

Физика

Научная статья

УДК: 532.783; 535.016; 53.043

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.4.47

РЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИИМИДНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОРИЕНТИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДУЛЯТОРОВ СВЕТА

Н. В. Каманина^{1,2,3*}, А. С. Тойкка^{1,2,3}, Г. Н. Зверева⁴, П. В. Кужаков^{1,3}, Я. В. Барнаш^{2,3}, С. А. Тарасов²

¹Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия
Научно-производственное объединение «Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова»,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский электротехнический университет (ЛЭТИ), Санкт-Петербург, Россия

³НИЦ «Курчатовский институт» – Институт ядерной физики (ПИЯФ), Гатчина, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации, Санкт-Петербург, Россия

*Адрес для переписки: nvkamanina@mail.ru

Аннотация. В работе рассмотрены различные рельефы поверхности тонкопленочных полиимидных композиций, структурированных разными методами с применением излучения УФ- и ИК-спектра для их последующей рекомендации по использованию при разработке свето- и электро-адресуемых жидкокристаллических пространственно-временных модуляторов света. Проведены спектральные измерения, определены контактные углы смачивания структурированной поверхности, а также выполнен атомно-силовой анализ. На основе полученных данных предложено эффективно использовать таковые разработки для конструирования модуляторов и конверторов лазерного излучения, где в качестве электрооптического модулирующего слоя используется жидкокристаллическая мезофаза.

Ключевые слова: органические материалы, полиимидные слои, жидкие кристаллы, лазерное воздействие УФ- и ИК-диапазона спектра, рельеф поверхности, смачиваемость

Для цитирования: Каманина Н. В., Тойкка А. С., Зверева Г. Н., Кужаков П. В., Барнаш Я. В., Тарасов С. А. Рельеф поверхности полиимидных тонкопленочных ориентирующих материалов для жидкокристаллических модуляторов света // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2021. Т. 21, № 4. С. 47–52.

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.4.47.

Research Article

SURFACE RELIEF OF POLYIMIDE THIN-FILM ORIENTING MATERIALS
FOR LIQUID CRYSTALLINE LIGHT MODULATORSN. V. Kamanina^{1,2,3*}, A. S. Toikka^{1,2,3}, G. N. Zvereva⁴, P. V. Kuzhakov^{1,3}, Ya. V. Barnash^{2,3}, S. A. Tarasov²¹Vavilov State Optical Institute, Saint-Petersburg, Russia

Scientific and Production Association «Vavilov State Optical Institute», Saint-Petersburg, Russia

²Saint-Petersburg Electrotechnical University («LETI»), Saint-Petersburg, Russia³SRC «Kurchatov Institute – Petersburg Institute of Nuclear Physics, Gatchina, Russia⁴Saint-Petersburg University of Civil Aviation, Saint-Petersburg, Russia

*Corresponding author: nvkamanina@mail.ru

Abstract. Various surface reliefs of thin-film polyimide compositions structured by different methods using UV and IR radiation are considered for subsequent recommendations of their application in the light- and electro-addressable liquid crystalline spatiotemporal light modulators. Spectral measurements were carried out and contact wetting angles of the structured surface were determined. The atomic force analysis of the structured surface was also performed. Based on the obtained data, it is proposed that the performed product developments can be effectively used for the design of laser radiation modulators and converters, in which a liquid crystalline mesophase functions as an electro-optical modulating layer.

Key words: organic materials, polyimide layers, laser interaction in the UV and IR-spectral range, surface relief, wettability

For citation: Kamanina N.V., Toikka A.S., Zvereva G.N., Kuzhakov P.V., Barnash Ya.V., Tarasov S.A. Surface relief of polyimide thin-film orienting materials for liquid crystalline light modulators. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2021, **21** (4), 47–52 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCApl.2021.4.47.

Введение

Известно, что пространственно-временные модуляторы света (ПВМС), функционирующие как в моде на просвет, так и в моде на отражение, являются одним из ключевых элементов узкоспециальных лазерных и широко применяемых оптоэлектронных схем [1–7]. В таких модуляторах для работы в разных спектральных диапазонах и при различных управляющих воздействиях, в качестве фоточувствительных слоев для непосредственной записи информации могут быть использованы различные композиции, как-то: ZnSe, ZnS, Si, полиимид (ПИ), поливинил-карбазол, полианилин, α -Si:H, α -SiC:H, CdSe, CdTe, др. В качестве модулирующего слоя могут выступать твердотельные электрооптические кристаллы KDP, DKDP, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, LiNbO_3 , др., а также жидкокристаллические (ЖК) среды. При этом в силу малого управляющего напряжения, а также приемлемого дизайна модуляторы с электрооптическим ЖК-слоем имеют определенный приоритет. В данных ЖК-ПВМС зачастую применяется довольно большое

число технологических операций, связанных с формированием фоточувствительного слоя для записи информации, с созданием способа ориентирования последующего модулирующего слоя, способствующего определенной укладке ЖК-молекул, другие необходимые операции. В качестве ориентирующих слоев могут выступать полимерные высокоомные покрытия, оксиды церия, кремния и германия, ряд геометрических построений, способных создавать определенный рельеф поверхности. В этом ключе полезно изучить новые технологические возможности, способные уменьшить число функциональных слоев в сложной сэндвич-структуре ЖК-ПВМС, отказавшись, скажем, от прямого ориентирующего слоя, используемого для укладки ЖК-молекул в планарном или гомеотропном состояниях.

В настоящей работе на примере полиимидных фоточувствительных слоев, что ранее нами были исследованы лазерными методами в видимом диапазоне спектра на длине волны 532 нм, впервые представлены данные по получению разных рельефов поверхности напрямую на поли-

имиде, облученном в УФ- и ИК-областях спектра, что позволяет ориентировать жидкокристаллические диполи при последующем конструировании ЖК-ПВМС.

Экспериментальные условия (Experimental conditions)

В данном исследовании использовались фоточувствительные слои полиимидов, изученных в работах [8–10]. Для тщательного исследования был выбран фоточувствительный слой полиимида, sensibilizированного фуллереном C_{70} , поскольку такая sensibilizация позволяла существенно расширить спектральные особенности полиимидного материала от 380–400 нм вплоть до длины волны 1,315 мкм [11]. Матричный образец с фото-слоем ПИ+0,5 вес. % C_{70} на стеклянной подложке из материала – крон К8 был разделен на 4 части для планомерных экспериментов.

В качестве источника облучения использовался CO_2 -лазер с p -поляризованным излучением, на длине волны 10,6 мкм с мощностью 30 Вт и скоростью распространения поверхностной элек-

тромагнитной волны (ПЭВ) $\sim 2\text{--}5$ см/с, а также ВУФ-облучение эксимерных ламп на длинах волн 126 и 172 нм. ВУФ-облучение проводилось через слой воздуха толщиной $d = 0,3$ мм.

Спектры материалов были получены на Фурье-спектрометре FSM-1202, работающем в спектральном диапазоне 1–2,5 мкм, микроскоп POLAM-P312 был применен для получения изображения отпечатка ПЭВ на полиимиде, прибор ОСА 15ЕС, приобретенный у компании LabTech Co (Санкт-Петербург-Москва, Россия), использовался для измерения угла смачивания поверхности.

Анализ модифицированной поверхности проводился с помощью атомно-силового микроскопа Solver Next AFM (приобретен у компании NT MDT Co., Зеленоград, Московская область, Россия).

Результаты и обсуждение (Results and discussion)

Общий вид образца и рельеф поверхности, полученный на полиимиде при воздействии ПЭВ, представлен на рис. 1, *a* и *b*, соответственно.

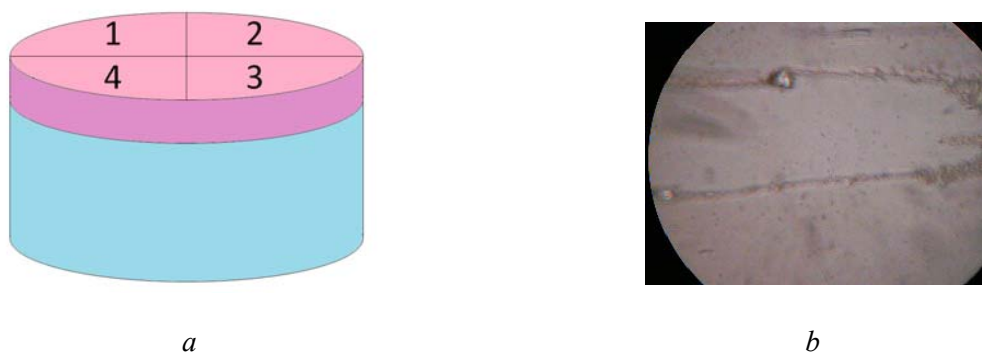


Рис. 1. Схематичное изображение образца полиимида (*a*) с делением областей воздействия:

1 – матричный образец sensibilizированного полиимида; 2 – тот же образец, облученный на длине волны 172 нм в течение 60 с при плотности энергии 130 мДж/см²; 3 – тот же образец, облученный на длине волны 172 нм в течение 180 с при плотности энергии 400 мДж/см²; 4 – тот же образец, облученный на длине волны 126 нм в течение 60 с при плотности энергии 18 мДж/см². Оптический снимок полиимидной поверхности (*b*), обработанной ПЭВ на длине волны 10,6 мкм. Размер бороздки кратен 10–12 мкм

Fig. 1. Schematic image of a polyimide sample (*a*) with the division of the impact areas: 1 – the matrix sample of sensibilized polyimide; 2 – the same sample irradiated at a wavelength of 172 nm for 60 s at an energy density of 130 mJ/cm²; 3 – the same sample irradiated at a wavelength of 172 nm for 180 s at an energy density of 400 mJ/cm²; 4 – the same sample irradiated at a wavelength of 126 nm for 60 s at an energy density of 18 mJ/cm². Optical image of polyimide surface (*b*) treated with SEW at a wavelength of 10.6 μm. The groove dimension is 10–12 μm

Результаты экспериментов по облучению полиимида в УФ-диапазоне с последующим формированием рельефа поверхности даны на рис. 2. Стоит заметить, что ВУФ-облучение изменяет поверхность исследуемого полиимидного материала, причем наиболее отчетливое и регулярное изменение рельефа, что может быть рекомендовано для

создания ориентирующих поверхностей для укладки ЖК-молекул при конструировании ЖК-ПВМС. Оно происходит при обработке поверхности на длине волны $\lambda = 172$ нм в течение 180 с при плотности энергии облучения на уровне $J = 400$ мДж/см² ($t = 180$ с).

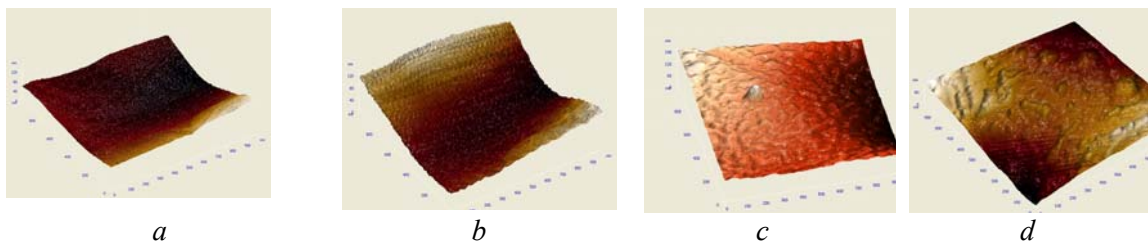


Рис. 2. Область визуализации при работе с АСМ составляла 1×1 мкм:

a – образец, необлученный ВУФ, *b* – образец, облученный ВУФ на длине волны $\lambda = 172$ нм, $J = 130$ мДж/см² ($t = 60$ с), *c* – образец, облученный ВУФ на длине волны $\lambda = 172$ нм, $J = 400$ мДж/см² ($t = 180$ с),
d – образец, облученный ВУФ на длине волны $\lambda = 126$ нм при $J = 18$ мДж/см² ($t = 60$ с)

Fig. 2. AFM images of studied samples, the visualization area is 1×1 microns:

a – pristine sample, *b* – sample irradiated at $\lambda = 172$ nm with $J = 130$ mJ/cm² ($t = 60$ s), *c* – sample irradiated at $\lambda = 172$ nm with $J = 400$ mJ/cm² ($t = 180$ s), *d* – the sample irradiated at $\lambda = 126$ nm with $J = 18$ mJ/cm² ($t = 60$ s)

При этом результаты воздействия ВУФ-излучения зависят как от длины волны (чем она меньше, тем они более выражены), так и от дозы облучения.

Спектральные данные всех четырех областей исследуемого образца визуализированы на рис. 3.

Обращает на себя внимание тот факт, что спектральные измерения (рис. 3) не представляют какой-либо существенной информации по разрыву связей в структурном звене полиимида, а только визуализируют изменение плотности материала, что, скорее всего, частично обусловлено процессом абляции.

Измеренные углы смачивания при формировании разных рельефов приведены в таблице.

Анализируя данные таблицы, можно сказать, что изменение угла наклона молекул воды на поверхности изучаемого образца наиболее значимо (контактный угол изменяется в $\sim 1,7$ раз) при воздействии ВУФ-облучения на длине волны $\lambda = 172$ нм с плотностью энергии на уровне $J = 400$ мДж/см² в течение $t = 180$ с, что не противоречит представленным ранее данным (рис. 2, *c*) по изучению поверхности на атомно-силовом микроскопе. Регулярное же структурирование поверхности тонкой пленки полиимида при воздействии ВУФ-облучения начи-

нается при $\lambda = 172$ нм с плотностью энергии на уровне $J = 130$ мДж/см² (рис. 2, *b*); контактный угол изменяется в 1,4 раза.

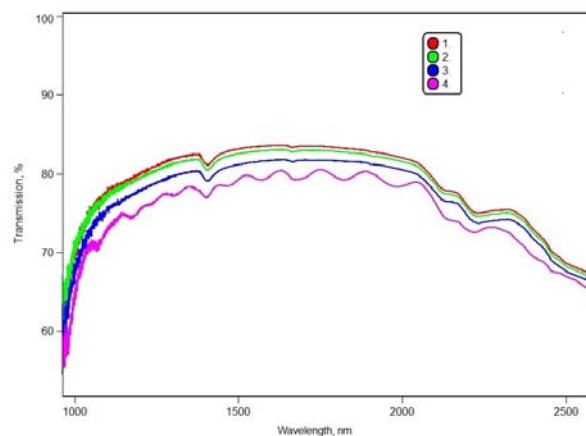


Рис. 3. Спектральные измерения четырех областей исследуемого образца, выполненные на ИК-спектрометре в диапазоне 1–2,5 мкм

Fig. 3. Spectral measurements of four areas of the studied sample measured by IR-spectrometer at the wavelength range of 1–2,5 microns

Таблица. Изменение угла смачивания исследуемого образца при вакуумном УФ-облучении

Table. Changes in the wetting angle of the studied sample after vacuum UV-irradiation

Номер области образца	Среднее значение контактного угла смачивания, °	Погрешность	Примечание
1	90,8	0,8–0,9	Необлученная область
2	63,7–64,0	2,07–2,45	Облученный образец на $\lambda = 172$ нм, с $J = 130$ мДж/см ² ($t = 60$ с)
3	52,9–53,1	1,35–1,45	Облученный образец на $\lambda = 172$ нм, с $J = 400$ мДж/см ² ($t = 180$ с)
4	57,2–57,3	0,51–0,63	Облученный образец на $\lambda = 126$ нм при $J = 18$ мДж/см ² ($t = 60$ с).

Заключение

Анализируя результаты настоящего краткого сообщения, можно выделить следующие моменты:

1) впервые в области вакуумного ультрафиолета (ВУФ) были изучены тонкопленочные полиимидные слои с целью возможного применения таковой обработки для создания рельефа поверхности на самом фоточувствительном слое при конструировании ЖК-ПВМС;

2) впервые показано, что модификация рельефа поверхности, создаваемого на полиимидном образце, облученном в ВУФ-диапазоне, зависит от времени облучения, плотности энергии и длины волны;

3) впервые изучены спектры полиимидных образцов, облученных в области ВУФ, а также определены контактные углы смачивания поверхности получаемого рельефа;

4) на основании проведенных экспериментальных исследований предложено использовать такие разработки для ориентирования ЖК-молекул в ЖК-ПВМС, где в качестве фоточувствительных слоев применены полиимидные покрытия. Однако стоит заметить, что таковые результаты вполне могут быть пригодны и при работе с модуляторами света с другими фоточувствительными слоями, функционирующими в разных спектральных диапазонах и имеющих разную структуру.

Благодарности: Авторы благодарят коллег по работе в ГОИ им. С. И. Вавилова и ПИЯФ за плодотворное обсуждение результатов. Работа выполнена как инициативная, в продолжение ранее проведенных исследований по изучению влияния лазерной и ламповой обработки на функциональные слои ЖК-ячеек и ЖК-ПВМС.

Тарасов С.А. благодарит за частичную поддержку проект № FSEE-2020-0008, который выполня-

ется в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 075-01024-21-00.

Авторы сердечно благодарят сотрудников журнала «Жидкие кристаллы и их практическое использование» за, безусловно, качественную, кропотливую и полезную работу, а также поздравляют коллектив журнала с ЮБИЛЕЕМ!

Acknowledge: The authors are grateful to their colleagues at the Vavilov State Optical Institute and PNPI for fruitful discussion of the results. The work was carried out as an initiative, in continuation of previously conducted studies on the study of the effect of laser and lamp processing on the functional layers of LCD cells and LC-PVMS.

Tarasov S.A. thanks for the partial support of the project № FSEE-2020-0008, which was carried out within the framework № 075-01024-21-00 of the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

The authors sincerely thank the staff of the journal *Liquid Crystals and their Application* for high-quality, painstaking and useful work, and also congratulate the staff of the *Journal on the ANNIVERSARY!*

Список источников / References

1. Васильев А. А., Касасент Д., Компанец И. Н., Парфёнов А. В. Пространственные модуляторы света. М. : Радио и связь, 1987. 320 с. [Vasiliev A.A., Kasasent D., Kompanets I.N., Parfenov A.V. Spatial light modulators. M. : Radio and Svyaz, 1987. 320 p. (in Russ.).]
2. Qingbing Wang, Ruipeng Sun, Yanqing Tian, Ximin Huang. Effect of polymer network on liquid crystal molecules orientation. *SPIE*, 1998, **3319**, 260–262. Downloaded From: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/on08/31/2012>.
3. Жаркова Г. М., Сонин А. С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск : Наука, 1994. 214 с. [Zharkova G.M., Sonin A.S. Liquid crystal composites. Novosibirsk : Nauka, 1994, 214 p. (in Russ.).]

4. Цой В. И., Тарасишин А. В., Беляев В. В., Трофимов С. М. Моделирование дифракции света с пространственной периодичностью оптических параметров вещества и рельефа поверхности // *Оптич. журнал*. 2003. Т. 70, № 7. С. 18–23. [Tsoi V.I., Tarasishin A.V., Belyaev V.V., Trofimov S.M. Modeling of diffraction of light by structures with spatial periodicity of the optical parameters of the substrate and of the surface relief. *J. Opt. Technol.*, 2003, **70** (7), 465–469].
5. Козенков В. М., Беляев В. В., Чаусов Д. Н. Тонкопленочные поляризаторы: свойства, технологии, основные типы // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2021. Т. 21, № 2. С. 5–23. [Kozenkov V.M., Belyaev V.V., Chausov L.N. Thin-films polarizers: properties, technology and basic types. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2021, **21** (2), 5–23. (In Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2021.2.5].
6. Беляев В. В., Чилая Г. С. Жидкие кристаллы в начале XXI века: монография. М.: МГОУ, 2017. 142 с. [Belyaev V.V., Chilaya G.S. Liquid crystals at the beginning of the XXI century: monograph. Moscow: Moscow State Regional University, 2017. 142 p. ISBN 978-5-7017-2785-2].
7. Беляев В.В. Перспективные применения и технологии жидкокристаллических устройств отображения информации и фотоники // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2015. Т. 15, № 3. С.7–27. [Belyaev V.V. Promising applications and technologies of liquid crystal information display devices and photonics. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2015, **15** (3), 7–27. (in Russ.)].
8. Kamanina N.V., Vasilenko N.A. Influence of operating conditions and of interface properties on dynamic characteristics of liquid-crystal spatial light modulators. *Opt. Quantum Electron*, 1997, **29** (1), 1–9.
9. Kamanina N.V., Serov S.V., Shurpo N.A., Likhomanova S.V., Timonin D.N., Kuzhakov P.V., Rozhkova N.N., Kityk I.V., Plucinski K.J., Uskokovic D.P. Polyimide-fullerene nanostructured materials for nonlinear optics and solar energy applications. *J. Mater Sci: Mater Electron*, 2012, **23** (8), 1538–1542. DOI: 10.1007/s10854-012-0625-9.
10. Kamanina N.V. Nanoparticles doping influence on the organics surface relief. *J. Mol. Liq.*, 2019, **283**, 65–68. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.043.
11. Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M., Kognovitskii S.O., Zhevlakov A.P. Fullerene-doped π -conjugated organic systems under infrared laser irradiation. *Opt. Commun.*, 2001, **194** (4–6), 367–372. DOI: 10.1016/S0030-4018(01)01322-0.

Вклад авторов:

¹**Каманина Н. В.** – создание образцов, планирование экспериментов, распределение ролей участников работы, анализ данных и написание статьи.

²**Тойкка А. С.** – проведение экспериментов по смачиваемости до и после облучения.

³**Зверева Г. Н.** – проведение экспериментов по облучению образцов в УФ-области.

⁴**Кузжаков П. В.** – проведение экспериментов по спектральному анализу до и после облучения.

⁵**Барнаш Я. В.** – участие в обсуждении данных.

⁶**Тарасов С. А.** – участие в обсуждении данных.

Contribution of the authors:

¹**Kamanina N.V.** – creating samples, planning experiments, distributing the roles of participants in the work, analyzing data and writing an article.

²**Toikka A.S.** – conducting experiments on wettability before and after irradiation.

³**Zvereva G.N.** – conducting experiments on irradiation of samples in the UV region.

⁴**Kuzhakov P. V.** – conducting experiments on spectral analysis before and after irradiation.

⁵**Barnash Ya. V.** – participation in data discussion.

⁶**Tarasov S. A.** – participation in data discussion.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interests.

¹<https://orcid.org/0000-0002-2903-2685>

²<https://orcid.org/0000-0002-8694-8497>

³<https://orcid.org/0000-0003-1322-1438>

⁴<https://orcid.org/0000-0002-9302-3265>

⁵<https://orcid.org/0000-0002-3449-9044>

⁶<https://orcid.org/0000-0002-6321-0019>

Поступила 8.08.2021, одобрена 5.09.2021, принята 9.09.2021

Received 8.08.2021, approved 5.09.2021, accepted 9.09.2021