

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАПЫЛЕНИЯ ПЛЕНОК ОКИСЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И МЕТАЛЛОВ НА ОРИЕНТАЦИЮ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

© 2013 г. Л. П. Амосова, канд. физ.-мат. наук

СПбНИУ ИТМО, Санкт-Петербург

E-mail: l_amosova@mail.ru

В обзоре рассматривается влияние основных параметров режимов напыления окислов полупроводников и металлов на структуру и рельеф осаждаемой пленки и анализируются механизмы ориентации жидких кристаллов (ЖК) с помощью таких пленок. Приводится зависимость между углами напыления, наклона кристаллитов и наклона директора ЖК. Показано, что при увеличении угла напыления ориентирующей пленки относительно плоскости подложки энергетически выгодным может оказаться переход либо к планарной, либо к гомеотропной ориентации ЖК в зависимости от скорости напыления пленки.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, ориентация жидких кристаллов, окислы полупроводников и металлов, наклонное напыление.

Коды OCIS: 230.3720, 160.3710.

Поступила в редакцию 05.09.2012.

Чтобы жидкие кристаллы (ЖК) проявляли свои уникальные свойства, в частности, демонстрировали гигантское, управляемое внешним электрическим полем двулучепреломление, необходимо ориентировать молекулы ЖК (которые имеют вытянутую форму и представляют собой электрические диполи) таким образом, чтобы длинные оси диполей выстраивались в одном направлении. Это направление носит название директора ЖК и соответствует направлению его оптической оси.

Ориентация молекул ЖК задается либо с помощью механической обработки поверхности, либо нанесением на подложку поверхностно-активных веществ. Существуют также комбинированные методики. Выбор того или иного способа зависит от поставленной задачи. Для большинства дисплейных применений используют натирку полимерных покрытий, как более дешевый способ, позволяющий получать однородную ориентацию на большой площади. Тем не менее способ ориентации с помощью пленок окислов, напыленных в вакууме под некоторым углом к подложке, имеет свои сферы применения. Прежде всего он используется для структур малой площади, которые в процессе эксплуатации будут подвергаться неблагоприятным воздействиям (например, повышенной влажности, температуры, ради-

ации), к которым окислы устойчивее, чем полимеры. Кроме того, на параметры структур с тонким слоем ЖК (порядка 2 мкм) большое влияние оказывают материал ориентирующего слоя, его толщина и энергия связи с ЖК. Материал и толщина влияют главным образом на пороговое напряжение, в то время как энергия сцепления ЖК с ориентантом определяет рабочее напряжение и времена отклика. ЖК-устройства, ориентированные окислом, работают, как правило, при более низких напряжениях и обладают более высоким быстродействием [1]. Поэтому исследование возможности вариации начального угла наклона директора (направления оптической оси) ЖК в широких пределах и влияния его на оптические и динамические характеристики разрабатываемых оптических компонентов на основе ЖК, таких как аттенюаторы и переключатели для оптических телекоммуникационных систем, до сегодняшнего дня не потеряло своей актуальности.

1. Ориентирующие свойства окислов

Ориентирующие свойства окислов известны давно. Ориентация молекул ЖК происходит за счет их взаимодействия с пространственной периодической микроструктурой окисла, сфор-

мированной в процессе напыления. Возможность получения однородно ориентированных слоев ЖК с помощью косонапыленных пленок впервые показана в [2]. Практическое значение этого метода для ЖК-устройств стимулировало исследования особенностей явления ориентации, которые относились главным образом к пленкам SiO и GeO [2, 3], хотя ориентационный порядок в ЖК могут создавать косонапыленные пленки и других веществ, из которых чаще всего применяются окислы металлов [4].

Для того чтобы напыленная микроструктура обладала выделенным направлением, необходимо иметь точечный источник напыления. Поэтому из трех основных групп способов вакуумного нанесения пленок (термическое вакуумное испарение, распыление холодной мишени ионной бомбардировкой и осаждение из газовой фазы) для наклонной ориентации ЖК подходит только первая группа. В то же время получить планарную и гомеотропную ориентацию ЖК возможно и двумя другими способами, причем напылять не обязательно окислы. К термическим способам относятся резистивное и индуктивное напыление, а также напыление электронным и лазерным лучом. Физический процесс переноса вещества и роста пленки на подложке при этих методах практически идентичен, с той лишь разницей, что нагрев мишени производится различными способами. Разумеется, резистивным и индуктивным распылением можно наносить только достаточно легкоплавкие вещества. Особенностью метода является относительно высокая, плохо поддающаяся регулировке скорость напыления. Для более тугоплавких веществ используются электронно-лучевое и лазерное напыление. Однако применение для ориентации ЖК таких тугоплавких веществ, как окислы титана и гафния, может быть оправдано только для ЖК-структур отражательного типа, в которых данные вещества уже используются в качестве слоев диэлектрического зеркала. При этом возможность напыления зеркала и ориентанта в одном цикле предусматривает наличие в вакуумной камере манипулятора, позволяющего изменять угол наклона подложек в процессе напыления.

Несмотря на то что ориентируют ЖК оксиды и фториды многих металлов, а также полные и неполные окислы германия и кремния, чаще других используется монооксид кремния SiO. Основной причиной является относитель-

но небольшой угол наклона директора ЖК к подложке, который демонстрируют многие кристаллы, будучи ориентированы с помощью SiO; простота получения и дешевизна по сравнению с монооксидом германия. Получение небольшого угла наклона между директором ЖК и подложкой актуально для ЖК с положительной диэлектрической анизотропией, а таких кристаллов большинство. Неудивительно, что топография косонапыленных пленок SiO изучалась достаточно подробно, так же как и их ориентирующие свойства. Тем более что быстро развивающаяся электронная сканирующая и атомно-силовая микроскопия предоставили такую возможность.

2. Зависимость микроструктуры пленок окислов от режимов напыления

Одной из первых попыток проследить зависимость микроструктуры тонких пленок различных веществ (SiO, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgF₂) от скорости напыления и толщины пленки является работа [5]. К сожалению, объем и характер проведенных исследований не позволяют сделать какие-либо однозначные выводы. Напыление проводилось только под двумя углами (5° и 35°) к плоскости подложки. На приведенных в [5] фотографиях, выполненных с помощью сканирующего электронного микроскопа, на пленках SiO, напыляемых под углом 35° со скоростью 15 Å/с, не заметно никаких образований в направлении, перпендикулярном направлению напыления. При этом сами авторы признаются, что знакомы с работами, в которых такие образования наблюдались [6]. На пленках SiO₂ продолговатые островки кластеров заметны, но очень слабо выражены. Вывод авторов, что микроструктура пленок SiO не зависит от скорости напыления в диапазоне скоростей от 2 до 15 Å/с представляется спорным. В последующих исследованиях других авторов он был опровергнут. Что касается толщины пленок, то она изначально была выбрана слишком большой. Как было показано позднее, при толщинах пленки порядка 2000 Å зависимость углов наклона кристаллитов от толщины пленки выходит на насыщение.

С помощью сканирующего электронного и атомно-силового микроскопов разными авторами были исследованы зависимости квазипериодического рельефа напыляемой пленки

- от угла между плоскостью подложки и направлением на источник,
- от скорости напыления и энергии частиц напыляемого вещества,
- от толщины пленки.

Было показано, что, в первую очередь, на свойства напыляемой пленки влияет угол между плоскостью подложки и направлением на источник. От этого очень сильно зависит микроструктура пленки – форма и направление роста кристаллитов.

Если рассматривать скользящие углы напыления (до 10° между плоскостью подложки и направлением на источник или 90° – 80° при отсчете от нормали к подложке), то в этом диапазоне углов результаты всех исследователей достаточно близки друг к другу. Наблюдается наклонная столбчатая структура с длиной образующих ее кристаллитов от десятков до сотен ангстрем, обуславливающая наклонную ориентацию директора нематического жидкого кристалла (НЖК).

При больших углах наклона подложки к источнику наблюдается принципиальное расхождение литературных данных. Все исследования делятся на две большие группы в зависимости от условий напыления. При резистивном напылении (преимущественно легкоплавких неполных окислов германия и кремния GeO и SiO) при углах наклона подложки более 10° относительно направления на источник наблюдается уменьшение длины кристаллитов и образование канавок, вытянутых в направлении, перпендикулярном направлению на источник [7]. Если использовать такие пленки для ориентации НЖК, то ориентация будет планарной. При напылении электронно-лучевым способом длина кристаллитов не уменьшается вплоть до угла наклона подложки 35° и имеет место постепенный переход от наклонной к гомеотропной ориентации [8].

3. Неоднозначность изменения направления ориентации ЖК при варьировании угла и скорости напыления окисла

Согласно [6, 7, 9, 10] наклонная ориентация простых ЖК, таких как цианобифенилы, возможна лишь при углах напыления SiO более 80° относительно нормали к подложке, а в диапазоне углов $45^\circ < \alpha < 80^\circ$ имеет место планарная ориентация. Молекулы НЖК в этом случае располагаются в плоскости под-

ложки перпендикулярно направлению напыления, а не по направлению напыления, как при наклонной ориентации. Таким образом, при переходе от наклонной к планарной ориентации изменяется не только полярный, но и азимутальный угол. Поворот на азимутальный угол $\psi = 90^\circ$ возможен как по часовой стрелке, так и против часовой стрелки. Обычно при антипараллельной ориентации подложек (по направлению напыления и против него) в ЖК-слое наблюдаются два домена без деформации директора на их границе со значениями $\pm\psi$ на противоположных подложках. При углах менее 45° ориентация становится неоднородной. Максимальный полярный угол наклона директора НЖК 5СВ (пентил цианобифенил) составляет 35° к подложке [10]. Авторы [11] получали однородную ориентацию ЖК с помощью SiO₂ при напылении под углами 70° – 85° к нормали и в диапазоне углов 15° – 30° .

При резистивном напылении монооксида германия GeO под углом 5° длина кристаллитов составляла порядка 20 нм. Наблюдалась наклонная ориентация кристалла BL-037 (Merk) под углами 22° – 35° к подложке [12].

В случае, когда кристалл хорошо смачивает ориентант, углы наклона директора НЖК могут быть, наоборот, меньше угла наклона кристаллитов. В [5] приводится модель взаимодействия молекул ЖК с напыленной пленкой окисла, согласно которой угол наклона директора ЖК к подложке для E-7 (Merk) оказывается меньше угла наклона кристаллитов, что объясняется смачиваемостью ориентирующего слоя жидким кристаллом (рис. 1). Авторами [9] показано, что при скользящих углах напыления, когда угол между плоскостью подложки и направлением на источник не превышает 5° ,

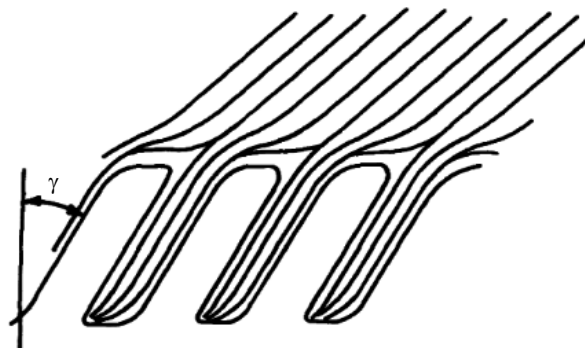


Рис. 1. Схема, поясняющая уменьшение угла наклона директора ЖК по сравнению с углом наклона кристаллитов [5].

отдельные “нити” кристаллитов SiO слипаются, что усиливает сцепление ЖК с ориентантом и, соответственно, также уменьшает угол наклона директора.

В работе [13] проанализировано влияние всех факторов на рост пленки и предложена модель, которой можно руководствоваться при выборе параметров напыления. Согласно теоретическим предсказаниям, для большинства веществ переход к гомеотропной (перпендикулярной подложке) ориентации ЖК (при медленном напылении ориентирующей пленки) происходит при угле напыления порядка 35° . Это связано с тем, что формирование столбчатой структуры или канавок на поверхности обусловлено эффектом “самозатенения” при скользящих углах напыления, в то время как при нормальном напылении получаются изолированные островки (кластеры) материала, сливающиеся при увеличении толщины в сплошную изотропную пленку [14]. При напылении SiO под углом 45° “столбики” получались высотой около 50 нм, а расстояние между ними составляло порядка 100 нм. Кластеры образовывали цепочки, разделенные хорошо заметными узкими канавками, вытянутыми в направлении, перпендикулярном направлению на источник. Следует отметить, что формирование цепочек кластеров характерно именно для монооксидов кремния и германия при напылении резистивным способом.

Предсказанный угол перехода от наклонной к гомеотропной ориентации при малых скоростях напыления достаточно хорошо подтверждается экспериментально многими авторами. В работе [8] с помощью атомно-силового микроскопа были исследованы рельеф и ориентирующие свойства пленок SiO₂, напыленных электронным лучом, при варьировании угла напыления от 0 до 90° . Сравнивались размеры кристаллитов, полученных при углах напыления 15° и 35° . При угле напыления 15° длина “столбиков” составляла 400 нм, высота – 15 нм, а расстояние между “столбиками” – 120 нм. При угле напыления 35° значения этих величин равнялись соответственно 560 нм, 40 нм и 200 нм. Видно, что получались значения того же порядка, что и для SiO [14]. Важным моментом является высокая прозрачность данного ориентанта в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра – 92%. В работе [8] приводятся также графические зависимости от угла напыления таких важных характеристик ЖК-ячеек, как быстродействие и кон-

трастное отношение, однозначно связанных с начальным углом наклона директора (рис. 2). На рисунке видно, что угол 35° является критическим: при больших углах наблюдается резкое ухудшение контраста и увеличение времени отклика.

Похожая текстура поверхности наблюдалась при наклонном напылении оксида церия лазерным лучом. При напылении под углом 5° к плоскости подложки высота кристаллитов получалась порядка 110 нм при примерно таком же расстоянии между ними. Однако при увеличении угла напыления до 35° и длина кристаллитов, и расстояние между ними уменьшались примерно до 30 нм [15]. Возможно, что сглаживание рельефа происходило в данном эксперименте как за счет увеличения толщины пленки при увеличении угла (постоянной оставалась толщина на контрольном стекле, расположенном нормально лучу), так и за счет вращения подложек вместе с эллиптическим алюминиевым зеркалом, вращение которого необходимо для предотвращения его выгорания. Углы наклона директора исследованного в работе двухчастотного ЖК-1001 изменялись от 36° до 84° , но данный кристалл демонстрирует в силу своих химических особенностей большой угол наклона при любом способе ориентирования. Для двухчастотных ЖК отсутствует эффект смачиваемости ориентанта, за счет чего углы наклона директора ЖК оказываются больше углов наклона кристаллитов.

Видимо, причиной уменьшения длины кристаллитов является слишком большая скорость напыления – большие кристаллы не успева-

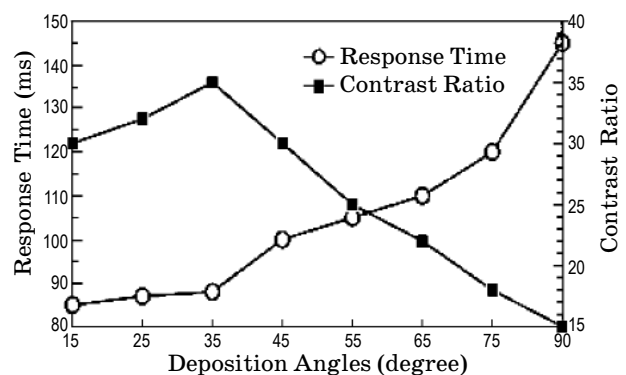


Рис. 2. Зависимость контрастного отношения и быстродействия ЖК-ячеек, ориентированных косонапыленными слоями SiO₂, от угла напыления [8].

ют формироваться, и пленка получается более мелкоструктурной. На процесс кристаллизации влияет не только количество осаждаемых в единицу времени частиц, но и их скорость. Имеет значение и температура подложки, на которую ведется напыление.

Скорость напыления является вторым по значимости фактором (после угла наклона подложки), влияющим на ориентирующие свойства косонапыленной пленки окисла: увеличение скорости напыления существенно сглаживает рельеф. Так, при увеличении скорости напыления SiO от 1 Å/с до 20 Å/с при напылении под углом $\beta = 5^\circ$ угол наклона директора кристалла E7 (Merk) к подложке увеличивается от 31° до 40° [14]. Это объясняется тем, что рельеф напыляемой пленки сильно сглаживается: длина столбиков уменьшается от 50 нм до 10 нм.

4. Зависимость ориентирующих свойств пленок окислов от их толщины

Многими авторами исследовалась зависимость ориентирующих свойств пленок окислов от их толщины. Толщина слоя ориентанта обычно контролировалась либо визуально по интерференционной окраске слоя на контрольном стекле в процессе нанесения ориентанта, либо по кварцевому датчику. В обоих случаях контрольная поверхность располагается нормально направлению на источник. Толщина ориентирующего слоя на контрольном стекле при измерении интерференционным методом рассчитывается по формуле

$$d_s = d_m \cos \alpha = (k/4) \cdot (\lambda/n) \cos \alpha, \quad (1)$$

где α – угол между нормалью к поверхности образца и направлением напыляющего пучка, d_s – толщина ориентирующего слоя, d_m – толщина слоя на контрольном стекле, k – порядок интерференции, λ – длина волны, n – коэффициент преломления.

Толщина слоя по кварцевому датчику рассчитывается аналогично.

В работе [9] исследовались пленки SiO, напыленные резистивным способом под углом 6° (84° между нормалью к подложке и направлением на источник), толщиной от 110 Å до 520 Å. При изменении толщины пленки в этом диапазоне угол наклона кристаллитов изменялся от 35° до 45° . Поскольку пленки напылялись на различные подложки, авторы высказывают предположение, что при малых тол-

щинах пленок существенное влияние на угол наклона оказывают свойства подложки. Если косонапыленные пленки предназначаются для ориентации ЖК, подложка почти всегда покрыта прозрачным электродом ИТО (Indium Tin Oxide – смесь окислов индия и олова). При больших толщинах пленок относительно большую роль играют параметры процесса напыления. Оптимальная толщина ориентирующих слоев составляла около 100 Å.

Подробно влияние толщины пленки на ее ориентирующие свойства исследовано в [10]. Исследования проводились для пленок SiO в диапазоне толщин от 10 до 200 Å. На рис. 3 представлена фазовая диаграмма ориентации НЖК 5СВ (пентил цианобифенил) косым напылением SiO от угла напыления α и толщины пленки d . Для углов напыления $80^\circ < \alpha < 90^\circ$ ориентация остается наклонной во всем диапазоне толщин от 20 до 200 Å. Для углов напыления $\alpha > 70^\circ$ наблюдается планарная ориентация при любых толщинах. В диапазоне углов напыления $70^\circ < \alpha < 80^\circ$ для малых толщин имеет место планарная ориентация, которая переходит к наклонной при толщинах более 20 Å.

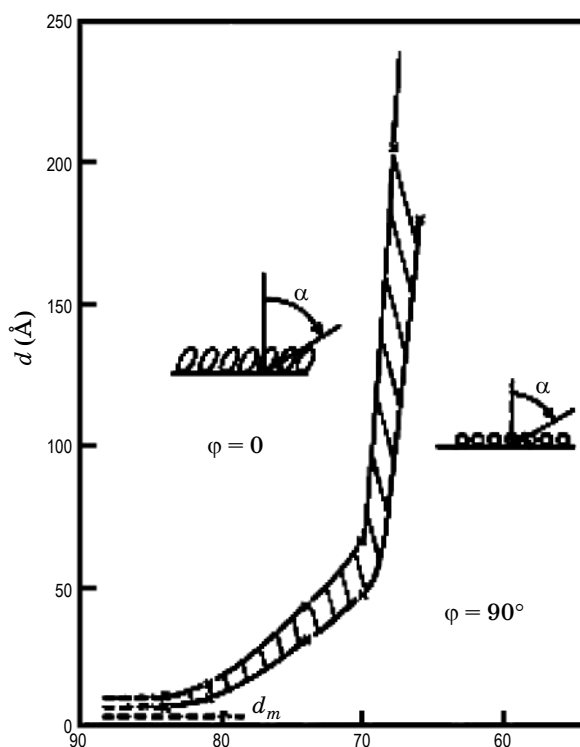


Рис. 3. Фазовая диаграмма ориентации НЖК 5СВ (пентил цианобифенил) косым напылением SiO от угла напыления α и толщины пленки d [10].

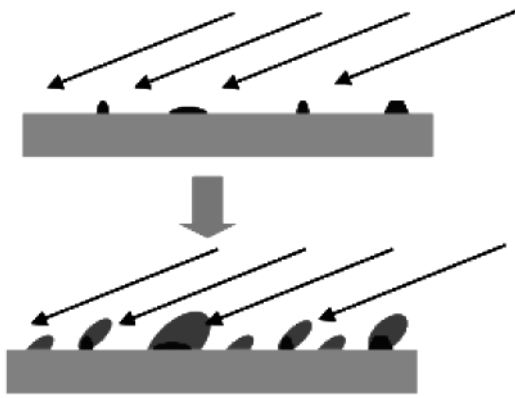


Рис. 4. Иллюстрация эффекта затенения при наклонном напылении [16].

Реальная толщина косонапыленной пленки всегда больше расчетной, что свидетельствует о ее пористости. Чем ближе угол напыления к нормали, тем меньше пористость пленки, причем плотность пленки увеличивается с увеличением ее толщины. Диаметр кристаллов у основания медленно возрастает с увеличением толщины пленки (как корень кубический из этой величины). Этот закон действует и при скользящем напылении, хотя в этом случае кристаллы все равно остаются далеко отстоящими друг от друга. Пористость пленки уменьшается с увеличением угла наклона: для угла напыления 60° к нормали и толщине 1500 \AA структура становится полностью монолитной [9].

В общем случае на угол роста кристаллитов должно влиять не только вещество подложки, но и ее обработка. В работе [16] показан механизм затенения микродефектами поверхности подложки при напылении пленок под скользящим углом (рис. 4).

В работах [5] исследовались многослойные пленки, полученные при изменении угла наклона подложки в процессе напыления. Показано, что углы наклона кристаллитов каждого отдельного слоя определяются, в основном, параметрами его напыления и не зависят от ориентации предыдущего слоя, на который он напыляется.

5. Моделирование процесса напыления пленок окислов

Разными авторами были предприняты попытки вывести соотношение между услови-

ями напыления и углом роста кристаллитов. Накопленные экспериментальные данные показывали, что увеличение температуры подложки и кинетической энергии напыляемых частиц ведет к уменьшению пористости пленок и получению более гладкой их поверхности. С увеличением углов напыления (при отсчете от нормали к подложке) пленка изменяется от сплошной до столбчатой структуры, что является следствием эффекта затенения, выраженного тем сильнее, чем больше угол. Изменение угла наклона кристаллитов с изменением угла наклона подложки относительно направления на источник хорошо описывается классическим тангенциальным законом для малых углов и заранее может быть предсказано для углов более 60° [13]. С другой стороны, угол наклона кристаллитов β уменьшается с увеличением энергии напыления из-за возрастания подвижности частиц на поверхности. Тангенциальный закон является эмпирическим и был выведен еще в 60-е годы. Он гласит, что при температурах подложки менее $0,3 T_{пл}$ вещества и углах наклона подложки более 60° образуется столбчатая структура, причем кристаллиты ориентированы ближе к перпендикуляру к подложке, чем направление на источник. Соотношение между этими углами может быть выражено как

$$\operatorname{tg} \alpha = 2 \operatorname{tg} \beta. \quad (2)$$

В работе [17] показано, что в случае малых скоростей напыления геометрические параметры рельефа слабо зависят от напыляемого вещества и значительно сильнее – от параметров напыления. Приводится соотношение между углом между нормалью к подложке и направлением на источник и углом наклона кристаллитов в столбчатой структуре:

$$\beta = \alpha - \arcsin \left(\frac{1 - \cos \alpha}{2} \right), \quad (3)$$

где α – направление на источник, β – угол наклона кристаллитов.

Это выражение ближе к экспериментальным данным, чем тангенциальный закон.

Мюллер предложил моделирование с помощью двухкоординатного метода Монте-Карло для исследования влияния на микроструктуру пленки скорости напыления и температуры подложки [18]. Его результаты показывают, что увеличение температуры подложки ведет к постепенному переходу от столбчатой пористой структуры к монолитной

плотно упакованной. При этом температура перехода повышается с увеличением скорости напыления.

Авторы [13] предлагают воспользоваться методом двухкоординатной молекулярной динамики для исследования процесса формирования микроструктуры пленки в зависимости от внешних условий. Особенный акцент в работе делается на понимание зависимости между шероховатостью и пористостью пленки. Метод молекулярной динамики представляет собой классическое уравнение движения по Ньюто́ну, проинтегрированное по всей плоскости XOY . Потенциальная энергия всей системы молекул может быть выражена как сумма взаимодействий всех пар атомов с использованием классического потенциала Леннарда-Джонса

$$U(r_{ij}) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4)$$

где $U(r_{ij})$ – энергия взаимодействия между атомами i и j , находящимися на расстоянии r_{ij} друг от друга, ϵ характеризует силу взаимодействия, а r_0 – характерная длина взаимодействия. Этот потенциал плавно спадает при $r = 2,1r_0$.

Моделируемая система является двумерной, лежащей в плоскости XU . Направление оси X параллельно плоскости подложки, а оси Y – перпендикулярно ему (рис. 5). Атомы пленки организованы в треугольную решетку, а сама пленка состоит из четырех слоев атомов. Ниж-

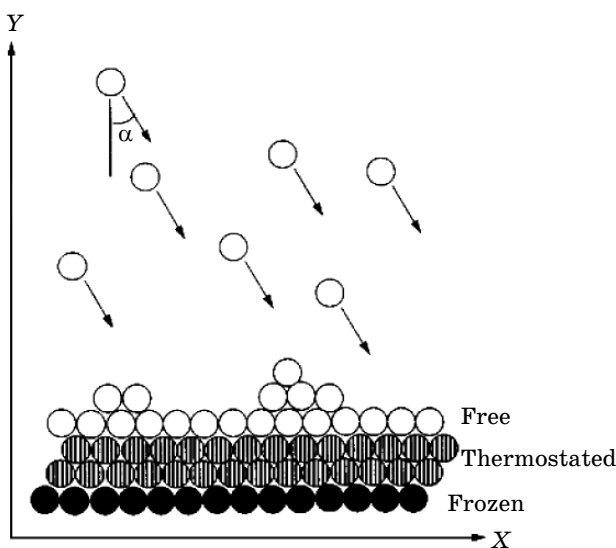


Рис. 5. Модель структуры наклонно напыленной пленки [13].

ний слой атомов, непосредственно соприкасающийся с подложкой, считается замороженным. Атомы двух следующих слоев “термостатированы”, что позволяет поддерживать заданную температуру подложки. С ростом пленки необходимо увеличивать высоту (толщину) термостатированного слоя во избежание перегрева. Верхний слой состоит из свободных атомов, чье передвижение полностью определяется межатомным взаимодействием. Если кинетическая энергия напыляемых атомов очень велика, они могут отразиться от поверхности подложки или даже выбить из нее атомы, которые уже там находились. Эти отраженные и инжектированные атомы будут взаимодействовать с первично падающими на подложку атомами и нарушать формируемую столбчатую структуру. Однако на практике описанный процесс обычно не наблюдается, поскольку требуемые для него скорости существенно превосходят реальные.

Одним из недостатков метода молекулярной динамики является ограниченный временной диапазон. Для преодоления этого недостатка приходится использовать ряд приближений. Авторы считают, что взаимодействие между частицами в газовой фазе отсутствует и, раз попав на подложку, атомы на ней остаются навсегда (не отражаются и не инжектируются). Поскольку при высоких скоростях напыления недостаточно времени для протекания процесса атомной диффузии при обычных температурах напыления, в модель закладываются несколько повышенные температуры (поверхностная диффузионная длина с ростом температуры увеличивается по экспоненциальному закону, а с увеличением скорости напыления уменьшается пропорционально единице, деленной на корень квадратный из скорости).

Произведенные расчеты подтверждают увеличение плотности пленки и уменьшение шероховатости ее поверхности с ростом температуры подложки. Схожие зависимости наблюдаются и при увеличении кинетической энергии напыляемых атомов. Наибольший же практический интерес представляют зависимости плотности и шероховатости от углов напыления (рис. 6). Полученные результаты расчетов хорошо согласуются с расчетами других авторов и с экспериментальными данными [9, 19]. Увеличение угла напыления (при отсчете от нормали) увеличивает угол наклона кристаллитов и шероховатость поверхности и уменьшает плотность пленки.

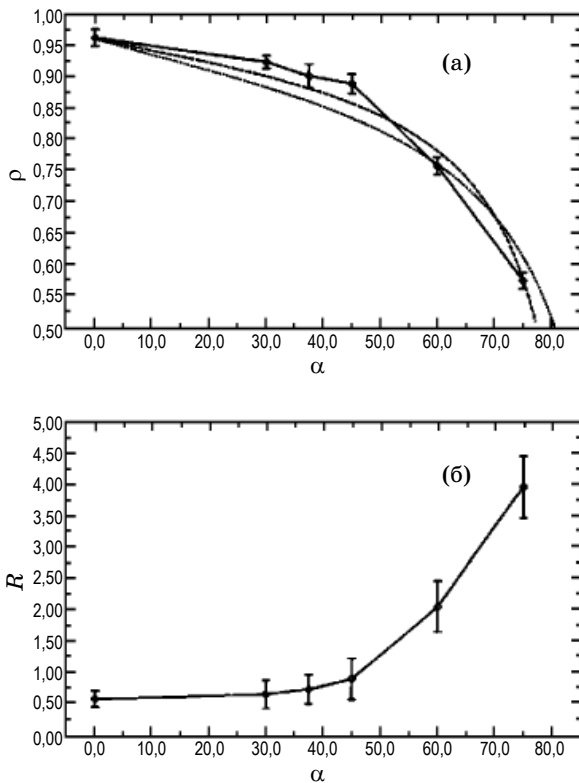


Рис. 6. Расчетная зависимость плотности напыляемой пленки (а) и шероховатости ее поверхности (б) от угла напыления [13].

6. Энергия связи ЖК с окислом при наклонном напылении

Говоря о методах ориентирования ЖК наклонным напылением окислов, следует обратить внимание на энергию связи кристаллов с ориентирующим слоем. Энергия связи молекул ЖК с ориентантом имеет несколько составляющих, которые подразделяются на дальнедействующие (Ван-дер-Вальса) и действующие на небольших расстояниях (диполь-дипольные). Обычно имеет место конкуренция между силами с различным радиусом действия, в результате чего угол наклона директора ЖК к подложке изменяется по мере удаления от нее [20].

В [21] рассматривается локальный переход Фредерикса. Авторы описывают ситуацию, когда дальнедействующие силы Ван-дер-Вальса стремятся ориентировать молекулы ЖК гомеотропно, в то время как силы диполь-дипольного взаимодействия с небольшим радиусом действия стремятся создать параллельную ориентацию. Результирующая энергия в этом случае описывается уравнением

$$2F = - \int_{\delta}^{\infty} u(z) \sin^2 \theta dz + \int_{\delta}^{\infty} K \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 dz + 2W \sin^2 \theta_0, \quad (5)$$

где z – расстояние от подложки, θ_0 – угол отклонения директора вблизи подложки, θ – фактический угол наклона по объему, F – полная свободная энергия, $u(z)$ – потенциал Ван-дер-Вальса, K – коэффициент упругости, W – поверхностная энергия связи.

Формула (5) предсказывает два перехода Фредерикса: от параллельной к наклонной ориентации и от наклонной – к гомеотропной. Эти переходы называют локальными в силу того, что они вызваны локальными силами (с малым радиусом действия).

Согласно классическим представлениям, если начальный угол наклона директора отличен от нуля, то порог Фредерикса (первый локальный переход Фредерикса), по величине которого определяют энергию сцепления ЖК с подложкой, отсутствует и переориентация молекул ЖК начинается при любых сколь угодно малых значениях электрических или магнитных полей. Здесь необходимо уточнить, что сказанное выше относится только к геометрически гладкой поверхности, размеры шероховатостей на которой малы по сравнению с размерами молекул ЖК. Если характерные размеры рельефа текстурированной поверхности сравнимы с размерами молекул ЖК, то угол наклона директора ЖК следует отсчитывать не от оси подложки, а от касательной к поверхности в каждой ее точке. Если отсчитывать угол наклона директора ЖК от угла наклона кристаллитов ориентирующего слоя, то этот угол оказывается близким к нулю, что и объясняет наблюдаемые большинством экспериментаторов относительно высокие пороги Фредерикса при углах наклона молекул к плоскости подложки 20° – 30° . Если при больших углах и больших скоростях напыления формируется рельеф, стимулирующий переход к планарной ориентации, то энергия сцепления в этом случае часто оказывается больше энергии сцепления с гладкой поверхностью. Только благодаря большой энергии сцепления работает модель, объясняющая отрицательные углы наклона директора относительно наклона кристаллитов ориентирующего слоя.

Что касается уменьшения энергии сцепления при увеличении угла напыления окисла, то этот эффект объясняется уменьшением контактирующей поверхности. Модель упругого взаимодействия подразумевает, что длина кристаллитов должна быть не меньше длины молекул ЖК. При наклонной ориентации длинные оси молекул располагаются параллельно кристаллитам. Если при скользящих углах напыления длина кристаллитов не только больше или равняется длине молекул, но возможно даже слипание нитей, увеличивающее контактирующую поверхность [9], то при больших углах напыления длина кристаллитов (особенно при термическом напылении) уменьшается. Поперек ступеньки уместается только часть молекулы, а большая ее часть оказывается висющей свободно, что делает энергетически выгодным переход к планарной ориентации с сопровождаемым его разворотом молекул в плоскости подложки на 90° . Что касается совсем тонких пленок SiO, толщиной не более $20\text{--}30 \text{ \AA}$, то наклонная ориентация на них вызвана скорее ордоэлектрическим эффектом, чем взаимодействием с кристаллитами [10].

В работе [9] рассматриваются ориентирующие свойства исследованных пленок. На рис. 7 показано, что зависимость угла наклона директора на границе раздела ЖК с SiO от толщины слоя SiO ведет себя так, как было предсказано ранее теоретически для сильного ордоэлектрического взаимодействия, когда параметр порядка выше в объеме кристалла, чем на границе раздела [22] – с увеличением толщины $\cos^2\theta_0 \rightarrow 1/3$. Это показывает, что с увеличением толщины ориентирующего слоя усиливается влияние ордоэлектрического эффекта относительно взаимодействий, вызванных силами Ван-дер-Ваальса. Полученное предельное значение угла косвенно подтверждает теорию таяния (нарушения упорядочения) нематика вблизи шероховатой поверхности.

В ряде случаев используются ЖК-смеси с отрицательной диэлектрической анизотропией, которые в исходном состоянии обычно требуют гомеотропной ориентации (длинные оси молекул перпендикулярны подложке). Если получение заданного начального угла наклона директора в случае планарной ориентации кристаллов с положительной диэлектрической анизотропией является относительно простой задачей, то контролируемое регулирование начального угла при гомеотропной ориентации кристалла осуществить несколько

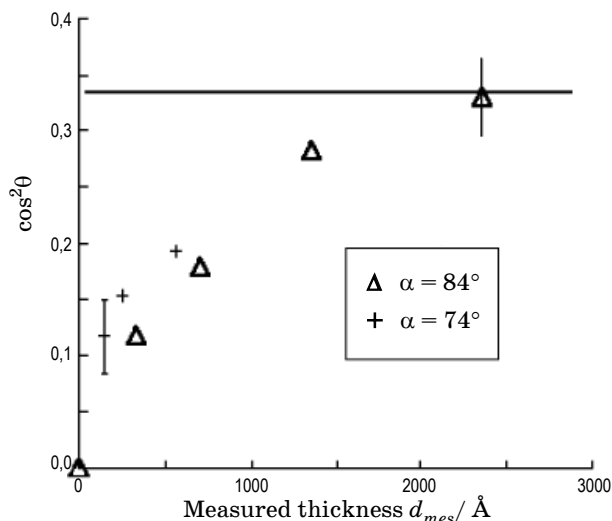


Рис. 7. Зависимость угла наклона директора на границе раздела жидкого кристалла с SiO от толщины слоя SiO для двух углов напыления α [9].

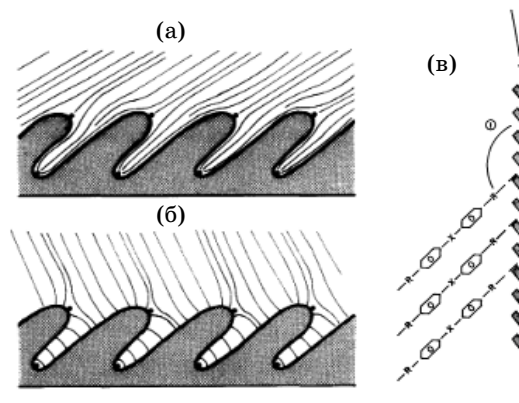


Рис. 8. Ориентация директора НЖК параллельно (а) и перпендикулярно (б) к косонапыленной поверхности и направление наклонной ориентации молекул НЖК на косонапыленной пленке SiO, обработанной гомеотропно ориентирующим веществом (в) [23].

сложнее. Одним из вариантов является обработка косонапыленного рельефа веществом, обеспечивающим гомеотропную ориентацию. В результате такой комбинированной обработки угол наклона директора изменяется ровно на 90° (рис. 8) [23].

Заключение

Из сказанного можно сделать вывод, что углы наклона директора жидкого кристалла и его энергия связи с ориентирующим слоем в случае ориентации наклонным напылением

окисла не являются постоянными величинами для каждой пары ориентант–ЖК, как это имеет место для химических методов ориентации, а в значительной степени зависят от микроструктуры ориентирующей пленки. В свою очередь, микроструктура пленки зависит от условий напыления, основными из которых являются угол между плоскостью подложки и направлением на источник, скорость напыления и толщина. При ориентации жидких кристаллов на текстурированных поверхностях всегда имеет место конкуренция между взаимодействием молекул ЖК с ориентирующей поверхностью (смачиванием) и друг с другом, приводящая к зависимости осей легкого ориентирования ЖК от геометрии рельефа. Данное обстоятельство приводит к неоднозначности направления ориентации ЖК при напылении ориентанта под большим углом к плоскости подложки. В зависимости от условий напыления и полученного рельефа более энергетически выгодной может оказаться либо планарная ориентация ЖК с положи-

ем директора перпендикулярно направлению напыления, либо гомеотропная. Представляет также интерес получение промежуточного начального угла наклона директора $30^\circ < \theta_p < 90^\circ$ и исследование его влияния на динамические характеристики ЖК-ячеек для расширения возможностей разрабатываемых устройств. Наклонное напыление позволяет варьировать угол в достаточно широких пределах за счет параметров напыления для одной и той же пары ориентант–жидкий кристалл.

Основными сферами применения метода ориентации ЖК наклонным напылением окислов являются структуры малой площади, которые в процессе эксплуатации будут подвергаться неблагоприятным воздействиям, а также структуры с тонким слоем жидкого кристалла, для которых данный метод обеспечивает существенный выигрыш в напряжениях (пороговом и рабочем) и временах отклика.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по ГК №11.519.11.4010.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. John L. Janning. Thin film surface orientation for liquid crystals // Appl. Phys. Lett. 1972. V. 21. № 4. P. 173–174.
3. Горбунов О.Б., Мухаев А.А., Курчаткин С.П., Севостьянов В.П., Филипченко В.Я., Финкельштейн С.Х. Ориентация жидких кристаллов с помощью косонапыленных пленок монооксида германия // Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 3. С. 467–470.
4. Коньяр Ж. Ориентация нематических жидких кристаллов и их смесей // Минск: Университетское, 1986. 104 с.
5. Wilson T., Boyd G.D., Westerwick E.H., Storz F.G. Alignment of Liquid Crystals on Surfaces with Film Deposited Obliquely at Low and High Rates // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1983. V. 94. P. 359–366.
6. Goodman L.A., McGinn J.T., Anderson C.H., Digeronomo F. Topography of obliquely evaporated silicon oxide films and its effects on liquid crystal orientation // IEEE Trans. Electron Devices. 1977. ED-24. P. 795.
7. Urbach W., Boix M., Guyon E. Alignment of nematics and smectics on evaporated films // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. № 9. P. 479–481.
8. Wan-Rone Lioua, Chin-Ying Chenb, Jyh-Jier Hoa, Chao-Kuei Hsua, Chung-Cheng Changa, Robert Y. Hsiaoc, Shun-Hsyung Changa. An improved alignment layer grown by oblique evaporation for liquid crystal devices // Displays. 2006. V. 27. № 2. P. 69–72.
9. Mokade M., Martinot-Lagarge Ph., Durand G., Granjean C. SiO Evaporated Films Topography and Nematic Liquid Crystal Orientation // J. Phys. II France. 1997. № 7. P. 1577–1596.
10. Mokade M., Boix M., Durand G. Order Electricity and Oblique Nematic Orientation on Rough Solid Surfaces // Europhysics Letters. 1988. V. 5. № 8. P. 697–702.
11. Celinski Z., Reisman L., Harward I., Glushchenko A. New alignment liquid crystal techniques for operation at harsh ambient conditions and high intensity light // Proc. SPIE. 2009. V. 7329. P. 73290G 1-5.

12. *Коншина Е.А., Федоров М.А., Амосова Л.П., Воронин Ю.М.* Влияние поверхности на фазовую модуляцию света в слое нематического жидкого кристалла // Журнал технической физики. 2008. Т. 78. № 2. С. 71–76.
 13. *Liang Dong, Richard W. Smith, David J. Srolovitz.* A two-dimensional molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. № 10. P. 5682–5690.
 14. *Julian Cheng, Boyd G.D., Storz F.G.* A scanning electron microscope study of columnar topography and liquid crystal alignment on obliquely deposited oxide surfaces at low rates // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 37. № 8. P. 716–719.
 15. *Коншина Е.А., Иванова Н.Л., Парфенов П.С., Федоров М.А.* Динамика переориентации двухчастотного нематического жидкого кристалла с квазигомеотропной структурой // Оптический журнал. 2010. Т. 77. № 12. С. 45–51.
 16. *Zhao Y.-P., Ye D.-X., Wang G.-C., Lu T.-M.* Designing Nanostructures by Glancing Angle Deposition // Proc. SPIE. 2003. V. 5219. P. 59–73.
 17. *Trait R.N., Smy T., Brett M.J.* Modeling and characterization of columnar growth in evaporated films // Thin Solid films. 1993. V. 226. P. 196.
 18. *Muller K.H.* Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. P. 2573–2576.
 19. *Paik S.M., Kim S., Schuller I.K., Ramirez R.* Surface kinetics and roughness on microstructure formation in thin films // Phys. Rev.B.1991. V. 43. № 2. P. 1843–1846.
 20. *Cheng Chen, Philip J. Bos, James E. Anderson.* Anchoring transitions of liquid crystals on SiO_x // Liquid Crystals. 2008. V. 35. № 4. P. 465–481.
 21. *Dubois-Violette E., de Gennes P.G.* Effect of Long Range Van der Waals Forces on the Anchoring of a Nematic Fluid at an Interface // J. Coll. Int. Sci. 1976. V. 57. P. 403.
 22. *Barbero G., Durand G.* Order parameter spatial variation and anchoring energy for nematic liquid crystals // J. Appl. Phys. 1991.V. 69. № 10. P. 6968–6973.
 23. *Heffner W.R., Berreman D.W., Sammon M., Meiboom S.* Light crystal alignment on surfactant treated obliquely evaporated surfaces // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. № 2. P. 144–146.
-