

PACS numbers: 61.30.Hn, 68.35.Ct, 68.37.Ps, 68.47.Pe, 79.20.Rf, 81.16.Rf, 81.65.Cf

Нанорельєф поверхонь поліімідних плівок, похило оброблених плазмовим жмутом

С. М. Губарєв, А. М. Добровольський*, А. М. Євсюков, Р. М. Кравчук,
І. М. Проценко, О. В. Ярошук

*Інститут фізики НАН України,
просп. Науки, 46,
03028 Київ, Україна*

Досліджено зв'язок між нанорельєфом поліімідних поверхонь, похило оброблених жмутом прискореної плазми, й орієнтацією рідких кристалів (РК) на таких поверхнях. Показано, що плазмове оброблення поверхні призводить до зміни її шорсткості у нанометровому діапазоні висот рельєфу. При цьому шорсткості у напрямку проекції плазмового жмута на поверхню й у перпендикулярному напрямку відрізняються. Простежується чітка кореляція між анізотропією шорсткості і напрямком РК-орієнтації. Це вказує на важливу, можливо, головну, роль топологічного фактора в планарній орієнтації РК на поверхнях оброблених йонними і плазмовими жмутами.

The relationship between the nanorelief of polyimide surfaces obliquely treated by the beam of accelerated plasma and the alignment of LC on these surfaces is investigated. As shown, the plasma treatment of the surface results in a change of its roughness in nanometre scale. The roughness in the direction of plasma-beam projection on the surface is different from that in the perpendicular direction. Clear correlation between the anisotropy of surface roughness and the direction of LC alignment is observed. This implies the important, possibly crucial, role of the topology factor in planar alignment of LC on the surfaces obliquely treated by plasma/ion beams.

Исследована связь между нанорельефом полиимидных поверхностей, наклонно обработанных пучком ускоренной плазмы, и ориентацией жидких кристаллов (ЖК) на таких поверхностях. Показано, что плазменная обработка поверхности приводит к изменению ее шероховатости в нанометровом диапазоне высот рельефа. При этом шероховатость в направлении проекции плазменного пучка на поверхность и в перпендикулярном направлении различаются. Прослеживается четкая корреляция между анизотропией шероховатости и направлением ЖК-ориентации. Это указывает на важную, возможно, главную, роль топологического фактора в

планарной орієнтації ЖК на поверхностях, оброблених іонними або газовими пучками.

Ключові слова: рідкий кристал, орієнтація рідкого кристала, плазмове оброблення, нанорельєф, атомово-силово-мікроскопія.

(Отримано 20 грудня 2007 р.)

1. ВСТУП

Перехід до наномасштабів, який окреслює один із найголовніших напрямків сучасної науки, дозволяє проявити нові властивості добре знаних матеріалів. Нанорозмірні зерна, стрижні, трубки та ін. — все це приклади наноформ, що відкривають нові, неможливі на макрорівні, властивості. Не менш цікаві властивості можуть демонструвати й ансамблі наноутворень завдяки впливу на загальну картину ступеня їх упорядкування. Наноструктура поверхні також може суттєво впливати на її фізико-хімічні властивості. Зокрема, формування нанопризм на приймальній поверхні фотоперетворюючих елементів дозволяє суттєво збільшити їх коефіцієнт корисної дії [1].

Однією з методів наноструктурування поверхні є її оброблення пришвидшеними частинками, зокрема, потоками йонів чи плазми. На відміну від йонних потоків, плазмові не заряджають цілі і дозволяють ефективно уникати проблем утворення поверхневого заряду. Питання дії плазми на поверхню досліджують не одне десятиліття. Однак, поява нових засобів вивчення стану поверхні дозволяє подивитись на цю проблему під новим кутом. Так, можливості сучасних сканівних зондових мікроскопів давати результат із роздільною здатністю до 1 нм та менше дозволяють у молекулярному масштабі відстежити зміни рельєфу поверхні. Дослідженню процесів формування нанорельєфу поверхонь при ізотропному плазмовому обробленні присвячено багато робіт, наприклад, [2–6].

В даній роботі розглядається зміна нанорельєфу органічної поверхні при анізотропному плазмовому обробленні, що досягається шляхом похилого опромінення поверхні напрямленим жмутом прискореної плазми. Також вивчається кореляція між параметрами нанорельєфу та орієнтацією рідких кристалів (РК) на таких поверхнях. Це дає змогу краще зрозуміти механізми орієнтації рідких кристалів при так званій методі йонно-жмутової [6] чи плазмово-жмутової [7, 8] орієнтації. Нещодавно ця метода викликала великий практичний інтерес як альтернатива методі натирання орієнтуючих поверхонь, що має багато обмежень. Ця метода забезпечує прекрасну однорідність РК-орієнтації (як на макро-, так і на мікрорівні), сильне зчеплення та можливість просторового модулювання параметрів орієнтації. В роботі [7] на прикладі скляних підкладок ми прослідкували певну кореляцію між анізотропією нанорельєфу

поверхонь та орієнтацією рідкого кристала. В той же час залишалося нез'ясованим, наскільки добре корелюють ці параметри при різних дозах опромінення та наскільки добре виконуються емпірично встановлені правила для різних матеріалів підкладок. В даній роботі показано, що спостережена раніше кореляція між нанорельєфом поверхні неорганічного матеріалу та орієнтацією РК простежується також для органічних матеріалів. Більше того, ці параметри корелюють при різних дозах опромінення, що вказує на визначальну роль нанорельєфу в реалізації деяких переходів зчеплення та проміжних станів орієнтації РК.

2. МАТЕРІЯЛИ І МЕТОДИ

Оброблення зразків виконувалась за допомогою джерела із анодним шаром, що детально описаний нами в [7, 8]. Джерело розміщувалося у вакуумній камері. Його кріплення забезпечувало можливість обертання джерела, а отже, вибору кута падіння плазмового жмута на поверхню. Залишковий тиск у камері складав $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Робочим газом був аргон. Його тиск при опроміненні складав $4 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. Це при анодному потенціалі 600 В забезпечувало густину йонного струму 8–10 мкА/см².

Схема опромінення зображена на рис. 1. Плазмовий потік скеровувався під кутом 70° до нормалі зразка. Під час опромінення зразки рухалися під плазмовим потоком у зворотньо-поступальному напрямку зі швидкістю ~ 2 мм/сек. Режим сканування забезпечував декілька разове проходження під плазмовим потоком кожної ділянки зразка. Завдяки цьому зразки оброблялися рівномірно.

Зразки складалися зі скляної пластинки та нанесеного на неї з одного боку тонкого шару поліімиду. Поліімід (комерційна назва AL3046, JSR, Япон), розведений у співвідношенні 1:1 в DMF (диме-

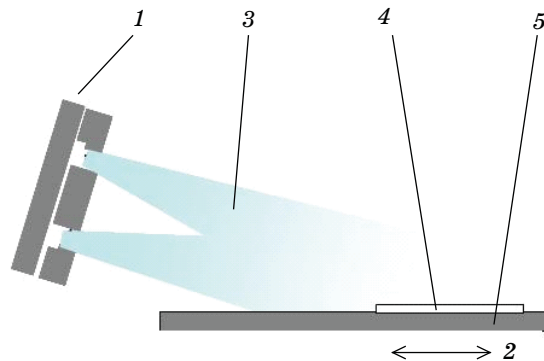


Рис. 1. Схема опромінення зразків: 1 — джерело плазми; 2 — напрямок руху зразка; 3 — плазмовий потік; 4 — зразок; 5 — тримач зразків.

тилформамід), було нанесено на порізане (13×25 мм) та очищене предметне скло фірми VWR International (25×75мм, товщина 1 мм). Розчин нанесено за допомогою центрифуги (швидкість обертання 3000 об/хв., тривалість 20–30 сек). Відразу після цього проводили висушування (80–90°C, 5–10 хв.) на нагрівному столику 'Corning' та відпал (220–230°C, 90 хв.) в сушильній шафі 'Termolab'. Зразки виготовлялися партіями. З кожної партії один зразок відбирався для дослідження нанорельєфу шару до оброблення плазмою.

Після оброблення плазмовим потоком з кожної серії закладених

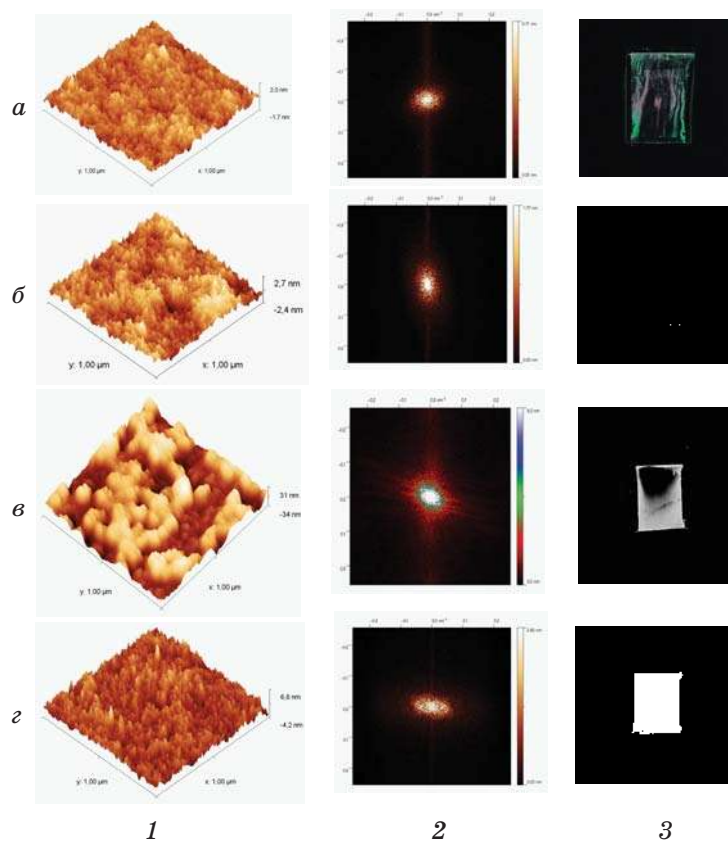


Рис. 2. Тривимірна реконструкція стану поверхні полііміду на основі даних сканівного мікроскопа (стовпчик 1) та 2D швидкий Фур'є-перетвір для неї (стовпчик 2). У стовпчику 3 — фото асиметричних РК-комірок, що демонструють орієнтацію рідкого кристала відповідними плівками. В комірках проекція напрямку опромінення (верхнє підложжя) та натирання (нижнє підложжя) антипаралельні. Комірки мають товщину 20 мкм та заправлені РК ZLI-2293 (Мерк). Час плазмового опромінення у випадках *a*, *б*, *в* і *г* становить відповідно 0, 2, 10 і 20 хв.

зразків відбирали 3 підложжя для тестування РК-орієнтації. Інші зразки міряли на серійному сканівному зондовому мікроскопі NanoScope IIIa (виробництва фірми Digital Instruments) в режимі періодичного контакту з кремнієвим зондом. В усіх випадках аналізувалися фрагменти поверхні розміром 1×1 мкм. Сканування поверхонь завжди виконувалося в напрямку паралельному проєкції осі плазмового жмута на площину зразка.

Для тесту РК-орієнтації виготовлялися симетричні (обидві підкладки оброблені плазмовим жмутом) та асиметричні (комбінація підкладок — опроміненої плазмою та натертої) РК-комірки. Проміжок між підкладками задавали за допомогою спейсерів розміром 20 мкм. Комірки заправлялися нематичним РК ZLI-2293 фірми Мерк за кімнатної температури за рахунок капілярних сил. Якість та тип орієнтації РК перевірялися в схрещених поляризаторах та за допомогою поляризаційного мікроскопу.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З метою з'ясування зв'язку між нанорельєфом поверхні та орієнтацією рідкого кристалу було виконано ряд опромінь з різним часом експозиції (від 0,5 до 30 хв.) та максимальним збереженням інших параметрів процесу без змін. Підложжя кожної серії (кожного часу опромінення) використовувалися як для дослідження нанорельєфу, так і для дослідження особливостей РК-орієнтації.

На рисунку 2 представлено тривимірні реконструкції рельєфу поверхні (колонка 1), швидкі Фур'є-перетвори (FFT) даних мірвання (колонка 2) та фото комірок, що демонструють тип і якість РК-орієнтації при різних дозах опромінення (колонка 3).

Порівнюючи тривимірні зображення, можна бачити, що нерівність (шорсткість) поверхні зростає з часом опромінення. Цей висновок підтверджують прямі розрахунки шорсткості проведені за допомогою оброблення мікроскопічних даних відповідним модулем програми Gwyddion 2.8. Нами визначалося середнє значення шорсткості в напрямку проєкції жмута на площину підложжя ($R_{||}$) та у напрямку перпендикулярному до площини падіння (R_{\perp}) (див. рис. 3, а). Відповідні значення шорсткості для різних доз опромінення представлено на рис. 4. Можна бачити, що обидва параметри шорсткості зростають зі збільшенням часу опромінення. В той же час змінюється співвідношення між $R_{||}$ та R_{\perp} : якщо до часу опромінення меншого 10 хв. $R_{||} < R_{\perp}$, то при більших часах нерівність змінюється на протилежну. Іншими словами, якщо до $t = 10$ хв. поверхня рівніша в напрямку проєкції жмута на підкладку, то при більшому часі вона стає рівнішою у напрямку перпендикулярному до площини падіння жмута. Це добре узгоджується із результатами Фур'є-перетворів (колонка 2). Останні вказують на ще один цікавий факт: при ча-

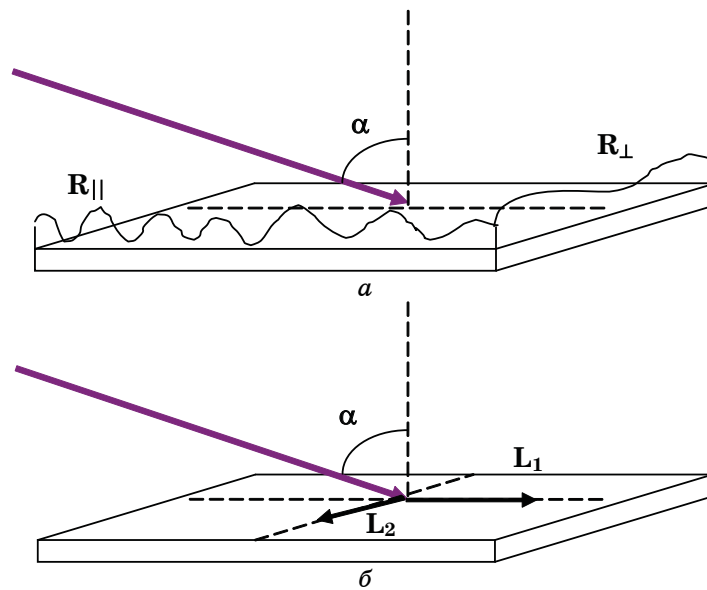


Рис. 3. Схеми, що вказують напрямок міряння коефіцієнтів шорсткості (а) та напрямку РК-орієнтації (б).

сах 10–15 хв. існує деякий проміжний стан між станами $R_{\parallel} < R_{\perp}$ та $R_{\parallel} > R_{\perp}$, коли шорсткість у переважній більшості просканованих місць стає майже ізотропною ($R_{\parallel} \approx R_{\perp}$).

Зіставимо тепер поведінку шорсткості та РК-орієнтації при зміні дози опромінення. На неопромінених плівках однорідної орієнтації РК не спостерігається (деяка орієнтація в напрямку заливання РК в комірку визначається напрямком потоку). При невеликих дозах

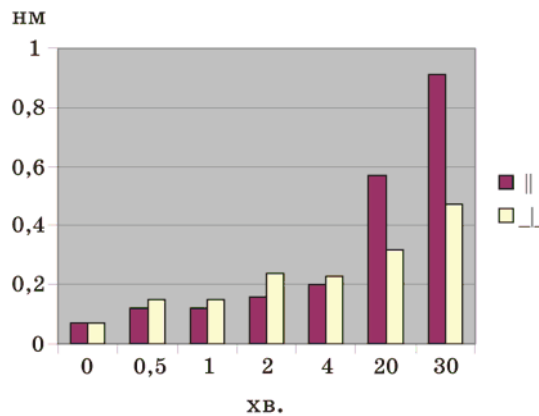


Рис. 4. Діаграма значень шорсткості при різних дозах опромінення.

опромінення (до 10 хв.) спостерігається орієнтація в площині падіння плазмового жмута з невеликим кутом переднахилу (легка вісь L_1 на рис. 3, б). Такий тип орієнтації ми називаємо першою орієнтаційною модою. При дозах більших за 15 хв. спостерігається планарна орієнтація з легкою віссю L_2 , перпендикулярною площині падіння жмута плазми (рис. 3, б). При цьому кут переднахилу рівний нулю. Другий тип орієнтації ми називаємо другою орієнтаційною модою. При проміжному часі 10–15 хв. орієнтація РК мультидоменна: поряд із орієнтацією в 1 та 2 моді спостерігаються домени з орієнтацією під кутом $\pm 45^\circ$ до напрямку опромінення. Порівняння колонок 1, 2 та 3 рис. 2 засвідчує, що існує чітка кореляція між анізотропією шорсткості та напрямком РК-орієнтації: рідкий кристал орієнтується у напрямку з меншою шорсткістю. Теоретично такий результат пояснюється мінімізацією вільної енергії РК у більш гладкому напрямку [9]. Це підтверджується багатьма спостереженнями РК-орієнтації на поверхнях з анізотропією рельєфу [10–14]. Кореляція між рельєфом та РК-орієнтацією спостерігається і при проміжних дозах опромінення: проміжний по анізотропії шорсткості стан поверхні добре узгоджується з існуванням проміжної мультидоменної орієнтації (рис. 2, в). Ці результати вказують на те, що анізотропія рельєфу є важливим, якщо не вирішальним, фактором РК-орієнтації на поверхнях оброблених плазмовим жмутом.

4. ВИСНОВКИ

Оброблення поверхні полііміду плазмовим потоком викликає зростання її шорсткості у нанометровому діапазоні висот рельєфу. При цьому виникають різні зміни в напрямку проєкції жмута на поверхню та у перпендикулярному напрямку. При різних дозах опромінення простежується чітка кореляція між анізотропією шорсткості та напрямком РК-орієнтації. При цьому виконується правило, теоретично встановлене Береманом [9]: РК орієнтується у напрямку з меншою шорсткістю. Це вказує на визначальну роль топологічного фактору в планарній орієнтації РК на поверхнях, оброблених йонними та плазмовими жмутами. Міжфазова взаємодія на межі РК-підложжя, безумовно, модифікує роль рельєфу, що проявляється у полярних переходах зчеплення та відмінності в орієнтації РК-сумішей з позитивною та негативною діелектричною анізотропією [8].

ПОДЯКИ

Автори висловлюють вдячність працівникам Центру колективного

користування приладами НАНУ «Діагностика напівпровідникових матеріалів, структур та прикладних систем» при Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України О. Литвин та П. Литвину за допомогу в мікроскопічних дослідженнях підкладок. Робота була підтримана цільовим проектом НАНУ 10/07-Н.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. B. K. Nayak et al., *Nanotechnology*, **18**: 195302 (2007).
2. N. Inagaki, S. Tasaka, J. Ohkudo, and H. Kawai, *Plasma Polymerization and Plasma Interactions with Polymeric Materials* (Ed. H. K. Yasuda) (New York: John Wiley&Sons: 1990), p. 399.
3. A. Holländer, J. Behnisch, and M. R. Wertheimer, R. d'Agostino et al., *Plasma Processing of Polymers* (Amsterdam: Kluwer: 1997), p. 411.
4. A. Holländer, J. E. Klemberg-Saphieha, and M. R. Wertheimer, *J. Polym. Sci. Part A*, **33**: 2013 (1995).
5. O. D. Greenwood, J. Hopkins, and J. P. S. Badyal, *Macromolecules*, **30**: 1091 (1997).
6. P. Chaudhari et al., *Nature*, **411**: 56 (2001).
7. O. Yaroshchuk, R. Kravchuk, A. Dobrovolsky, L. Qiu, and O. D. Lavrentovich, *Liq. Cryst.*, **31**, No. 6: 859 (2004).
8. O. Yaroshchuk, R. Kravchuk, A. Dobrovolsky, P. C. Liu, and C. D. Lee, *J. of the SID*, **13/4**: 289 (2005).
9. D. Berreman, *Phys. Rev. Lett.*, **28**: 1683 (1972).
10. M. Nakamura and M. Ura, *J. Appl. Phys.*, **52**, No. 1: 210 (1981).
11. Y. Shi, B. Cull, and S. Kumar, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, No. 17: 2773 (1993).
12. C. J. Newsome, M. O'Neill, and J. Farbey, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, No. 17: 2078 (1998).
13. M. H. Kim, J. D. Kim, T. Fukuda, and H. Matsuda, *Liq. Cryst.*, **27**, No. 12: 1633 (2000).
14. D. Dantsker, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *J. Appl. Phys.*, **89**, No. 8: 4318 (2001).