

## МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА СЛОЕВ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА, ОРИЕНТИРУЮЩИХ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

© 2011 г. Е. А. Коншина, доктор физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: eakonshina@mail.ru

Представлен обзор работ, посвященных исследованиям слоев на основе аморфного углерода, ориентирующих жидкие кристаллы. Рассматриваются бесконтактные способы создания анизотропии поверхности алмазоподобных и полимероподобных слоев аморфного углерода с помощью пучков ионов и плазмы, а также ультрафиолетового излучения. Анализируется влияние условий обработки поверхности таких слоев на характер ориентации и начальный угол наклона директора нематического жидкого кристалла, а также оптические и динамические свойства устройств на их основе.

*Ключевые слова:* жидкие кристаллы, ориентирующие слои, аморфный гидрогенизированный углерод.

Коды OCIS: 230.3720, 240.0310, 240.6700.

Поступила в редакцию 09.09.2010.

### Введение

В последнее десятилетие значительно вырос интерес к исследованиям ориентирующих жидкие кристаллы (ЖК) слоев на основе алмазоподобного (diamond-like carbon – DLC) и аморфного гидрогенизированного углерода (a-C:H), полученных ионно-плазменными методами, а также к методам формирования анизотропии поверхности, основанным на бесконтактных технологиях. Для создания однородной ориентации ЖК поверхность аморфного углерода обрабатывают, используя ионную пушку Кауфмана [1] или сканирующий пучок плазмы [2–10], а также воздействуя на поверхность поляризованным и неполяризованным УФ излучением [11].

Тонкий слой нематического ЖК с однонаправленной ориентацией молекул представляет собой одноосный монокристалл, направление оптической оси которого характеризуется единичным вектором – директором. Направление директора задается в результате взаимодействия молекул ЖК с поверхностью, обладающей анизотропными свойствами, на границе раздела фаз. Выравнивание направления длинных осей молекул внутри слоя ЖК происходит благодаря межмолекулярному взаимодействию молекул.

Способы ориентации ЖК можно разделить на две основные группы. К одной из них относятся способы, основанные на анизотропно-упругой деформации молекул ЖК на поверхности неорганических и органических материалов с искусственно созданной анизотропией текстуры. К другой группе относятся способы, основанные на межмолекулярном взаимодействии между молекулами ЖК и поверхностью органических полимерных материалов и молекулярных слоев в результате образования химических или водородных связей, а также диполь-дипольного взаимодействия. Направление ориентации директора в слое ЖК относительно границы раздела фаз может быть параллельным (гомогенная ориентация), наклонным или вертикальным (гомеотропная ориентация) и зависит от физико-химических свойств поверхности и ЖК, а также энергии сцепления на границе раздела фаз.

Полимерные ориентирующие слои могут быть получены в результате осаждения паров мономера или нанесения его из раствора с последующим нагревом подложек при температуре полимеризации, а также путем испарения полимера в вакууме. Параллельную ориентацию ЖК обеспечивают длинноцепочечные молекулы полимера, образующиеся в результате полимеризации паров мономеров, осажденных

под малыми углами падения на поверхность пластин [12]. Ориентирующие слои могут быть получены химическим осаждением паров (chemical vapor deposition – CVD) в плазме тлеющего разряда [13–16]. Плазменно-полимеризованные слои (ППС) обладают высокой термостойкостью и низкой растворимостью благодаря сильной разветвленности их структуры [17]. После осаждения в плазме такие слои ориентируют длинные оси молекул ЖК перпендикулярно поверхности, формируя гомеотропно ориентированный слой ЖК. Параллельную ориентацию молекул на поверхности ППС создают путем дополнительной обработки плазмой тлеющего разряда [15] или механическим натиранием их поверхности в одном направлении [16].

Способ механического натирания поверхности полимерных слоев в одном направлении, в результате которого она приобретает анизотропные свойства, широко применяется в технологии изготовления ЖК-устройств. Однако при натирании поверхности диэлектрика возникает электростатический эффект, который может приводить к загрязнению ее посторонними примесями и снижать качество ориентации. Даже слабое механическое натирание может вызвать локальные дефекты, которые обнаруживаются на конечной стадии изготовления ЖК-дисплеев [3]. Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется изучению бесконтактных способов создания анизотропии поверхности ориентирующих ЖК-слоев с помощью ионных пучков и УФ излучения.

В этой работе представлен обзор публикаций, посвященных исследованиям слоев аморфного углерода, ориентирующих жидкие кристаллы, и способам их получения ионно-плазменной и CVD-технологиями, а также бесконтактным способам создания анизотропии их поверхности. Анализируется влияние условий обработки поверхности а-С:Н- и DLC-слоев ионными пучками и УФ излучением на начальный угол наклона директора ЖК и физико-химический механизм его изменения, а также оптические и динамические свойства ЖК-устройств.

### **Влияние воздействия ионов на ориентирующие свойства поверхности аморфного углерода**

Обычно слои а-С:Н и DLC осаждают, используя CVD-технологиями, в плазме тлеющего разряда на подложки, расположенные парал-

лельно электродам. Для создания однонаправленной ориентации молекул ЖК так же, как и в случае полимеров, необходима дополнительная обработка их поверхности. Особенностью оригинального способа получения ориентирующих слоев а-С:Н в плазме тлеющего разряда на постоянном токе является непрерывное воздействие положительных ионов на поверхность растущей пленки под скользящими углами. Это достигается наклонным расположением подложки относительно вертикальной оси устройства при подаче на них отрицательного потенциала [18–19]. Такой слой обеспечивает формирование параллельной ориентации молекул ЖК без какой-либо дополнительной обработки его поверхности. Благодаря отрицательному потенциалу, подаваемому на держатель подложки, в формировании слоев а-С:Н участвуют положительные ионы. Слои а-С:Н, параллельно ориентирующие молекулы нематических ЖК, были получены этим способом из паров бензола [20], толуола и октана [21], этилового спирта [22] и ацетона [23].

Структура и физические свойства DLC- и а-С:Н-слоев, полученных путем CVD-технологии, зависят от соотношения нейтральных молекул углеводородов, адсорбируемых на подложках, и ионов, участвующих в процессе. Соотношение нейтральных молекул и ионов, участвующих в процессе конденсации, можно варьировать, изменяя межэлектродное напряжение и давление паров в вакуумной камере. Чем ниже энергия ионизации используемого для получения слоев углеводорода, тем больше ионов образуется в плазме при тех же параметрах тлеющего разряда.

Если на подложки в плазме не подается напряжение, т. е. они находятся под плавающим потенциалом, эффективность воздействия положительных ионов на процесс конденсации слоев снижается в результате зарядки поверхности и образования вблизи нее объемного заряда с положительным потенциалом. Слои, полученные в таких условиях из паров н-октана, по своим свойствам были подобны ППС и обеспечивали стабильную гомеотропную ориентацию молекул ЖК-1282 (изготовитель НИОПИК) с положительной диэлектрической анизотропией. В то же время слои, осажденные из паров н-октана на подложки, находящиеся под отрицательным потенциалом, ориентировали молекулы ЖК параллельно поверхности [24].

В отличие от слоев неорганических материалов, полученных наклонным напылением

в вакууме, текстура поверхности которых изменяется при вариации угла наклона подложек относительно вертикальной оси вакуумной камеры, поверхность слоев а-С:Н оставалась гладкой и обеспечивала начальный угол наклона близкий к нулю [25, 26]. Осаждение слоя а-С:Н на текстурированную поверхность с “пилообразным” рельефом приводило к сглаживанию рельефа слоя монооксида германия (GeO), наклонно напыленного в вакууме [27]. При этом наблюдалось уменьшение начального угла наклона директора ( $\theta_p$ ) от  $24^\circ$  до  $12,5^\circ$ – $19^\circ$  в зависимости от толщины слоя ЖК (BL-037) [28]. В то же время осаждение тонкой пленки политетрафторэтилена толщиной порядка  $20 \text{ \AA}$  с помощью плазмы на поверхность монооксида кремния приводило, напротив, к увеличению угла наклона директора ЖК и формированию упорядоченной гомеотропной структуры с углом  $\theta_p = 87^\circ$  [29].

Высокая концентрация фтора в слое аморфного углерода способствует получению однородной вертикальной ориентации молекул с начальным углом  $\theta_p = 83,6^\circ$ – $88^\circ$ , который зависит от содержания  $\text{CF}_2$ - и  $\text{CF}_3$ -групп на гидрофобной поверхности. Обработка фторсодержащих слоев в течение 1 мин ускоренным пучком ионов Ag приводила к уменьшению угла наклона директора ЖК на их поверхности. При этом на поверхности пленок не образовывались микроканавки, а изменения угла наклона авторы [6] объяснили образованием химических связей с поверхностью и увеличением энергии сцепления. Модификация тонких пленок а-С:F ионным пучком приводила к изменению смачиваемости поверхности, что сопровождалось переходом от гомеотропной ориентации ЖК к гомогенной [30]. Из приведенных примеров следует, что химический состав поверхности слоев аморфного углерода существенно влияет на ориентацию молекул ЖК.

Параллельная ориентация молекул ЖК была получена при обработке поверхности пленок DLC ионным пучком. С увеличением угла падения ионов относительно нормали к поверхности угол  $\theta_p$  увеличивался. При этом на его изменение очень мало влияла вариация энергии ионов [10]. Направление ориентации молекул на поверхности ориентирующих DLC-слоев можно изменять путем обработки их ионным пучком в другом направлении. При использовании маски можно создать ориентацию ЖК на отдельных пикселях в разных направлениях. В то же время ионное травление не позволя-

ет контролировать угол закрутки в твистовых ЖК-ячейках, влияющий на получение хорошего контраста между светлым и темным состояниями [1]. Было показано, что обработка поверхности DLC с помощью плазменного пучка в двух взаимно перпендикулярных направлениях улучшает однородность ориентации ЖК по сравнению с аналогичным механическим натиранием поверхности полиимида (ПИ). Кроме того, сканирование поверхности DLC позволяет “перезаписать” ориентации ЖК [31]. Явление “перезаписи” ориентации ЖК связано с удалением и обновлением оборванных связей на поверхности аморфного углерода. Сканирующий в одном направлении плазменный пучок создает оборванные углеродные связи, которые затем в воздушной среде формируют направление C–O связей, играющее роль, подобную канавкам в формировании ориентации ЖК-молекул на поверхности. DLC-пленки, обработанные ионным пучком, по своим свойствам могут конкурировать с ориентирующими ПИ-слоями [32].

Пленки а-С:Н, полученные в высокочастотном (ВЧ) разряде из смеси  $\text{C}_2\text{H}_2$  с He, обеспечивали стабильность времени отклика и по свойствам были подобны ПИ-слоям. Направление ориентации ЖК задавалось путем обработки пучком ионов с энергией  $200 \text{ эВ}$  в течение 1–5 мин их поверхности во время осаждения пленок. При этом угол падения пучка относительно направления электрического поля был равен  $83^\circ$ . Начальный угол наклона ЖК на поверхности таких пленок а-С:Н зависел от мощности тлеющего разряда при их осаждении. Повышение мощности тлеющего разряда приводит к увеличению области отрицательного пространственного заряда на электроде-держателе подложек. Это способствует увеличению энергии ионов, ускорению их электрическим полем и усилению бомбардировки поверхности растущей пленки. Полимероподобные а-С:Н-пленки, осажденные в ВЧ плазме мощностью  $1 \text{ Вт}$ , обеспечивали угол  $\theta_p = 11^\circ$ . Меньшие углы наклона ЖК на поверхности DLC-пленок были получены путем их осаждения при мощности разряда, равной  $30$  и  $60 \text{ Вт}$  [34]. В ЖК-ячейках с ориентирующими слоями а-С:Н, осажденными в плазме тлеющего разряда на постоянном токе при мощности разряда  $1,6$ – $1,8 \text{ Вт}$ , угол  $\theta_p$  не превышал  $2^\circ$  (в интервале углов наклона подложек от  $5^\circ$  до  $30^\circ$ ) [18, 24].

Увеличение времени обработки поверхности пленок ионным пучком приводило к их структурным изменениям, связанным с повышением

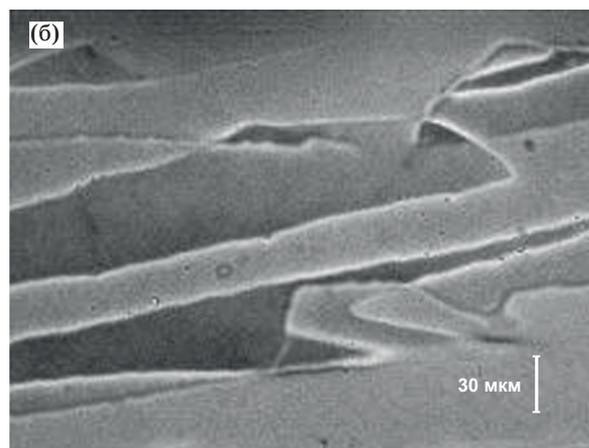
содержания атомов углерода в  $sp^2$ -состоянии. Это сопровождалось ростом поглощения в видимой области спектра и уменьшением угла наклона ЖК [33, 34]. Как известно, в структуре аморфных углеродных пленок присутствуют атомы углерода в разных состояниях гибридизации их электронных оболочек. Соотношение атомов углерода в  $sp^3$ -состоянии, образующих тетраэдрические  $\sigma$ -связи с четырьмя соседними атомами, и атомов в  $sp^2$ -состоянии, образующих  $\sigma$ -связи с тремя соседними атомами в плоскости и слабую  $\pi$ -связь перпендикулярно этой плоскости, определяет структуру и свойства аморфного углерода. Атомы углерода в  $sp^3$ -состоянии присутствуют в пленках в основном в составе СН-групп, расположенных по границам кластеров, состоящих из атомов в  $sp^2$ -состоянии гибридизации. Ионная бомбардировка пленок аморфного углерода приводит в первую очередь к удалению слабосвязанного водорода в результате разрушения С-Н связей у атомов углерода в  $sp^3$ -состоянии, что способствует образованию двойных С=С связей и увеличению размера  $\pi$ -связанных кластеров с единой системой сопряжения кратных связей. Поглощение в видимой области спектра связано с электронными  $\pi$ - $\pi^*$  переходами в этих кластерах. Рост поглощения в видимой области спектра в аморфном углероде является косвенным доказательством изменения размера  $\pi$ -связанных кластеров. Структурные изменения на поверхности ориентирующего слоя на основе аморфного углерода приводят к изменению силы сцепления на границе раздела фаз с ЖК, что сопровождается изменением угла наклона директора ЖК.

При обработке сканирующим пучком плазмы азота под углом  $20^\circ$  поверхности ультратонких пленок а-С:Н толщиной 30 нм, полученных из смеси метана с водородом в ВЧ разряде, угол  $\theta_p = 1,5^\circ - 2^\circ$  [10]. Использование для обработки поверхности ориентирующего слоя а-С:Н низкотемпературного потока (струи) аргоновой плазмы при атмосферном давлении позволило получить однородную ориентацию нематического ЖК (ZLI-2293) с углом  $\theta_p = 2,32^\circ$  в твист-ячейках. Эффект достигался в результате формирования на поверхности ориентирующего слоя С-О и С=О связей. По сравнению с методами обработки поверхности пучками ионов или плазмы этот метод является более простым и позволяющим обеспечить непрерывный процесс создания ориентации ЖК [35].

### Влияние воздействия ультрафиолетового излучения на ориентирующие свойства поверхности аморфного углерода

Гомогенную ориентацию директора ЖК можно получить фотополимеризацией полимера при воздействии линейно поляризованного УФ излучения в результате формирования анизотропии поверхности, без какой-либо механической ее обработки [36]. Параллельная ориентация в слое ЖК была получена обработкой ПИ-слоев линейно поляризованным УФ излучением с длиной волны 266 нм и плотностью мощности 8 Дж/см<sup>2</sup>. Средний угол наклона ЖК-молекул относительно нормали к поверхности уменьшался с увеличением времени экспозиции поверхности ПИ в УФ [37]. Анизотропия поверхности ПИ-пленки, определяемая по спектрам поглощения поляризованного ИК излучения, увеличивалась в результате разложения полиимидных цепей во время облучения линейно поляризованным УФ и достигала максимального значения при плотности мощности 105 Дж/см<sup>2</sup>. Однако полученные значения были существенно меньше анизотропии, генерируемой натиранием ПИ. Причиной этого является незначительная разница между скоростями разложения полиимидных цепей, ориентированных параллельно и перпендикулярно направлению поляризации УФ света [38]. Исследование ИК спектров тонких ПИ-пленок толщиной 10 нм в зависимости от времени экспозиции линейно поляризованным УФ светом показало, что наибольшая анизотропия разложения наблюдается на начальной стадии [39].

Возможность ориентации ЖК с помощью УФ на поверхности тонких пленок а-С:Н была исследована в [11]. Воздействие УФ излучения на слой а-С:Н (так же как у ПИ) приводит к анизотропии свойств поверхности. Слои а-С:Н, полученные из смеси С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> с He в CVD-процессе с помощью плазмы, после обработки их поверхности неполяризованным излучением ртутной лампы мощностью 1000 Вт и плотностью энергии 51,9 мВт/см<sup>2</sup> обеспечивали параллельную ориентацию молекул ЖК. Микрофотографии слоя ЖК толщиной 60 мкм, ориентированного с помощью слоев а-С:Н толщиной 200 Å и ПИ толщиной 500 Å, обработанных неполяризованным УФ излучением, падающим под углом  $45^\circ$  к поверхности подложки, показаны на рис. 1. Воздействие УФ излучения в течение 30 мин способствовало однородной ориентации ЖК на поверхности слоя а-С:Н, в то время как в



**Рис. 1.** Микрофотографии слоя ЖК толщиной 60 мкм, ориентированного на поверхности слоев а-С:Н толщиной 200 Å (а) и полиимида толщиной 500 Å (б) после их обработки неполяризованным УФ излучением под углом 45° к поверхности подложки в течение 30 мин.

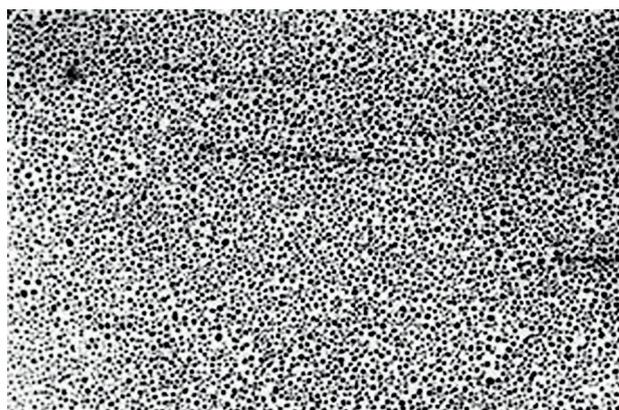
ЖК-ячейке со слоем ПИ наблюдались дефекты (рис. 16). Поверхность а-С:Н, обработанная УФ излучением, обеспечивает термостабильную ориентацию ЖК. Воздействие поляризованного УФ излучения на слой а-С:Н независимо от угла его падения приводило к параллельной ориентации ЖК с начальным углом наклона менее 1°. Однако такое воздействие может вызывать появление дисклинаций в слое ЖК [11].

### Физико-химическая природа ориентирующих свойств поверхности аморфного углерода

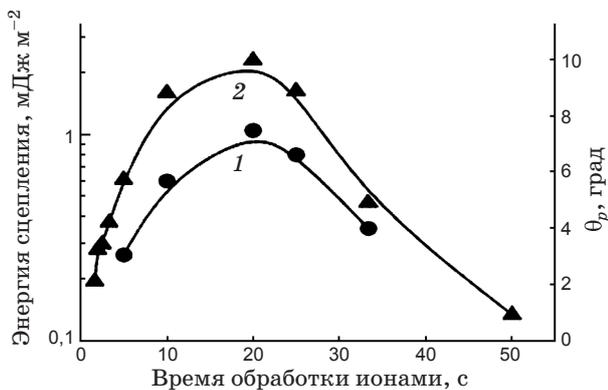
Исследование с помощью атомно-силовой микроскопии поверхности слоя DLC после обработки ионным пучком показало, что никаких изменений текстуры поверхности при этом не наблюдается. Это свидетельствует о том, что выравнивание молекул ЖК на поверхности DLC не связано с образованием микроканалов, вызывающих анизотропно-упругую деформацию. Экспериментально было показано, что после облучения поверхности аморфного DLC-слоя направление  $\sigma$ -связей становится преимущественно параллельным направлению ионного пучка, а  $\pi$ -связи направлены перпендикулярно этому направлению [40].

На поверхности пленки аморфного углерода, как и в ее объеме, присутствуют кластеры атомов,  $\pi$ -электронные системы которых локализованы. Эти кластеры являются электрическими центрами кристаллизации островковых пленок серебра при декорировании поверхно-

сти слоев а-С:Н. Исследования декорированной серебром поверхности а-С:Н-пленок с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) показали, что полициклические группы, входящие в состав  $\pi$ -связанных углеводородных кластеров, вблизи поверхности ориентированы параллельно ей [41]. Картина декорирования ориентирующих слоев а-С:Н на рис. 2 не выявляет каких-либо признаков анизотропии в распределении этих кластеров на поверхности [42]. Вместе с тем сильному сцеплению на границе раздела фаз и параллельной ориентации молекул ЖК должно способствовать взаимодействие  $\pi$ -электронов ароматических



**Рис. 2.** Картина декорирования островковой пленкой Ag толщиной 50 нм поверхности слоя а-С:Н толщиной 70 нм, осажденного из паров толуола в плазме тлеющего разряда. Микрофотография получена с помощью электронной микроскопии по методу реплик. Кратность увеличения 50 000.

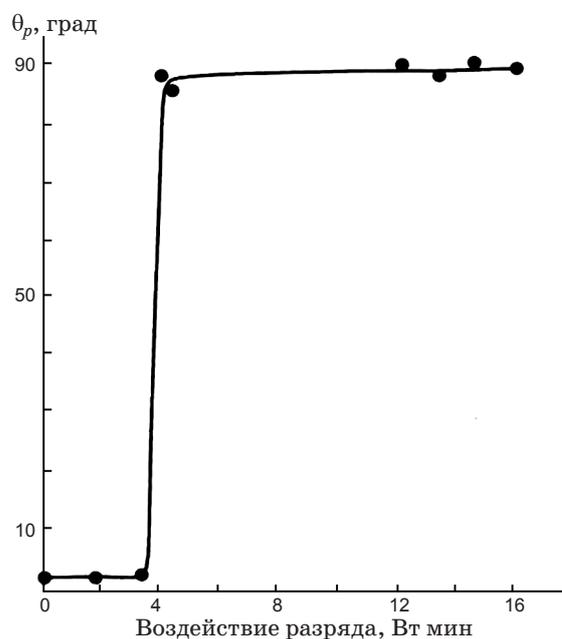


**Рис. 3.** Изменение энергии сцепления (1) и начального угла наклона директора ЖК  $\theta_p$  (2) в зависимости от времени обработки ионным пучком поверхности слоя DLC.

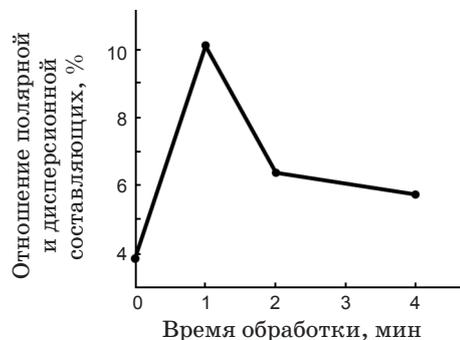
колец в молекулах ЖК с  $\pi$ -электронами углеводородных кластеров на поверхности а-С:Н.

Рисунок 3 иллюстрирует изменение энергии сцепления и начального угла наклона директора ЖК ( $\theta_p$ ) на поверхности слоя DLC в зависимости от времени обработки ее ионным пучком. Ионная бомбардировка с большой долей вероятности разрушает поверхность вдоль направления пучка ионов. Этот процесс сопровождается удалением материала путем испарения. По мнению авторов [1], при этом увеличивается “беспорядок” структуры поверхности, что и приводит к уменьшению угла наклона. Поверхностная энергия конденсированных сред включает в себя дисперсионную и полярную составляющие: первая составляющая определяется дипольными моментами молекул, а вторая обусловлена межмолекулярными силами, связанными с постоянным или индуцированным диполь-дипольным взаимодействием и водородными связями. Характер изменения энергии сцепления на рис. 3 можно объяснить изменением соотношения между полярной и дисперсионной составляющими поверхностной энергии слоя DLC. Короткое время воздействия ионов на поверхность слоя приводит к росту полярной составляющей энергии в результате образования оборванных углеродных связей. Это вызывает наблюдаемое увеличение угла наклона ЖК. При более длительном воздействии ионов в поверхностном слое происходят структурные изменения, связанные с укрупнением кластеров и уменьшением оборванных связей. Полярная составляющая поверхностной энергии уменьшается, энергия сцепления возвращается к первоначальному значению, что сопровождается уменьшением угла наклона.

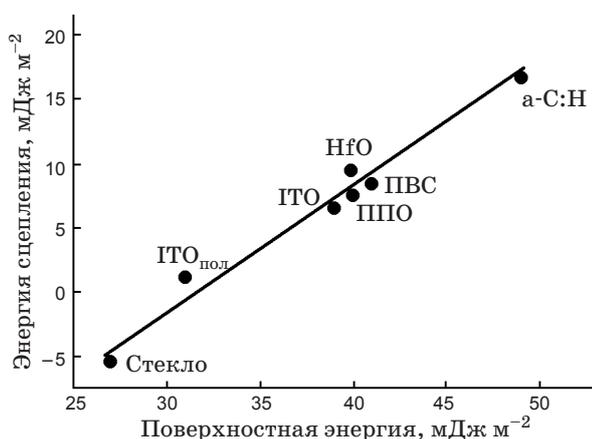
Это подтверждают исследования смачиваемости поверхности слоев а-С:Н, параллельно ориентирующих ЖК, рядом жидкостей. Расчет поверхностной энергии по краевому углу смачивания показал, что она определяется дисперсионной составляющей поверхностной энергии. Воздействие плазмы тлеющего разряда кислорода в течение 1 мин на ориентирующие слои а-С:Н вызывало уменьшение его толщины и при этом наблюдалось резкое увеличение угла  $\theta_p$  от  $0^\circ$  до  $90^\circ$  (рис. 4) [19]. Эти изменения сопровождалось увеличением в 2,5 раза полярной составляющей поверхностной энергии по отношению к ее дисперсионной составляющей (рис. 5) [43].



**Рис. 4.** Изменение начального угла наклона директора ЖК при воздействии тлеющего разряда кислорода на поверхность ориентирующего слоя а-С:Н.



**Рис. 5.** Изменение отношения полярной и дисперсионной составляющих поверхностной энергии слоя а-С:Н при увеличении времени обработки в плазме кислорода.



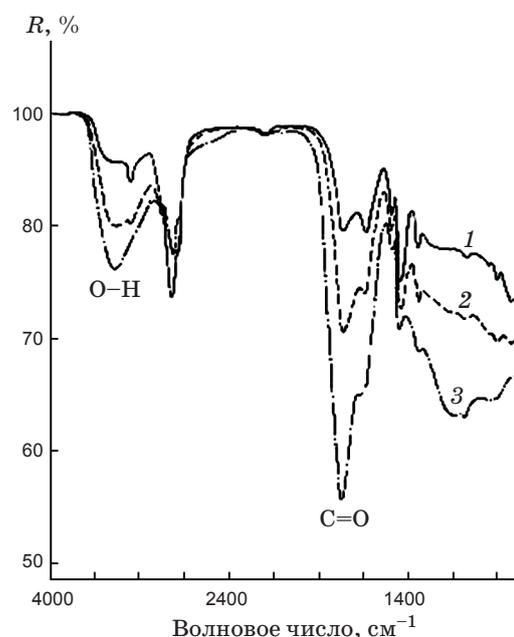
**Рис. 6.** Энергия сцепления нематического ЖК-1282 в зависимости от поверхностной энергии: полированного стекла, ориентирующих а-С:Н-, ППО- и ПВС-слоев, исходной (ITO) и полированной (ITO<sub>пол</sub>) поверхности электродного слоя на основе окислов индия и олова, а также окиси гафния (HfO).

Энергия сцепления на границе раздела с ЖК увеличивается с повышением поверхностной энергии твердого тела, что видно на рис. 6. Наименьшее значение энергии сцепления наблюдалось для полированной поверхности стеклянной подложки, хаотически ориентирующей цианобифенильные молекулы (ЖК-1282). В случае вертикальной ориентации молекул ЖК на поверхности слоя плазменно-полимеризованного октана (ППО) энергия соответствовала 6,4 мДж/м<sup>2</sup>. У слоя а-С:Н, ориентирующего молекулы ЖК параллельно, она была значительно больше и составила 16,7 мДж/м<sup>2</sup> [44]. Сравнение ориентирующих слоев с разной поверхностной энергией показало, что ориентирующие слои, полученные с помощью CVD-процесса в плазме, обладают более высокой энергией сцепления с ЖК.

Концентрация водорода в DLC-пленках является также одним из важных факторов, влияющих на их свойства, такие как начальный угол наклона, пропускание, электрическое сопротивление и другие [32]. Пленки а-С:Н с большим содержанием водорода в структуре, по данным, полученным с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (X-ray photoemission spectroscopy-XPS), содержат до 10% кислорода на поверхности [45]. Для таких пленок характерна большая концентрация полимерных цепей на поверхности и в объеме, образующихся в CVD-процессе осаждения

в плазме, а также свободных радикалов, которые могут вступать в реакцию с атмосферным кислородом. Обработка ионами поверхности вызывает разрыв С-С связей и способствует последующему образованию направленных С-О связей, обуславливающих ориентацию молекул ЖК. Пассивация водородной плазмой поверхности а-С:Н, обработанной ионами, по данным XPS и спектроскопии КР, ограничивает формирование С-О связей в результате образования С-Н связей. Увеличение времени пассивации поверхности способствует уменьшению начального угла наклона директора ЖК [9].

Химическую активность поверхности пленок а-С:Н, полученных CVD-технологией в плазме, подтверждают результаты их исследования с помощью ИК спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Характерной особенностью ИК спектров ориентирующих слоев а-С:Н является присутствие полос поглощения около 3400 см<sup>-1</sup> и 1720 см<sup>-1</sup>, обусловленных колебаниями гидроксильной и карбонильной групп (рис. 7). Появление этих полос связано с хемосорбцией воды и кислорода поверхностью пленок при контакте с атмосферным воздухом. Интенсивность полос поглощения ОН- и СО-групп в ИК спектрах повышается после выдерживания об-



**Рис. 7.** ИК спектры МНПВО-слоя а-С:Н. 1 – исходное состояние; 2 – после выдерживания в течение 7 суток в комнатных условиях; 3 – после термостатирования при 130 °С в течение 3 ч в атмосфере воздуха.

разцов в лабораторных условиях (рис. 7, кривая 2) и термостатирования в воздушной среде при температуре 130 °С (рис. 7, кривая 3) [46].

По данным поляризационной ИК спектроскопии МНПВО, наибольшие дихроичные отношения в интервале 4,3–5,3 для слоя ЖК-1282, параллельно ориентированного на поверхности а-С:Н, характерны для колебаний связей С≡N (2220 см<sup>-1</sup>) и С–С в фенильных (1610 см<sup>-1</sup> и 1500 см<sup>-1</sup>) и бифенильных кольцах (1240 см<sup>-1</sup>). Это свидетельствует о том, что молекулы ЖК расположены параллельно ориентирующей поверхности. При этом параметр ориентационного порядка молекул ЖК на поверхности а-С:Н был равен 0,63–0,68 [47].

### Электрооптические характеристики ЖК-устройств с ориентирующим слоем а-С:Н

На рис. 8 сравниваются зависимости фазовой задержки от приложенного переменного напряжения с частотой 1 кГц в ЖК-ячейках с толщиной слоя VL-037 (Merck) около 15 мкм и разными ориентирующими слоями. Для получения максимального пропускания света ячейки располагались между поляризатором и скрещенным с ним анализатором таким образом, чтобы угол между директором ЖК и вектором поляризации составлял 45° [23]. Наибольшая фазовая задержка была получена у ЖК-ячейки с ориентирующим слоем а-С:Н с углом  $\theta_p = 3^\circ$ . Это свидетельствует о более сильной энергии сцепления ЖК с поверхностью а-С:Н по сравнению не только с наклонно напыленными слоями монооксида германия, но и с натертыми полимерами на основе ПИ и поливинилового спирта.

Для ориентирующих слоев а-С:Н и DLC характерно высокое электрическое сопротивление, что может приводить к экранированию напряжения, приложенного к ЖК-устройству. Отношение между эффективным напряжением на ЖК-слое  $U_{LC}$  и напряжением  $U$ , приложенным к ячейке, описывается формулой

$$U_{LC} = \frac{U}{\left(1 + \frac{2\varepsilon_{LC}d_{AL}}{\varepsilon_{AL}d_{LC}}\right)}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{LC}$  (liquid crystal) – эффективная диэлектрическая постоянная для ЖК-слоя и  $\varepsilon_{AL}$  (alignment layer) – диэлектрическая постоянная ориентирующего слоя при данном напряжении;  $d_{AL}$  и  $d_{LC}$  – толщины этих слоев соответственно.

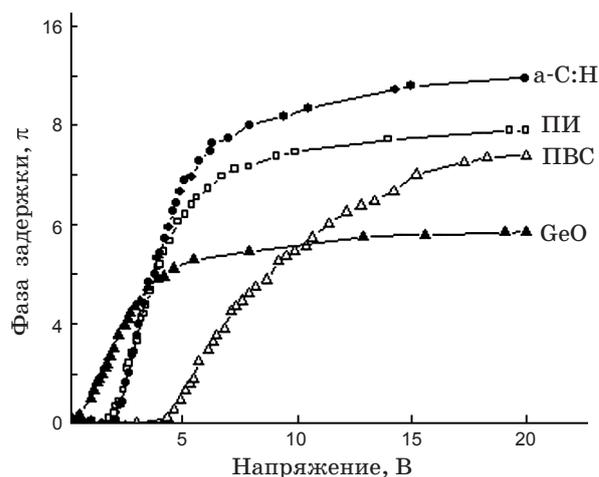


Рис. 8. Изменение фазовой задержки излучения с длиной волны 633 нм в слое ЖК (VL-037) толщиной порядка 15,5 мкм в зависимости от переменного напряжения, подаваемого с частотой 1 кГц, в ЖК-ячейках с ориентирующими слоями: а-С:Н, поливинилового спирта (ПВА), полиимида (ПИ) и монооксида германия (GeO).

Выражение (1) показывает, что напряжение на слое ЖК меньше, чем приложенное напряжение, из-за экранирующего эффекта ориентирующего слоя. Для толстых слоев ЖК, когда  $d_{AL} < d_{LC}$ ,  $U_{LC} \rightarrow U$ , влияние экранирующего эффекта, в отличие от более тонких слоев, менее существенно [48].

Влияние экранирующего эффекта увеличивается при уменьшении толщины слоя ЖК, что приводит к повышению порогового напряжения электрооптического эффекта. Результаты экспериментальных исследований оптических электроуправляемых ЖК-модуляторов с ориентирующим слоем а-С:Н приведены в табл. 1. Удельное сопротивление слоя а-С:Н было равно  $10^{13}$  Ом см. Пороговое напряжение электро-

Таблица 1. Характеристики оптических электроуправляемых ЖК-модуляторов с ориентирующим слоем а-С:Н

№ образца	Ориентирующая поверхность	d, мкм	$\Delta\Phi_{\max}/\pi$	$U_{th}$ , В	$\theta_p$ , град
S-1	а-С:Н	18	8,5	4	36,5
S-2	а-С:Н	8	5,3	6	17,5
S-3	а-С:Н	8	3,1	1	44
S-4	GeO/а-С:Н	7	3,6	1	37

оптического эффекта  $U_{th}$  в ЖК-ячейках при толщине ориентирующего слоя а-С:Н около 130 нм увеличивалось от 4 В до 6 В (образцы S-1 и S-2) с уменьшением толщины слоя двухчастотного нематического жидкого кристалла ЖК-1001 (изготовитель НИОПИК) от 18 мкм до 8 мкм. Уменьшив толщину слоя а-С:Н в четыре раза (S-3 в табл. 1), удалось снизить влияние экранирующего эффекта. При этом пороговое напряжение уменьшилось до 1 В, а угол наклона  $\theta_p$  увеличился от  $17,5^\circ$  до  $44^\circ$  [49].

Время отклика ЖК-ячейки, соответствующее фазовой задержке на  $2\pi$  (длина волны 0,86 мкм), на прямоугольный импульс напряжения составило 2,5 мс. Время релаксации при подаче переменного напряжения с частотой 30 кГц было равно 9 мс. При использовании комбинированного ориентирующего слоя, состоящего из GeO с анизотропной текстурой и тонкого слоя а-С:Н, удалось снизить время отклика и релаксации до 0,5 и 2,5 мс соответственно, в ячейке при тех же толщине слоя ЖК и пороговом напряжении. Эти результаты свидетельствуют о влиянии рельефа поверхности, предшествующей слою а-С:Н, не только на угол  $\theta_p$ , но и на быстродействие ЖК-ячейки. Приложение к такой ячейке переменного электрического поля с частотой 1 кГц, что должно способствовать уменьшению экранирующего эффекта, значительно увеличило время отклика – до 100 мс [49].

Использование для управления переориентацией молекул постоянного электрического поля приводит к разделению зарядов в слое ЖК. К моменту начала продольной деформации параллельно ориентированного слоя ЖК вблизи границы раздела фаз в результате адсорбции и десорбции ионных зарядов генерируется остаточный потенциал [50]. Медленное стекание заряда с поверхности диэлектрика при этом вызы-

вает увеличение начального угла наклона директора, что приводит к уменьшению фазовой задержки в слое ЖК. Поэтому при выборе режимов управления переключением оптического сигнала в ЖК-устройствах с ориентирующим слоем а-С:Н следует учитывать влияние не только экранирующего эффекта, но и возможности генерации остаточного потенциала.

В табл. 2 приведены результаты исследования времени отклика, спада и реакции (суммы времени отклика и спада) ЖК-дисплеев на основе тонких DLC-пленок, обработанных ионным пучком в течение 1 мин. Эти результаты показали, что их динамические характеристики не уступают характеристикам ЖК-дисплеев на основе натертых ПИ-слоев. Для них могут быть получены большие углы обзора [33].

## Заключение

Развитие альтернативных технологий получения ориентирующих ЖК-слоев и бесконтактных способов создания анизотропии свойств их поверхности представляет научный и промышленный интерес. Гомогенная ориентация ЖК может быть получена с помощью слоев а-С:Н и DLC, приготовленных ионно-плазменными методами, применение которых открывает большие возможности физико-химической модификации свойств поверхности. Бесконтактные методы обработки их поверхности ионными пучками или УФ излучением являются альтернативой известному и широко применяемому методу механического натирания поверхности.

Использование ионно-плазменных методов получения ориентирующих слоев позволяет варьировать начальный угол наклона директора ЖК. При обработке аморфных углеродных пленок плазмой кислорода, азота или ионными

**Таблица 2.** Время отклика ЖК-дисплеев на основе ориентирующих слоев а-С:Н, обработанных ионным пучком, и слоев натертого полиимида

Ориентирующий слой	а-С:Н			ПИ		
	5 дней	1 месяц	2 месяца	5 дней	1 месяц	2 месяца
Время отклика, мс	13,49	15,85	15,73	13,49	13,82	13,04
Время спада, мс	21,50	21,25	20,70	12,54	13,51	13,53
Время реакции, мс	34,99	37,10	36,43	26,03	27,33	26,57

пучками инертного газа происходит разрушение поверхности ориентирующего слоя, сопровождающееся разрывом углерод-углеродных связей, что повышает химическую активность поверхности и приводит к хемосорбции воды и кислорода из атмосферы с образованием ОН- и СО-групп. Такая модификация свойств поверхности аморфного углерода вызывает изменение энергии сцепления на границе раздела фаз с ЖК и приводит к вариации начального угла наклона. Снизить адсорбционную активность ориентирующих слоев аморфного углерода можно пассивацией оборванных связей путем обработки поверхности в плазме водорода. Полученные результаты исследования ориентирующих свойств аморфного углерода служат развитию технологии ориентации жидких кристаллов. Проведение дальнейших исследований электрооптических характеристик ЖК-устройств с ориентирующими слоями на основе аморфного углерода будет способствовать повышению их конкурентоспособности и эффективности использования.

Проведение CVD-процесса получения ориентирующих слоев с помощью плазмы не требует сложного технологического вакуумного оборудования и допускает увеличение его размеров. Ориентирующие слои получают из жидких и газообразных углеводородов, которые являются относительно дешевым сырьем. Одним из преимуществ ионно-плазменной технологии получения ориентирующих а-С:H- и DLC-слоев является проведение процессов осаждения при низких температурах. Отсутствие дополнительной стадии нагревания слоев, используемой для полимеризации мономера, нанесенного из раствора, делает эту технологию менее энергоемкой. Слои DLC, обработанные с помощью низкоэнергетического ионного пучка, были использованы в производстве ЖК-дисплеев [1].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Doyle J.P., Chaudhari P., Lacey J.L., Galligan E.A., Lien S.C., Callegari A.C., Lang N. D., Lu M., Nakagawa Y., Nakano H., Okazaki N., Odahara S., Katoh Y., Saitoh Y., Sakai K., Satoh H., Shiota Y. Ion beam alignment for liquid crystal display fabrication // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2003. V. 206. P. 467–471.
2. Lee Ch.-Y., Liu Y.-L., Kuen Y.W., Chen M.-Y., Hwang J.-Ch. Argon plasma beam scanning processes on polyimide films for liquid crystal alignment // Jap. J. of Appl. Phys. 2008. V. 47. № 1. P. 226–230.
3. Nakagawa Y., Kato Y., Saitoh Y., Sakai K., Satoh H., Wako K., Odahara S., Toshifumi N., Nakagaki J., Nakano H., Chaudhari P., Lacey J., Doyle J., Galligan E., Lien S.-C. A., Callegari A., Hougham G., Andry P.S., John R., Lu M., Cai C., Purushothman J. S.S., Ritsko J., Samant M., Stohr J. Novel LC Alignment Method using Diamond Like Carbon Film and Ion Beam Alignment // SID Symposium Digest of Technical. 2001. V. 32. P. 1346–1349.
4. Song K.M., Rho S.J., Ahn H.J., Kim K.C., Baik H.K., Hwang J.-Y., Jo Y.-M., Seo D.-S., Lee S.J. Post growth irradiation of hydrogenated amorphous carbon thin films by low-energy ion beam // Jap. J. of Appl. Phys. Part 1. 2004. V. 43. 4 A. P. 1577–1580.
5. Jo Y.-M., Hwang J.-Y., Seo D.-S., Rho S.-J., Baik H.-K. Liquid crystal aligning capabilities and eo characteristics of the TN-LCD with ion-beam exposure on a new diamond-like carbon thin film layer // Mol. Cryst. & Liq. Cryst. 2004. V. 410. P. 319–327.
6. Ahn H.J., Rho S.J., Kim K.C., Kim J.B., Hwang B.H., Park C.J., Baik H.K. Ion-beam induced liquid crystal alignment on diamond-like carbon and fluorinated diamond-like carbon thin films // Jap. J. of Appl. Phys. Part 1. 2005. V. 44. № 6A. P. 4092–4097.
7. Dvorak Bol J., Arena D. Diamond-like-carbon LC-alignment layers for application in LCOS microdisplays // J. of the Society for Information Display. 2005. V. 13. № 4. P. 281–287.
8. Park C.J., Hwang J.Y., Kang H.K., Seo D.-S., Ahn H.J., Kim J.-B., Kim K.-C., Baik H.-K. Liquid crystal alignment effects and electro optical performances of twisted nematic-liquid crystal display using ion-beam alignment method on nitrogen-doped diamond like carbon thin film layer // Jap. J. of Appl. Phys. 2005. V. 44. № 3. P. 1352–1355.
9. Wu K.Y., Chang S.J., Hwang J., Lee C.-Y., Tang H.-C., Chen C.-W., Liu C.H., Wei H.K., Kou S.C., Lee C.-D. Passivation effect on the liquid crystal alignment on a-C:H films: A two step treatment by argon and hydrogen plasma beam scanning // J. of Appl. Phys. 2007. V. 101. № 2. P. 023531–023531-5.
10. Wu K.Y., Chen C.-H., Yeh C.-M., Hwang J., Liu P.-C., Lee C.-Y., Chen C.-W., Wei H.K., Kou S.C., Lee C.-D. Liquid-crystal alignment on a-C:H films by nitrogen plasma beam scanning // J. of Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 083518-1-5.
11. Hwang J.-Y., Jo Y.-M., Seo D.-S., Jang J. Liquid crystal alignment capability by the UV alignment method in a-C:H thin films // Jap. J. of Appl. Phys. Part 2: Letters. 2003. V. 42. № 2A. L114–L116.
12. Лукьянченко Е.С., Козунов В.А., Григорьев В.И. Ориентации нематических жидких кристаллов // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 214–238.
13. Dubois J.C., Gazard M., Zann A. Plasma-polymerized films as orientating layers for liquid crystals // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 24. № 7. P. 297–300.

14. *Dubois J.C., Gazard M., Zann A.* Liquid-crystal orientation induced by polymeric surfaces // *J. Appl. Phys.* 1976. V. 47. № 4. P. 1270–1274.
15. *Watanabe R., Nakamo T., Satoh T., Hatoh H., Onki Y.* Plasma-polymerized films as orientating layers for LCs // *Jap. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. № 3. P. 373–376.
16. *Sprokel G.J., Gibson R.M.* Liquid crystal alignment produced by RF plasma deposited films // *J. Electrochem. Soc.* 1977. V. 124. № 4. P. 557–561.
17. *Ясуда Х.* Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 375 с.
18. *Konshina E.A.* Alignment of nematic LCs on the surface of amorphous hydrogenated carbon // *Proc. SPIE.* 1995. V. 2731. P. 20–24.
19. *Коншина Е.А.* Взаимодействие между нематическим жидким кристаллом и аморфными углеродородными ориентирующими слоями // *Кристаллография.* 1995. Т. 40. № 6. С. 1074–1076.
20. *Vangonen A.I., Konshina E.A.* ATR-IR spectroscopy study of NLC orientation at the plasma-polymerized layers surface // *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* 1997. V. 304. P. 507–512.
21. *Konshina E.A., Tolmachiev V.A., Vangonen A.I., Onokhov A.P.* Novel alignment layers produced by CVD technique from hydrocarbon plasma // *Proc. SPIE.* 1997. V. 3015. P. 52–60.
22. *Коншина Е.А., Федоров М.А.* Влияние граничных условий на фазовую модуляцию света в случае s-эффекта нематика // *Письма в ЖТФ.* 2006. Т. 32. В. 22. С. 15–21.
23. *Коншина Е.А., Федоров М.А., Иванова Н.Л., Амосова Л.П.* Аномальное пропускание света нематическими жидкокристаллическими ячейками // *Письма в ЖТФ.* 2008. Т. 34. В. 2. С. 39–45.
24. *Коншина Е.А., Толмачев В.М., Вангонен А.И., Фаткулина Л.А.* Исследование свойств плазменно-полимеризованных слоев и их влияние на ориентацию нематических жидких кристаллов // *Оптический журнал.* 1997. Т. 64. № 5. С. 88–95.
25. *Isaev M.V., Konshina E.A., Onokhov A.P., Turovskaya T.S.* Influence of relief geometry on the surface of condensed layers on the alignment of LCs // *Proc. SPIE.* 1995. V. 2731. P. 25–27.
26. *Исаев М.В., Коншина Е.А., Онохов А.П., Туровская Т.С.* Влияние структуры поверхности конденсированных слоев на ориентацию жидких кристаллов // *ЖТФ.* 1995. Т. 65. № 10. С. 175–180.
27. *Коншина Е.А., Федоров М.А., Амосова Л.П., Воронин Ю.М.* Влияние поверхности на фазовую модуляцию света в слое нематического жидкого кристалла // *ЖТФ.* 2008. Т. 78. В. 2. С. 71–76.
28. *Коншина Е.А., Федоров М.А., Амосова Л.П.* Определение угла наклона директора и фазовой задержки жидкокристаллических ячеек оптическими методами // *Оптический журнал.* 2006. Т. 73. В. 12. С. 9–13.
29. *Rousille L., Robert J.* Liquid crystal quasihomotropic orientation induced by a polymer deposited on a SiO surface // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. P. 3975–3977.
30. *Ahn H.J., Kim J.B., Kim K.C., Hwang B.H., Kim J.T., Baik H.K.* Liquid crystal pretilt angle control using adjustable wetting properties of alignment layers // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 253505 1-3.
31. *Wu K.Y., Hwang J., Lee C.-Y., Tang H.-C., Liu Y.-L., Liu C.H., Wei H.K., Kou C.S.* Liquid crystal alignment on the two-directionally processed substrates. Comparison of mechanical rubbing and plasma beam alignment // *Thin Solid Films.* 2008. V. 517. P. 905–908.
32. *Kim J.B., Kim K.C., Ahn H.J., Hwang B.H., Hyun D.C., Kim J.T., Lee S.J., Baik H.K.* Appropriate hydrogen-incorporated diamond-like carbon film for application to liquid crystal display // *Thin Solid Films.* 2008. V. 517. № 2. P. 905–908.
33. *Hwang J.-Y., Park C.-J., Seo D.-S., Jeong Y.-H., Kim K.-C., Ahn H.-J., Baik H.-K.* Electro-optical characteristic of ion-beam-aligned FFS-LCDs on diamond-like-carbon thin film // *J. of SID.* 2005. V. 13/3. P. 227–231.
34. *Hwang J.-Y., Park C.-J., Seo D.-S., Rho S.-J., Baik H.-K.* Liquid crystal alignment effects using a-C:H thin films deposited at RF bias condition // *Ferroelectrics.* 2004. V. 310. P. 63–72.
35. *Wei H.K., Kou C.S., Wu K.Y., Hwang J.* Liquid crystal alignment on a-C:H films by an argon plasma jet at atmospheric pressure // *Diamond and Related Materials.* 2008. V. 17. № 7–10. P. 1639–1642.
36. *Schadt M., Schmitt K., Kozinkov V., Chigrinov V.* Surface-induced parallel alignment of liquid crystals by linearly polymerized photopolymers // *Jap. J. of Appl. Phys.* 1992. V. 31. № 7. P. 2155–2164.
37. *Kumagai K., Sakamoto K., Usami K., Arafune R., Nakabayashi Y., Ushioda S.* Molecular orientation of liquid crystal monolayers on polyimide films exposed to linearly polarized UV light // *Jap. J. of Appl. Phys.* 1999. V. 38. № 6A. P. 3615–3618.
38. *Sakamoto K., Usami K., Sasaki T., Uehara Y., Ushioda S.* Pretilt angle of liquid crystals on polyimide films photo-aligned by single oblique angle irradiation with un-polarized light // *Jap. J. of Appl. Phys.* 2006. V. 45. № 14. P. 2705–2707.
39. *Usami, K., Sakamoto, K., Ushioda, S.* Influence of molecular structure on anisotropic photoinduced decomposition of polyimide molecules // *J. of Appl. Phys.* 2001. V. 89. № 10. P. 5339–5342.
40. *Stohr J., Samant M.G., Luning J., Callegari A.C., Chaudhari P., Doyle J.P., Lacey J.A., Lien S.A., Purushothoman S., Speidell J.L.* Liquid Crystal alignment on carbonaceous surfaces with orientational order // *Science.* 2001. V. 292. P. 2299–2302.

41. Баранов А.В., Бобович Я.С., Коншина Е.А., Туровская Т.С. Гигантское комбинационное рассеяние гидрогенизированными пленками аморфного углерода  $a$ -C:H // *Опт. и спектр.* 1989. Т. 67. В. 2. С. 456–458.
42. Коншина Е.А., Туровская Т.С. Исследование микроструктуры поверхности тонких слоев  $a$ -C:H, ориентирующих жидкие кристаллы // *ЖТФ.* 1998. Т. 68. № 1. С. 106–108.
43. Коншина Е.А., Толмачев В.А. Краевые углы и поверхностная энергия слоев аморфного гидрогенизированного углерода // *Коллоид. журн.* 1996. Т. 58. № 4. С. 491–493.
44. Толмачев В.А., Коншина Е.А. Оценка энергии взаимодействия на границе раздела твердое тело–жидкий кристалл // *Оптический журнал.* 1998. Т. 65. № 7. С. 39–42.
45. Silinskas M., Grigonis A. Low energy post-growth irradiation of amorphous hydrogenated carbon ( $a$ -C:H) films // *Diamond and Related Materials.* 2002. V. 11. P. 1026–1030.
46. Вангонен А.И., Коншина Е.А., Толмачев В.А. Адсорбционные свойства слоев веществ, ориентирующих жидкие кристаллы // *ЖФХ.* 1997. Т. 71. С. 1102–1103.
47. Коншина Е.А., Вангонен А.И. Исследование ориентации тонких пленок нематика методом ИК спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения // *Оптический журнал.* 1998. Т. 65. № 7. С. 34–38.
48. Jiao M., Ge Z., Song Q., Wu S.-T. Alignment layer effects on thin liquid crystal cells // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 061102-1-3.
49. Васильев В.Н., Коншина Е.А., Костомаров Д.С., Федоров М.А., Амосова Л.П., Гавриш Е.О. Влияние ориентирующей поверхности и толщины слоя жидкого кристалла на характеристики электроуправляемых оптических модуляторов // *Письма в ЖТФ.* 2009. Т. 79. В. 11. С. 111–116.
50. Mizusaki M., Miyashita T., Uchida T., Yamada Y., Ishii Y., Mizushima S.J. Generation mechanism of residual direct current voltage in a liquid crystal display and its evaluation parameters related to liquid crystal and alignment layer materials // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. P. 014904-1-6.