



Doctoral Thesis

Synchrotron radiation grafting a lithographic method to create polymer micro- and nanostructures

Author(s):

Farquet, Patrick

Publication Date:

2008

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005686023> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 17711

Synchrotron radiation grafting: a lithographic method to create polymer micro- and nanostructures

A dissertation submitted to
ETH ZURICH
for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
PATRICK FARQUET
Ing. chim. dipl. EPF Lausanne
born 8th March, 1981
citizen of Vollèges, VS

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner
Prof. Dr. Nicholas D. Spencer, co-examiner
Dr. Celestino Padeste, co-examiner
Dr. Günther G. Scherer, co-examiner

2008

Abstract

The combination of polymer grafting and synchrotron radiation lithographic techniques is a powerful method to create polymer micro- and nanostructures. Upon selective exposure, patterns of stable radicals are created in/on fluoropolymer foils. Irradiated samples are then grafted in a monomer solution resulting in a transformation of the pre-formed radical patterns into polymer micro- and nanostructures. Synchrotron sources can provide a broad spectrum of ionizing radiations. While low penetrating Extreme Ultraviolet (EUV) light is used to induce grafting from the surface of the polymer film, exposure to hard x-ray radiation followed by a grafting reaction leads to modification of the bulk properties in the exposed regions.

EUV interference exposures were performed at the Swiss Light Source (SLS) at the X-ray Interference Lithography (XIL) beamline to create periodic patterns of radicals on the surface of poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) films. The influence of the dose and of the grafting parameters such as solvent, monomer concentration and temperature on the structure height and resolution were investigated in detail by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The thickness of the grafted layer increased with the dose, indicating the formation of a polymer brush. As a consequence surface relief structures can be generated by using grey-tone exposures. The grafting reactions were found to be highly dependent on the viscosity of the system. In low viscous polymerization solutions the height of the grafted layer increased with increasing viscosity due to a decrease of the termination rates, whereas in highly viscous solution the grafted layer thickness decreased caused by a diminution of the initiation rates. The grafted polymer chain lengths were very long so that living radical polymerization (LRP) techniques such as reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization were applied to reduce the growth speed. Finally, the best achieved resolution of 100 nm period line structures was obtained using the RAFT mechanism. Chemical modifications of the epoxide functions of grafted poly(glycidyl methacrylate) structures were performed to introduce specific functional properties e.g. for protein binding, metal sorption or to create hosts for cell growth studies. Finally, the phase transition at the lower critical solution temperature (LCST) of a grafted nanostructured thermo-responsive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel was nicely visualized by AFM.

For bulk modification, selective exposure of ETFE films was performed at ANKA (Angströmquelle Karlsruhe) at the LIGA3 beamline with hard x-rays through high aspect ratio shadow masks. Irradiated samples were then grafted with styrene and sulfonated in order to obtain proton conducting properties in the exposed areas of the film. Proton conducting membranes showed increasing degree of grafting and proton conductivity with increasing absorbed dose. The degree of grafting, the proton conductivity as well as the mechanical properties of the proton conducting membranes were found to be independent of the

structuring. Due to the high photon absorption efficiency of nickel shadow masks, a high contrast between exposed and shaded parts was reached as observed with optical microscopy and SEM. The pattern was projected with high accuracy through the thickness of the polymer films. The performance of structured and un-structured proton conducting membranes was determined in polymer electrolyte fuel cell (PEFC) single cell tests. The structured membranes showed slightly lower performance due to the smaller active area, and higher contact resistance due to the uneven surface. However, they showed less degradation and longer life-time interpreted by the limited mobility of reactive degradation species.

Kurzfassung

Die Kombination aus Synchrotronstrahl-Lithographie und Pfropf-Copolymerisation ergibt eine leistungsstarke Methode zur Herstellung polymerer Mikro- und Nanostrukturen. Durch selektive Bestrahlung können Muster aus stabilen Radikalen in und auf Fluoropolymer-Folien gebildet werden. Die bestrahlten Proben werden in einer Monomerlösung gepfropft, wodurch aus den vorab gebildeten Radikalen ein Muster aus Mikro- und Nanostrukturen resultiert. Mittels Synchrotronquellen kann ein weites Spektrum aus ionisierenden Strahlen erzeugt werden. Während weiche Strahlung im extremen Ultraviolettbereich (Extreme Ultraviolet Light, EUV) zur Bildung von Radikalen und zur Pfropf-Copolymerisation an der Oberfläche führt, haben Bestrahlungen mit harten Röntgenstrahlen und anschliessender Pfropfungsreaktion eine Veränderung der Eigenschaften des gesamten bestrahlten Materials zur Folge.

Interferenz-lithographische EUV-Bestrahlungen zur Erzeugung periodischer Strukturen aus Radikalen auf Folien aus dem Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer ETFE wurden an der 'X-ray interference beamline' (XIL) der 'Synchrotron Lichtquelle Schweiz' (SLS) durchgeführt. Mittels Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) und Raster-elektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM) wurde der Einfluss der Strahlendosis sowie der Pfropfungsparameter Lösungsmittel, Monomerkonzentration und Temperatur auf die Höhe und Auflösung der gepfropften Strukturen im Detail untersucht. Die Dicke der gepfropften Schicht nimmt mit steigender Dosis zu, was darauf hinweist, dass die gebildeten Polymerketten eine „bürstenförmige“ Konformation einnehmen. Mit Hilfe von Graustufenmasken können deshalb mit diesem Verfahren Oberflächen-Reliefstrukturen erzeugt werden. Es stellte sich heraus, dass die Pfropfungsreaktion in hohem Masse von der Viskosität des verwendeten Lösungsmittel-Systems abhängt. In niedrig viskosen Lösungen nimmt die Dicke der gepfropften Schicht mit zunehmender Viskosität aufgrund der Abnahme der Terminierungsrate zu. Im Gegensatz dazu nimmt bei hoch viskosen Lösungen die Dicke der gebildeten Schicht aufgrund einer verminderten Initiierungsrate ab. Die gepfropften Polymerketten waren sehr lang, weshalb die sogenannte RAFT - Polymerisationstechnik eingesetzt wurde, um die Wachstumsrate reduzieren zu können (RAFT steht für „Reversible Additions-, Fragmentierungs-, und Kettenübertragungspolymerisation“, eine kontrollierte Form der freien radikalischen Polymerisation). Letztlich konnte durch den Gebrauch des RAFT-Mechanismus eine Auflösung von Strukturen mit 100 nm Periodizität erreicht werden. Um spezifische Funktionalitäten z.B. für Proteinbindungen, Sorption von Metallen oder zur Bildung von Modelloberflächen für Zellwachstumsstudien herstellen zu können, wurden Strukturen aus Poly(glycidyl methacrylat) hergestellt, die sich durch chemische Reaktionen an den Epoxidgruppen funktionalisieren lassen. An gepfropftem nanostrukturiertem Poly(N-

isopropyl-acrylamid) Hydrogel wurde der Phasenübergang bei der unteren kritischen Löslichkeitstemperatur (engl. LCST) mittels AFM visualisiert.

Selektive Bestrahlungen von ETFE-Filmen im vollen Volumen wurden an der ANKA (Angströmquelle Karlsruhe) an der LIGA3 Strahllinie mit harten Röntgenstrahlen unter Verwendung von Nickel-Schattenmasken mit hohem Aspektverhältnis durchgeführt. Bestrahlte Proben wurden mit Styrol gepfropft und sulfoniert, um Protonen leitende Eigenschaften in den bestrahlten Bereichen zu erhalten. Mit zunehmender absorbiertes Dosis erhöhten sich der Grad der Pfropfung und auch die Protonenleitfähigkeit. Es konnte gezeigt werden, dass der Pfropfgrad, die Protonenleitfähigkeit und die mechanischen Eigenschaften unabhängig von der Strukturierung sind. Aufgrund der hohen Absorptionseffizienz der Nickelmasken konnte ein hoher Kontrast zwischen belichteten und unbelichteten Stellen erreicht werden, was mit optischer Mikroskopie und SEM nachgewiesen wurde. Das Muster wurde mit hoher Genauigkeit über den vollen Querschnitt des Polymerfilms projiziert. Die Effizienz von strukturierten wie auch unstrukturierten Protonen leitenden Membranen wurden in Brennstoffzellen-Tests in Einzelzellen bestimmt. Die strukturierten Membranen zeigten aufgrund der geringeren aktiven Fläche eine niedrigere Effizienz und einen durch Unebenheiten begründeten höheren Kontaktwiderstand. Allerdings zeigten sie geringere Verschleisserscheinungen und somit längere Lebenszeiten, begründet durch die niedrigere Mobilität reaktiver Abbauprodukte.