

УДК 537.9 : 536.77 : 539.143.33 : 539.216.2 : 532.696.1

Нанослой полипиромеллитимидных ориентантов жидких кристаллов для устройств органической электроники

Е.С. Кузьменко¹, А.А. Жуков¹, Е.П. Пожидаев², И.Н. Компанец²

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский научно-исследовательский институт космического приборостроения», 111250, Москва, ул. Авиамоторная, 53

² Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 53
E-mail: and_zhukov@mail.ru

Поступила в редакцию: 05.06.2009

Принята в печать: 06.10.2009

Исследована структура, термодинамические и оптические свойства полипиромеллитимидных нанослоев толщиной 8–23 нм, полученных на поверхности полупроводника путем нанесения на центрифуге из растворов преполимеров, и их последующей имидизации при температурах до 453 К. Обнаружено, что с уменьшением толщины нанослоев температура и время их имидизации резко понижаются. Показано, что слой полиимида толщиной менее 10 нм на поверхности полупроводника являются не сплошными, а самоорганизующимися разрывными покрытиями с характерными размерами полимерных островков в плоскости подложки порядка сотен нанометров. Доказана возможность использования указанных сплошных и разрывных нанослоев поверхности полупроводника в качестве ориентантов для жидких кристаллов, используемых при изготовлении гибких дисплеев.

NANO-LAYERS OF POLYPIROMELLITIMIDES AS ALIGNING LAYERS FOR LIQUID CRYSTALS USED IN ORGANIC ELECTRONICS DEVICES

Polyimide nano-layers whose thickness is 8–23 nm have been obtained on a semiconductor surface by a spin-coating of pre-polymers solutions and their subsequent imidization at temperatures up to 453 K. The structures, thermodynamical and optical properties of the layers were investigated. It was found that and the imidization time and the imidization temperature sharply reducing with decreasing of the nano-layers thickness. The layers of the polyimide with thickness less than 10 nm on the semiconductor surface is not continuous but self-assembling discontinuous polymeric coatings with a characteristic size of islands in the substrate plane order of hundreds of nanometers. Prove the use of these polymeric surface nano-structures as the aligning layers for liquid crystalline flexible displays manufacturing was grounded.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время предпринимаются попытки создания гибких устройств отображения информации на основе жидких кристаллов (ЖК). Гибкость таких устройств достигается за счет применения полимерных подложек вместо обычно используемых стеклянных [1]. В жидкокристаллических дисплеях со стеклянными подложками формирование оптически однородного слоя электрооптического материала осуществляется с помощью тонкого (приблизительно 100 нм) полимерного ориентанта, задающего одинаковое по всей площади экрана дисплея направление ориентации длинных осей молекул ЖК. В качестве ориентантов обычно используют полиимидные покрытия, которые получают путем нанесения на центрифуге из растворов преполимеров на поверхность прозрачного токопроводящего слоя полупроводника, напыляемого на поверхность стеклянной подложки. После нанесения растворов преполимеров для получения устойчивых полиимидных слоев проводят термоимидизацию. Ранее показано [2–5], что температура T_i , необходимая для полной имидизации полипиромеллитимидного ориентирующего слоя толщиной 100 нм, превышает 570 К.

В процессе изготовления гибких дисплеев нельзя проводить имидизацию ориентанта при указанной выше температуре T_i , сильно превышающей температуру размягчения обычно применяемых полимерных подложек ($T_c \approx 450$ К), например полиэфирсульфона или полиэтилентерефталата. Очевидно, совершенно необходимо найти условия формирования высококачественных ориентирующих слоев для гибких жидкокристаллических дисплеев при температуре, не превышающей температуру размягчения полимерных подложек, т.е. обеспечить выполнение условия:

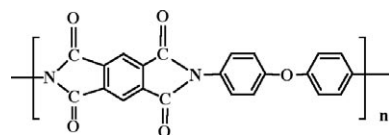
$$T_i < T_c, \quad (1)$$

что и является целью данной работы.

Полиимидные ориентирующие нанослой толщиной 5–20 нм в устройствах отображения информации на основе сегнетоэлектрических ЖК (СЖК) использовались и ранее [6, 7]. Их наличие является одним из необходимых условий существования эффекта мультистабильности состояний структуры ЖК и его следствием – возможностью формирования запоминаемых полутонковых изображений с непрерывной шкалой серого. Вместе с тем никаких исследований зависимости температуры T_i от толщины ориентанта в указанном интервале ранее не проводилось, а выполнено впервые в рамках данной работы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили полипиромеллитимидные нанослой толщиной 8, 18 и 23 нм, сформированные на поверхности прозрачного слоя полупроводника ИТО (90 % Al_2O_3 + 10 % SnO_2), нанесенного на стеклянную или гибкую подложку, и полученные на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4-оксиданилина со структурой повторяющихся звеньев:



Полиимидные покрытия получали методом центрифугирования раствора полиамидокислоты (ПАК) в диметилформамиде на предварительно подготовленной поверхности ИТО. В качестве подложек применяли жесткие стеклянные пла-

стинки и гибкие пластинки на основе пленок полиэтилен-терефталата. Для получения требуемых толщин ориентантов применяли растворы ПАК с различным содержанием сухого остатка (1 : 10, 1 : 20 и 1 : 40 объемных частей).

Процесс центрифугирования продолжался 35–40 с при скорости вращения ротора центрифуги 3000 ± 50 об/мин. Термоимидизацию проводили в три стадии: при температуре 353 ± 5 К в течение 30 мин, при ступенчатом подъеме температуры до 453 ± 5 К в течение 30 мин и выдержке при этой температуре в течение 2.5 ч. Для образцов толщиной 8 нм термоимидизацию проводили при температуре 353 ± 5 К в течение 30 мин и выдержке при температурах 393, 423 и 453 К в течение 220 мин.

Для определения ориентирующих свойств исследуемых нанослоев подготавливали электрооптические ячейки с асимметричными граничными условиями: на одной из поверхностей ИТО формировался и затем натирался слой полиимидного ориентанта, а на второй поверхности ИТО ориентант вообще отсутствовал. Толщина зазора для ЖК в электрооптических ячейках составляла 1.7 мкм. В качестве ЖК применяли сегнетоэлектрический жидкий кристалл СЖК-583 (по номенклатуре изготовителя – Физического института им. П.Н. Лебедева (ФИАН)).

Оценку термодинамических характеристик – свободной поверхностной энергии покрытия, ее полярной и дисперсионной составляющих проводили расчетным методом Дана-Кейбл-Фаукса согласно методике, развитой в работах [2, 3, 5], на основе полученных экспериментальных данных о смачивании поверхности покрытия жидкостями различной полярности по следующей формуле:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p}), \quad (2)$$

справедливой при условиях:

$$\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d; \quad \gamma_L = \gamma_L^p + \gamma_L^d. \quad (3)$$

В соотношениях (2) и (3) γ_L – свободная поверхностная энергия жидкости, мДж/м²; θ – угол смачивания, град; γ_L^d , γ_L^p и γ_S^d , γ_S^p – соответственно дисперсионные и полярные составляющие свободной поверхностной энергии жидкости и исследуемой поверхности, мДж/м².

Равновесные углы смачивания поверхности исследуемых покрытий эталонными жидкостями определяли методом проекции капли на экран, гониометрическим методом с помощью измерителя поверхностного натяжения САМ101 (Финляндия) и с помощью модернизированного микроинтерферометра Линника. В качестве эталонных жидкостей использовали деионизованную воду и α -бромнафталин. Точность измерений проекционным методом составляла 1 град, микроинтерференционным – 0.5 град. Измерения равновесных углов смачивания производились с интервалом 10 мин, количество измерений было не менее 3. По величинам дисперсионной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии, исходя из условия полного смачивания, расчетными методами с использованием среды MathCAD получали огибающие смачиваемости исследуемых поверхностей.

Толщину и измеряемое экспериментально эффективное значение коэффициента преломления полиимидных ориентантов определяли с помощью эллипсометра IR-VASE (США) и быстродействующего спектрального эллипсометрического комплекса (Россия) в диапазоне длин волн 300–1100 нм при угле падающего света 70°. Анализ эллипсометрических данных проводили в специализированной программной среде с использованием метода наименьших квадратов.

ТАБЛИЦА 1 | Толщина полиимидного нанослоя и эффективное значение его коэффициента преломления в зависимости от соотношения объемных частей ПАК-растворитель

Содержание «ПАК-растворитель», об.ч.	Толщина, нм	Коэффициент преломления
1 : 10	23	1.7
1 : 20	18	2.1
1 : 40	8	2.0

Качественный анализ покрытия осуществляли методами оптической и электронной микроскопии с помощью поляризационного микроскопа, оптического микроскопа Axioscop (Германия) при увеличении до 3000^x и растрового электронного микроскопа Quanta 600 F при увеличении 200 000^x, соответственно.

Измерение величины оптического контраста электрооптических ячеек с ориентирующими полиимидными нанослоями проводили на специализированном измерительном стенде. Для этого электрооптическую ячейку располагали между скрещенными поляризаторами (призмами Глана), и на нее направляли луч гелий-неонового лазера. Собственное контрастное отношение оптической измерительной схемы (без ЖК-ячейки) составляло 10 000 : 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Толщины и коэффициенты преломления полиимидных нанослоев, полученных на гибких подложках полиэфирсульфона, представлены в табл. 1.

Как видно из экспериментальных данных, с увеличением толщины покрытий от 8 до 23 нм величина коэффициента преломления уменьшается, соответственно, с 2 до 1.7 и приближается к величине коэффициента преломления полипиромеллитимидных пленок микронной толщины (1.55–1.8 для длин волн 400–1100 нм) [8]. Этот результат может свидетельствовать об «островковом», разрывном характере полиимидных покрытий толщиной 8–18 нм, сформированных при быстромеменяющемся поверхностном натяжении ПАК в процессе удаления растворителя и сильном влиянии поверхности подложки. Действительно, исследования структуры нанотолщинных покрытий, проведенные с помощью растрового электронного микроскопа, показали, что полиимидный ориентант толщиной 8 нм имеет «островковую» структуру (рис. 1а), а при толщине 23 нм покрытие уже сплошное (рис. 1б).

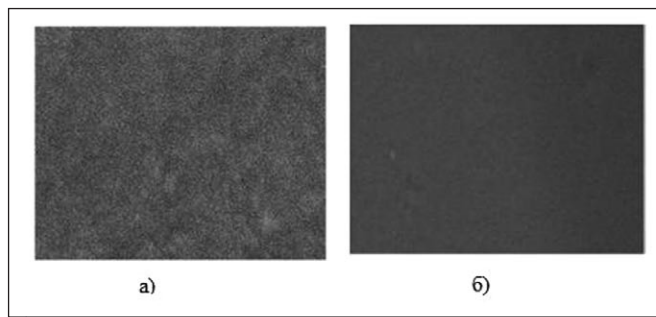


РИСУНОК 1 | Структура полиимидного нанослоя: а) «островковая» при толщине 8 нм; б) сплошная при толщине 23 нм. Увеличение микроскопа 200000^x

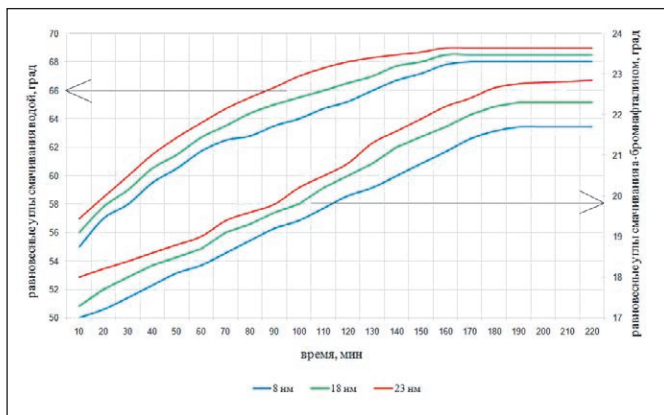


РИСУНОК 2 | Равновесные углы смачивания водой (значения углов указаны слева) и α-бромнафталином (значения углов указаны справа) поверхности полиимидных нанослоев толщиной 8, 18 и 23 нм в зависимости от времени имидизации при температуре 453 К

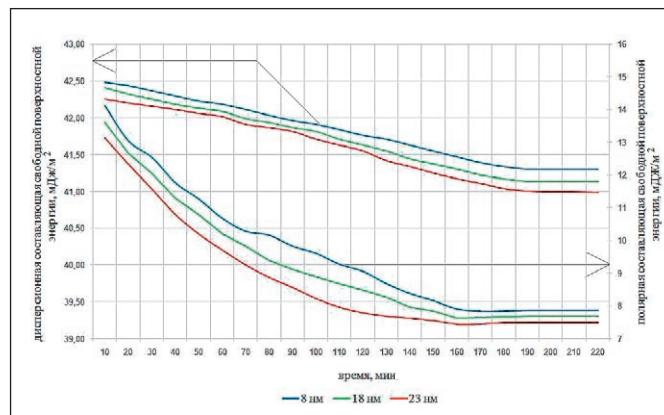


РИСУНОК 3 | Значения дисперсионной (указаны слева) и полярной составляющих (указаны справа) свободной поверхностной энергии полиимидных нанослоев толщиной 8, 18 и 23 нм в процессе имидизации при температуре 453 К

На рис. 2 представлены равновесные углы смачивания водой и α-бромнафталином (справа) поверхности полиимидных нанослоев толщиной 8, 18 и 23 нм, сформированных при постоянной температуре 453 К (что на 270 К ниже традиционно применяемых температур).

Результаты эксперимента показывают, что в процессе термообработки равновесные углы возрастают, при этом после 160 мин равновесные углы смачивания полярной водой достигают своих постоянных значений. Обращает на себя внимание факт зависимости углов смачивания от толщины покрытий, причем покрытия с большей толщиной смачиваются жидкостями заметно хуже.

На рис. 3 и 4 представлены значения дисперсионной и полярной составляющих и свободной поверхностной энергии полиимидных нанослоев толщиной 8, 18 и 23 нм в процессе имидизации при температуре 453 К.

Как видно из рис. 4, свободная поверхностная энергия полиимидных нанослоев, рассчитанная по равновесным углам смачивания (рис. 2), в процессе термообработки уменьшается преимущественно за счет полярной составляющей (рис. 3). Полярная составляющая свободной поверхностной энергии достигает постоянной величины после 160–170 мин обработки при температуре 453 К, что характеризует степень имидизации как исчерпывающую, поскольку известно, что снижение полярной составляющей свободной поверхностной энергии происходит за счет удаления растворителя и превращения раствора полиамидокислоты в полиимид [4,

5]. Свободная поверхностная энергия покрытий толщиной 8 нм в среднем на 15 % больше по сравнению с покрытиями толщиной 23 нм, что свидетельствует о разрывном характере покрытия и, как следствие, о влиянии полярной поверхности слоя ИТО подложки. Измеренное значение свободной поверхностной энергии нанослоев при низкотемпературной имидизации (48.3–49.2) мДж/м² несколько превышает опубликованное значение 44.9 мДж/м² [3] для высокотемпературной имидизации.

Результаты изменения свободной поверхностной энергии нанослоев в процессе имидизации хорошо коррелируют с экспериментальными данными для покрытий толщиной в единицы микрометров [5], однако температура имидизации для известных данных существенно выше, что может быть связано с увеличением скорости реакции имидизации по мере уменьшения толщины покрытий. Действительно, экспериментальные данные об изменении свободной поверхностной энергии полиимидных нанослоев толщиной 8 нм, полученных в процессе имидизации при предельных температурах 393, 423, 453 К, показывают резкую зависимость исчерпывающей стадии имидизации от температуры (рис. 5). Как видно из рисунка, для температуры 453 К характерное время выхода на плато зависимости свободной поверхностной энергии составляет 160 мин, для температуры 423 К — 140 мин, а для 393 К — 80 мин.

Огибающие кривые смачиваемости исследуемых поверхностей до и после процесса термоимидизации показаны

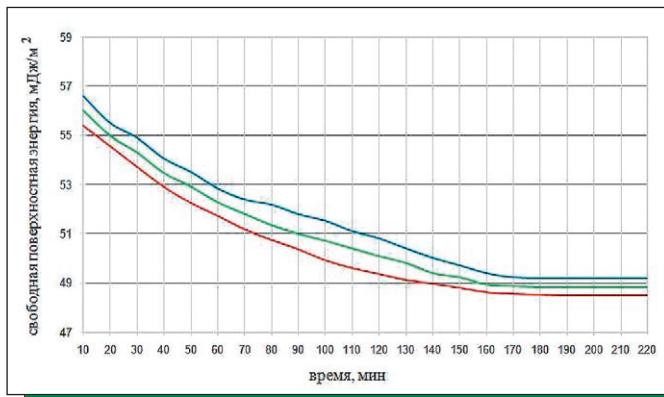


РИСУНОК 4 | Свободная поверхностная энергия полиимидных нанослоев толщиной 8, 18 и 23 нм в процессе имидизации при температуре 453 К

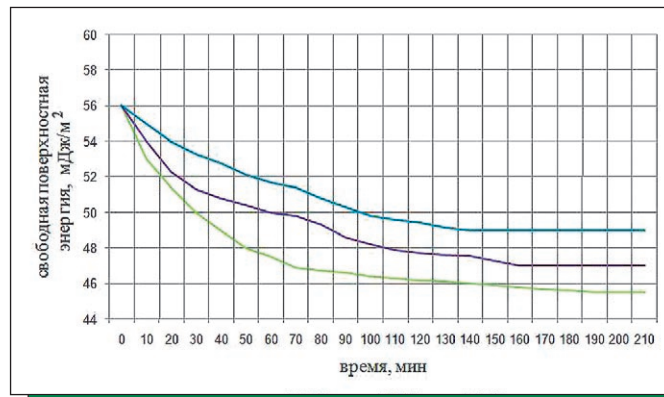


РИСУНОК 5 | Свободная поверхностная энергия полиимидных нанослоев толщиной 8 нм, в процессе имидизации при предельных температурах 393, 423, 453 К

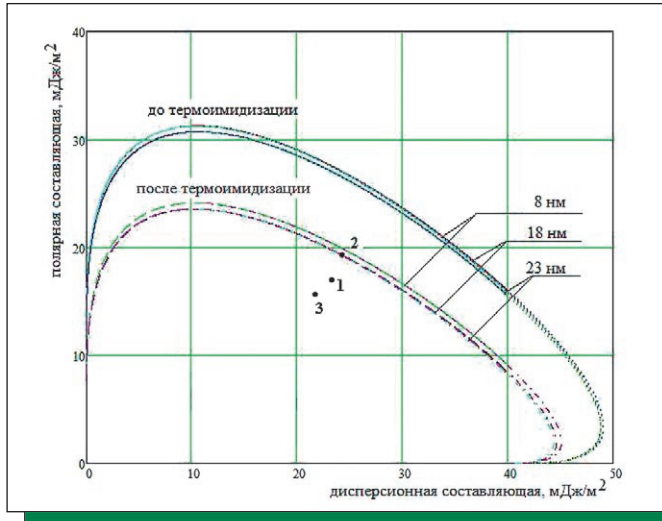


РИСУНОК 6 | Огибающие смачиваемости поверхности полиимидного ориентанта толщиной 8, 18 и 23 нм до и после процесса термоимидазации: 1 – СЖК-445А, 2 – СЖК-424, 3 – СЖК-500 [3]

на рис. 6. Указанные кривые рассчитаны по величинам дисперсионной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии. Видно, что после процесса термоимидазации область значительной свободной поверхностной энергии смачивающего поверхность ЖК (γ_L) сжимается. Известно, что планарная ориентация любого жидкого кристалла достигается при условии полного смачивания им поверхности ориентанта [3, 9, 10]. Это означает, что ориентация ЖК будет планарной и невырожденной, а контрастное отношение в дисплейной ячейке на основе ЖК будет удовлетворительным в случае, если величины свободной поверхностной энергии жидких кристаллов попадают внутрь кривых огибающих смачиваемости.

Сравнительный анализ величин свободной поверхностной энергии исследуемых нанослоев и известных сегнетоэлектрических жидких кристаллов СЖК-445А, СЖК-424 и СЖК-500, определенных расчетным методом Дана-Кейлбла-Фаукса согласно методике, развитой в работах [2, 3, 5], и на осно-

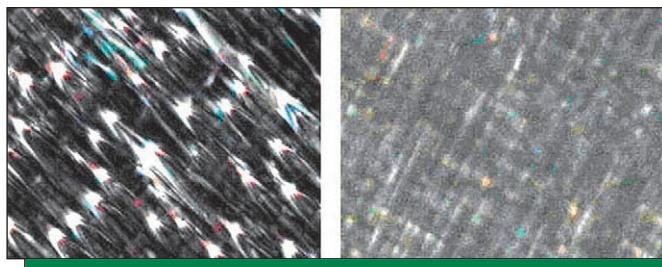


РИСУНОК 8 | Текстуры негеликоидальных смектических С* жидких кристаллов при толщине слоев 5 мкм: а) СЖК-424 ($\gamma_L^{СЖК-424} = 44.2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²), б) СЖК-500 ($\gamma_L^{СЖК-500} = 38.1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²) в ячейках с одинаковыми асимметричными граничными условиями: одна из поверхностей ИТО в ячейках покрыта слоем ориентанта толщиной 8 нм, на другой поверхности ИТО никакого ориентанта нет. Площадь изображений на микрофотографиях – 110 × 140 мкм

ве полученных экспериментальных данных о смачивании поверхности СЖК (поверхность СЖК при температуре 273–278 К ведет себя как твердое тело по отношению к смачивающим жидкостям [3]) жидкостями различной полярности, показывает [3], что эти типы ЖК полностью смачивают исследуемые поверхности, рис. 6.

Действительно, полученные экспериментальные данные по качеству ориентации и контрастному отношению в электрооптических ячейках подтвердили правильность термодинамического подхода – во всех случаях, когда величины свободной поверхностной энергии жидких кристаллов попадают внутрь кривых огибающих смачиваемости, наблюдается планарная ориентация. На рис. 7 представлена микрофотография в скрещенных поляризаторах электрооптической ячейки со слоем ЖК толщиной 1.7 мкм, изготовленной с использованием низкотемпературного нанотолщинного полиимидного ориентанта толщиной 23 нм при выбранных режимах имидизации (при температуре 453 К в течение 160 мин). Видно, что текстура слоя ЖК весьма однородна и характеризуется низкой плотностью дефектов ориентации. Низкая плотность дефектов является причиной высокого контрастного отношения, достигаемого при электрооптической модуляции света жидкокристаллической ячейкой.

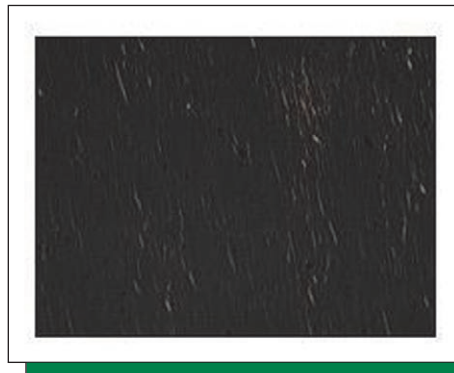


РИСУНОК 7 | Темное состояние электрооптической ячейки толщиной 1.7 мкм с исследуемым ориентантом толщиной 23 нм, заполненной жидким кристаллом СЖК-583

Для сравнения на рис. 8 приведены текстуры двух других сегнетоэлектрических ЖК, полученных при использовании ориентантов с высокотемпературной имидизацией $T_i > 700$ К [11]. В этом случае плотность дефектов гораздо выше, чем при низкотемпературной имидизации ориентанта, что видно из сравнения рис. 7 и 8.

На рис. 9 представлена осциллограмма электрооптического отклика ячейки, включающей ориентант, полученный при низкотемпературной имидизации. Оптическое качество этой ячейки иллюстрируется

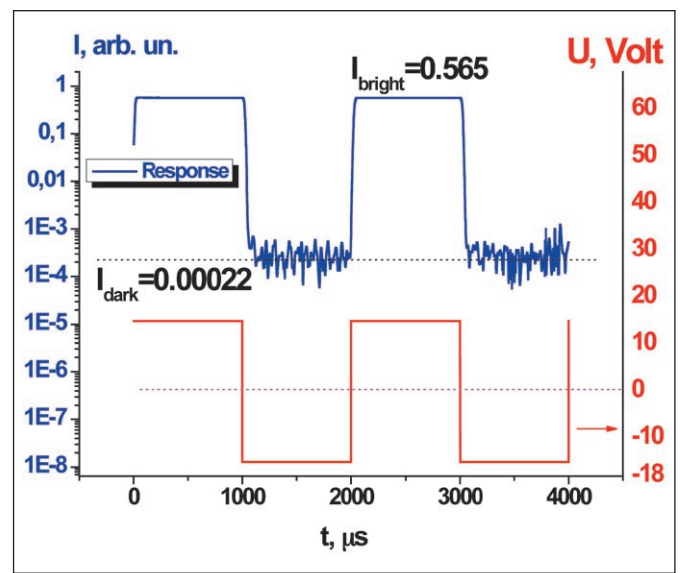


РИСУНОК 9 | Характерная осциллограмма (верхняя кривая) электрооптического отклика ячейки с ЖК и исследуемым полиимидным ориентантом, температура полной имидизации которого составляет 453 К, при приложении импульсов электрического напряжения U (нижняя кривая)

рис. 7. Из осциллограммы рис. 9 вычислено контрастное отношение $K = 2500 : 1$, что характеризует очень высокую ориентирующую способность исследованного низкотемпературного нанотолщинного ориентанта. Для вычисления контрастного отношения использована формула

$$K = I_{\max} / I_{\min}, \quad (4)$$

а смысл обозначений I_{\max} и I_{\min} понятен из рис. 9. Для сравнения отметим, что текстуре рис. 8а соответствует контрастное отношение $K = 8 : 1$, а текстуре рис. 8б — $K = 110 : 1$. Приведенное сравнение иллюстрирует преимущество низкотемпературной имидизации ориентанта перед высокотемпературной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами оптической и электронной микроскопии, эллипсометрии, термодинамическим расчетным методом Дана-Кейбла-Фаукса исследованы свойства полипиромеллитимидных нанослоев ориентантов ЖК, полученных при температуре имидизации до 453 К из растворов преполимеров.

Показано, что полиимидные нанослои толщиной 8 нм, формируемые из растворов, характеризуются «островковой» структурой, что проявляется в увеличенной свободной поверхностной энергии за счет ее полярной составляющей. Обнаружена резкая зависимость температурно-временных режимов имидизации от толщины полиимидных нанослоев: с уменьшением толщин от 23 до 8 нм температура и время имидизации могут быть снижены до 80 мин при 393 К.

Величина контрастного отношения в электрооптической ячейке с ориентантом на основе полипиромеллитимидного нанослоя толщиной около 20 нм и сегнетоэлектрического ЖК составила 2500 : 1. Полученные результаты свидетельствуют о высоких ориентирующих свойствах полипиромеллитимидных нанослоев, сформированных при температуре 453 К, и возможности их использования в качестве эффективных ориентантов не только для плоских, но и гибких жидкокристаллических дисплеев и других устройств органической электроники. ■

*Работа поддержана РФФИ
(грант № 08-07-13554-офи_ц).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машенко В., Беляев В. // Электронная бумага и гибкие дисплеи. Электронные компоненты. 2004. № 10. С. 1–3.
2. Pozhidaev E., Chigrinov V., Huang D., Zhukov A., Ho J., Kwok H.S. // Photoalignment of Ferroelectric Liquid Crystals. Japanese Journal of Applied Physics. 2004. V. 43. № 8A. P. 5440.
3. Жуков А.А., Пожидаев Е.П., Бакулин А.А., Бабаевский П.Г. // Энергетические критерии ориентации смектических С* жидких кристаллов в электрооптических ячейках. Кристаллография. 2006. Т. 51. № 4. С. 725–729.
4. Федоров Е.Ю., Кузьмин Н.Г., Коряев Е.Н., Холкина Т.В. Знакосинтезирующая электроника: структура и физическая химия полиимидных ориентирующих пленок. Саратов: СГАУ. 1999. С. 208.
5. Жуков А.А. Физико-химические и технологические основы получения полиимидных структур для микроэлектронных устройств микромеханики и микросенсорики. Дис. на соиск. уч. ст. д.т.н. М.: «МАТИ» – РГТУ им. К.Э. Циолковского, ОАО ЦНИИ «Циклон». 2003. С. 239.
6. Pozhidaev E.P., Chigrinov V.G., Bobilev Yu.P., Shoshin V.M., Zhukov A.A., Andreev A.L., Kompanets I.N., Li Xihua, Gukasjan E.E., Komarov P.S., Shadura O.A., Kwok H.S. // Operation steadiness and manufacturing prospects of passively addressed FLC displays possessing an inherent gray scale. Journal of the SID. 2006. V. 14. № 7. P. 633–641.
7. Pozhidaev E.P., Minchenko M.V., Shadura O.A., Andreev A.L., Kompanets I.N., Chigrinov V.G. // Birefringent and Light-Scattering FLC Display Cells based on Spatially Inhomogeneous Domain Structures: Physics and Applications. Proc. of Taiwan-Russia Joint Symp. on Soft Materials: Physics, Chemistry and Applications (Taiwan, 2007). 2007. P. 51–54.
8. Митрофанов А.В., Жуков А.А. // Тонкие полиимидные пленки для изготовления рентгеновских фильтров и окон. Труды XI Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» 10–14 марта 2007 г. Нижний Новгород. Т. 2. С. 349–350.
9. Kreagh L. T., Kmets A. R. // Mechanism of surface alignment in nematic liquid crystals, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1973. V. 24. P. 59–69.
10. Томили М.Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. СПб.: Политехника. 2001. С. 325.
11. Пожидаев Е.П. Физические свойства смектической С* фазы жидких кристаллов и принципы создания жидкокристаллических сегнетоэлектриков с заданными электрооптическими свойствами. Дис. на соиск. уч. ст. д.ф.-м.н. М.: Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН РАН). 2006. С. 375.