

國立交通大學

電子物理碩士班
畢業論文

利用自製光纖探針作用在配向膜上對
液晶配向研究



Study on Liquid Crystal Alignment by
Pulling a Single Fiber Tip on
Tolyimide Film

研究生：黎宇泰
指導教授：趙如蘋 博士

中華民國九十三年七月

利用自製光纖探針作用在配向膜上
之液晶配向研究

Study on Liquid Crystal Alignment by
Pulling a Single Fiber Tip on
Polyimide Film

研究生：黎宇泰

Student : Yu-Tai Li

指導教授：趙如蘋 博士

Advisor: Dr. Ru-Pin Chao Pan



Submitted to Department of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in
Electrophysics
July 2004
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年

利用自製光纖探針作用在配向膜上 之液晶配向研究

研究生：黎宇泰

指導教授：趙如蘋 博士



國立交通大學電子物理系碩士班

中文摘要

利用液晶製成的微小光學元件在微機電的應用上有很大的潛力，此技術需要能在局部的小區域對液晶配向，但是傳統的磨刷高分子薄膜進行配向之方法則難以達成。

在本論文中，我們使用自製蝕刻的雙尖式探針來模擬絨毛磨刷在配向膜表面上的情形。我們可以控制製程參數來得到不同斜率以及粗細的針頭。利用三軸平移台以及旋轉台精密的調整探針

和配向膜表面的接觸力量，角度與距離，作用後可以得到不同的表面結構，進而量測到不同配向條件。其次改變探針作用的週期，並製作成液晶樣品後觀察不同週期的區域與表面定向強度的關係。



Study on Liquid Crystal Alignment by Pulling a single tip on polyimide film

Student: Yu-Tai Li

Advisor: Dr. Ru-Pin Chao Pan



The surface of substrate plays an important role in liquid crystal devices. Rubbed polymer layers are widely used to control the alignment of LC molecules, but the small area and multi-domain alignments can not be achieved.

If the alignment of small area can be achieved, the application of small LC components will be much further extended and the functionality of Micro-electromechanical system (MEMS) can be increased by including LC components

We develop a new LC alignment method (the fiber tip method) to align LC on a small specific areas

The single etched fiber tip is used to scribe the polyimide (PI) coated substrate to make grooves on PI. The fiber is fixed on a 3-axes linear stage. By controlling the speed of fiber movement, the distance and angle between the fiber and the PI surface, we can get grooves with various micro structures and periods.

In this work, we measure the anchoring strength, transmissions, and the pretilt angle in different conditions and determine the alignment effect with respect to the scribing conditions.



誌謝

由衷的感謝 趙如蘋老師悉心的指導，提供生活上的照顧，引導我慢慢的走入做研究的領域，讓我在交大這兩年獲益良多。

感謝實驗室的熱心的學長姐，雅峰學長，昭遠，阿達，欣穎，信穎，有你們很熱心的協助，才讓我的實驗能夠順利進行。

感謝實驗室的伙伴，卓帆 家任，政達，勝隆，因為有大家的照顧與幫忙，讓實驗室有很溫馨的感覺。

感謝我的爸爸，媽媽 在背後辛苦默默付出，還有哥哥，姊姊以及小弟，有你們的支持，才有我前進的動力。

最後感謝這幾年在新竹陪我在身邊的女友佳吟，因為有妳，讓我生活中增加樂趣，心靈有所成長。

還有，其他許多我一路走來的國小國中高中以及大學朋友，雖然時空相隔，彼此忙碌，不能時常聯絡，但我仍時時掛念著你們，也在這裡向你們致謝。

目錄

| | |
|--|-----------|
| 中文摘要 | I |
| 英文摘要 | III |
| 誌謝 | V |
| 目錄 | VI |
| 圖目錄 | VIII |
| 表目錄 | X |
| 第一章 緒論 | 1 |
| 第二章 液晶定向力與參數量測原理 | 4 |
| 2-1 液晶定向理論 | 4 |
| 2-1-1 溝槽模型理論 | 4 |
| 2-1-2 配向膜分子的順向性 | 5 |
| 2-2 液晶盒厚度量測原理 | 5 |
| 2-3 對比值量測原理 | 6 |
| 2-4 擬合定向強度的相關參數 | 7 |
| 2-4-1 雙折射係數 Δn 之擬合 | 7 |
| 2-4-2 扭曲彈性係數 K_{22} 之擬合 | 8 |
| 2-5 定向強度 (ANCHORING STRENGTH) 量測原理 | 8 |
| 2-5-1 定向強度理論 | 8 |
| 2-5-2 對稱性樣品的量測 | 10 |
| 2-5-3 非對稱性樣品的量測原理 | 12 |
| 2-6 預傾角的量測 | 13 |
| 第三章 實驗方法 | 18 |
| 3-1 液晶樣品製作 | 18 |
| 3-1-1 溝槽玻璃基板樣品製作 | 18 |
| 3-1-2 探針磨刷基板製作 | 19 |
| 3-1-2-1 玻璃基板清洗 | 19 |
| 3-1-2-2 配向膜的塗佈 | 20 |
| 3-1-2-3 探針製作 | 21 |
| 3-1-2-4 以光纖探針製作微小區域配向 | 22 |
| 3-1-3 液晶調配 | 22 |

| | |
|--------------------------------|-----------|
| 3-1-4 液晶樣品 (LC CELL) 製作..... | 23 |
| 3-2 液晶性質的量測..... | 24 |
| 3-2-1 清亮點量測..... | 24 |
| 3-2-2 液晶螺距 (PITCH) 量測..... | 24 |
| 3-3 樣品性質的量測..... | 25 |
| 3-3-1 配向 (ALIGNMENT) 量測方法..... | 25 |
| 3-3-2 定向強度量測方法..... | 25 |
| 第四章 實驗結果與分析..... | 28 |
| 4-1 探針對配向膜表面造成的影響..... | 28 |
| 4-2 液晶清亮點 T_c 的量測結果..... | 29 |
| 4-3 預傾角的量測結果..... | 29 |
| 4-4 定向強度和週期的關係..... | 30 |
| 4-5 定向強度和溝槽理論分析..... | 31 |
| 第五章 結論與未來展望..... | 35 |
| 參考文獻..... | 62 |



圖目錄

| | |
|--|----|
| 圖 2- 1 液晶三種形變..... | 36 |
| 圖 2- 2 液晶排列示意圖 (a)平行於溝槽 (b)雜亂排列..... | 36 |
| 圖 2- 3 光干涉示意圖..... | 36 |
| 圖 2- 4 測樣品厚度儀器架設圖..... | 37 |
| 圖 2- 5 量測cell gap 穿透率強度變化圖..... | 37 |
| 圖 2- 6(a) 文獻中 n_e-n_o 與溫度 T_n 的關係圖 (b) 文獻及擬合的 n_e-n_o 與 溫度 T_n 的關係..... | 38 |
| 圖 2- 7(a)文獻中 K_{22} 與溫度 T_k 的關係圖 (b)文獻及擬合的 K_{22} 與溫度 T_k 的 關係..... | 39 |
| 圖 2- 8 液晶樣品扭轉角度示意圖..... | 40 |
| 圖 2- 9 液晶樣品與檢偏器旋轉角度示意圖..... | 40 |
| 圖 2- 10 定向力測量角度示意圖..... | 41 |
| 圖 2- 11 量測定向力強度大小之儀器配置圖..... | 41 |
| 圖 2- 12 非對稱樣品示意圖..... | 42 |
| 圖 2- 13 傾角與玻璃基板的关系..... | 43 |
| 圖 2- 14 光徑示意圖..... | 43 |
| 圖 3- 1-a RIE樣品上視圖(AFM觀察)..... | 44 |
| 圖 3- 1-b RIE樣品側視圖(AFM觀察)..... | 44 |
| 圖 3- 2 探針的製作..... | 45 |
| 圖 3- 3 探針結構示意圖..... | 45 |
| 圖 3- 4 三軸平移台的架設示意圖..... | 46 |
| 圖 3- 5 三軸平移台的架設..... | 46 |
| 圖 3- 6 液晶樣品製作流程圖..... | 47 |
| 圖 3- 7 (a)量測清亮點裝置示意圖 (b)清亮點量測結果示意圖..... | 48 |
| 圖 3- 8 Pitch樣品示意圖..... | 48 |
| 圖 3- 9 量測Anchoring儀器架設圖..... | 49 |
| 圖 3- 10 量測定向力強度光強度變化圖..... | 49 |
| 圖 3- 11 T對 θ_i 作圖..... | 50 |
| 圖 4- 1(a), (b), (c) 以AFM觀察探針作用過PI表面的痕跡..... | 51 |
| 圖 4- 2 探針磨刷過的模型..... | 52 |
| 圖 4- 3 以堆起的斜率來估算探針作用半徑之模型..... | 52 |
| 圖 4- 4 由顯微鏡觀察每一條作用過後的配向範圍..... | 53 |

| | |
|---|----|
| 圖 4- 5 清亮點的量測結果..... | 53 |
| 圖 4- 6 預傾角的量測 $d=35.5\ \mu\text{m}$, 樣品線週期 $2\ \mu\text{m}$ | 54 |
| 圖 4- 7 預傾角的量測 $d=35.5\ \mu\text{m}$, 樣品線週期 $4\ \mu\text{m}$ | 54 |
| 圖 4- 8 線週期為 $2, 4\ \mu\text{m}$ 的預傾角..... | 54 |
| 圖 4- 9 樣品在cross polarizer 下觀察, 配向區域從右上到左下分別為 $1, 3, 9, 5, 7, \mu\text{m}$ 的線密度..... | 55 |
| 圖 4- 10 樣品 $3\ \mu\text{m}$ 的穿透率變化..... | 55 |
| 圖 4- 11 樣品 $3\ \mu\text{m}$ | 56 |
| 圖 4- 12 線密度與定向強度..... | 56 |
| 圖 4- 13 線密度v. s. 定向強度..... | 57 |
| 圖 4- 14 alignment ratio v. s. 定向強度..... | 57 |
| 圖 4- 15 溝槽模型..... | 58 |
| 圖 4- 16 溝槽模型剖面圖與實際量測剖面圖比較..... | 58 |
| 圖 4- 17 考慮部分面積的配向..... | 59 |
| 圖 4- 18 溝槽理論模擬定向強度與alignment ratio的關係..... | 59 |



表目錄

| | | |
|-----|--|----|
| 表 1 | File 1~3 為探針斷掉時的較高的堆起， 4~10 為探針未斷掉時的較小的堆起..... | 60 |
| 表 2 | 考慮形變所推算出來的高度..... | 60 |
| 表 3 | 利用堆起的斜率來推算探針作用的半徑..... | 61 |
| 表 4 | 對稱性樣品定向強度的量測..... | 61 |



第一章 緒論

液晶(Liquid Crystal)是一種可介於晶體和液體之間的物質狀態，在特定的有機化合物中，在固態時加熱，並不會直接轉變為成液體，而是經由液晶特別的中間狀態。這種液晶態的分子通常具有特定的形狀，如棒狀或盤狀，因此分子也具有對電場、磁場、及光的異向性(anisotropy)。利用電磁場可有效控制液晶分子方向的特性，使得今日平面顯示器的發展得以成熟實現。除此之外，液晶的特殊光電性質在許多領域中仍有許多的應用潛能。而所有液晶的光學元件均需表面配向，使液晶分子具有一致方向的排列。目前平面配向一般所採用之方法為先在玻璃基板表面上塗佈一層配向膜，如聚亞醯胺(Polyimide)，再利用絨布磨刷造成沿磨刷方向之配向。但此方法雖然方便，但不免仍然有些缺點，如磨刷過程產生的髒顆粒、殘留的靜電等等。更重要的是，為了不同之應用，表面配向方法亦須有所改變。若欲將液晶元件與微機電系統(Microelectromechanical System)結合，必需利用磨刷以外的配向方法才能在小區域，甚至於可在多重區域具有不同之配向。

為達到上述目的，我們可以利用蝕刻後的光纖探針模擬刷毛對於樣品的磨刷作用。不同的是，我們可以控制製程參數來得到

不同斜率以及粗細條件的針頭。以及利用精密的平移台控制接觸的作用力道。除了以程式控制於小區域的配向外，也可以控制不同的週期來得到不同配向條件的表面，我們也利用 AFM 觀察利用不同條件下探針作用在配向膜上所形成的結構，並且分析驗證其堆起的結構為探針作用所造成的。

目前磨刷配向的機制包含兩種，第一種機制稱為溝槽配向 (groove alignment)，1972 年由 Berreman[1] 提出，長型液晶分子有沿著溝槽排列的傾向，因為當液晶分子長軸平行溝槽時形變最少，能量最低。第二種機制稱為高分子長鏈配向 (polymer chain alignment)，1987 年由 Geary[2] 等人提出，高分子配向膜表面分子長鏈因定向磨擦，產生順向性，而長形液晶分子易於沿著順向後的高分子長鏈堆疊，以使液晶與高分子之具方向性交互作用能量最低。

我們固定探針作用的條件，改變探針作用週期，量測玻璃基板對液晶分子的配向、對比度 (Contrast ratio) 及玻璃基板對液晶分子的定向作用強度 (Anchoring strength)，比較不同溝槽週期及深度對液晶分子排列品質的影響。

衡量液晶樣品配向程度的重要參數為定向強度，假設表面自

由能 $U(J/m^2)$ 為 $U = \frac{1}{2} A \sin^2 \phi$ ，液晶分子方向矢 (director) 與配向方

向的夾角為 ϕ ，當 $\phi=0$ 時，自由能 U 最低， A 為表面定向強度。

表面定向強度的測量，參考Sato[3]等人的方法，在液晶中加入旋光性物質(Chiral dopant)藉以將液晶分子拉離溝槽方向，而使得靠近上下兩片玻璃基板的液晶分子與基板配向方向夾一角度。藉由此角度的變化，我們可以得出玻璃基板對液晶分子的定向作用強度，即定向強度 A (J/m^2)。



第二章 液晶定向力與參數量測原理

2-1 液晶定向理論

2-1-1 溝槽模型理論

溝槽模型理論以溝槽理論來解釋液晶分子的定向作用，則考慮液晶分子的彈性形變。因為液晶有液態的性質，不能產生像固體那樣的形變。但是描述液晶分子排列取向的指向矢的變化：在外場作用下可以改變方向；在取消外場後，通過分子之間的相互作用，又有恢復到原有取向的趨勢，與固體的彈性變化有類似處。因此亦將液晶的形變稱為彈性形變。

對向列形液晶（nematic liquid crystal）這種棒狀分子而言，可以用一指向矢 \hat{n} 來表示分子的取向。向列型液晶有三種類型的形變：斜展(splay)形變、扭曲(twist)形變及彎曲(bend)形變，如圖 2-1 所示。液晶形變自由能密度以指向矢表示的函數為：

$$F_d = \frac{1}{2}k_1(\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2}k_2(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2}k_3(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2 \quad (2-1)$$

其中，第一項為斜展自由能密度、第二項為扭曲自由能密度、第三項為彎曲自由能密度， k_1 、 k_2 、 k_3 相應於三種形變的彈性係數（elastic constant）[4]。

若考慮表面溝槽定向，並由液晶分子的形變自由能密度出發，且在其溝槽模型的理論計算之下[1]，可得知液晶分子的排列傾向於形變自由能量最低時，也就是液晶分子長軸會傾向於平行溝槽的方向排列，圖 2-2。Berreman 便以溝槽理論來解釋液晶分子排列傾向。

2-1-2 配向膜分子的順向性

配向膜分子的為具備主鏈(main chain)以及側鏈(side chain)結構的線狀高分子，當受定向磨擦時，絨毛纖維直接接觸配向膜表面並施加定方向的剪力於配向膜上，使其產生剪力變形。所以配向膜分子主鏈將由隨機排列變成沿磨刷方向排列。隨著磨刷強度增加，其主鏈分子平均指向將會越朝磨刷方向排列。故由高分子鏈和液晶分子的交互作用造呈液晶分子的定向排列。

2-2 液晶盒厚度量測原理

量測空樣品(empty cell)的厚度是利用光的干涉現象,如圖 2-3；

$$\text{光程差} \quad \left| \frac{2d}{\cos\theta} - 2d \tan\theta \sin\theta \right| = m\lambda$$
$$\Rightarrow \frac{2d}{\cos\theta} (1 - \sin^2\theta) = m\lambda$$

$$\Rightarrow 2d \cos \theta = m\lambda$$

$$\text{For } \theta = \theta_1 \rightarrow 2d \cos \theta_1 = m_1\lambda$$

$$\text{For } \theta = \theta_2 \rightarrow 2d \cos \theta_2 = m_2\lambda$$

$$\Rightarrow 2d(\cos \theta_2 - \cos \theta_1) = \Delta m\lambda \quad \text{where} \quad \Delta m = m_2 - m_1$$

$$\Rightarrow d = \frac{\Delta m\lambda}{2(\cos \theta_2 - \cos \theta_1)} \quad (2 - 2)$$

藉由雷射光由不同的角度入射空樣品，如圖 2-4，利用光偵測器紀錄光穿透後所得的干涉條紋強度變化，如圖 2-5，再從圖形分析讀取任兩個干涉強度最大時的角度代入公式計算，例如 $\theta_2=26.4^\circ$ ， $\theta_1=31.0^\circ$ ， $\Delta m=1$ ， $\lambda=0.6328 \mu\text{m}$ ，代入(2-2)中得到液晶盒厚度為 $8.209 \mu\text{m}$ 。[5][6]

2-3 對比值量測原理

我們將製作完成的液晶樣品置於兩垂直偏振方向的偏振片中，並旋轉樣品，由於光通過偏振片並經過旋轉的液晶樣品後，光會順著液晶分子的旋開而改變光的偏振方向，測量光訊號通過兩片偏振片及液晶樣品後的最大與最小值 (T_{\max} and T_{\min})，定義此液晶樣品的對比值為 T_{\max}/T_{\min} 。

2-4 擬合定向強度的相關參數

2-4-1 雙折射係數 Δn 之擬合

本實驗曾使用之雷射光波長為 632.8nm，由於物質對不同波長之光折射係數不同，本實驗必需要此波長在不同溫度下折射率之值。參考[5]，在特定溫度下，選取兩個最靠近本實驗使用之波長 λ_1 、 λ_2 及所對應的折射係數 n_1 、 n_2 ，代入公式(2-3)

$$n \cong C_1 + \frac{C_2}{\lambda^2}, \quad (2-3)$$

可得兩條方程式，其中有兩未知數 C_1 、 C_2 ，解二元一次聯立方程式，可求得 C_1 及 C_2 ，再利用此 C_1 及 C_2 ，代回公式(2-3)，求出欲知波長 λ 之折射係數，數據整理如表 2-1 前四欄。利用此法，求出 632.8nm在五個不同溫度下之折射係數，參考表 2-1 後兩欄。再利用Table Curve擬合 $\Delta n = n_e - n_o$ 對溫度變化關係。

$\lambda=632.8\text{nm}$ 時，

$$n_e = a + bT^{2.5} + cT^3 + de^T \quad (2-4)$$

$$a = 1.687557$$

$$b = 5.72 \times 10^{-5}$$

$$d = -10^{-5}$$

$$d = -4.5 \times 10^{-18}$$

$$n_o = \frac{e^{a+cT}}{1+bT+dT^2} \quad (2-5)$$

$$a = 0.442335$$

$$b = -0.02024$$

$$c = -0.00992$$

$$d = -6 \times 10^{-5}$$

2-4-2 扭曲彈性係數 K_{22} 之擬合

參考文獻[6]可得知 5CB液晶的扭曲彈性係數 K_{22} 對溫度的關係，我們利用Table Curve程式對 K_{22} 與溫度 T_k 的關係模擬一曲線， T_k 為溫度 T 與 T_c 之差，如圖 2-7，擬合曲線公式如下：

$$K_{22} = 0.11656 + 0.04088T_k - 0.00541T_k^2 + 4.48551 \times 10^{-4}T_k^3 - 1.44655 \times 10^{-5}T_k^4 - 7.96961 \times 10^{-16}T_k^5 \quad (2-6)$$

2-5 定向強度 (anchoring strength) 量測原理

2-5-1 定向強度理論

在液晶樣品中，液晶分子與基板之間，單位面積上的自由能除了考慮表面自由能(surface anchoring energy)外，變形能(distortion energy)也必需考慮，因此單位面積上的自由能 F ，為變形能 F_d 表面自由能 F_s 之總合：

$$F = F_d + 2F_s \quad (2-7)$$

公式(2-9)中，變形能 F_d 可表示為

$$F_d = \frac{K_{22}}{2d}(\theta - \phi_0)^2 \quad (2-8)$$

K_{22} 為旋轉彈性係數(twist elastic constant)，

d 為液晶樣品玻璃基板之間距(cell gap) ,

θ 為液晶分子的扭轉角度(twist angle) ,

$$\phi_0 = \frac{2\pi d}{P_0} \quad (2-9)$$

P_0 : 自旋螺距

若液晶分子本身沒有旋光性質 , 則 $\phi_0 = 0$ 。

公式(2-9)中 , 變形能 F_d 可表示為

$$F_s = \frac{1}{2} A \cdot \sin^2 \phi_s . \quad (2-10)$$

A: 表面定向強度(Surface anchoring strength)

如圖 2-4 所示 , 下基板的配向方向(easy direction 1)為 x , 上基板的配向方向(easy direction 2)與前者夾一角度 θ_0 , 定義 ϕ_s 為

$$2\phi_s = \theta - \theta_0, \quad (2-11)$$

在本實驗中 , 把上下兩片玻璃的溝槽置為平行 , 即 $\theta_0 = 0$, 則

$$\phi_s = \frac{\theta}{2},$$

當液晶分子在最穩定的狀態下 , 其自由能最小

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \phi_s} &= \frac{\partial}{\partial \phi_s} \left(\frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{2\pi}{P_0} - \frac{2\phi_s}{d} \right)^2 \cdot d + 2 \cdot \frac{1}{2} A \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \\ &= -2K_{22} \left(\frac{2\pi}{P_0} - \frac{2\phi_s}{d} \right) + 2A \cos \phi_s \sin \phi_s = 0 \end{aligned} \quad (2-12)$$

將 $\phi_s = \frac{\theta}{2}$ 代入公式(2-12)

$$\Rightarrow A = \frac{2K_{22}}{\sin\theta} \left(\frac{2\pi}{P_0} - \frac{\theta}{d} \right). \quad (2-13)$$

2-5-2 對稱性樣品的量測

參考 Lien[12]，Akahane[7]，以及[8][9][10]之論文，將具扭轉變形的液晶樣品，置於一組正交的偏極片(cross polarizer)間，假設光經過起振器(polarizer)後的電場向量為(1,0)，垂直入射光經過實驗裝置後的出射電場，可用瓊斯向量(Jones Vectors)如下表示：

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = P_A P_{TN} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (2-14)$$

其中 P_A 和 P_{TN} 分別為檢偏器(analyzer)和 TN 型樣品的瓊斯矩陣 (Jones Matrix)：

$$P_A = R(\varphi_p) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} R^{-1}(\varphi_p), \quad (2-15)$$

$$P_{TN} = R(\varphi_0) P_{TN}^0 R^{-1}(\varphi_0). \quad (2-16)$$

角度定義如圖 2-10， φ_p 為起振器(polarizer)與檢偏器(analyzer)的夾角，而 φ_0 為第一層液晶分子方向矢(director)與起振器(polarizer)的夾角。公式(2-10)為繞 z 軸方向旋轉 φ 的矩陣。

$$R(\varphi) = \begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & \cos\varphi \end{bmatrix}. \quad (2-17)$$

假設樣品的 x 軸為光進入樣品第一層液晶方向矢(entrance LC director)方向，則 TN 型樣品的 Jones matrix 可表示成如下

$$P_{TN}^0 = \begin{bmatrix} p+iq & r+is \\ -r+is & p-iq \end{bmatrix}, \quad (2-18)$$

在公式(2-12)中，

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{\sqrt{1+u^2}} \sin(\theta\sqrt{1+u^2}) \sin\theta + \cos(\theta\sqrt{1+u^2}) \cos\theta, \\ q &= \frac{u}{\sqrt{1+u^2}} \sin(\theta\sqrt{1+u^2}) \cos\theta, \\ r &= \frac{1}{\sqrt{1+u^2}} \sin(\theta\sqrt{1+u^2}) \sin\theta - \cos(\theta\sqrt{1+u^2}) \sin\theta, \\ s &= \frac{u}{\sqrt{1+u^2}} \sin(\theta\sqrt{1+u^2}) \sin\theta, \end{aligned} \quad (2-19)$$

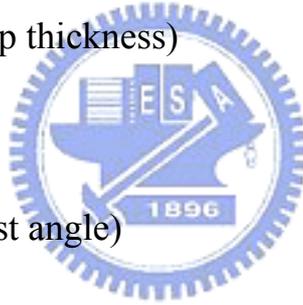
其中

$$u = \frac{\pi d}{\lambda \theta} (n_e - n_o). \quad (2-20)$$

d: 樣品厚度(cell gap thickness)

λ : 入射光之波長

θ : 液晶扭轉角(twist angle)



我們可將穿透率 T 寫成[13]

$$\begin{aligned} T &= |E_x|^2 + |E_y|^2 \\ &= \left[\frac{1}{\sqrt{1+u^2}} \sin(\sqrt{1+u^2}\theta) \sin(\theta - \varphi_{pol}) + \cos(\sqrt{1+u^2}\theta) \cos(\theta - \varphi_{pol}) \right]^2 + \\ &\quad \frac{u^2}{1+u^2} \sin^2(\sqrt{1+u^2}\theta) \cos^2(\theta + 2\varphi_0 - \varphi_{pol}). \end{aligned} \quad (2-21)$$

當穿透率 T 為零時，

$$\frac{1}{\sqrt{1+u^2}} \sin(\sqrt{1+u^2}\theta) \sin(\theta - \varphi_{pol}) + \cos(\sqrt{1+u^2}\theta) \cos(\theta - \varphi_{pol}) = 0, \quad (2-22)$$

$$\theta + 2\varphi_0 - \varphi_{pol} = \pm \frac{\pi}{2}. \quad (2-23)$$

參考圖 2-9，將樣品放在正交的偏振片下(crossed polarizers)，旋

轉液晶樣品角度 x 度時，同時也旋轉檢偏器(analyzer) $2x$ 度，即

令 $\Delta\varphi_{pol} = 2\Delta\varphi_0$ ，則

$$\begin{aligned} & \theta + 2(\varphi_0 + x) - (-\frac{\pi}{2} + 2x) \\ &= \theta + 2\varphi_0 - (-\frac{\pi}{2}) \\ &= \frac{\pi}{2}. \end{aligned} \tag{2-24}$$

旋轉過程中，恆滿足公式(2-16)。參考圖 2-8，有箭號之實線線條分別代表起振器(polarizer)及檢偏器(analyzer)，兩條實線分別是光入射樣品的第一層液晶及最後一層液晶，兩條虛線則為樣品旋轉 x 度後，液晶分子的位置。液晶樣品的角度 x 可得，則可求出 $\varphi_{pol} = 2x - 90^\circ$ ，再將 φ_{pol} 代入公式(2-15)，則液晶分子扭轉角度(twist angle)可得。



2-5-3 非對稱性樣品的量測原理

對於一般的樣品通常使用對稱性樣品的量測方法，但此種方法對於在配向強的樣品會因為量測到的扭轉角過小而造成較大的誤差，因此我們利用相同的理論基礎下延伸出兩邊不同配相強度的定向強度量測方法，藉此我們可以利用一已知的樣品基板，和另一待測的樣品基板夾成一液晶樣品盒，並利用相同的實驗架設來量測出此待測樣品的定向強度。

對於非對稱的樣品我們仍然假設最上層的液晶與最下層的

液晶夾的角度為總扭轉角 θ_t ， ϕ_{t0} 為上下兩基板配向方向的夾角， ϕ_1 和 ϕ_2 分別為上下基板與配向方向的夾角。如附圖 2-12，因此我們可以得到：

$$\phi_1 + \phi_2 = \theta - \phi_{t0} \quad (2-25)$$

若假設上下兩基板在做成液晶樣品盒時，上下兩配向方向是幾乎互相平行的，因此 $\phi_{t0} = 0$ ，帶入上式得到：

$$\phi_1 + \phi_2 = \theta \quad (2-26)$$

此外，由這個模型我們可以得到能量的表示方式為：

$$F = \frac{K_2}{2d} (\theta - \phi_0)^2 + \frac{1}{2} A_1 \sin^2 \phi_1 + \frac{1}{2} A_2 \sin^2 \phi_2 \quad (2-27)$$

For minimum free energy,

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \phi_1} = 0 &= K_2 \left(\frac{2\pi}{p_0} - \frac{\theta}{d} \right) + A_1 \sin \phi_1 \cos \phi_1 \\ \Rightarrow A_1 &= \frac{2K_2}{\sin 2\phi_1} \left(\frac{\theta}{d} - \frac{2\pi}{p_0} \right) \end{aligned} \quad (2-28)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \phi_2} = 0 &= K_2 \left(\frac{2\pi}{p_0} - \frac{\phi_t}{d} \right) + A_2 \sin \phi_2 \cos \phi_2 \\ \Rightarrow A_2 &= \frac{2K_2}{\sin 2\phi_2} \left(\frac{\theta}{d} - \frac{2\pi}{p_0} \right) \end{aligned} \quad (2-29)$$

2-6 預傾角的量測

液晶分子的光軸（optic axis）與玻璃基板表面所夾的角稱為預傾角。預傾角的大小會影響到液晶元件的表現。具有小預傾角的液晶元件（如：twisted nematic displays）會有光散射的效應，

具有大預傾角的液晶元件具有干涉的色彩和較小的元件電容值，因此預傾角的量測是非常重要的。

一般預傾角的量測方法有多種，包括最大相位延遲法 (crystal rotation method)、電容法 (capacitive method)、磁場法 (magnetic null method)。本實驗中使用最大相位延遲法 (crystal rotation method)，此法是利用旋轉液晶元件，改變入射光與液晶元件的角度，利用最大相位延遲時之入射角與穿透率曲線的關係，在經過計算即可以達到預傾角 α ，液晶元件中預傾角與玻璃基板的關係如圖 2-13。



液晶分子可以視為一個長形的單軸分子，且具有雙折射 (Birefringence) 性質，因此入射光進入到液晶元件中時，入射光會分為兩道光：尋常光 (ordinary ray，簡稱o-ray) 和非尋常光 (extraordinary ray，簡稱e-ray)，液晶分子對應此兩道光的折射率分別為 n_o 與 $n_e(\theta)$ ， θ 為e-ray行進方向與液晶分子光軸 (optic axis) 所夾的角 (參考圖 2-11)。

首先推導這兩道光的相位延遲 (phase retardation)。在考慮預傾角的情形下，圖 2-14 為單層液晶的光徑圖，

其中，

$$\begin{aligned}
\hat{n} &= (\cos \alpha \quad 0 \quad \sin \alpha) \\
\hat{k} &= (\sin \varphi \quad 0 \quad \cos \varphi) \\
\hat{k}_e &= (\sin \varphi_e \quad 0 \quad \cos \varphi_e) \\
\hat{k}_o &= (\sin \varphi_o \quad 0 \quad \cos \varphi_o)
\end{aligned} \tag{2-30}$$

\hat{n} = 液晶分子的光軸單位向量

\hat{k} = 入射光的波數

\hat{k}_e = 非尋常光(e-ray)的波數

\hat{k}_o = 尋常光(o-ray)的波數

又 \hat{n} 與 \hat{k}_e 的夾角為 θ ，則由此兩向量的內積可得

$$\cos \theta = \hat{n} \cdot \hat{k}_e = (\cos \alpha \sin \varphi_e + \sin \alpha \cos \varphi_e) \tag{2-31}$$

又在折射邊界，入射光與則射光需滿足 Snell's Law，則可得：

$$\cos \varphi = n_e \sin \varphi_e = n_o \sin \varphi_o \tag{2-32}$$

由於考慮預傾角的存在，液晶分子長軸與入射光行進方向夾角並不是 90° ，而是 θ ，因此對於 o-ray 和 e-ray 所看到的折射率為：

$$\begin{aligned}
n_o &= n_o \\
n_e(\theta) &= \left(\frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} \right)^{-1/2}
\end{aligned} \tag{2-33}$$

由圖 2-12，o-ray 由 A→B 的光程為：

$$OPL_{o\text{-ray}} = n_o \frac{dz}{\cos \varphi_o} \tag{2-34}$$

e-ray 由 A→B' 的光程為：

$$OPL_{e\text{-ray}} = n_e(\theta) \frac{dz}{\cos \varphi_e} + \left(\frac{dz}{\tan \varphi_o} - \frac{dz}{\tan \varphi_e} \right) \sin \varphi \tag{2-35}$$

由 (2-16)、(2-17) 可知 o-ray 與 e-ray 的光程差為：

$$\begin{aligned}
& OPL_{o\text{-ray}} - OPL_{e\text{-ray}} \\
& = dz \left[\frac{n_e(\theta)}{\cos \varphi_e} + \left(\frac{1}{\tan \varphi_o} - \frac{1}{\tan \varphi_e} \right) \sin \varphi - \frac{n_o}{\cos \varphi_o} \right] \quad (2-36)
\end{aligned}$$

由 (2-13)、(2-14)、(2-15) 將 $n_e(\theta)$ 以 n_e 、 n_o 、 α 、 φ 代換，

則此兩道光的相位差 $\Gamma(\varphi)$ 為：

$$\begin{aligned}
\Gamma(\varphi) &= \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d f dz \\
&= \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d OPD_{o\text{-ray}} - OPD_{e\text{-ray}} \\
&= \frac{2\pi}{\lambda} d \cdot f(\alpha, \varphi) \quad (2-37)
\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
f(\alpha, \varphi) &= \frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \sin \varphi \\
&\quad + \frac{1}{c} \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi \right)^{\frac{1}{2}} \\
&\quad - \frac{1}{b} (1 - b^2 \sin^2 \varphi)^{\frac{1}{2}} \quad (2-38)
\end{aligned}$$

$$a = \frac{1}{n_e}, \quad b = \frac{1}{n_o},$$

$$c^2 = a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \sin^2 \alpha$$

由上節討論得到 (2-3-20)

$$I = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\Gamma}{2} \sin^2 (2\Psi)$$

為量測穿透率之變化，將液晶元件置於 Crossed polarizers 下

(偏極片與檢偏片夾角為 90°)，並使第一片偏極片之偏極方向與

第一層液晶分子夾 45° ，則穿透強度可改寫為：

$$I(\varphi) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\Gamma(\varphi)}{2} \quad (2-39)$$

將所量測到的穿透率 $I(\varphi)$ 對 φ 作圖，可得到一個對稱角度 φ_x ，此角度就是最大相位延遲時的入射角，因此將相位延遲 $\Gamma(\varphi)$ 對 φ 微分：

$$\frac{d\Gamma(\varphi)}{d\varphi} = \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} d \cdot f(\alpha, \varphi) \right) = \frac{df(\alpha, \varphi)}{d\varphi} = 0 \quad (2-40)$$

$$\begin{aligned} \frac{df(\alpha, \varphi)}{d\varphi} &= \frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \cos \varphi \\ &+ \frac{a^2 b^2}{c^3} \cos \varphi \sin \varphi \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &- b \cos \varphi \sin \varphi (1 - b^2 \sin^2 \varphi)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2-41)$$

當 $\varphi = \varphi_x$ 時：

$$\begin{aligned} &\frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \cos \varphi_x \\ &- \frac{a^2 b^2}{c^3} \cos \varphi_x \sin \varphi_x \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi_x \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &+ b \cos \varphi_x \sin \varphi_x (1 - b^2 \sin^2 \varphi_x)^{-\frac{1}{2}} = 0 \end{aligned} \quad (2-42)$$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha - \frac{a^2 b^2}{c^3} \sin \varphi_x \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi_x \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &+ b \sin \varphi_x (1 - b^2 \sin^2 \varphi_x)^{-\frac{1}{2}} = 0 \end{aligned} \quad (2-43)$$

n_e 為液晶分子的非尋常折射率 (extraordinary refractive index)， n_o 為液晶分子的尋常折射率 (ordinary refractive index)， φ_x 為有最大相位延遲的入射角，也就是 $T(\varphi)$ 對 φ 作圖中的對稱點。

將 φ_x 代入 (2-25)，因 n_e 、 n_o 均已知，解此方程式即可得到預傾角 α 。

第三章 實驗方法

3-1 液晶樣品製作

樣品製作的好壞會直接影響到實驗量測的結果，因此在製作的過程中必須謹慎地完成每個步驟的基本要求，此次實驗我們必須使用到兩種不同方法製作而成的基板。一為使用 RIE 配合光罩的溝槽基板，一為使用探針配合平移台磨刷的基板。

3-1-1 溝槽玻璃基板樣品製作

1. 切 $7\text{cm} \times 7\text{cm} \times 1.1\text{mm}$ 的 ITO 玻璃（勝華公司提供的 STN 玻璃，其中玻璃的成分為鈉玻璃）。
2. 將玻璃置於 1:3 的雙氧水與濃硫酸溶液中煮 20 分鐘去除 ITO。
3. 以去離子水清洗後利用氮氣吹乾,再置於 110°C 的定溫烤箱 20mins 去除玻璃表面的水膜。
4. 上光阻: 旋轉塗佈 6400 正光阻(向國家毫微米實驗室 NDL 購買)於玻璃上，第一階段 1500rpm 10secs 將光阻甩均勻，第二階段 4000rpm 25secs 將光阻甩薄。
5. 軟烤: 置於定溫烤箱 80°C ，20mins。
6. 曝光: 365nm 紫外光，60sec；需另外使用 mask
7. 顯影: 顯影劑 FHD-5，20secs。

8. 定影: 去離子水浸泡。
 9. 硬烤: 置於定溫烤箱 110°C , 20mins 。
 10. 蝕刻: 委託全磊公司進行 UVO 10mins , RIE 時間分別為 1min、6mins、12mins、20mins 四種不同深度。
 11. 以 AFM 觀察所用的樣品結構如圖 3-1-a,b 所示。
- ※步驟 1~9 皆在交大電子物理系半導體實驗室完成。
- (以上步驟由交大電物所林雅峯及鄒明釗學長完成)

3-1-2 探針磨刷基板製作

3-1-2-1 玻璃基板清洗



玻璃基板的表面任何的殘留物，如微小顆粒、油漬等，這些都會造成配向膜形成的優劣，有可能造成液晶樣品的缺陷 (Defect)，導致樣品製作的不良，因此清洗玻璃基板的幾個重點不外乎是去髒顆粒、去油漬及除水這幾樣：

1. 將鍍有導電層 (Indium Tin Oxide, ITO) 的玻璃切割成所需的大小，然後放入染色壺中分片排列好。
2. 倒入適量的中性清潔劑，然後加水直到所有的玻璃都在液面下，超音波震盪三分鐘後，用去離子水 (DI Water) 洗去清潔劑，接著用氮氣槍吹乾玻璃並置入另一個乾的染色壺中。
3. 將三氯乙烷 (Trichloroethane, TCA) 倒入染色壺中，超音波震盪五分鐘，以除去玻璃基板上的油脂；將用過的三氯

乙烷倒入廢液回收桶中。

4. 再倒入丙酮(Acetone, ACE)，超音波震盪五分鐘，以洗去三氯乙烷；將用過的丙酮倒入廢液回收桶中。
5. 倒入去離子水，超音波震盪三分鐘，以洗去殘留在玻璃基板表面上的極性物質。
6. 最後再用氮氣槍吹乾玻璃基板，鍍有導電層的那面朝上放入烤箱以約 90°C 的溫度烘烤 30 分鐘。

3-1-2-2 配向膜的塗佈

對於此種以光纖探針的磨刷造成的配向，仍然需要配向膜的塗佈，我們選擇一般使用的 NISSAN，130B (以 37%比例混合在 NMP 溶劑)及 HITACHI，HTX-6700 來進行實驗樣品的製作：

1. 一般 PI 的保存需要低溫的環境，但是在使用前必須先回溫至室溫才能使用，同時我們取出烤箱中的玻璃基板讓它的溫度也降回室溫。
2. 回溫完成後，我們利用旋轉塗佈機(Spin-Coater)分兩階段不同轉速塗佈，第一階段以每分鐘 2000 轉 15 秒，第二階段以每分鐘 4000 轉 25 秒將 PI 塗佈於清洗過的玻璃基板表面，整個塗佈過程室溫約控制在 24°以下，濕度不能過高。
3. 接著將塗佈好 PI 的玻璃基板放進烤箱以指定的時間、溫

度烘烤: 130B 的 PI 以 170°C 的溫度烘烤 1 個小時，而 HTX-6700 先以 120°C 烘烤半個小時接著再以 180°C 烘烤半個小時，冷卻備用。

3-1-2-3 探針製作

我們所使用的探針主要是利用蝕刻法，即是將通訊用的單模光纖利用氫氟酸(hydrofluoric acid)蝕刻。製作的探針為雙尖式，其流程如下，參考圖 3-2:

1. 取 1.3 μm 的單模光纖一段約 20 cm。
2. 用撥線夾將光纖最外層的塑膠保護層(jacket) 撥去約 5 cm，留下光纖包膜(cladding)及纖蕊的部分。
3. 調整光纖切割器上的 dial 到 17 位置，用切割器將光纖切斷，使包膜剩下 17mm。
4. 用酒精擦拭乾淨，並於顯微鏡下觀察切口是否平整。
5. 將切面平整的光纖前端塗上一層薄薄的指甲油。
6. 風乾約 30 秒，將光纖垂直接觸貼在平面上的雙面膠，利用其黏性將切口的指甲油去除，使其表面可與蝕刻液作用。
7. 將光纖固定在蝕刻平台上，調整升降台使光纖浸入盛有 BOE 的鐵氟龍容器中，並於其上覆上一層矽油。因指甲

油不和蝕刻液反應，故將由介面處開始反應。

8. 第一階段蝕刻的時間終了，將光纖用乙醇洗乾淨，在顯微鏡下觀察。
9. 進行第二階段蝕刻，步驟如上。
10. 第二階段時刻終了，取出雙尖式探針，並在顯微鏡觀察並紀錄。如附圖 3.3。

3-1-2-4 以光纖探針製作微小區域配向

我們將光纖架設在一個三軸的平移台，並且再增加一旋轉平台於其上，如附圖 3-4,3-5 所示。

本實驗的方式是利用控制探針的移動去模擬刷毛作用在配向膜上的行為，所以我們是用探針掃描的方式，探針以 y 方向向樣品靠近，接觸後往 x 方向掃描，掃描一定長度後，樣品往 z 方向移動一個間隔，移動的間隔長度即控制掃描的週期，間隔一段距離後，我們再掃描第二條線，藉由如此方是我們一條一條的掃出固定週期區域。所有經過的掃描區域即是我們所配向的區域。

3-1-3 液晶調配

此次實驗使用了兩種液晶，在量測預傾角的時候我們使用的是一般的 5CB 的液晶，而另外一種則是當量測定向強度時所必

須使用的左旋液晶，其調配方式也是利用 5CB，方法如下：

調配重量百分濃度為 0.15% 的左旋液晶。

1. 先用電子秤量 S811（左旋 dopant）0.0075 克。
2. 加入液晶 5CB 至電子秤為 5 克。
3. 加溫並充分攪拌混和。

3-1-4 液晶樣品（LC Cell）製作

對於對稱性樣品的製作方式敘述如下，此次使用對稱性樣品用於量測探針磨刷過的預傾角量測以及溝槽樣品的量測。而不對稱的樣品夾持除步驟一之外皆為相同。

1. 將已經用探針作用過的樣品,沿垂直於溝槽方向對切。
2. 將兩片玻璃依水平方向對齊,中間夾入 $6\mu\text{m}$ 的 mylar。
3. 兩邊用夾子固定，並利用牛頓環確定厚度均勻，牛頓環愈對稱則表示厚度愈均勻，我們都實際確定每一個樣品牛頓環是否對稱。
4. 測量液晶盒厚度。
5. 灌入 5CB 或左旋液晶。

液晶樣品製作流程參考圖 3-6

3-2 液晶性質的量測

3-2-1 清亮點量測

在量測定向強度時，發現清亮點(Clear Point)之溫度與文獻[5]上記錄之 5CB 清亮點 35.2°C 不同因此開始著手以我們的實驗裝置及條件，測量清亮點之溫度。

將液晶樣品置於平行的偏振片(polarizer)之間，雷射光穿過樣品到達光偵測器(detector)，裝置如圖 3-7(a)，手動調整溫控系統之溫度設定，並使用 Labview 程式記錄光偵測器所測得之光強度隨時間與電阻溫度計量得之溫度隨時間之變化關係，如圖 3-7(b)所示，清亮點大約為 34.5°C。

3-2-2 液晶螺距 (pitch) 量測

液晶旋轉超過 1/2 圈，會產生 disclination lines 的條紋，並可由目視觀測之，因此我們製作一個楔形樣品，如圖 3-8 所示，藉由相似三角形的數學方法，我們所要量測的液晶螺距可得到結果，使用相似三角形的公式如下：

$$\frac{p/2}{l} = \frac{h}{L} \quad \Rightarrow \quad p = \frac{2lh}{L}$$

(3-1)

3-3 樣品性質的量測

3-3-1 配向 (alignment) 量測方法

在兩偏振片之間置入液晶樣品，將第一層液晶的方向與第一片偏振片平行，以 LabView 程式控制步進馬達旋轉第二片偏振片的角度 $0^{\circ} \sim 360^{\circ}$ 並記錄光強度變化。雷射光為波長 632.8nm 的氦氖雷射。

3-3-2 定向強度量測方法

1. 對光



檢查所使用之雷射光軌跡是否通過液晶樣品旋轉平台之中心，以確保量測過程中，光點皆打在同一點上，實驗裝置圖如圖 3-7，本實驗使用兩個光偵測器，其中一個接收通過樣品前的雷射光作為參考光，另一個接收雷射光通過待測樣品後之信號光源，取得此兩光源之數據之後，再將兩者相除，如此可將雷射光源本身的擾動中合。在雷射光打入樣品前，先通過兩片凸透鏡，將雷射光擴束，之後再經光圈控制欲用來量測之雷射光光點大小

2. 取得穿透率對旋轉角度變化關係

(1) 將液晶樣品放置在旋轉平台中心

- (2) 實驗過程當中，起振器(Polarizer)不動。貼有檢偏器(Analyzer)的旋轉平台，當刻度為零時，其偏極方向與起振器偏極方向垂直。
- (3) 將液晶樣品之旋轉平台轉至一適當的起始角度，並將檢偏器之角度轉到前者的兩倍。
- (4) 使用 Labview 程式，控制旋轉平台，當液晶樣品旋轉一度時，檢偏器(Analyzer)旋轉兩度，同時並計錄下光偵測器量得的穿透率強度對液晶樣品之旋轉角度之關係，如圖 3-10。

- (5) 找出穿透率最小時所對應之置有液晶樣品的旋轉平台角度。



- (6) 將穿透率最小時所對應最小角度代入公式(2-22)

$$\frac{1}{\sqrt{1+u^2}} \sin(\sqrt{1+u^2}\theta) \sin(\theta - \varphi_p) + \cos(\sqrt{1+u^2}\theta) \cos(\theta - \varphi_p) = 0, \text{ 即可}$$

求出液晶扭轉角度(twist angle)，如圖 3-11，交點處即為扭轉角度(twist angle)之解。

3. 計算定向強度大小

a. 對於對稱性樣品

將液晶扭轉角度(twist angle)代入公式(2-13)，如下：

$$A = \frac{2K_{22}}{\sin \theta} \left(\frac{2\pi}{p_0} - \frac{\theta}{d} \right),$$

其中

K_{22} 為旋轉彈性係數(twist elastic constant) ,

d 為液晶樣品玻璃基板之間距(cell gap) ,

θ 為液晶分子的扭轉角度(twist angle) ,

ϕ_0 為液晶分子本身自旋的角度 ,

則可求得定向強度大小 $A(J/m^2)$ 。

b. 對於非對稱性樣品

我們可以利用對稱性的方式來測量定向力較弱的樣品，因此可以得到較為準確的定向強度 A_1 ，利用此已知的樣品基板，和另一未知待測的樣品夾成液晶盒，並測量扭轉角 ϕ_t ，由式(2-28)便可以得到 ϕ_1 ，再由(2-26)式得到 ϕ_2 ，最後代入(2-29)式我們可以得到待測定向強度 A_2 。

第四章 實驗結果與分析

4-1 探針對配向膜表面造成的影響

利用 AFM 觀察探針作用過的表面，發現確實有探針作用過的痕跡，如附圖 4-1 所示，我們從 AFM 掃描得到的資料中，如附表 1，可以建立一個探針刮過的模型。

附圖 4-2，從這一個模型我們可以分析並得到若干資訊，包括了探針作用過的地方，確實的會將配向膜向兩邊堆起。因為 $r \gg d$ ，我們可以假設挖掉的面積大約是一個矩形的大小，會將兩邊堆起。所以可以得到公式如下：

$$r \times d \approx \frac{1}{2} w \times h \quad (4-1)$$

從(4-1)式中，推算出來的 h 如表 2 所示，發現相當吻合量測值。因此可以證明確實堆起的配向膜是由於探針的作用，且探針的在配向膜上的作用深度有一定的深度。

我們也可以利用堆起高度的斜率推算出探針和表面作用的半徑大小，參考圖 4-3，探針的作用半徑為 r ，堆起的座標以 x, y 表示，堆起的位置斜率為 m ，可以得到以下的幾何關係式：

$$x^2 + (y-r)^2 = r^2 \Rightarrow y = f(x) = r - \sqrt{r^2 - x^2} \quad (4-2)$$

$$m = y' = x(r^2 - x^2)^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow r = \sqrt{x^2 + \left(\frac{x}{m}\right)^2} \quad (4-3)$$

利用此式，可以大約的估算出作用的半徑結果如表 3，與實際值較為接近。

由不同的條件，我們可以歸納出探針作用在表面的規則。我們嘗試控制平移台移動的速度，以及探針與表面接觸的角度和速度。當移動速度夠小的時候，(約 3sec/cm)，探針作用於表面並不會發生探針斷折的情形。此時的溝寬約 0.5~1.5 μm ，並不一定會有挖深的情形，但是周圍的堆起大約 2nm。以此種方式所作用的痕跡，再做成樣品之後，可以發現其配向範圍大約是 1.5~2.5 μm ，如附圖 4-4。



4-2 液晶清亮點 T_c 的量測結果

我們使用前述方式量測了 5CB 樣品在放置在濕度條件為 60%的環境下，經過了 4~5 天的樣品。隨著溫度上升其穿透率的變化。量測結果如圖 4-5，此液晶的清亮點約 34.4 度。

4-3 預傾角的量測結果

我們製作了線密度分別為 2 μm 與 4 μm 樣品，測量其預傾角，測量的結果如附圖 4-6，4-7 所示，利用 LabView 程式擬和並找出對稱點，量測結果以此方式磨刷的預傾角大約是 2~3 度左右。

4-4 定向強度和週期的關係

為了得到較為均勻的配向效果，應該考慮使用利用絨布磨刷過的樣品與利用探針磨刷過的待測樣品互夾。但是考慮非對稱性的樣品，在量測之前必須先得到磨刷樣品的配向力大小，而磨刷的樣品通常因扭轉角太小而不容易精準，故我們可以利用 RIE 溝槽配向的樣品來與待測樣品互夾。其優點為溝槽樣品的溝槽密度小，不但提供均勻的配向力，且 RIE 溝槽樣品的配向力較弱，故用對稱的方式製作樣品，因轉開的角度較大，所以可以量到較準確的扭轉角，而且可以重複清洗使用，故適合用來量測未知樣品的定向強度。



我們選擇了某一條件下(RIE: 5 min, T=6 μ m, d=60nm)的溝槽樣品，利用對夾的方式製作樣品，並量測其配向強度，結果如表 4，大約是 $1 \times 10^{-6} J/m^2$ 。

之後製作了 1,3,5,7,9 μ m 週期的樣品，觀察了不同線密度區域會有明顯的不同的濃淡。首先觀察其每一區域的配向情形，發現在固定濕度下，配向情形良好，且隨週期增加，有明顯的濃淡變化，如圖 4-10 所示。

其次量測 ϕ_{pol} ，如圖 4-11，記錄其穿透率最小值帶入計算得到定向強度。不同的週期與量測到的定向強度如圖 4-12 所示，

轉換成線密度，則得到圖 4-13。

如果考慮每一條線所造成的配向區域，如前所示大約為

$2 \mu\text{m}$ ，我們定義出 alignment ratio:

$$R_{\text{alignment}} = d_{\text{line}} \times A_{\text{alignment}} \quad (4-4)$$

其中 $A_{\text{alignment}} = 2 \mu\text{m}$ 帶入，結果如圖 4-14，幾乎成線性的關係。

4-5 定向強度和溝槽理論分析

我們也試著從溝槽理論[1],[15]來模擬並預測定向力的大小。參考文獻中的溝槽理論簡述如下，由於磨刷過的基版表面，會由於絨布的刷毛作用而產生溝槽的結構，因此為了計算液晶分子在表面的能量，Berreman 假設了其模型如圖 4-15 所示。溝槽結構可以用 $z = h \sin qx$ 來表示，其中 h 為堆起的高度， q 為 $\frac{2\pi}{L}$ ， L 為堆起之間的距離。

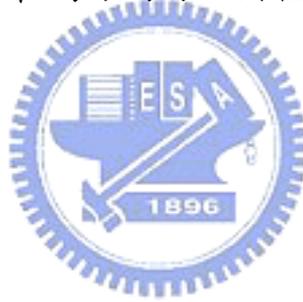
其次，考慮 Oseen-Frank elastic energy 式， g 代表著由於各種形變所產生液晶分子彈性能，可表示如下

$$g = \frac{1}{2} [k_{11}f_1 + k_{22}f_2 + k_{33}f_3 - (k_{22} + k_{24})f_4] \quad (4-5)$$

$$\begin{aligned}
f_1 &= \left(\frac{\partial L_x}{\partial x} + \frac{\partial L_y}{\partial y} + \frac{\partial L_z}{\partial z} \right)^2 \\
f_2 &= \left[L_x \left(\frac{\partial L_y}{\partial z} - \frac{\partial L_z}{\partial y} \right) + L_y \left(\frac{\partial L_z}{\partial x} - \frac{\partial L_x}{\partial z} \right) + L_z \left(\frac{\partial L_x}{\partial y} - \frac{\partial L_y}{\partial x} \right) \right]^2 \\
f_3 &= \left(L_x \frac{\partial L_x}{\partial x} + L_y \frac{\partial L_x}{\partial y} + L_z \frac{\partial L_x}{\partial z} \right)^2 \\
&+ \left(L_x \frac{\partial L_y}{\partial x} + L_y \frac{\partial L_y}{\partial y} + L_z \frac{\partial L_y}{\partial z} \right)^2 \\
&+ \left(L_x \frac{\partial L_z}{\partial x} + L_y \frac{\partial L_z}{\partial y} + L_z \frac{\partial L_z}{\partial z} \right)^2 \\
f_4 &= 2 \left(\frac{\partial L_x}{\partial x} \frac{\partial L_y}{\partial y} + \frac{\partial L_y}{\partial y} \frac{\partial L_z}{\partial z} + \frac{\partial L_z}{\partial z} \frac{\partial L_x}{\partial x} \right)^2
\end{aligned} \tag{4-6}$$

其中 4-5 式分別代表了四種不同的變形能。4-6 式中的 L_x , L_y 以及 L_z 代表的是液晶分子軸在 x, y 以及 z 上的分量。可以參考圖 4-15，因此液晶分子軸的方向可以用極座標來表示：

$$\begin{aligned}
L_x &= \sin \theta \cos \phi \\
L_y &= \cos \theta \\
L_z &= \sin \theta \sin \phi
\end{aligned} \tag{4-7}$$



Berreman 並做了兩項假設，一假設為令 θ 為一常數值，二為將不同的彈性係數近似相同。所以可以用 $k_{11}=k_{22}=k_{33}=k$ 來化簡。因此我們得到自由能 g 如下，為一 ϕ 的函數：

$$g = \frac{k \sin^2 \theta}{2} \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 \right] \tag{4-8}$$

由假設的溝槽結構函數 $z = h \sin qx$ ，以及必須滿足拉普拉斯方程式這兩個條件，可以得到一個合理解如下：

$$\phi(x, z) = Aq \cos(qx)e^{-qz} \quad (4-9)$$

$$q = \frac{2\pi}{l}$$

將 4-9 式代入 4-8 式，可以推得其單位體積的能量密度為：

$$g \equiv \langle g \rangle = 8\pi^4 k \sin^2 \theta \left(\frac{h^2}{l^4}\right) e^{-\frac{4\pi z}{l}} \quad (4-10)$$

其中 k 為液晶分子的彈性係數， θ 為液晶分子軸與 y 軸之夾角。其次單位面積的能量密度可以將 g 對 z 軸積分得到：

$$\langle p \rangle = \int_0^{\infty} \langle g(z) \rangle dz \quad (4-11)$$

4-11 式表現了一面充滿溝槽表面的面能量密度，我們將 4-10，式帶入 4-11 中，積分出來可以得到結果如下：

$$\langle p \rangle = \int_0^{\infty} \langle g(z) \rangle dz = 2\pi^3 k \left(\frac{h^2}{l^3}\right) \sin^2 \theta \quad (4-12)$$

但為了適用於我們製作不同週期的情形，參考圖 4-17，我們可以將面能量密度改寫，以代表有效面能量密度如下：

$$\langle \bar{p} \rangle = \int_0^{\infty} \langle g(z) \rangle dz \times \left(\frac{L}{l}\right) = 2\pi^3 k \left(\frac{h^2}{l^3}\right) \sin^2 \theta \times \left(\frac{L}{l}\right) \quad (4-13)$$

利用 4-13 式，由表面自由能的定義出發，可以將表面的能量以定向強度 A 表示如下：

$$\langle \bar{p} \rangle = \frac{1}{2} A \sin^2 \theta$$

$$\Rightarrow A = 4\pi^3 k \left(\frac{h^2}{l^3} \right) \times \left(\frac{L}{T} \right) \quad (4-14)$$

(4-14)式即是以溝槽結構來估算定向強度大小，我們代入實驗所得到的實際值如下，以求得定向強度理論值的大小，其中定義：

$$\text{alignment ratio} = L/T$$

$$l = 500nm$$

$$h = 2nm$$

$$k_{11} = 6 \times 10^{-7} \text{ dyne}(5CB, 25^\circ c)$$

$$L = 2\mu m, T = 1 \sim 10\mu m$$

$$\Rightarrow A = (5.3 \sim 24) \times 10^{-9} J/m^2$$

發現與實際值相距甚遠，接著在做出其 alignment ratio 與定向強度大小的關係圖，如圖 4-18，可以發現從理論預測定向強度隨週期的變化與實際量測相當一致。但是理論值較實際量測值為小，可以推測實際上分子的順向力對液晶配向佔極大的影響。

第五章 結論與未來展望

對於利用 AFM 的探針製作微小區域配向，我們對於使用此種探針來作用在樣品表面的配向效果有了初步的成果。在將來可以考慮如何組合不同區域以及強度的定向力，來發展新的應用。其次，我們這一次是固定探針的條件以及移動的速度和方式，所以得到是比較淺的溝槽。參考[14]我們可以改變溝槽形成的條件，探討相同週期之下的配向力大小。

除此之外，我們在量測定向力的部分，有了進一步的延伸，可以做出更為精準的量測。我們更可以進一步的將預傾角影響定向強度的部分予以考慮進去。以量得更為實際的定向強度。

在理論部分，若能更進一步的將配向機制的另一部份，分子的順向力，予以考慮進去的話，將可以更為接近的預測此種作用方式所形成的定向強度大小，如此一來對於此種配向的機制探討將更為完備。

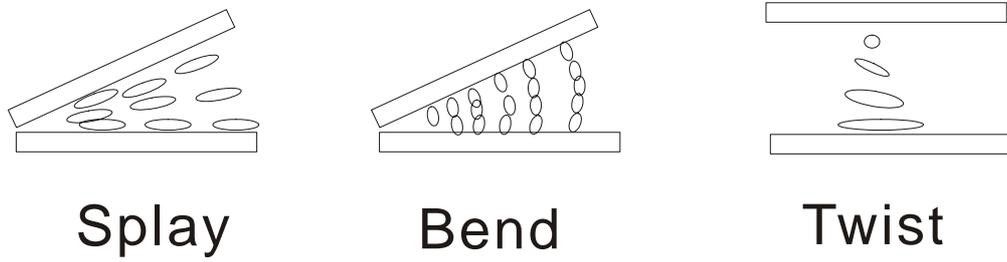


圖 2- 1 液晶三種形變

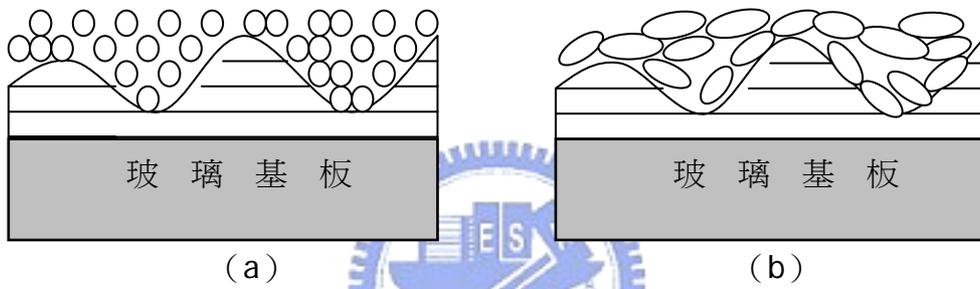


圖 2- 2 液晶排列示意圖 (a)平行於溝槽 (b)雜亂排列

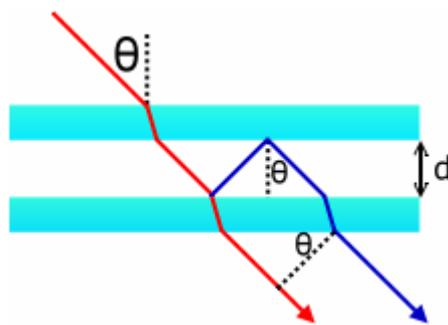


圖 2- 3 光干涉示意圖

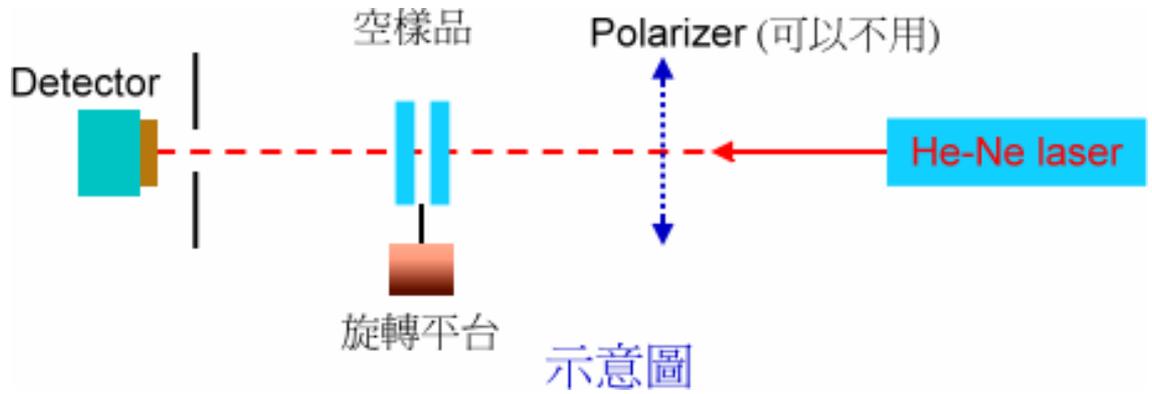


圖 2- 4 測樣品厚度儀器架設圖

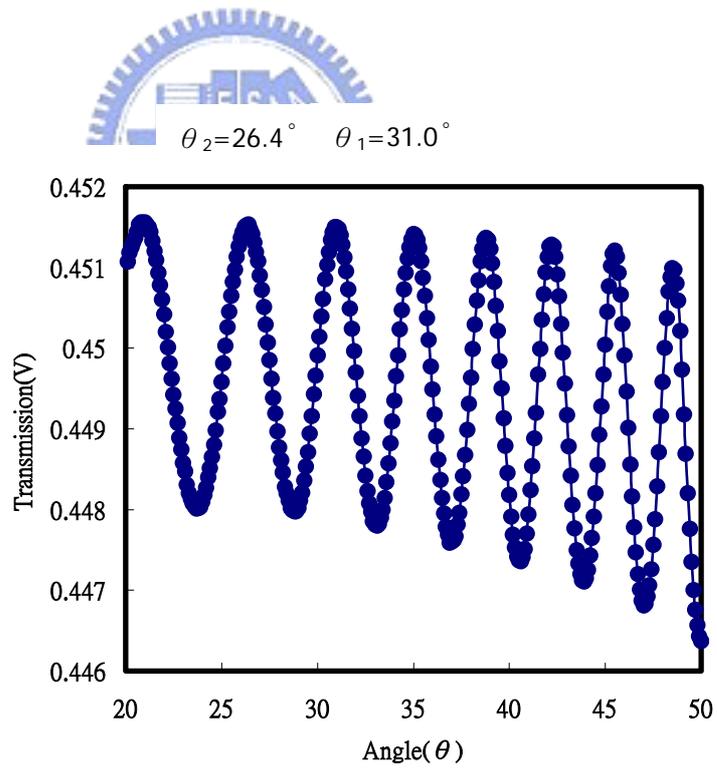


圖 2- 5 量測 cell gap 穿透率強度變化圖

(a)

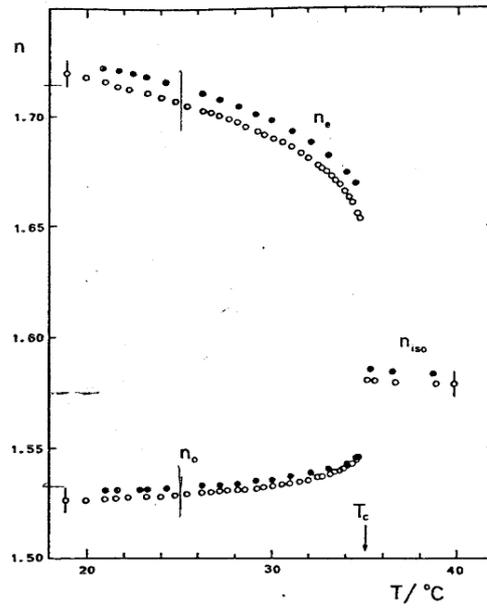


FIG. 1. — Refractive indices of 5CB as a function of temperature (● 5 890 Å, ○ 6 328 Å). T_c is the clearing temperature.

(b)

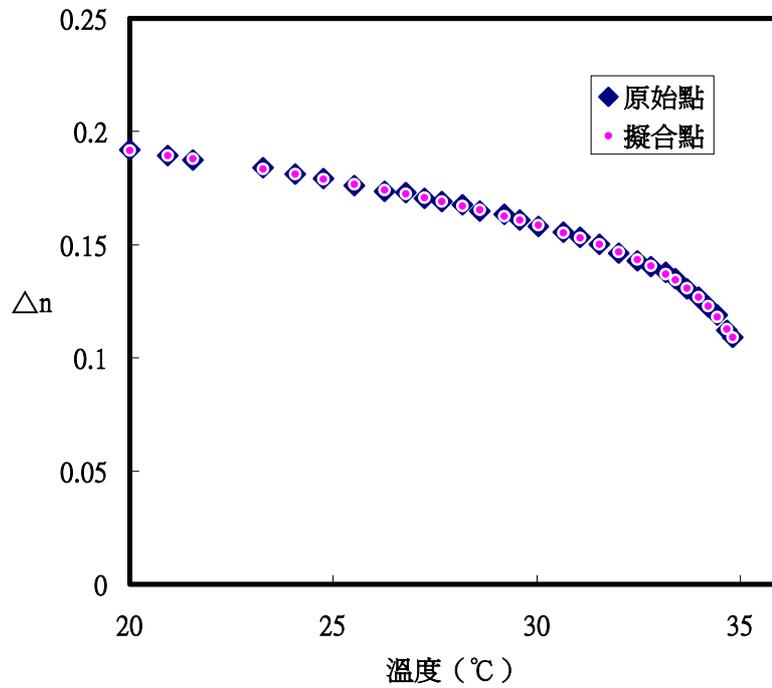


圖 2- 6(a) 文獻中 n_e-n_o 與溫度 T_n 的關係圖

(b) 文獻及擬合的 n_e-n_o 與溫度 T_n 的關係

(a)

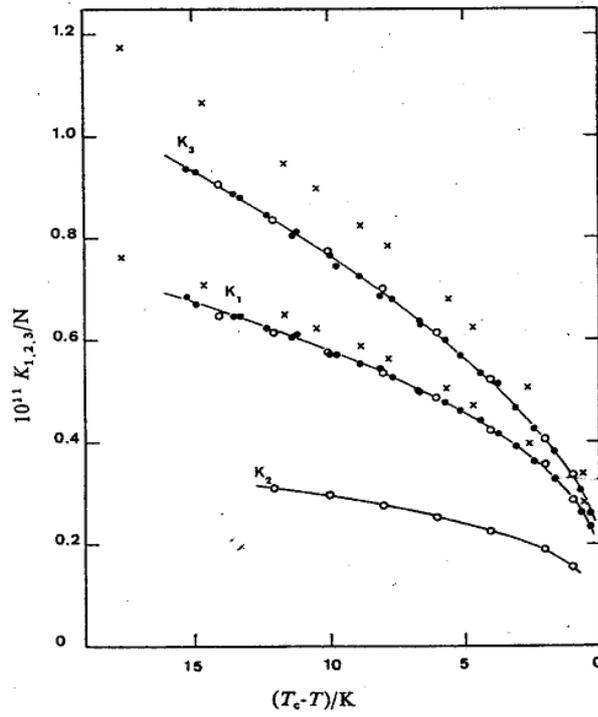


Fig. 4. — Temperature dependence of K_3 , K_1 and K_2 for 5CB : ●, specimens B and C; ○, Karat and Madhusudana's results [1, 2] after scaling; ×, unpublished data from Raynes *et al.*

(b)

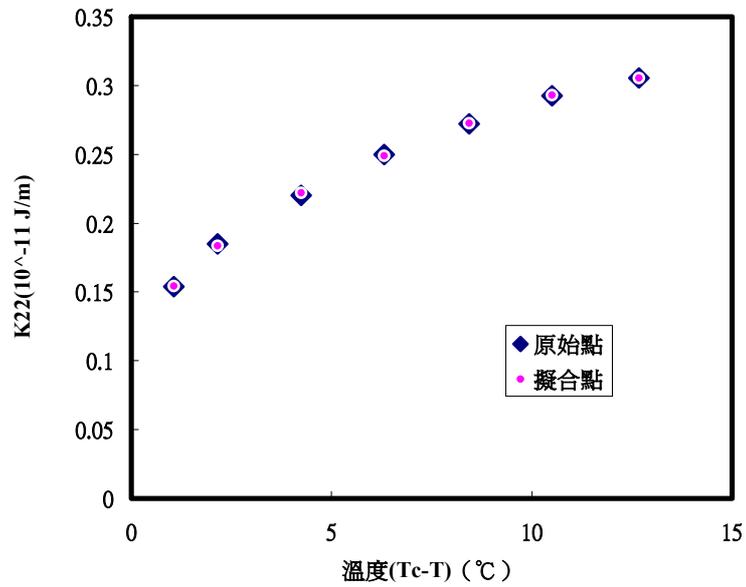


圖 2- 7(a)文獻中 K_{22} 與溫度 T_k 的關係圖

(b)文獻及擬合的 K_{22} 與溫度 T_k 的關係

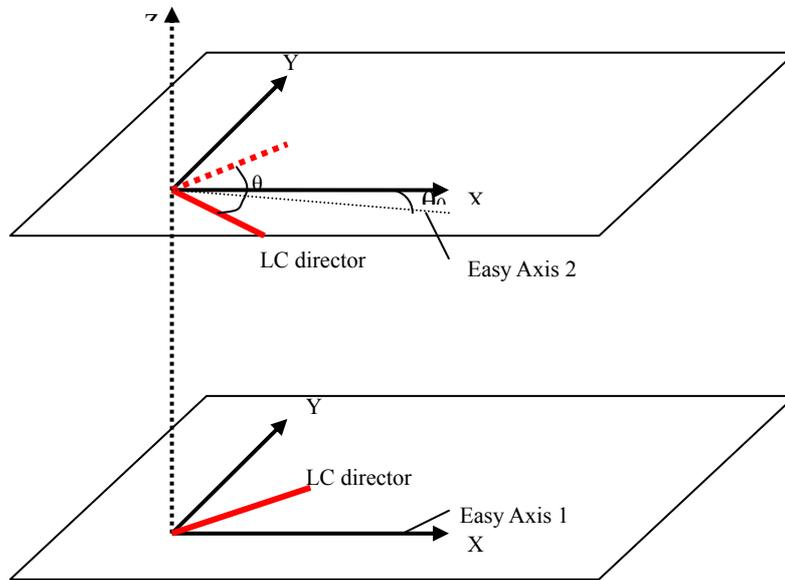


圖 2- 8 液晶樣品扭轉角度示意圖

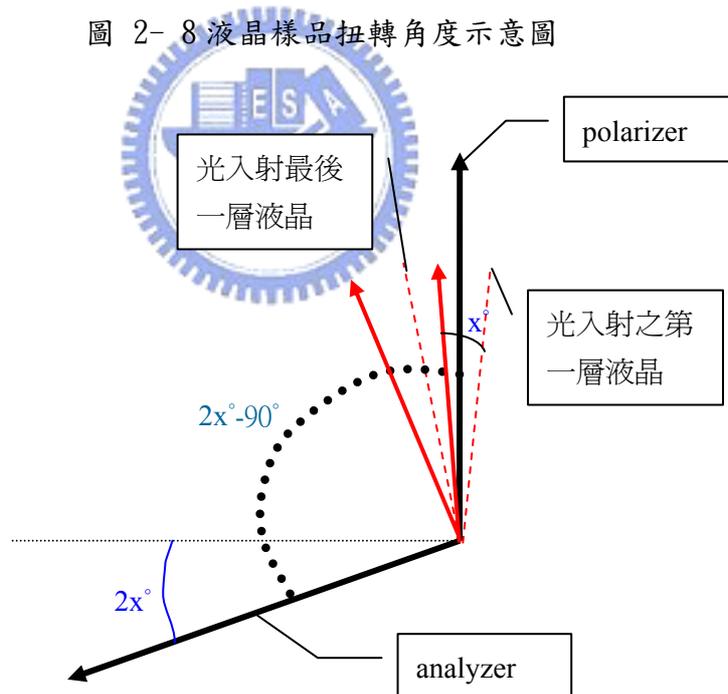


圖 2- 9 液晶樣品與檢偏器旋轉角度示意圖

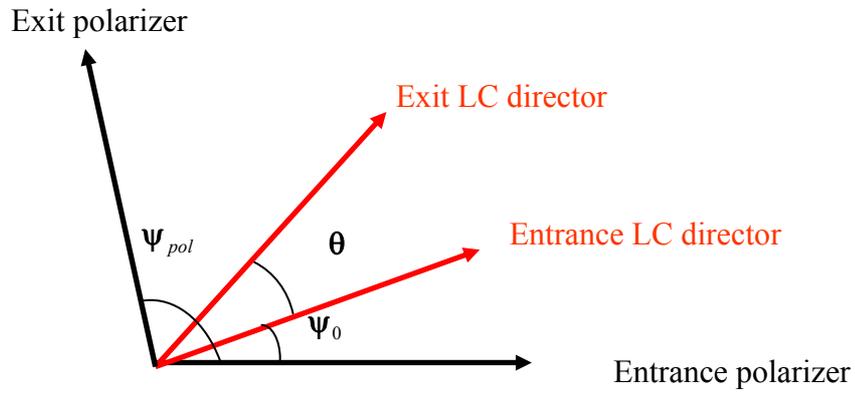


圖 2- 10 定向力測量角度示意圖

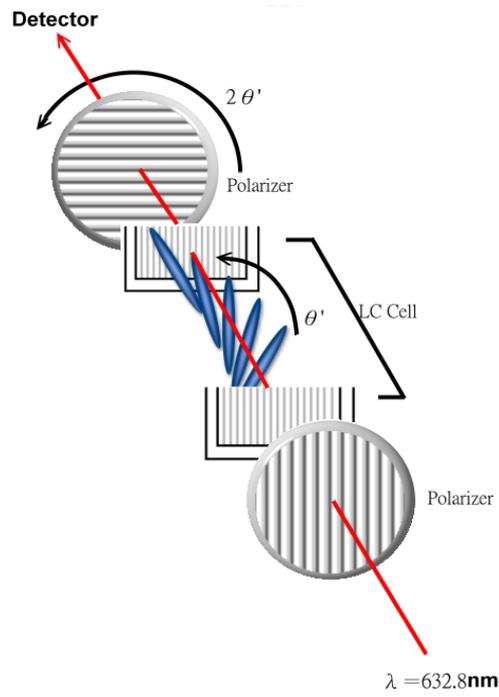


圖 2- 11 量測定向力強度大小之儀器配置圖

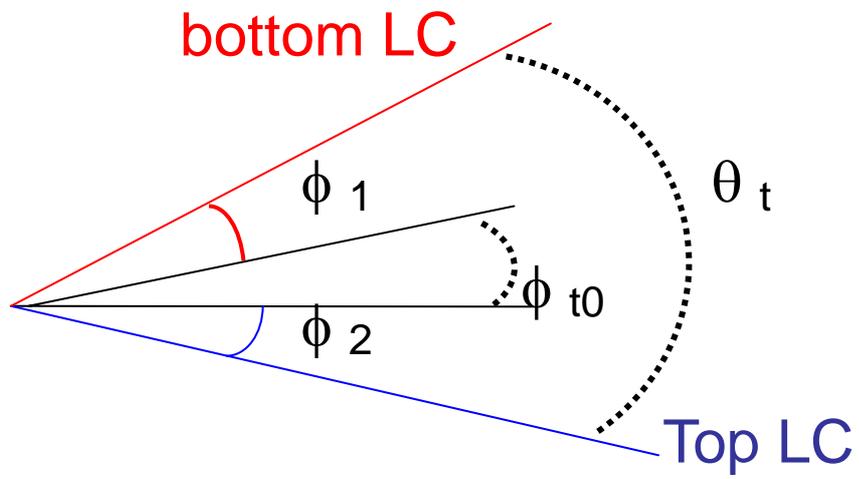


圖 2- 12 非對稱樣品示意圖



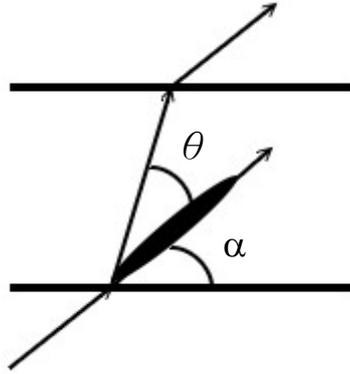


圖 2- 13 傾角與玻璃基板的關係

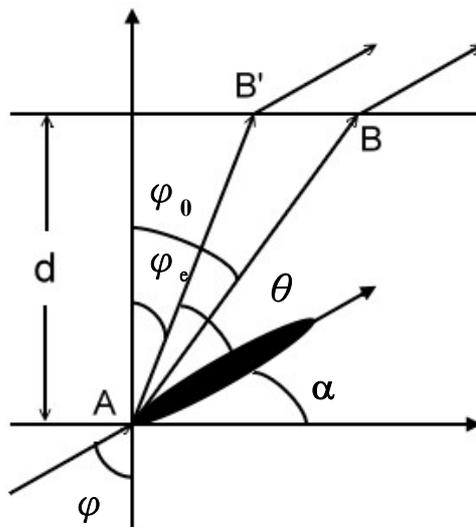
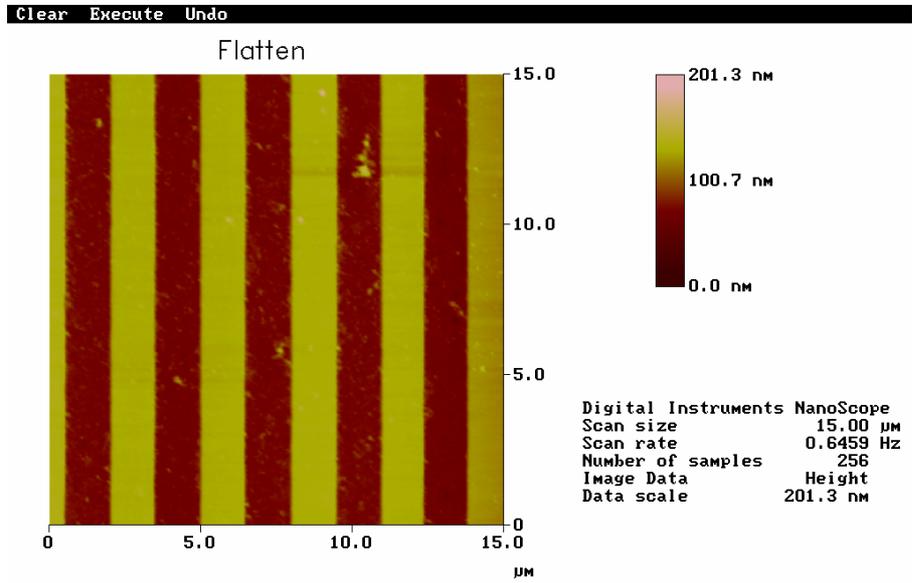


圖 2- 14 光徑示意圖



1c0528.005



圖 3- 1-a RIE 樣品上視圖(AFM 觀察)

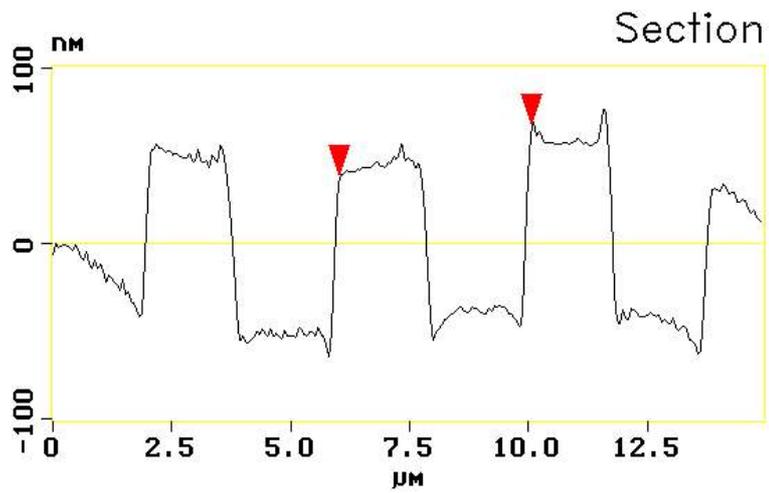


圖 3- 2-b RIE 樣品側視圖(AFM 觀察)

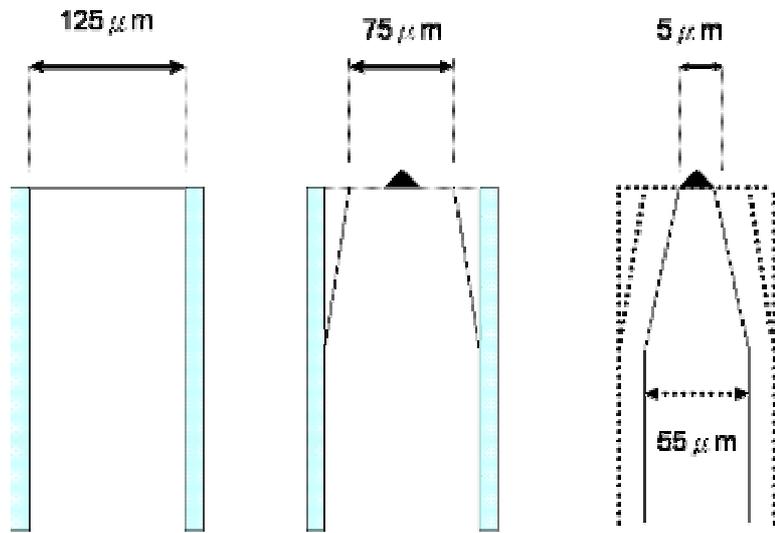


圖 3- 3 探針的製作

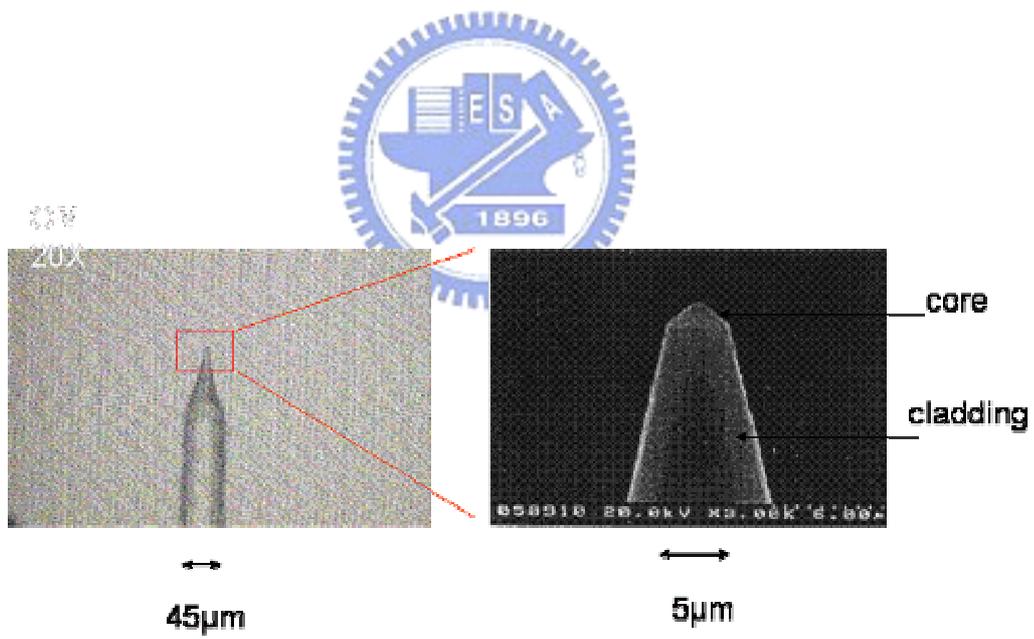


圖 3- 4 探針結構示意圖

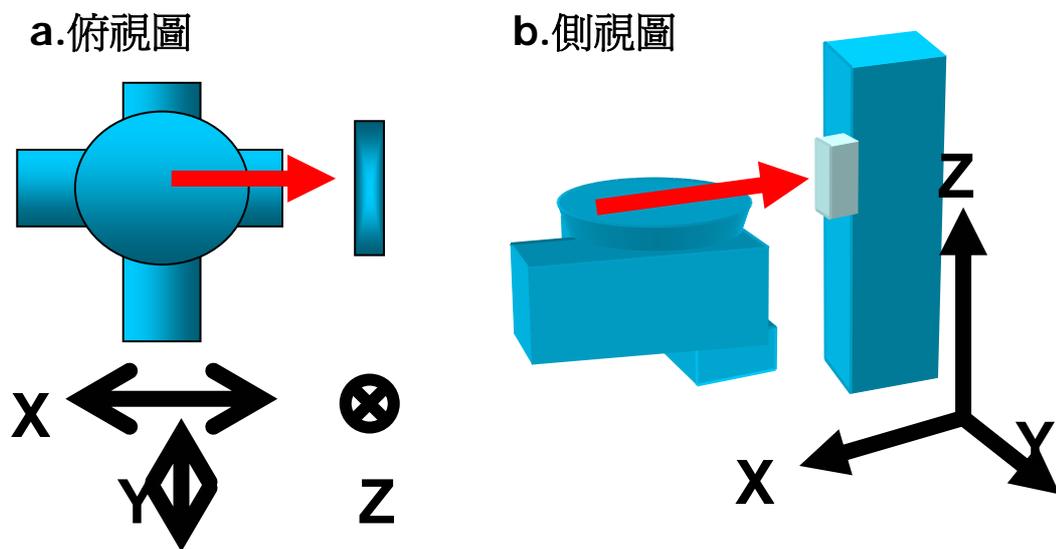


圖 3- 5 三軸平移台的架設示意圖

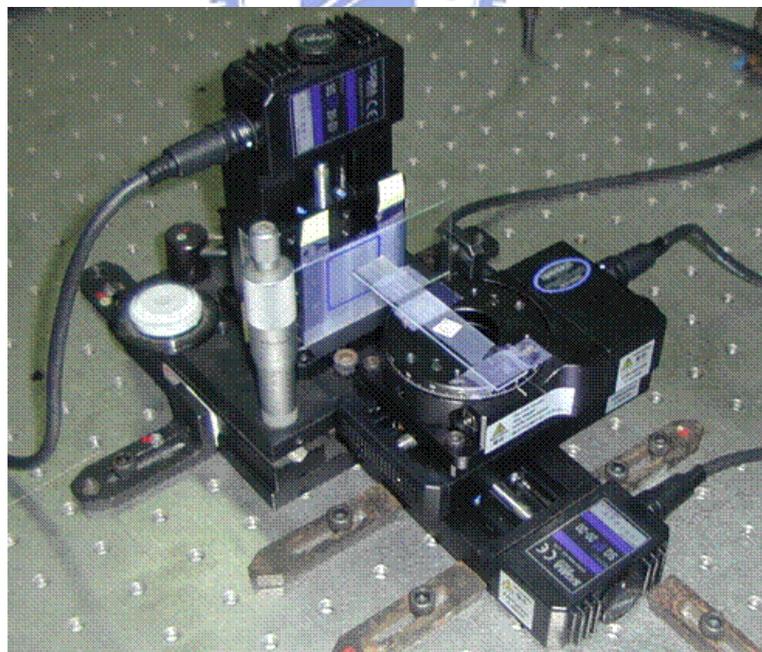


圖 3- 6 三軸平移台的架設

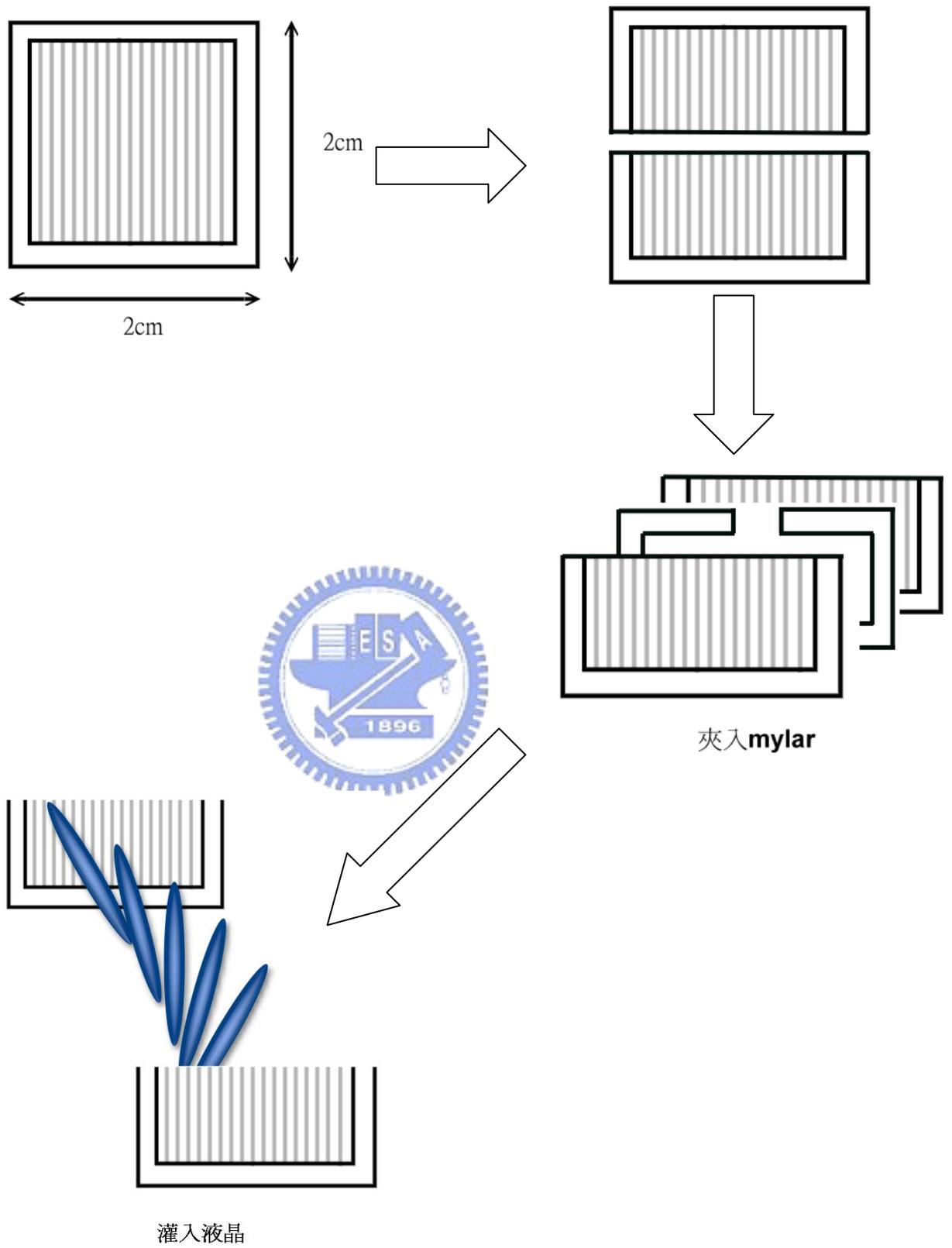
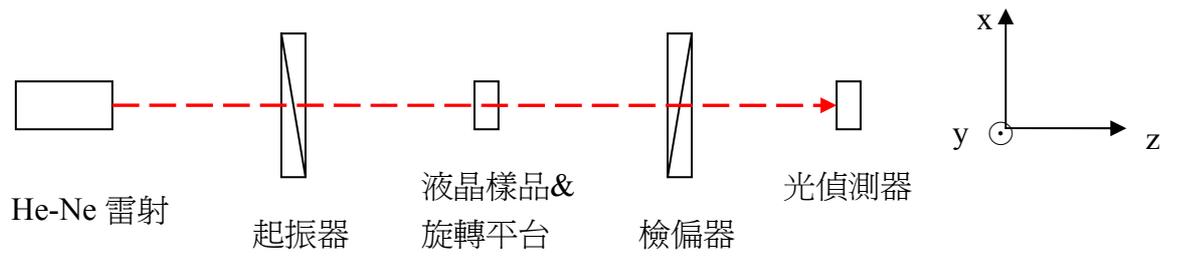
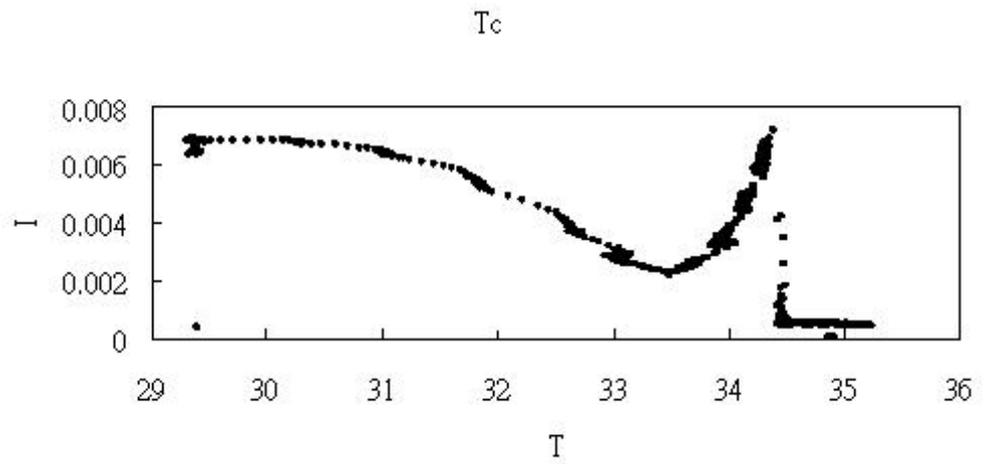


圖 3- 7 液晶樣品製作流程圖



(a)



(b)

圖 3- 8 (a)量測清亮點裝置示意圖

(b)清亮點量測結果示意圖

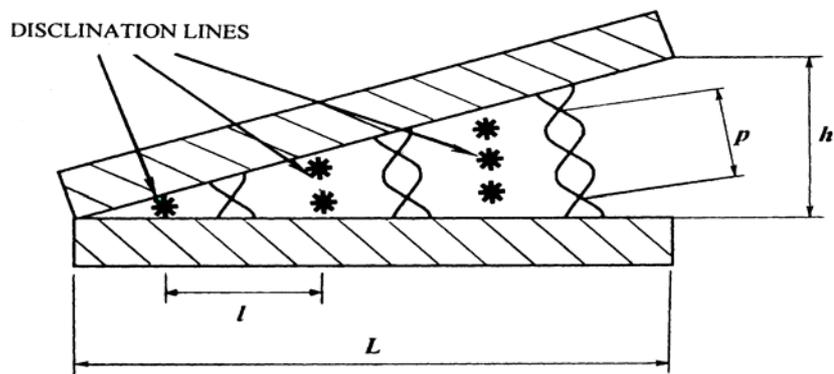


圖 3- 9 Pitch 樣品示意圖

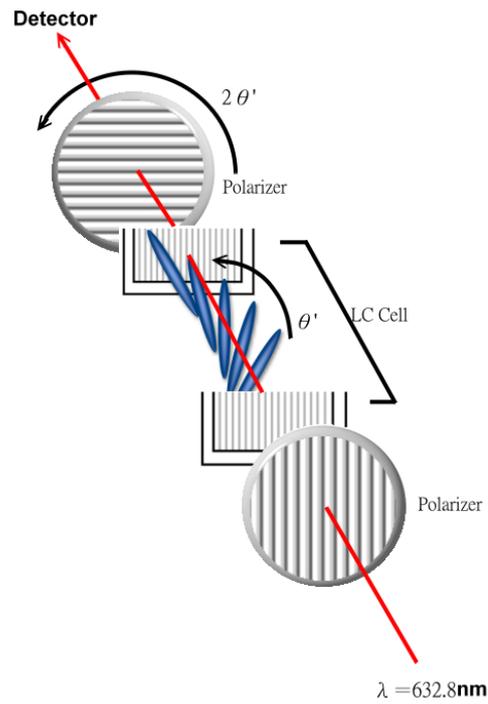


圖 3- 10 量測 Anchoring 儀器架設圖

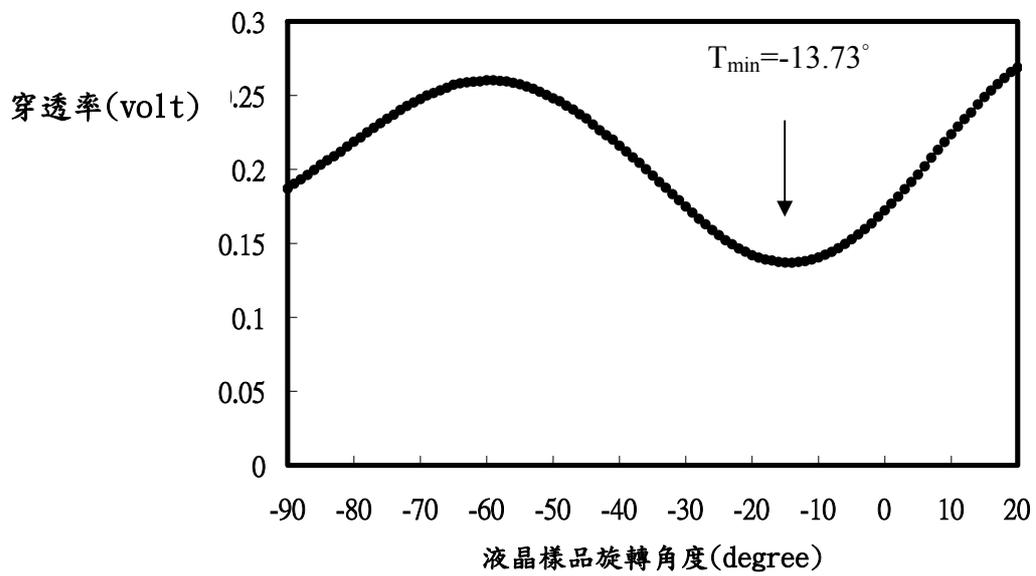


圖 3- 11 量測定向力強度光強度變化圖

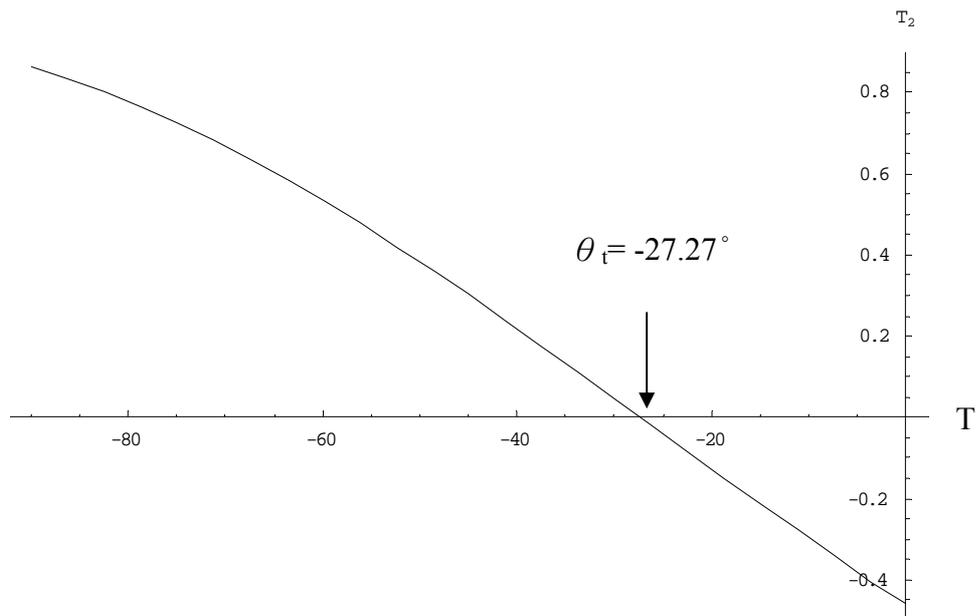
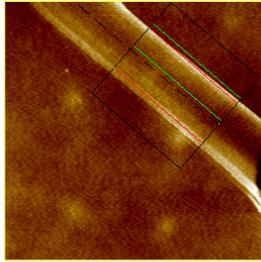
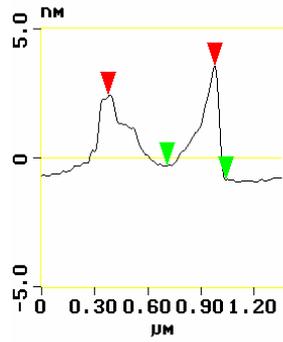


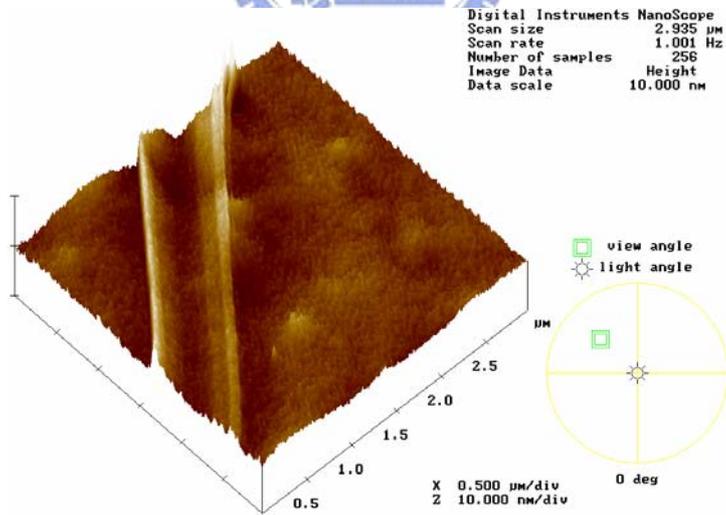
圖 3- 12 T對 θ_t 作圖





li03a07.031

(a) 剖面圖, (b) 平面掃描圖



(c) 三視圖

圖 4- 1(a), (b), (c) 以 AFM 觀察探針作用過 PI 表面的痕跡

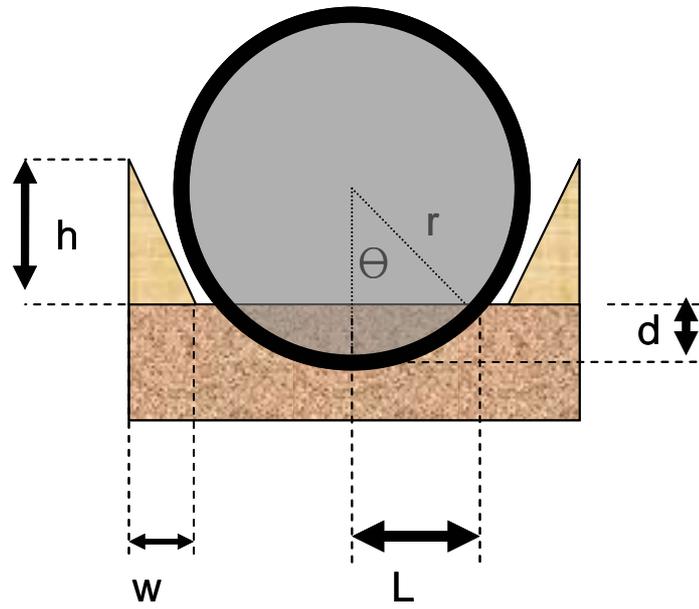


圖 4- 2 探針磨刷過的模型

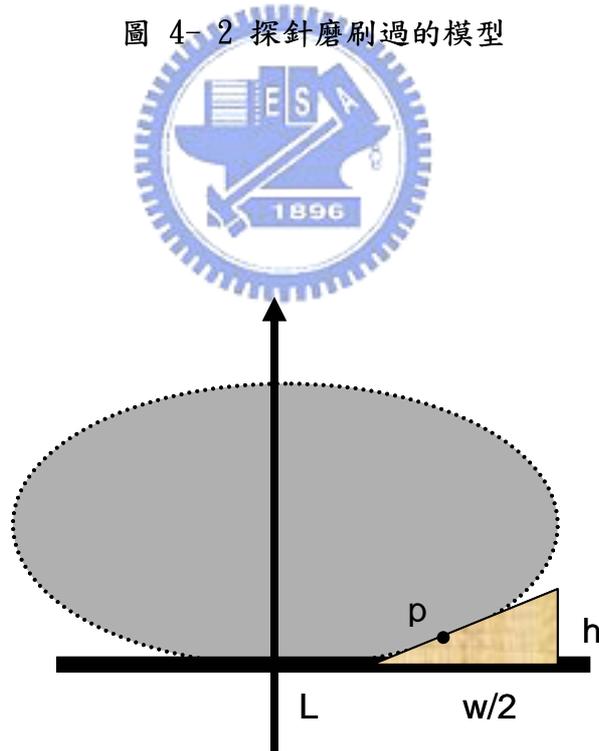


圖 4- 3 以堆起的斜率來估算探針作用半徑之模型

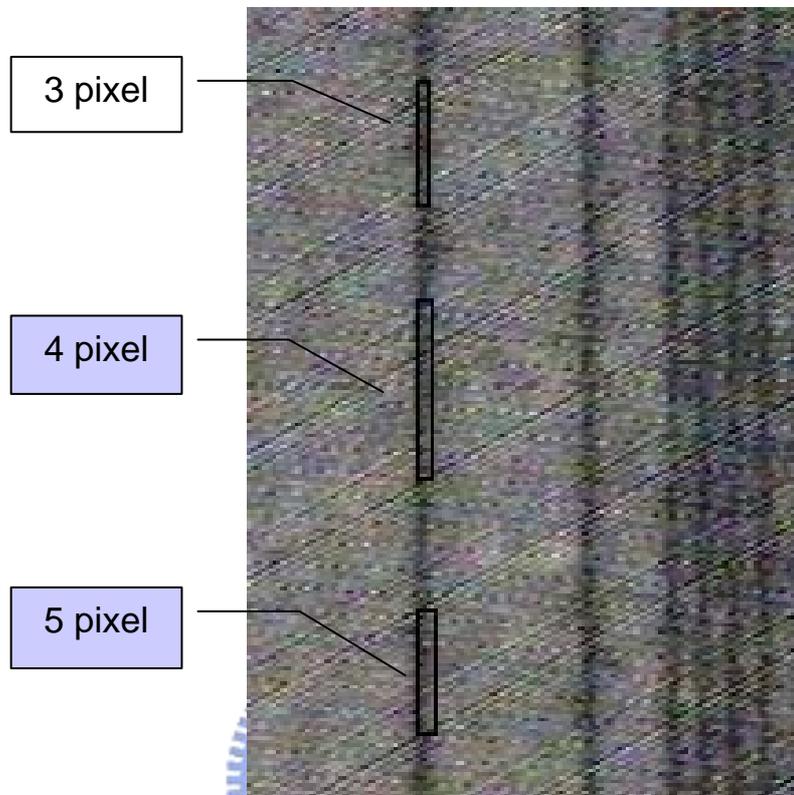


圖 4- 4 由顯微鏡觀察每一條作用過後的配向範圍

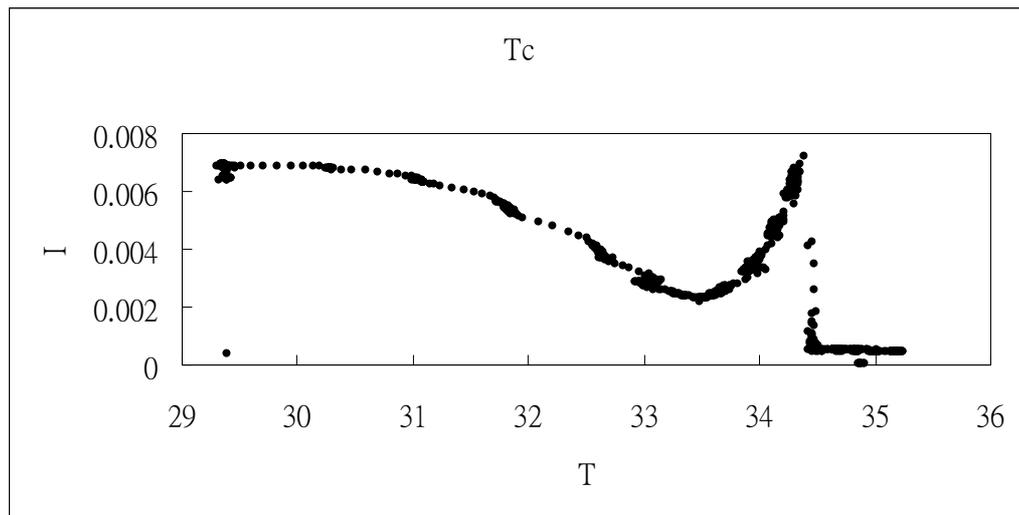


圖 4- 5 清亮點的量測結果

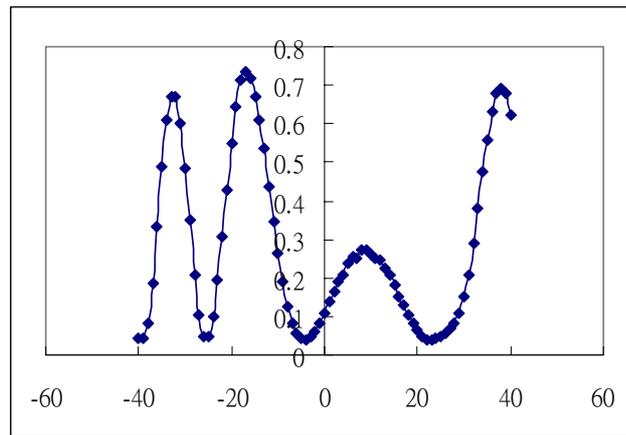


圖 4- 6 預傾角的量測 $d=35.5 \mu\text{m}$ ，樣品線週期 $2 \mu\text{m}$

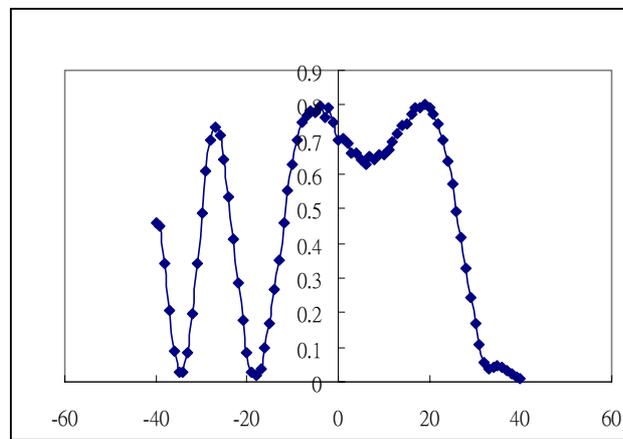


圖 4- 7 預傾角的量測 $d=35.5 \mu\text{m}$ ，樣品線週期 $4 \mu\text{m}$

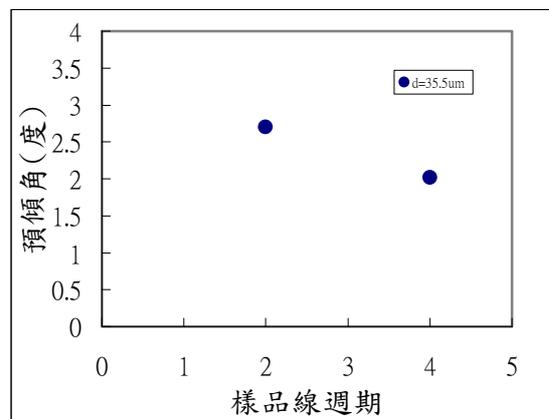


圖 4- 8 線週期為 $2, 4 \mu\text{m}$ 的預傾角

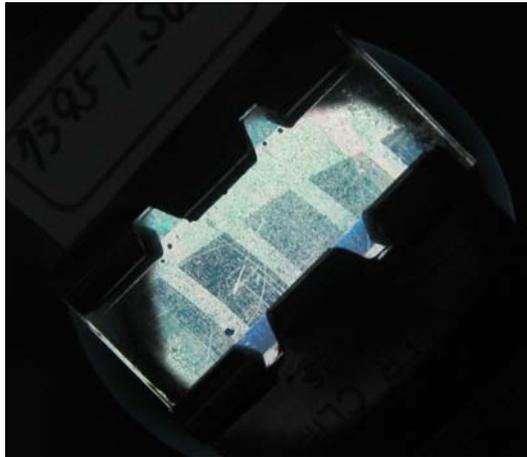


圖 4- 9 樣品在 cross polarizer 下觀察，配向區域從右上到左下分別為 1, 3, 9, 5, 7, μm 的線密度

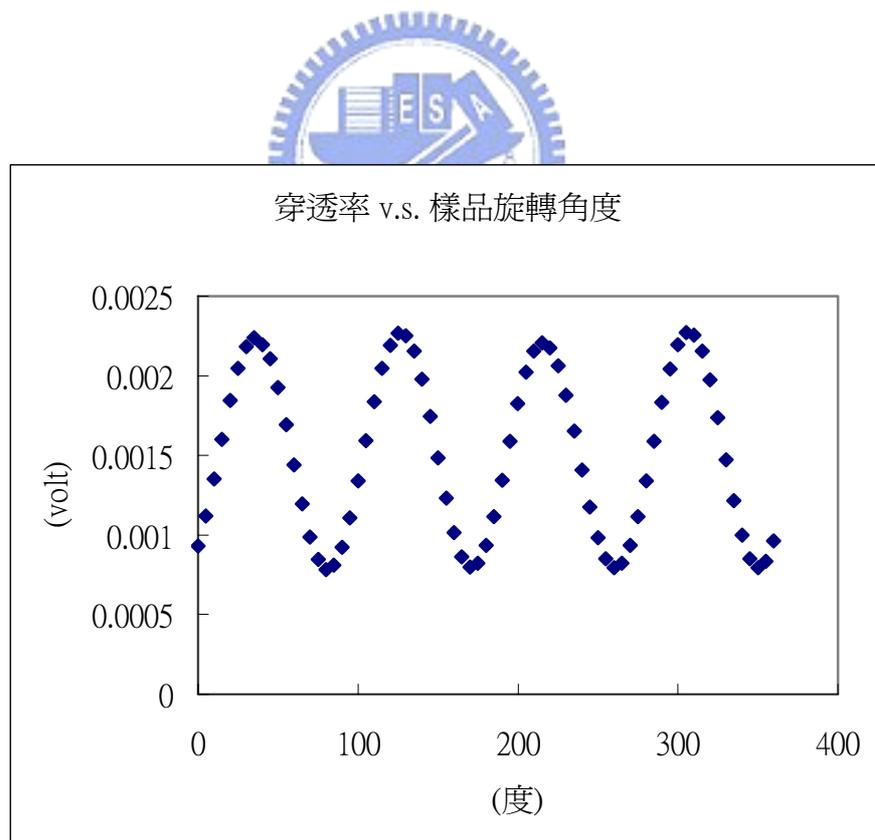


圖 4- 10 樣品 $3\ \mu\text{m}$ 的穿透率變化

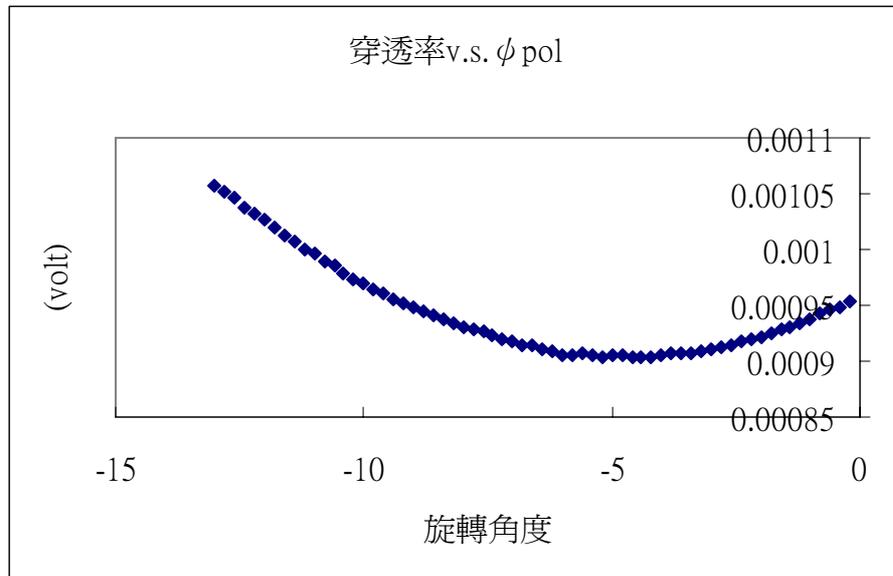


圖 4- 11 樣品 $3\mu\text{m}$

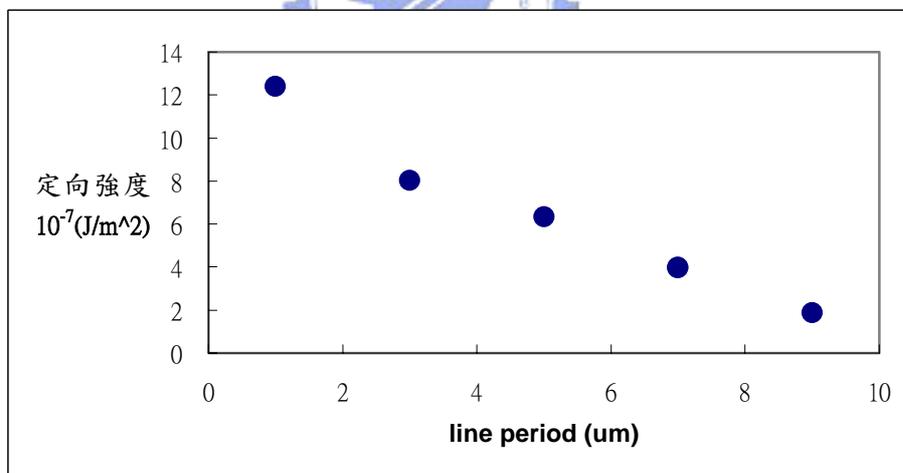


圖 4- 12 線密度與定向強度

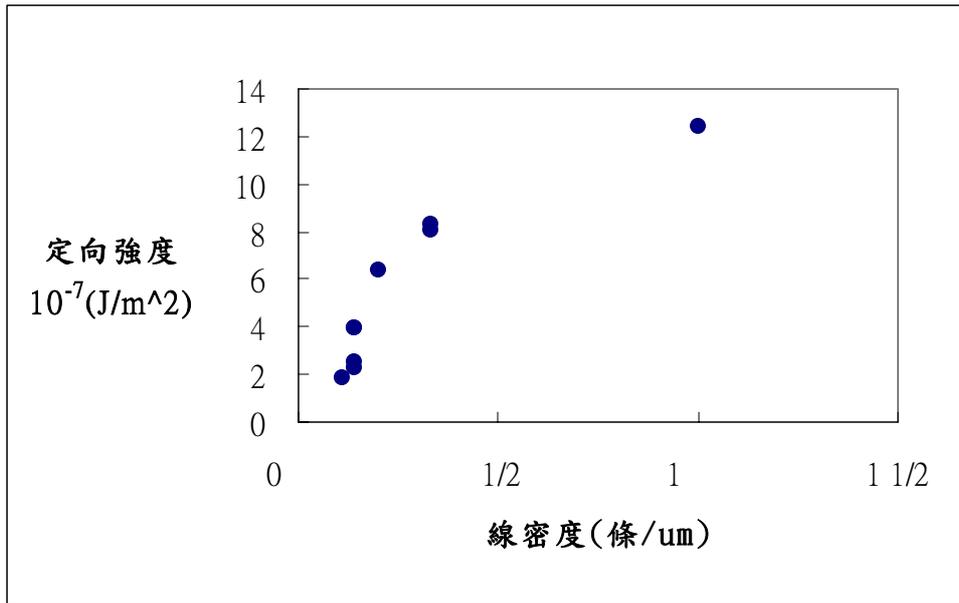


圖 4- 13 線密度 v. s. 定向強度.

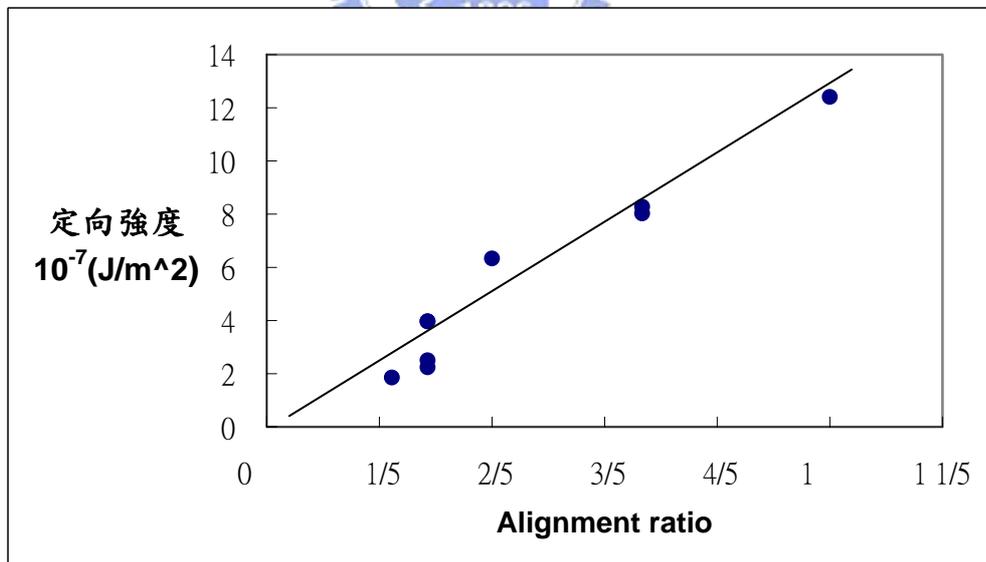


圖 4- 14 alignment ratio v. s. 定向強度

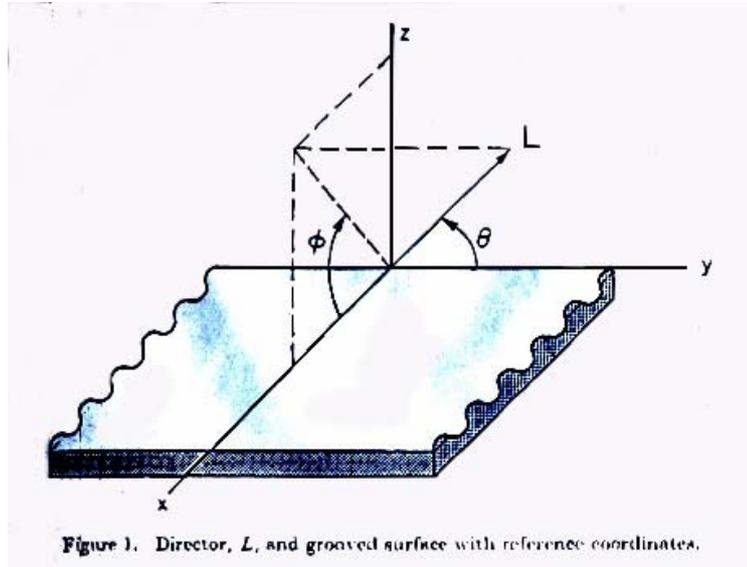


圖 4-15 溝槽模型

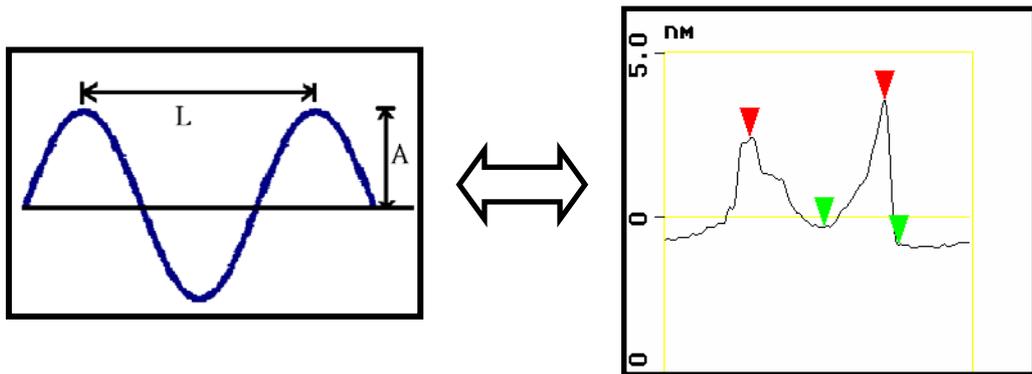


圖 4-16 溝槽模型剖面圖與實際量測剖面圖比較

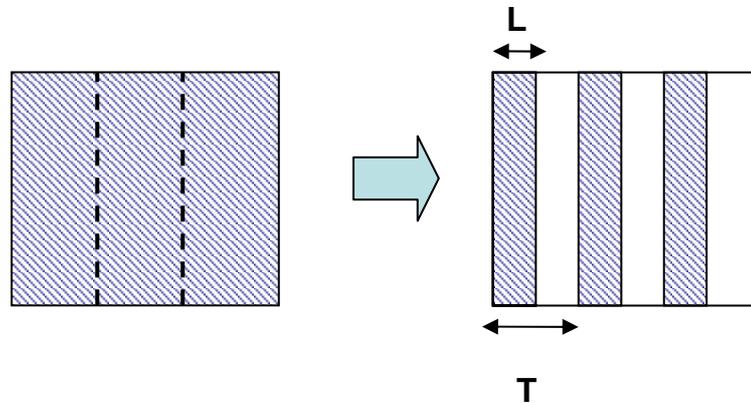


圖 4- 17 考慮部分面積的配向

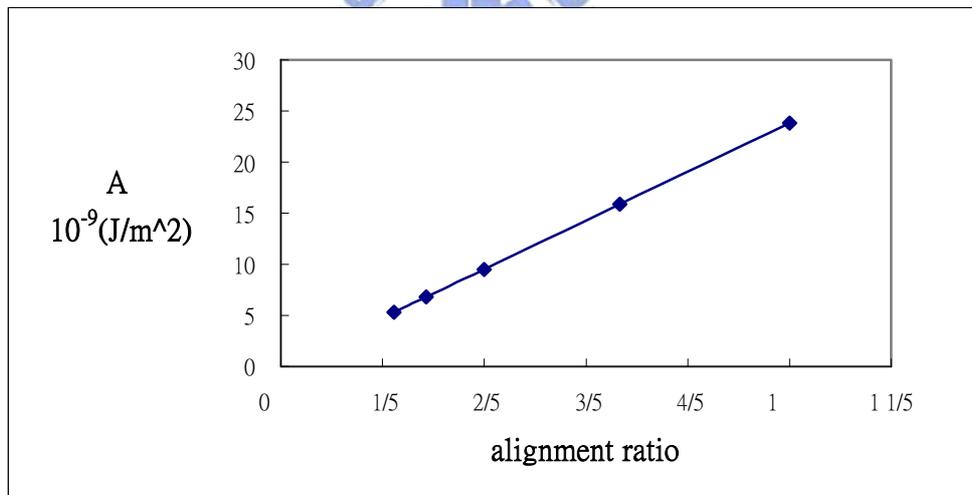


圖 4- 18 溝槽理論模擬定向強度與 alignment ratio 的關係

| file | L(nm) | l(nm) | r(nm) | w(nm) | h(nm) |
|------|-------|-------|---------|-------|-------|
| 1 | 1974 | 20 | 97,427 | 992 | 53.07 |
| 2 | 1934 | 17 | 110,019 | 830 | 52.82 |
| 3 | 1900 | 8 | 225,629 | 900 | 22.52 |
| 4 | 340 | 0.6 | 96,334 | 170 | 1.60 |
| 5 | 290 | 0.3 | 140,167 | 800 | 0.14 |
| 6 | 225 | 0.4 | 63,281 | 210 | 0.57 |
| 7 | 280 | 0.5 | 78,400 | 462 | 0.40 |
| 8 | 230 | 2.9 | 9,122 | 532 | 1.67 |
| 9 | 230 | 1.2 | 22,042 | 137 | 2.69 |
| 10 | 280 | 0.3 | 130,667 | 235 | 0.48 |

表 1 File 1~3 為探針斷掉時的較高的堆起，
4~10 為探針未斷掉時的較小的堆起

| file | L(nm) | d(nm) | r(nm) | w(nm) | h1(measured) | h2(calculated) |
|------|-------|-------|--------|-------|--------------|----------------|
| 1 | 1900 | 82.2 | 22,000 | 992 | 70.0 | 75.6 |
| 2 | 1934 | 85.2 | 22,000 | 992 | 65.0 | 66.3 |
| 3 | 1895 | 81.8 | 22,000 | 992 | 30.0 | 30.6 |
| 4 | 338 | 23.0 | 2,500 | 170 | 2.0 | 2.4 |
| 5 | 284 | 16.2 | 2,500 | 303 | 1.2 | 0.6 |
| 6 | 225 | 10.1 | 2,500 | 210 | 1.0 | 0.9 |
| 7 | 279 | 15.6 | 2,500 | 462 | 1.0 | 0.6 |
| 8 | 231 | 10.7 | 2,500 | 532 | 6.0 | 2.5 |
| 9 | 224 | 10.1 | 2,500 | 137 | 2.5 | 3.9 |
| 10 | 272 | 14.8 | 2,500 | 235 | 0.5 | 0.7 |

表 2 考慮形變所推算出來的高度

| file | d(nm) | r(measured) | w(nm) | h | r,calculated(nm) |
|------|-------|-------------|-------|-------|------------------|
| 1 | 18.5 | 22,000 | 992 | 70.00 | 15,371 |
| 2 | 17.0 | 22,000 | 992 | 65.00 | 16,793 |
| 3 | 8.0 | 22,000 | 600 | 35.00 | 17,647 |
| 4 | 0.6 | 2,500 | 206 | 2.00 | 20,063 |
| 5 | 0.3 | 2,500 | 330 | 1.30 | 46,519 |
| 6 | 0.4 | 2,500 | 210 | 1.80 | 16,190 |
| 7 | 0.5 | 2,500 | 462 | 1.50 | 60,754 |
| 8 | 2.9 | 2,500 | 532 | 6.00 | 16,141 |
| 9 | 1.1 | 2,500 | 260 | 2.50 | 15,031 |
| 10 | 0.3 | 2,500 | 235 | 0.50 | 77,727 |

表 3 利用堆起的斜率來推算探針作用的半徑

| (μm) | Pitch (μm) | | wave length(nm) | | | |
|-------------------|-------------------------|----------|-----------------|----------|-----------|-----------------------------|
| | -49.45 | | 632.8 | | | |
| T(ohm) | T(度) | n(632.8) | Tc-T | K22(10E- | Twist Ang | A (J/m^2) |
| 2105 | 26.5563 | 0.17327 | 8.74365 | 0.27569 | -0.4974 | 9.69E-07 |
| 2131.6 | 26.2668 | 0.17428 | 9.03323 | 0.2787 | -0.4752 | 1.04E-06 |
| 2095.9 | 26.6564 | 0.17292 | 8.64361 | 0.27464 | -0.4237 | 1.21E-06 |
| 2065.2 | 26.9977 | 0.17168 | 8.30234 | 0.27102 | -0.4566 | 1.07E-06 |
| 1987.6 | 27.8869 | 0.16827 | 7.41311 | 0.26135 | -0.4237 | 1.15E-06 |

表 4 對稱性樣品定向強度的量測

參考文獻

- [1] D. W. Berreman, Phys. Rev. Lett., 28, pp. 1683-1686, (1972).
- [2] J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz, and J. S. Patel, J. Appl. Phys. 62, pp. 4100-4108, (1987).
- [3] Y. Sato, K. Sato and T. Uchida, J. Appl. Phys., 31, L579. (1992).
- [4] P. G. de Gennes and J. Prost, The Physics of Liquid Crystals, second edition, Oxford Science Publications, Oxford, 1995.
- [5] Henian Zhu, Qiang Lin, Baizhe Zhang, Display, 21, pp. 121-126, (2000).
- [6] K. H. Yang, J. Appl. Phys., 64, pp. 4780-4781, (1988).
- [7] T. Akahane, H. Kaneko, and M. Kimura, Jan. J. Appl. Phys. 35, pp. 4434-4437, (1996).
- [8] Sun Ruipeng, Huang Ximin, Ma Kai, Wang Zongkai, and Jiang Min, Physical Review E, 50, pp. 1253-1256, (1994).
- [9] Sun Ruipeng, Huang Ximin, Ma Kai, Wang Zongkai, and Jiang Min, SID, Proc. IDRC, pp. 616-619, 1994.
- [10] G. P. Bryan-Brown and I. C. Sage, Liquid Crystals, 20, 6, pp. 825-829, Feb. 1996.
- [11] Alan Lien and Yukito Saitoh, Jan. J. Appl. Phys. 39, pp. 1743-1746, (2000).
- [12] 黃郁惠，交通大學電子物子研究所碩士論文，原子力顯微鏡修飾液晶配向膜表面之研究(2001)。
- [13] A. Lien, IEEE Trans Electron Dev 36, pp. 1910-1914, (1989)
- [14] 鄒明釗，交通大學電子物子研究所碩士論文，微溝槽玻璃表面對液晶定向之研究(2002)

[15] D. W. Berreman, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* ,
Vol 23 pp 215-231,(1973)

