluminescent patterns were also produced with polymer films containing novel polymer-compatible so-called 'caged' photoluminescent dyes. The photoluminescent dye 2-(2'-hydroxyphenyl-benzoxazole) was rendered non-photoluminescent by introduction of different ester-groups enabling radiationless energy dissipation. By photolytical cleavage of the ester-

bond, however, the photoluminescent parent dye was selectively restored. With a measuring technique developed especially for that purpose, the sensitivity of the caged dye to a particular photoactivation wavelength was quantitatively determined. A wavelength regime was identified that allowed for stimulation of photoluminescent of the converted dye without involuntarily activating remaining caged dye. Exploiting this possibility, photoluminescent patterns in polymer films were produced.

An alternative, indirect approach to prepare patterned photoluminescent systems was developed based on a class of new compounds that are referred to as 'latent UV absorbers'. These compounds were designed to release classical organic UV absorbers in a photolithographic process. Based on this mechanism, patterned UV filters were produced that selectively absorb UV radiation and locally prevent the stimulation of photoluminescence in a photoluminescent substrate, including anisotropic systems displaying polarized emission.

Furthermore, by application of the here developed methodologies to a dye system working in the visible range, chromogenic derivatives of *ortho*-phenylazonaphthol-dyes were synthesized and employed in polymer films to produce color patterns with lithographic resolution. Derivatives of these chromogenic dyes bearing an additional alkoxy-chain allowed for the production of polarized color patterns in stretched polymer films.

Finally, dichroic UV filters based on tailored dichroic UV dyes comprised in stretched polymer films were developed. These features allow isotropic, printed patterns to display a dichroic effect under excitation with polarized UV light.

The functional dye systems and patterning techniques presented in this thesis are not only suitable for the production of patterned optical features, but may in principle also be considered potentially useful for additional applications. For instance, the photobleaching technique may be applied to electrically conductive polymer systems, the caged photoluminescent dyes may find use as tracers in rheology studies of, e.g., polymer melts, the latent UV absorbers are potentially interesting for optical data storage applications and the chromogenic azo dyes may find application in UV dosimeters.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit optischen Polymer-Systemen, genauer mit Systemen bestehend aus einem polymeren Matrixmaterial, welches funktionelle Farbstoffmoleküle enthält. Das Schwergewicht liegt dabei auf anisotropen Systemen die *polarisierte* optische Eigenschaften aufweisen und auf Methoden, die *strukturierte* optische Merkmale liefern.

Polymer-Systeme, die anisotrope optische Eigenschaften aufweisen, also polarisierte Absorption und/oder Emission zeigen, werden vorzugsweise durch uniaxiales Verstrecken einer polymeren Matrix produziert, welche dispergierte dichroische Farbstoffmoleküle enthält. Die Farbstoffmoleküle werden dabei zusammen mit der Polymer-Matrix ausgerichtet. Die Strukturierung solcher anisotroper Polymer-Filme mit polarisierten Absorptions- und Emissionscharakteristiken stellte lange Zeit ein ungelöstes Problem dar. Der Verstreckungsschritt, der zur Herstellung solcher Systeme nötig ist, verunmöglicht die Produktion strukturierter anisotroper optischer Merkmale mittels gängiger Druckmethoden.

Für gewisse technologisch relevante Anwendungen wie z. B. Farbdisplays und optisch attraktive Sicherheitsmerkmale ist die Möglichkeit der Strukturierung von anisotropen optischen Polymersystemen jedoch unerlässlich. In dieser Arbeit werden einige Ansätze präsentiert, die dieses bisher ungelöste Problem überwinden.

Es wurde eine Strukturierungsmethode entwickelt, welche die Strukturierung anisotroper photolumineszenter Polymer-Blend Filmen, so genannter PL Polarisatoren, ermöglicht. In einem einfachen photolithographischen Prozess wird der photolumineszente Farbstoff im verstreckten Film mit ultravioletter (UV) Licht selektiv ausgebleicht. Die dadurch erhaltenen strukturierten PL Polarisatoren waren gekennzeichnet durch exzellente dichroische Eigenschaften und ausgeprägten optischen Kontrast zwischen aktiven und ausgebleichten Bereichen. Potentielle Anwendungen für diese Systeme finden sich beispielsweise in

Farbdisplay-Anwendungen und im Sicherheitsbereich, als nicht-reproduzierbare Sicherheitsmerkmale.

Durch die Synthese von so genannten latenten Photolumineszenz-Farbstoffen wurde eine weitere Möglichkeit geschaffen, photolumineszente Strukturen in Polymerfilmen zu erzielen. Der photolumineszente Farbstoff 2-(2'-Hydroxyphenyl-benzoxazol) wurde durch Einführung von verschiedenen Ester-Gruppen, die strahlungslose Energiedissipation ermöglichen, so verändert, dass die resultierenden Moleküle nicht-photolumineszent waren. Diese neuartigen polymer-kompatiblen Verbindungen setzen durch photolytische Spaltung der Ester-Bindung den photolumineszenten Farbstoff wiederum selektiv frei. Mit einer Messtechnik, welche speziell für diesen Zweck entwickelt wurde, konnte die Sensitivität des latenten Farbstoffs für eine bestimmte Photoaktivierungs-Wellenlänge quantitativ bestimmt werden. Damit liess sich ein Wellenlängenbereich ermitteln, in dem die Photolumineszenz des freigesetzten Farbstoffs angeregt werden kann, ohne dass verbleibender latenter Farbstoff aktiviert wird. Unter Ausnutzung dieser Möglichkeit liessen sich photolumineszente Strukturen in Polymerfilmen realisieren.

Ein alternativer, indirekter Ansatz zur Herstellung strukturierter photolumineszenter Systeme wurde durch die Entwicklung einer neuen Substanzklasse, die wir 'latente UV-Absorber' nennen, ermöglicht. Diese Substanzen wurden so konzipiert, dass sie in einem photolithographischen Prozess klassische organische UV-Absorber freisetzen können. Damit wurden strukturierte UV-Filter produziert, welche die UV-Strahlung selektiv absorbieren und dadurch die Stimulation von Photolumineszenz in einem photolumineszenten Substrat – auch in einem anisotropen System mit polarisierter Emission – verhindern.

Durch Anwendung der gezeigten Methodologien auf ein Farbstoffsystem mit Absorption im sichtbaren Bereich wurden chromogene Derivate von *ortho*-Phenylazonaphthol-Farbstoffen synthetisiert. Eingebracht in Polymer-Filme, liessen sich Farbstrukturen mit lithographischer Auflösung erreichen. Mit Derivaten dieser chromogenen Farbstoffe, welche eine zusätzliche Alkoxy-Kette trugen, konnten polarisiert absorbierende Farbstrukturen in verstreckten Polymerfilmen erzielt werden.

Schlussendlich wurden basierend auf massgeschneiderten UV-Farbstoffen dichroische UV-Filter entwickelt. Durch Einsatz dieser Filter liessen sich auch in isotropen, z. B. gedruckten Strukturen, dichroische Effekte unter Anregung mit polarisiertem UV-Licht erzielen.

Die funktionellen Farbstoffsysteme und Strukturierungsmethoden, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, eignen sich nicht nur zur Herstellung von strukturierten optischen Merkmalen, sondern haben auch andere potentielle Anwendungen. Zum Beispiel liesse sich die Photostrukturierungsmethode auf elektrisch leitfähige Polymersysteme anwenden, die latenten Photolumineszenzfarbstoffe könnten als Sonden in Rheologieuntersuchungen z. B. von Polymerschmelzen Anwendung finden, die latenten UV-Absorber sind interessant für die optische Datenspeicherung, und die chromogenen Azofarbstoffe könnten in einem UV-Dosimeter zur Anwendung kommen.