

第一章 緒論

一般物質有三種狀態：固態、液態、氣態。在西元 1888 年時奧地利植物學家 F.Reinitzer 在觀察安息酸膽固醇(cholesterol benzoate)的溶解行為時，發現在加熱到 145°C 會從固體變成一種混濁液狀物，繼續加熱到 179°C 才開始變成透明液體。隔年德國物理學家 O.Lehmann 以偏光顯微鏡觀察此混濁液狀物，發現其具有雙折射效應。經過後來的研究，科學家們發現此一混濁液狀物是介於固態和液態之間的新相態，稱為液晶。液晶分子就幾何形狀而言，可分棒狀(Rod Like)、盤狀(Disk Like)、板條狀(Lath Like)、香蕉狀(Banana Like)及碗狀(Bowl Like)等，其液晶相生成的方式可分為熱致液晶(Thermotropic)及溶致液晶(Lyotropic)。

1960 年以後液晶的光學性質逐漸被了解，液晶會因壓力或溫度不同而改變顏色的特性，使得液晶在工程上有很大的用途。1963 年發現液晶的電光特性之後，液晶在光電領域的應用也開始蓬勃發展。近二十年來液晶在包括光調變在內的許多領域之應用十分迅速，尤其顯示技術方面，如電子手錶的顯示、電腦螢幕，到目前熱門的微型顯示器、液晶電視等，因液晶平面顯示器具備輕、薄、短、小與低輻射、省電、高解析度等優點，逐漸取代了傳統 CRT 陰極射線管顯示器，成為下一代的主流顯示器之一。

在微型液晶顯示器裡，如矽基型液晶顯示器(Liquid Crystal on Silicon, LCOS)，具有高畫質且低成本的優點，是受人注目的產品。但隨

著液晶盒尺寸越做越小，光強度越來越大，使得通過液晶盒的光通量也越來越多，液晶盒的穩定性(stability)問題開始被討論。一般來說，光源的紅外光波段會對液晶盒產生熱的問題，因此在投影機裡常會加入冷卻鏡(cold mirror)來解決這個問題。若對光源的紫外光波段來說，不只會產生熱的問題，也會對液晶盒裡的材料成分起作用。因此如何延長顯示器的壽命也是廣泛被研究的一個問題。

在這本論文裡，我們針對一種液晶和一種配向層組合起來的平行水平配向的液晶盒去做穩定性問題的討論。在第二章裡我們介紹實驗中所用的液晶盒、光源、加熱儀器、UV-Visible 頻譜儀、及 FTIR 頻譜儀。在討論穩定性問題時，我們以預傾角改變與否來當變化指標，因此在第三章中我們介紹預傾角的量測裝置和方法。第四章介紹光對液晶盒的穩定性實驗，先說明投影機光源對液晶盒的影響，接下來再做 UV 光源對液晶盒的變化，進一步釐清是液晶或是 PI 配向層發生變化。再者，當液晶盒受到強光照射時，時間久了也會有熱的問題產生，因此我們在第五章中研究液晶盒的熱穩定性。最後，從整理好的實驗結果，試著去討論光、熱個別對液晶盒的影響原因，及是否有共通性。

第二章、實驗量測裝置及原理

2-1 液晶盒的製作：

一般液晶盒準備

一. 清洗玻璃

- (1) 將含有錫氧化銦(ITO)之透明玻璃切割為 25mm x 40mm 的大小。
- (2) 將步驟(1)切好之玻璃放入染色壺中，倒入穩潔使高度蓋過玻璃，用超音波震盪 30 分鐘。
- (3) 倒入 IPA(異丙醇)於染色壺中，用超音波震盪 5 分鐘，之後換倒入 ACE (丙酮)於染色壺中，再用超音波震盪 5 分鐘。
- (4) 重複步驟(3)一次
- (5) 倒入 1/3 壺的去離子水與 2/3 壺的 IPA，用超音波震盪 5 分鐘。
- (6) 將玻璃以氮氣吹乾。
- (7) 送進烤箱以 180 度 C 烤 60 分鐘。

二. 鍍配向膜

- (1) 本實驗採用旋轉鍍膜(Spin Coating)法，在玻璃上鍍上配向膜。首先依其配向膜的黏滯情形和濃度設定旋轉塗佈機轉速，Step1= 1000rpm - 20sec，Step2= 3000rpm - 30sec。
- (2) 將其配向液塗佈在 ITO 面上，再放到加熱板上以 80°C 軟烤 15 分鐘使

其溶劑揮發後，放進烤箱以 200°C 硬烤 60 分鐘。

三. 配向方式

在本論文中使用摩擦(rubbing)配向，我們利用實驗室之摩擦配向機，調整參數為 Table=200rpm、滾輪轉速=900rpm。調整滾輪高度，摩擦後並以氮氣吹乾淨，避免灰塵及雜質吸附。

四. 液晶盒組合

將配向完的玻璃基板以反平行配向方式組合液晶盒，兩邊加上 spacer 固定兩片玻璃的距離。再用 AB 膠貼合，上下預留兩個小縫，以便灌入液晶。



五. 量測空液晶盒厚度

利用 3-4 節的方法，我們可測得空液晶盒厚度。

六. 灌入液晶

為了防止液晶因流動效應而沿注入方向排列，我們在加熱板上將液晶加熱至澄清點(clearing point)溫度，再注入液晶，製做出一平行水平配向的液晶盒。液晶相關參數見表 2-1。

$T_{N \rightarrow I}$	n_e	n_o	Δn	$\varepsilon_{//}$	ε_{\perp}	$\Delta\varepsilon$	$K_{11}(\text{pN})$	$K_{22}(\text{pN})$	$K_{33}(\text{pN})$
99.8	1.585	1.485	0.1	16.4	4.3	12.1	7.3	8.4	21.1

表 2-1 液晶相關參數

實驗所用液晶盒

在本論文中所使用的液晶盒來源有兩種。在投影機光源影響的實驗中，液晶盒是由奇景公司提供；而在紫外燈光源影響及加熱影響的實驗中，液晶盒則是由工研院提供，這部分處理程序比較特殊地方在鍍 PI 部分，它是利用機器印刷(print)上去，軟烤同樣是 80°C 、5 分鐘，而硬烤是 220°C 、1 小時，且框膠使用 150°C 成型的熱固型框膠，膠內摻有 microrod，另外 pixel 區域有球狀 spacer 散佈著。

2-2 投影機光源：

在投影機光源對液晶盒影響的實驗中，我們準備了兩台投影機分別對液晶盒照光，其示意圖如圖 2-1，其中一台使用 Osram – UHP Hg lamp(150W)，另一台使用 Philips – UHP Hg lamp(132W)，UV-IR Cutter 和這兩個燈泡的頻譜個別表示在下圖 2-2、2-3、2-4。

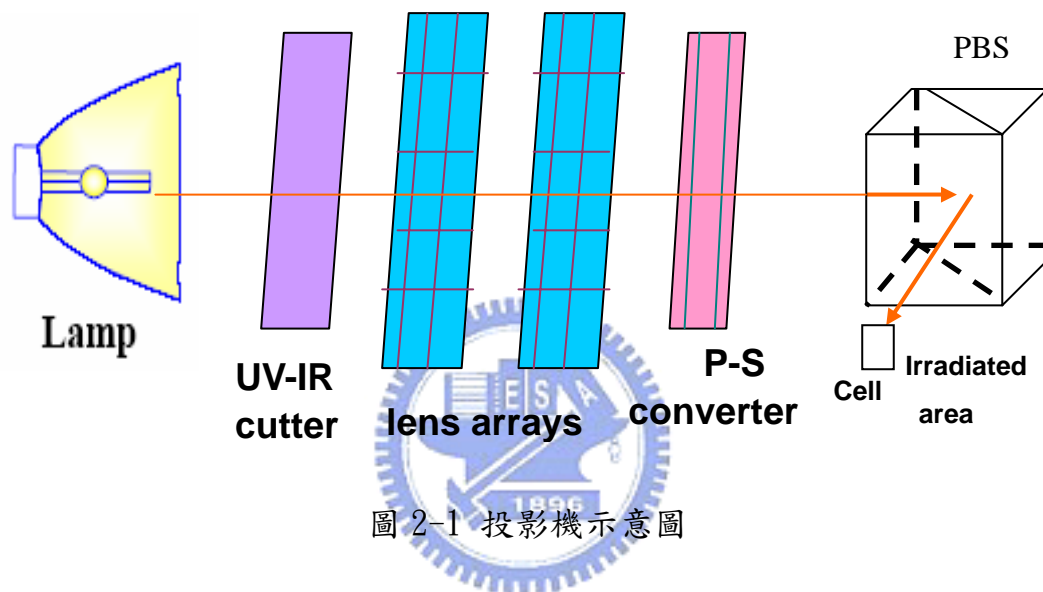


圖 2-1 投影機示意圖

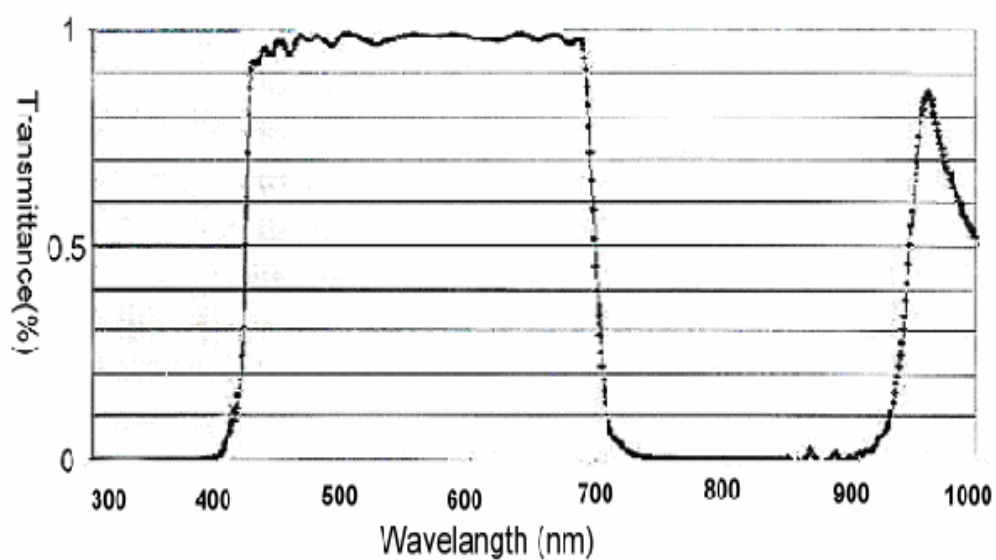


圖 2-2 UV – IR cutter 頻譜圖

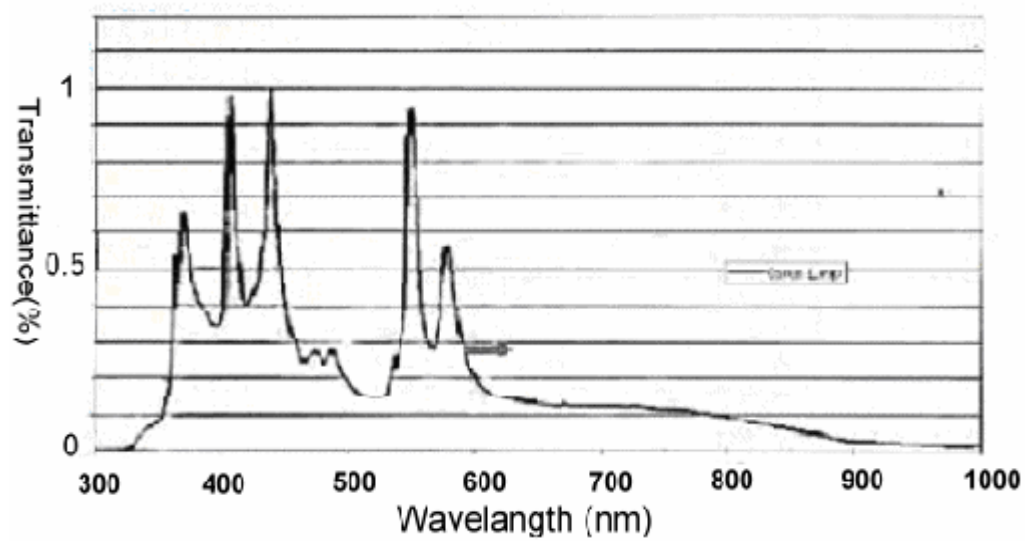


圖 2-3 Osram - UHP Hg lamp 頻譜圖(不加 UV - IR cutter)

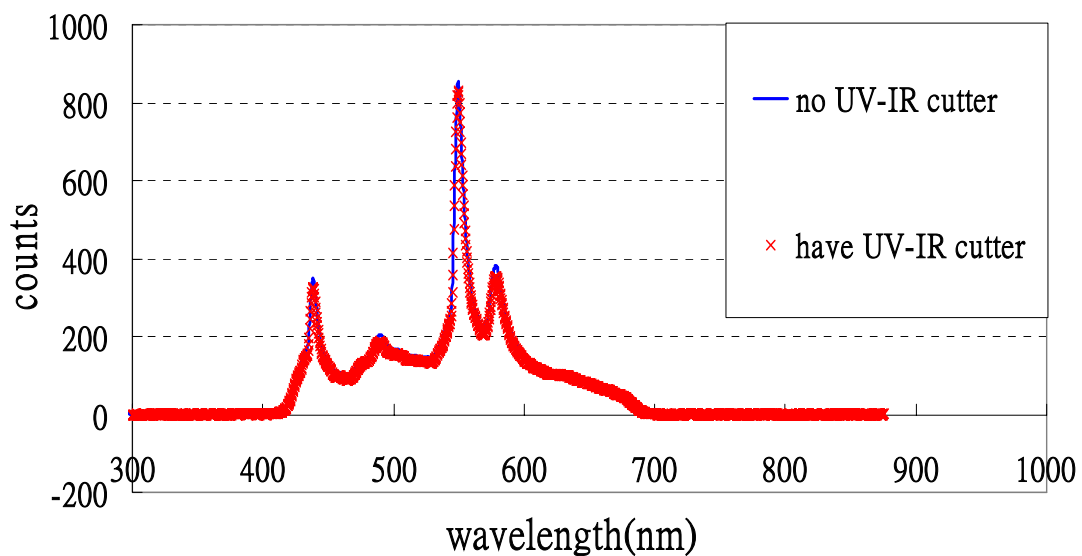


圖 2-4 Philips - UHP Hg lamp 頻譜圖

從圖 2-4 我們看到 Philips 燈泡不管是否有加 UV-IR cutter，其頻譜圖沒有太大的改變，因此我們知道 Osram 燈泡和 Philips 燈泡的差異為在不加 UV-IR cutter 下，Osram 燈泡有部分的紫外光波段和紅外光波段的光，而 Philips 燈泡則沒有。

2-3 UV 燈光源：

在 UV 燈光源對液晶盒影響的實驗中，我們利用實驗室現有的 UV 燈來對液晶盒照光，其裝置圖及規格如下表 2-2：

UV lamp (Hg - Xe)	UV power supply	UV detector
Oriel - 66142	Oriel - 68811	PD300-UV
500w	500w	200-1000nm

表 2-2 UV 燈規格

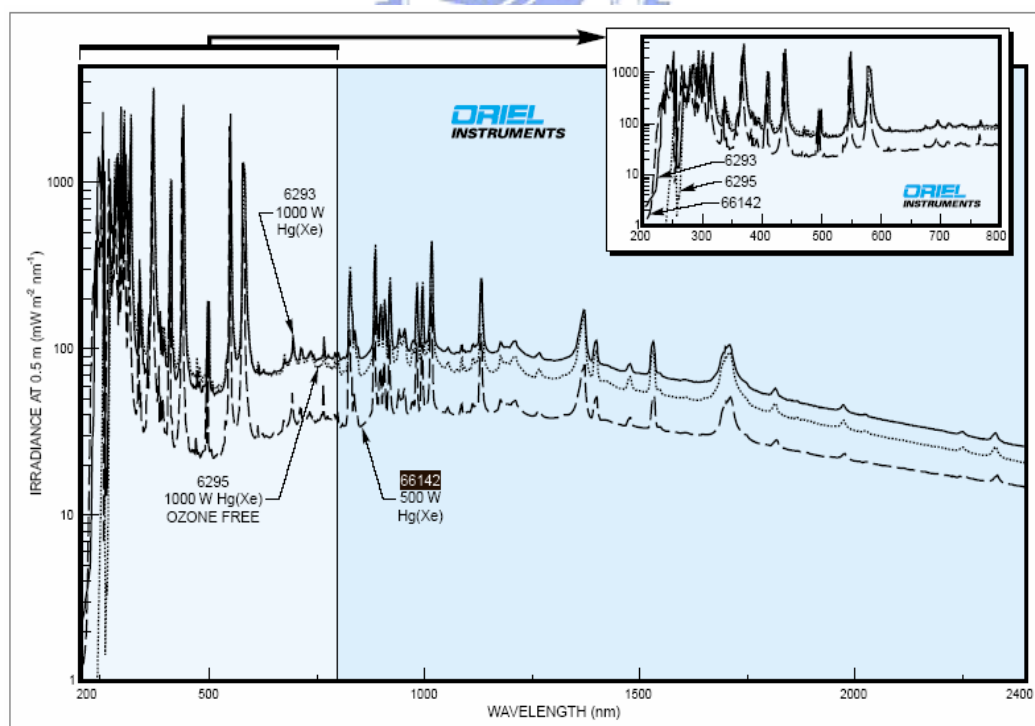


圖 2-5 UV 燈源頻譜圖



圖 2-6 UV 1map 實物圖



圖 2-7 UV power supply 實物圖



圖 2-8 UV detector 實物圖

2-4 加熱烤箱：

在觀察加熱對液晶盒影響的實驗中，我們利用實驗室現有的烤箱來對液晶盒加熱。在加熱期間，我們在烤箱內部連接一溫度計，以便觀察和調整烤箱溫度。當對烤箱設定在某一溫度時，其溫度會漸漸上升到設定的值。可發現設定溫度較高時，烤箱內部溫度要達到設定的溫度，所花的時間相對也比較久，之後烤箱溫度會在設定的溫度上下飄移，故加熱期間需靠人為在旁邊適度調整溫度，以維持較好的溫度穩定值。使用儀器為 Risen 的 RHD-453 hot drying oven，見圖 2-9。



圖 2-9 加熱裝置圖

2-5 UV-Visible 頻譜儀：

紫外-可見光頻譜所對應的物理變化是分子中的電子吸收，這些能量是由基本態能階躍遷到第一激發態能階，一般所測得到的是 π 電子及 σ 電子(即未共用的電子對)的激發記錄。

紫外、可見光譜最主要的功能在顯示不飽和鍵間的共軛關係。當不飽和鍵如碳碳雙鍵、三鍵、苯、碳氧雙鍵等，相互形成共軛的程度越大，則 π 或 σ 電子躍遷所需的能量越小，主要的吸收就漸漸由紫外光區移入可見光區。

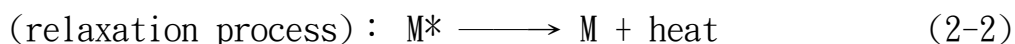
(1) 紫外光吸收機制簡介



- 光吸收之機制：兩階段，首先吸收光能，成為激發態：



- 激發態 M^* 存在之時間極短 ($10^{-8} \sim 10^{-9}$ s)，隨即發生鬆弛



- 光化學反應：當 M^* 分解時。
- 由於 M^* 之壽命極短，在整個體系而言，可以忽略，因而光吸收對整體之擾動極小。

- 吸收 UV/Visible 主要是價電子，因此吸收峰波長與價鍵型態有關，可用來辨別分子之官能團。

(2) 具有 π , σ , n 電子之物質簡介

- 包括有機物及一些無機陰離子。
- 由於在真空紫外區 ($< 185 \text{ nm}$)，大氣分子亦有吸收，故吸收光譜分析使用 185 nm 以上之波長。在此範圍，僅有某些官能團能吸收，稱為發色團 (chromophore)。所得的光譜為寬大的連續吸收帶，難以做細部分析，不過仍可定性的推斷電子躍遷之形態。

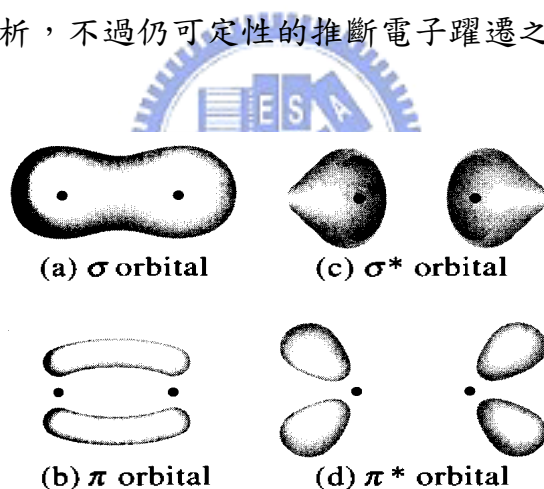


圖 2-10 σ 及 π 軌域之電子分佈

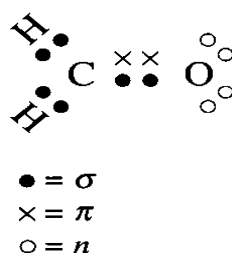


圖 2-11 甲醛的分子軌域

(3) 吸收光之電子類型：

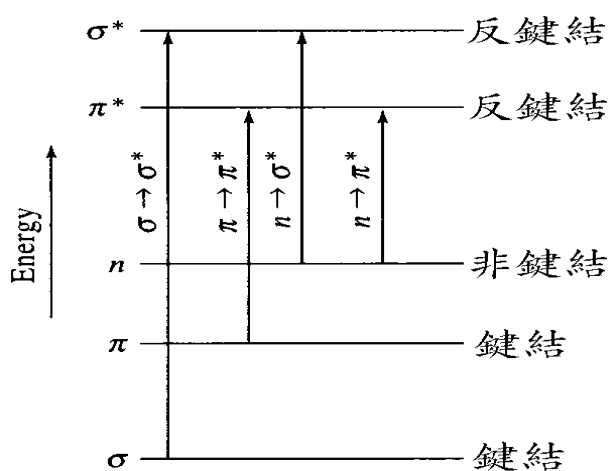


圖 2-12 分子的電子能階

- 有機分子中參與吸收的電子有兩類，(1) 鍵結電子、(2) O, 鹵素, S, N 周圍局部化之非鍵結電子。
- 分子軌域 (molecular orbitals) — 形成共價鍵的電子所佔據的軌域。有二能階，低者稱鍵結 (bonding) 分子軌域，高者稱反鍵結 (antibonding) 分子軌域。位於前者之電子處於基態。分子能階如圖 2-12 所示。
- σ 軌域 — 單鍵軌域。其電子稱為 σ -電子。其反鍵結軌域稱為 σ^* 軌域。

- π 軌域—雙鍵之第二軌域。其電子稱為 π 電子，（ σ 軌域則為雙鍵之另一軌域）為原子的 p 軌域重合而成。其反鍵結軌域稱為 π^* 軌域。
- n 電子—未鍵結價電子。
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 躍遷：吸收能量最大，位於真空紫外區，不在一般吸收光譜分析範圍內。
- $n \rightarrow \sigma^*$ 躍遷：吸收能量大，位於紫外區（150~250 nm），莫耳吸收係數較低（100 ~ 3000 L/cm-mol）。在極性溶劑內會移向較短波長。具有此種躍遷之有機官能團不多。
- $n \rightarrow \pi^*$ 及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 躍遷：大部分之有機吸收光譜分析，皆靠此類電子躍遷。其範圍為 200 ~ 700 nm。

1. $n \rightarrow \pi^*$ 躍遷之吸收係數較小（10~100 L/cm-mol），而

$\pi \rightarrow \pi^*$ 躍遷則為 1000~10000。

2. 溶劑效應： $n \rightarrow \pi^*$ 躍遷會移向較短波長（藍位移），而 $\pi \rightarrow \pi^*$

躍遷則會移向較高波長（紅位移）。

3. 藍位移主要因未配對電子之溶和（solvation），使 n 軌域降

低。最明顯的例子為具有強烈之氫鍵的極性溶劑（水、酒精）。

其位移約為氫鍵之能量。

4. 紅位移較小，係由於溶劑之極性降低激發態之能量。

在本論文中，使用 UV-Visible 頻譜儀之主要目的在觀察液晶隨著照 UV 光時間和加熱溫度增加時，其波長吸收度是否有產生變化。使用 UV-Visible 頻譜儀為 HP-8453 UV-Visible spectrophotometer，見圖 2-13。



圖 2-13 UV-Visible 頻譜儀

附註：

實驗中所提的吸收率(Absorption)和 Beer 定律有關，下面就簡單介紹 Beer 定律：

- 光能 P 在介質中，與行進距離 b 及濃度 C 之關係：

$$(\text{Lambert-Beer's law}) \quad \ln(P_0/P) = kbC \quad (2-3)$$

其中 P_0 為入射光能。另一表示法則為

$$\log(P_0/P) = abC \quad (2-4)$$

- 透射率 (transmittance) : $T = P/P_0$ (2-5)

- 吸收率 (absorbance) : $A = -\log T = \log(P_0/P)$ (2-6)

- 吸收係數 (absorptivity) a 之單位為 $L/g\text{-cm}$ (b 單位為 cm , C 單位為 g/L) $\Rightarrow A = abC$ (2-7)

- 莫耳吸收係數 (molar absorptivity) ϵ 之單位為 $L/mole\text{-cm}$ (此時 C 單位為 M) $\Rightarrow A = \epsilon bC$ (2-8)

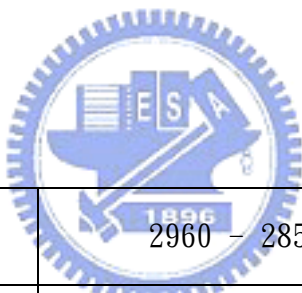
- 穿過試樣槽之光能損失，不僅僅是由於溶質的吸收而已，還有槽壁的反射損失。為了正確的量得溶質之吸收率， P_0 改用參考槽（內僅含溶劑）之透過光能。

- 根據 Beer 定律，在特定波長的光吸收，正比於溶質濃度，因此成為定量分析的基本原理。



2-6 FTIR 頻譜儀：

傅氏轉換紅外線光譜(Fourier Transform Infrared spectrum)利用中紅外光(Middle Infrared light)來當光源，其波長範圍介於 $2.5\mu\text{m}$ 到 $25\mu\text{m}$ 。一般來說，紅外光譜所顯示的物理現象是分子的振動且產生偶極距變化的現象。分子是一直都在振動的，其中的化學鍵或伸張，或收縮，或彎曲，或復原，其吸收的能量正好在紅外光區。每個分子的振動態的能階不同，因而產生不同的紅外光譜。若用彈簧模型來描述化學鍵伸縮的頻率關係：(1) 連結的原子質量較輕者，振動頻率較大。(2) 較短較硬的鍵振動頻率較大。如表 2-3。



C-H	2960 - 2850 cm^{-1}
C-F	1400 - 1000 cm^{-1}
C-Cl	800 - 600 cm^{-1}
$\text{C}\equiv\text{C}$	2260 - 2100 cm^{-1}
$\text{C}\equiv\text{N}$	2260 - 2200 cm^{-1}
$\text{C}=\text{O}$	1780 - 1630 cm^{-1}
$\text{C}=\text{C}$	1680 - 1620 cm^{-1}

表 2-3 常見的分子鍵結之震動頻率

紅外光譜也常用來辨認分子構造中的官能基，見表 2-4。

吸收光區(cm^{-1})	官能基	化合物
3650-3000	O-H	醇，酸，胺
2400-1900	$\text{C}\equiv\text{C}$ ， $\text{C}\equiv\text{N}$ ， $\text{C}=\text{C}=\text{C}$	炔，腈，疊烯
1800-1650	$\text{C}=\text{O}$	醛，酮，酸，酯，醯胺
1680-1600	$\text{C}=\text{C}$	烯，芳烴

表 2-4 常見的官能基之吸收光區

舉例如圖 2-14，我們可看到在 1720cm^{-1} 有一個明顯的吸收，對應 $\text{C}=\text{O}$ ；在 1500cm^{-1} 的吸收對應 $\text{C}=\text{C}$ ；在 1350cm^{-1} 的吸收對應 $\text{C}-\text{N}$ ；在 1250cm^{-1} 的吸收對應 $\text{C}-\text{O}$ 。

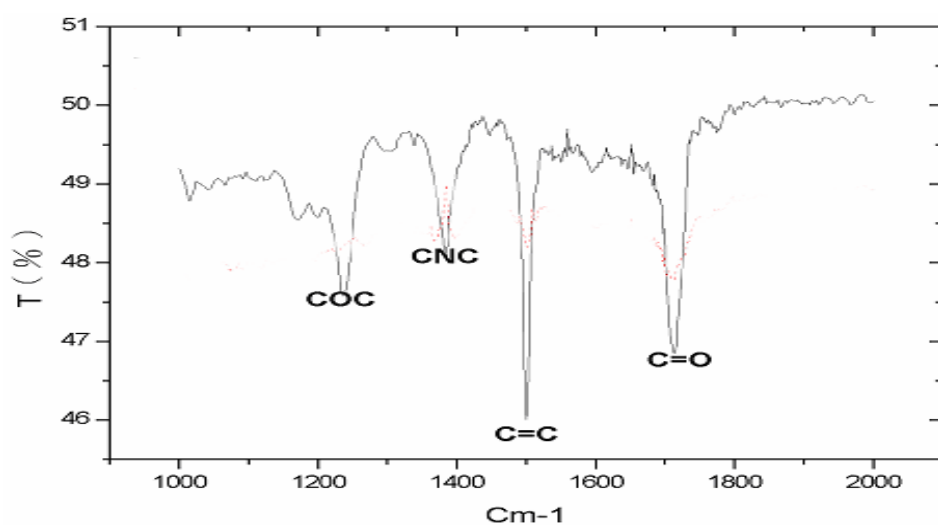


圖 2-14 FTIR 頻譜圖

使用 FTIR 頻譜儀為 Pekin Elmer 之 Spectrum One，裝置如圖 2-15。



圖 2-15 FTIR 頻譜儀



第三章、光學實驗方法與量測系統

3-1 相位延遲量測裝置及原理：

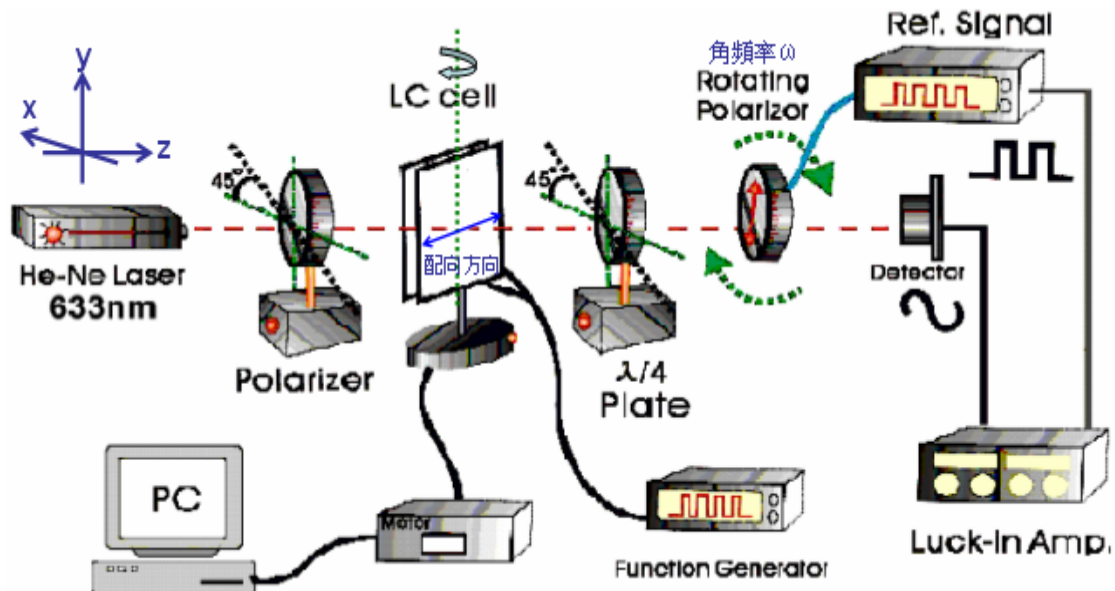


圖 3-1 相位延遲量測裝置

圖 3-1 為相位延遲的量測裝置，當氦氖雷射(633nm)的光經過偏光片(Polarizer)，此偏光片穿透軸方向和水平方向夾 45 度，則出射光為線偏振光，再經過待量測的液晶盒後，線偏振光轉變成橢圓極化光，在量測液晶盒的相位延遲時，液晶盒的配向方向和水平方向平行或垂直都可以(但在量測液晶盒預傾角時，需把液晶盒之配向方向擺在水平面之方向)。當橢圓極化光經過四分之一波片(其主軸和水平方向夾 45 度)會轉變成線極化光，最後通過轉動之檢偏片，由後面的偵測器將接收到的光強度(為一正弦波)傳送到鎖相放大器之 CH1，另外，轉動的檢偏片也會傳送一個參考方波信號(32.75Hz)到鎖相放大器，鎖相放大器將這兩個訊號經由內部運算，計算出液晶盒的相位延遲。此系統的誤差約在 1 度左右。

相位延遲的量測理論如下：

我們將通過偏光片(穿透軸和水平面夾 45 度)及液晶盒(配向方向擺在水平面上)後的出射光 L1 表示成

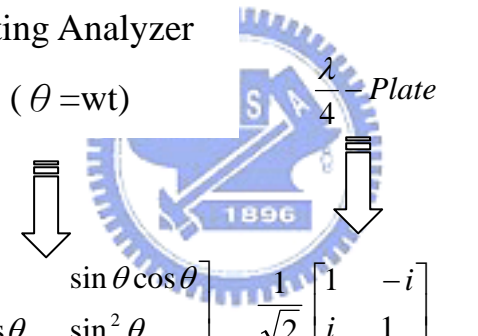
$$L1 = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \bullet e^{i\Gamma} \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3-1)$$

其中 Γ 為液晶盒的相位延遲。接下來，利用 Jones Matrix 去推導 L1 通過四分之一波片(主軸方向和水平面夾 45 度)、旋轉檢偏片後出射光 L2 的表示式

Rotating Analyzer
($\theta = \omega t$)

$\frac{\lambda}{4}$ - Plate

L1



$$L2 = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \bullet e^{i\delta} \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \cos \theta (e^{i\delta} \bullet e^{-i\theta} - i e^{i\theta}) \\ \sin \theta (e^{i\delta} \bullet e^{-i\theta} - i e^{i\theta}) \end{bmatrix} \quad (3-2)$$

由以上結果可求出偵測器得到的光強度為：

$$I = |E_x|^2 + |E_y|^2 = I_0 [\sin(2\theta - \delta) + 1]$$

$$= I_0 [\sin(2\omega t - \delta) + 1] \quad (3-3)$$

式(3-3)將液晶盒所造成的相位延遲轉換成光強度，故經由鎖相放大器可將接收到的光訊息，轉換成液晶盒的相位延遲 δ 。

3-2 預傾角量測理論：

本實驗量測原理主要是採用相位延遲極值法(Phase Retardation Extrema Method)[12]，對水平排列液晶盒來說，當旋轉液晶盒時，改變入射光和液晶盒之間的夾角，利用發生最大相位延遲時的入射角和液晶盒內分子排列預傾角之間的關係式，可求出預傾角。

若視液晶為單光軸晶體，考慮單層液晶的光徑圖，如圖 3-2，

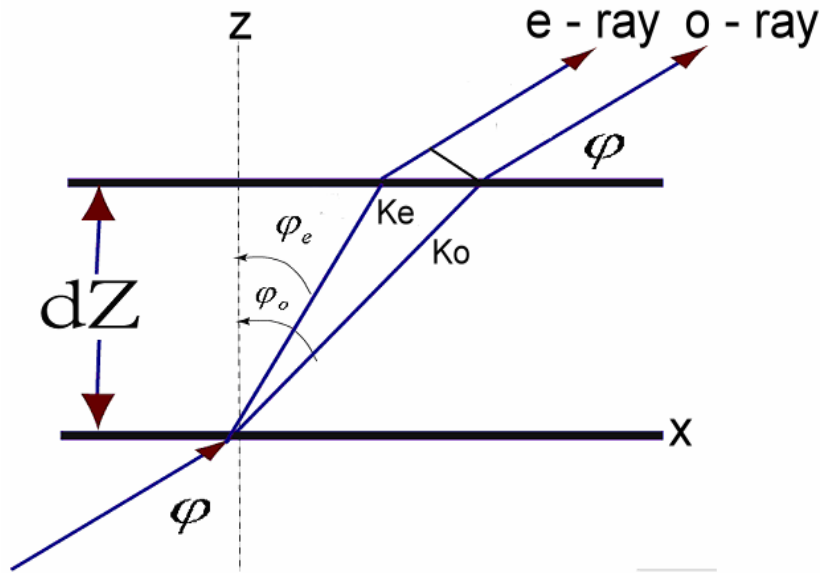


圖 3-2 入射光在晶體路徑示意圖

液晶盒的相位延遲可表示為[12]：

$$\delta(\varphi) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d (n_e(z) - n_o) dz \quad (3-4)$$

若對水平排列的液晶盒而言，預傾角為 α ，入射角為 φ [8]，

$$\text{光軸排列方向 } \vec{n} = (\cos \alpha, 0, \sin \alpha) \quad (3-5)$$

$$\text{入射光行進方向 } \vec{K} = (\sin \varphi, 0, \cos \varphi) \quad (3-6)$$

e-ray 在晶體中行進方向 $\vec{K}_e = (\sin \varphi_e, 0, \cos \varphi_e)$ (3-7)

o-ray 在晶體中行進方向 $\vec{K}_o = (\sin \varphi_o, 0, \cos \varphi_o)$ (3-8)

由 Snell' s Law 定理知：

$$\sin \phi = n_0 \sin \phi_0 = n_e \sin \phi_e \quad (3-9)$$

e-ray 在液晶盒之折射率可表成

$$n_{eff}(\theta) = \frac{n_e}{\sqrt{[(n_e/n_o)^2 - 1]\cos^2 \theta + 1}} \quad (3-10)$$

其中 θ 為 \vec{K}_e 與 \vec{n} 的夾角

$$\cos \theta = \vec{n} \cdot \vec{K}_e = \cos \alpha \sin \varphi_e + \sin \alpha \cos \varphi_e \quad (3-11)$$

則 o-ray 與 e-ray 的光程差為

$$\ell_e = \int_0^d \left[\frac{n_{eff}(\theta)}{\cos \varphi_e} + (\tan \varphi_o - \tan \varphi_e) \sin \varphi \right] dz \quad (3-12)$$

$$\ell_o = \int_0^d \frac{n_o}{\cos \varphi_o} dz \quad (3-13)$$

$$\begin{aligned} \ell_e - \ell_o &= \int_0^d \left[\left(\frac{n_{eff}(\theta)}{\cos \varphi_e} - \tan \varphi_e \sin \varphi \right) - \left(\frac{n_o}{\cos \varphi_o} - \tan \varphi_o \sin \varphi \right) \right] dz \\ &= \int_0^d \left\{ \left[\frac{n_{eff}(\theta)}{\cos \varphi_e} (1 - \sin^2 \varphi_e) \right] - \left[\frac{n_o}{\cos \varphi_o} (1 - \sin^2 \varphi_o) \right] \right\} dz \\ &= \int_0^d (n_{eff}(\theta) \cos \varphi_e - n_o \cos \varphi_o) dz \end{aligned} \quad (3-14)$$

假設液晶盒內每一層預傾角皆相同

$$\delta(\varphi) = \frac{2\pi d}{\lambda} \left[\frac{(n_e^2 - n_o^2) \sin \alpha \cos \alpha \sin \varphi}{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha} + \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha}} \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \varphi}{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha}} - \sqrt{n_o^2 - \sin^2 \varphi} \right] \quad (3-15)$$

相位差極大值發生在 $\frac{\partial \delta(\varphi)}{\partial \varphi} = 0$ 。設此入射角為 φ_x ，則

$$\begin{aligned} & (n_e^2 - n_o^2) \sin \alpha \cos \alpha - \frac{n_o}{n_e} \frac{n_e^2 \sin \varphi_x}{\sqrt{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha - \sin^2 \varphi_x}} + \\ & \frac{(n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha) \sin \varphi_x}{\sqrt{n_o^2 - \sin^2 \varphi_x}} = 0 \end{aligned} \quad (3-16)$$

此式與液晶盒厚度無關。對水平排列配向液晶盒來說，只要找到有最大相

位延遲時的入射角度 φ_x ，再代回(3-16)式，則可得到預傾角。

一般來說，水平排列配向液晶盒之預傾角大部分都不大，因此在計算上可將式(3-16)簡化成

$$\sin \alpha \stackrel{\alpha \rightarrow 0}{\cong} \frac{1}{n_e + n_o} \sin \varphi_x \quad (3-17)$$

一般來說， $n_e + n_o \cong 3$ 左右，故量測小預傾角時，對稱入射角約為預傾角的三倍。

以上所述，皆為對液晶盒小預傾角之量測方法，當量測出的對稱點處的入射角達 60 度時，最多只可算得約 15 度的預傾角，因為液晶盒有轉動角度的限制(約 60 度)，且當入射角越大時，液晶盒厚度 d 的不均勻性對相位延遲的影響也會越來越大，由於在本論文中，將會遇到大預傾角量測的問題，故後來我們實驗室提出一套可求大預傾角之方法，再度利用式(3-15)

$$\delta(\varphi) = \frac{2\pi d}{\lambda} \left[\frac{(n_e^2 - n_o^2) \sin \alpha \cos \alpha \sin \varphi}{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha} + \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha}} \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \varphi}{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha}} - \sqrt{n_o^2 - \sin^2 \varphi} \right] \quad (3-18)$$

利用 Matlab 程式（見附錄），預傾角和厚度各在一個範圍內，每次各取一個值代入式(3-18)，當入射角為某個角度時，程式求得的相位延遲值去和實驗的相位延遲值做比較，當在可容忍的誤差範圍內就認定此次代入的預傾角 α 、厚度 d 為所要的可能解。參考圖 3-3，可知每條曲線代表在某個入射角下所得的可能解。我們利用四個入射角，比較程式和實驗的相位延遲，找到四條曲線，這四條曲線相交於 $(d, \alpha) \cong (8.7 \mu\text{m}, 14.8^\circ)$ ，故可求得此大預傾角約為 14.8° ，另外也可同時求得此液晶盒之厚度 d 約為 $8.7 \mu\text{m}$ 。

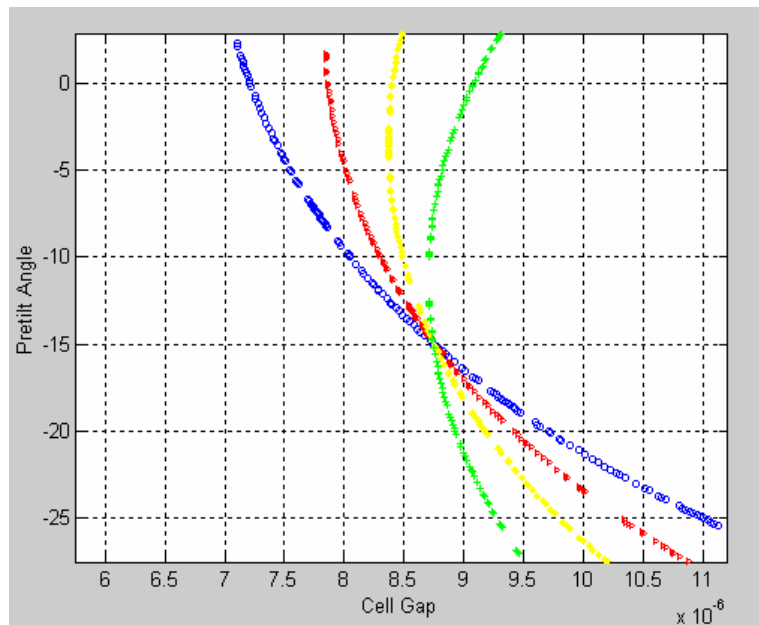


圖 3-3 大預傾角求法示意圖

3-3 預傾角量測系統說明：

本量測系統結合了光學系統、電子系統、軟體控制三部分，以下就分別說明這三部分：

(一) 光學系統

雷射光源(He-Ne laser, $\lambda=633\text{nm}$); 偏光片(Polarizer); 樣品轉台; 四分之一波片($\lambda=633\text{nm}$); Rotating Analyzer (Chopper 中心貼上一片 Polarizer, 且可輸出 Chopper 同步的 TTL 信號輸出到 Lock-in 之 Ref-in); 高精密步進馬達(解析度為 200 步 1 度); 鎖相放大器(Stanford research SR830); 光偵測器(Photodetector)。

(二) 電子系統

電腦經由 RS-232 串列通訊介面傳送角度資料控制步進馬達，進而旋轉液晶盒，同時光檢測器檢測 Laser 強度輸出到 Lock-in Amplifier 之 CH1-Input，再將 Chopper 之同步的 TTL 信號送到 Lock-in 之 Reference-Input，再經由類比-數位轉換介面卡(Analog-to-Digital)讀取 Lock-in Amplifier 面板之 X、Y 輸出值，再送回電腦進行計算，如此便可求出 ϕ_x 。

(三) 軟體控制

利用 Labview 套裝軟體，寫程式去控制步進馬達、類比-數位轉換介面卡(Analog-to-Digital)和計算輸入之 Lock-in 面板之 X、Y 輸出值。

3-4 液晶盒厚度量測：

我們實驗中的液晶盒在製做過程中常會遇到一個問題，即壓合後的液晶盒實際厚度跟 Spacer 的厚度常是有差距的，又當液晶灌入液晶盒後，液晶盒厚度也會起變化，這些變化將會影響液晶盒的電光特性，故如何較精確地量測出液晶盒的厚度是一個重要的課題，我們把整理的液晶盒厚度量測方法敘述如下：

(一) 空液晶盒厚度：

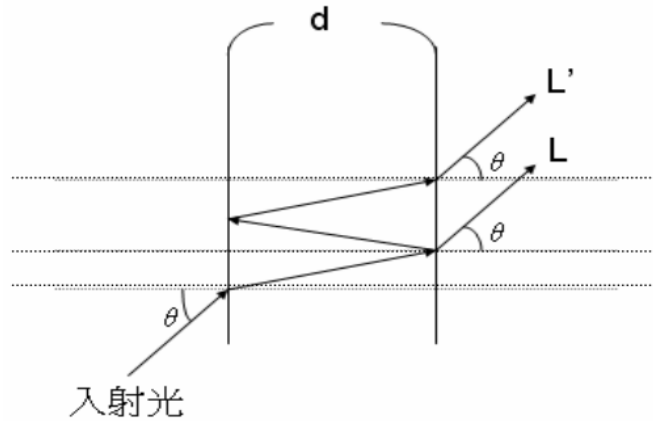


圖 3-4 利用干涉法求空液晶盒厚度

在此使用固定波長下，旋轉樣品，改變雷射光入射角去推算空液晶盒的厚度。其原理如下[13]：

直接穿透光 L 和經過一次液晶盒反射後的穿透光 L' 之間的相位差為

$$\delta = 2k_0 d \cos \theta = \frac{4\pi}{\lambda} d \cos \theta \quad (3-19)$$

經過推導，可推得總透射光的強度為

$$I_t = I_0 \frac{T^2}{(1-R)^2} \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \frac{\delta}{2}} \quad (3-20)$$

其中 R, T 分別為玻璃界面反射率及穿透率，視為常數，由式(3-20)可看到，

當 $\sin^2 \frac{\delta}{2} = 0$ 時，有最大穿透率，即 $\delta = 2N\pi$ 時 T 為最大值，其中 N 為正整

數。取兩個對應最大穿透率時的入射角 θ_1, θ_2 ，則

$$\frac{4\pi}{\lambda} d \cos \theta_1 = 2N_1\pi \quad (3-21)$$

$$\frac{4\pi}{\lambda} d \cos \theta_2 = 2N_2\pi \quad (3-22)$$

整理後可得液晶盒厚度為

$$d = \left| \frac{N_1 - N_2}{2(\cos \theta_1 - \cos \theta_2)} \lambda \right| \quad (3-23)$$

(二) 灌液晶後的液晶盒厚度

對水平液晶盒來說，在正射條件下，不加電壓時液晶盒有最大的相位延遲值，其式子為

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \left(\frac{n_e n_o}{\sqrt{n_o^2 \cos^2 \alpha + n_e^2 \sin^2 \alpha}} - n_o \right) \quad (3-24)$$

其中 α 為液晶盒之預傾角。若我們先藉由相位極值法求出預傾角，再代入正射下不加電壓所測得的相位延遲值，即可反推求出液晶盒厚度 d 。

但當用相位極值法無法求出液晶盒預傾角時，則對式(3-24)來說，又多了一個變數 α ，無法反推出液晶盒厚度，此時，利用 3-2 節提到的求大預傾角方法，可同時求出液晶盒厚度 d 。

3-5 液晶盒傾角錨定能理論：

在液晶的平均場理論中，將液晶盒邊界條件視為是固定指向的，即外加電場或磁場強度不會改變液晶盒最表面的分子指向。但這個假設和實驗結果不太符合。因此引入表面能量的觀念。每單位面積自由能密度可寫成

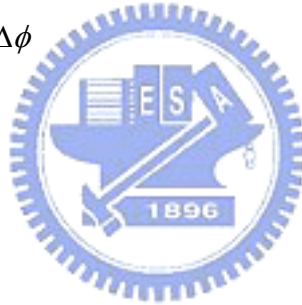
$$F = \int_0^d f_b dz + f_s(0) + f_s(d) \quad (3-25)$$

此處 f_b 為 bulk 的自由能密度， $f_s(0)$ 、 $f_s(d)$ 分別代表下層與上層液晶盒之表面能量密度[14]。表面能量和液晶表面指向的關係，最常用的近似式表示如下：

$$f_s = \frac{1}{2}W_\alpha \sin^2 \Delta\alpha + \frac{1}{2}W_\phi \sin^2 \Delta\phi \quad (3-26)$$

$$\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0 \quad (3-27)$$

$$\Delta\phi = \phi - \phi_0 \quad (3-28)$$



其中， f_s 為表面自由能密度 (J/m^2)， W_α 、 W_ϕ 分別表示傾角錨定能強度與扭轉角錨定能強度， α_0 、 ϕ_0 分別為 easy axis 之傾角和扭轉角。錨定能強度 (anchoring strength or anchoring energy coefficient) 是用來表示配向膜和接觸配向膜的液晶分子之間作用能量的大小。

由上式(3-26)可看到，傾角錨定能與扭轉角錨定能在 R-P 近似式中是各自獨立的，所以當我們使用水平配向的液晶盒來推導傾角錨定能理論時，可以忽略表面自由能表示式中的扭轉角錨定能項。

理論推導如下：

在液晶盒中總自由能密度為

$$F_{tot} = F_b (\text{中間層液晶自由能密度}) + F_s (\text{表面自由能密度}) \quad (3-29)$$

在不考慮表面能量下，中間層液晶的面自由能密度為

$$F_b = \int_0^d f_b dz = \int_0^d [(K_{11} \cos^2 \alpha + K_{33} \sin^2 \alpha) \left(\frac{d\alpha}{dz}\right)^2 - \vec{D} \cdot \vec{E}] dz \quad (3-30)$$

$$\text{此處 } \vec{D} = \varepsilon_0 (\varepsilon_{\perp} \vec{E} + \Delta \varepsilon (\vec{n} \cdot \vec{E}) \vec{n}) \quad (3-31)$$

$$D_z = \varepsilon_0 (\varepsilon_{\perp} E_z + \Delta \varepsilon E_z \sin^2 \alpha) \quad (3-32)$$

根據 Euler-Lagrange Equation：

$$\frac{\partial f_b}{\partial \alpha} - \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f_b}{\partial \dot{\alpha}} \right) = 0 \quad (3-33)$$

可得到

$$\frac{d^2 \alpha}{dz^2} = \frac{\sin 2\alpha}{2(K_{11} \cos^2 \alpha + K_{33} \sin^2 \alpha)} [(K_{11} - K_{33}) \dot{\alpha}^2 - \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E_z^2] \quad (3-34)$$

此為液晶層內之指向變化。

電壓與電位移的關係為

$$V = \int_0^d E_z dz = \frac{D_z}{\varepsilon_0} \int_0^d \frac{1}{\varepsilon_{\perp} + \Delta \varepsilon \sin^2 \alpha} dz \quad (3-35)$$

進一步考慮邊界條件，每單位面積之表面能量為：

$$f_s = - \frac{W}{2} \alpha (\vec{n} \cdot \vec{e}) \quad (3-36)$$

在 $z=0$ 處表面液晶和中間層液晶分子指向需符合力矩平衡的條件[11]：

$$\tau_{z=0} = \tau_{s1} + \tau_{b1} \quad (3-37)$$

$$\left. \frac{d\alpha}{dz} \right|_{z=0} = -\frac{1}{2} \frac{W_\alpha \sin 2(\alpha - \alpha_0)}{(K_{11} \cos^2 \alpha) + (K_{33} \sin^2 \alpha)} \quad (3-38)$$

而在 $z=d$ 處表面液晶和中間層液晶分子指向亦需符合力矩平衡的條件：

$$\tau_{z=d} = \tau_{s2} + \tau_{b2} \quad (3-39)$$

$$\left. \frac{d\alpha}{dz} \right|_{z=d} = \frac{1}{2} \frac{W_\alpha \sin 2(\alpha - \alpha_0)}{(K_{11} \cos^2 \alpha) + (K_{33} \sin^2 \alpha)} \quad (3-40)$$

此處 α_0 為 easy direction 的傾角。利用上面式(3-34)、(3-35)、(3-38)

及(3-40)，可以得到在特定傾角錨定能下不同電位移 D 之液晶指向矢的分

佈，進而可計算出不同電壓下液晶盒之相位延遲值。有了上述理論基礎，

接下來在 3-6 節我們將介紹如何決定一個液晶盒的傾角錨定能。



3-6 液晶盒傾角錨定能量測：

實驗裝置圖如下圖 3-5：

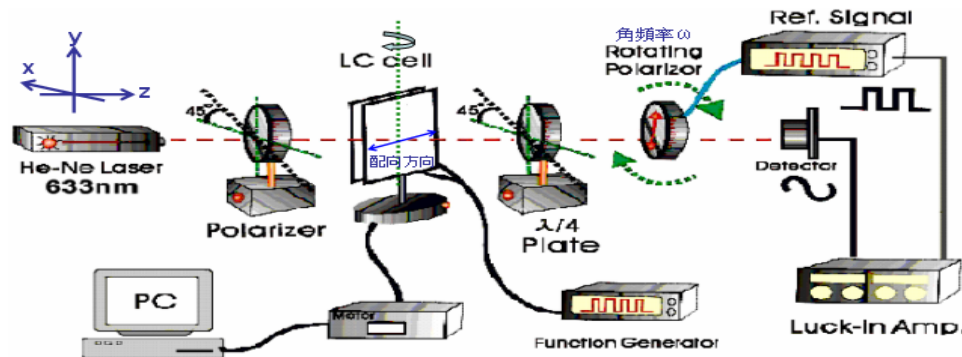


圖 3-5 液晶盒相位延遲對電壓關係的量測裝置圖

藉由此實驗，我們測得液晶盒相位延遲值對電壓的關係，在此我們使用液晶模擬軟體 DIMOS，將量測出來的預傾角、液晶層厚度輸入軟體裡，改變傾角錨定能，藉模擬出來的相位延遲與電壓關係曲線和實驗所得曲線做比較，我們以小電壓區域和百分之五的最大相位延遲值附近區域當基準來擬合(fitting)最合理之傾角錨定能。圖 3-6，若一個水平配向液晶盒之預傾角為 4.25° ，液晶盒厚度為 $8.755 \mu\text{m}$ ，最大相位延遲值為 494.91° ，則由圖形，我們可決定此液晶盒之傾角錨定能強度約為 $6 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ 。

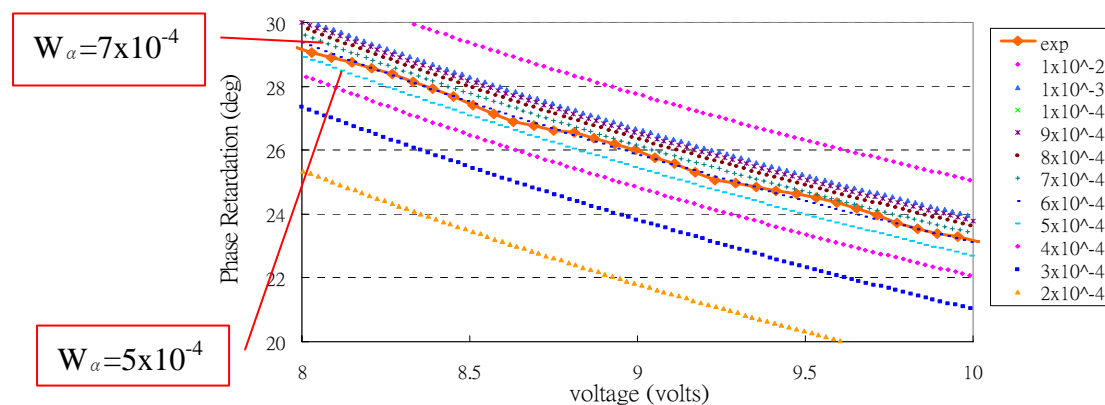


圖 3-6 傾角錨定能強度擬合(fitting)圖

第四章、光穩定性實驗結果與討論

4-1 投影機光源對液晶盒的影響：

4-1-1 液晶盒的光穩定性

在此實驗中，我們預備討論投影機光源對液晶盒的影響，因此我們準備了三個液晶盒及兩台投影機，一台投影機使用 Osram 燈泡，另一台則使用 Philips 燈泡，投影機光源裝置圖及規格在 2-2 節中有介紹，而準備的液晶盒參數為下表 4-1 所示。接著我們觀察在三種照光條件下液晶盒的變化情形。



液晶	來自 Chisso
Polyimide	來自 Nissan
配向方式	摩擦
排列方式	水平
預傾角(°)	4 ~ 4.3
厚度(μm)	3.7 ~ 3.9
液晶盒來源	奇景提供

表 4-1 液晶盒參數條件

其中液晶盒使用的 ITO 玻璃材質其頻譜圖為圖 4-1。

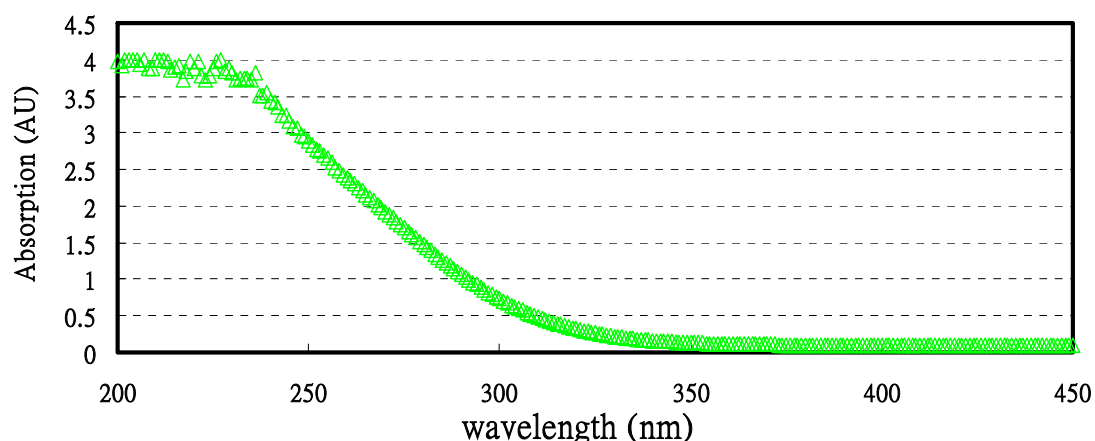


圖 4-1 ITO 玻璃 紫外光吸收頻譜圖

我們將做實驗的三個液晶盒分別取名為 C1、C2、C3，

C1：沒有被照光

C2：用 Osram UHP Hg 燈泡去照射

C3：用 Philips UHP Hg 燈泡去照射

一開始，C2、C3 都在投影機加上 UV-IR cutter 情形下被照光，約照了 4 個小時，預傾角沒有太大改變。因此把 UV-IR cutter 去掉再照光，過了幾個小時，預傾角有了改變。下表 4-2 為投影機不加 UV-IR cutter 情形下，照光 37 小時後預傾角的變化。

cell	C1	C2	C3
預傾角	4.06°	8.35°	4.21°

表 4-2 照光 37 小時後預傾角的變化

我們也對這三個液晶盒量測相位延遲和電壓的關係，如圖 4-2，

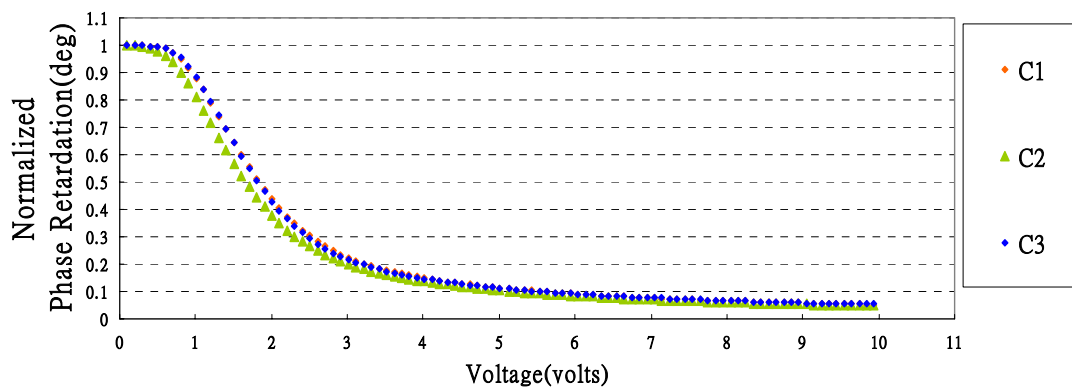


圖 4-2 照光 37 小時後相位延遲值和電壓的關係圖

對 Osram 超高壓汞燈泡來說，若沒有加 UV-IR cutter 時，會有紫外光波段和紅外光波段對液晶盒產生作用。結果發現液晶盒 C2 的預傾角從原先的 4 度多增加到 8 度多[4]，且在相位延遲和電壓關係圖 4-2 中，發現因為 C2 的預傾角大，電場力量比較容易拉動液晶分子，實驗得的臨界電壓值(threshold voltage)相對也比較小。

對 Philips 超高壓汞燈泡來說，UV-IR cutter 有加與否，不會對頻譜造成太大改變，因其沒有紫外光和紅外光波段。照光後結果 C3 預傾角沒有太大改變，其相位延遲和電壓關係圖中的曲線, 參考圖 4-2，和沒有被照光的 C1 相比，幾乎沒有變化。

從投影機光源對液晶盒影響的實驗中，我們發現紫外光波段和紅外光波段可能是造成液晶盒老化的最大原因。通常紅外光照射物體會產生熱的效應，因此接下來我們分別再去做實驗討論紫外光源、熱對液晶盒的影響。

4-2 紫外光源對液晶盒的影響：

由 4-1 節中，我們認為紫外光波段和紅外光波段可能是造成液晶盒老化的最大原因，因此在這一節中，我們主要討論紫外光源對液晶盒的影響，再進一步去看紫外光源對液晶和配向層的影響，試著找出相關的資訊。我們使用的紫外燈源沒有加偏光片(polarizer)或濾光片(filter)，其規格及裝置圖在 2-3 節中有介紹。由於實驗室裡沒有可量測整體光強度的儀器，故每次實驗前我們讀取 UV detector 之讀數，以波長 254nm 的照度約 263.5 mW/cm^2 當作基準，確保每次照光條件是差不多的。

在紫外光源對液晶盒影響的實驗中，我們準備的液晶、配向層和液晶盒的參數條件如下表 4-3：



液晶	來自 Chisso
Polyimide	來自 Nissan
配向方式	摩擦
排列方式	水平
預傾角(°)	3.5 ~ 4
厚度(μm)	8 ~ 9
液晶盒來源	工研院提供

表 4-3 液晶、配向層和液晶盒的參數條件

其中液晶盒使用的 ITO 材質其頻譜圖為圖 4-3。

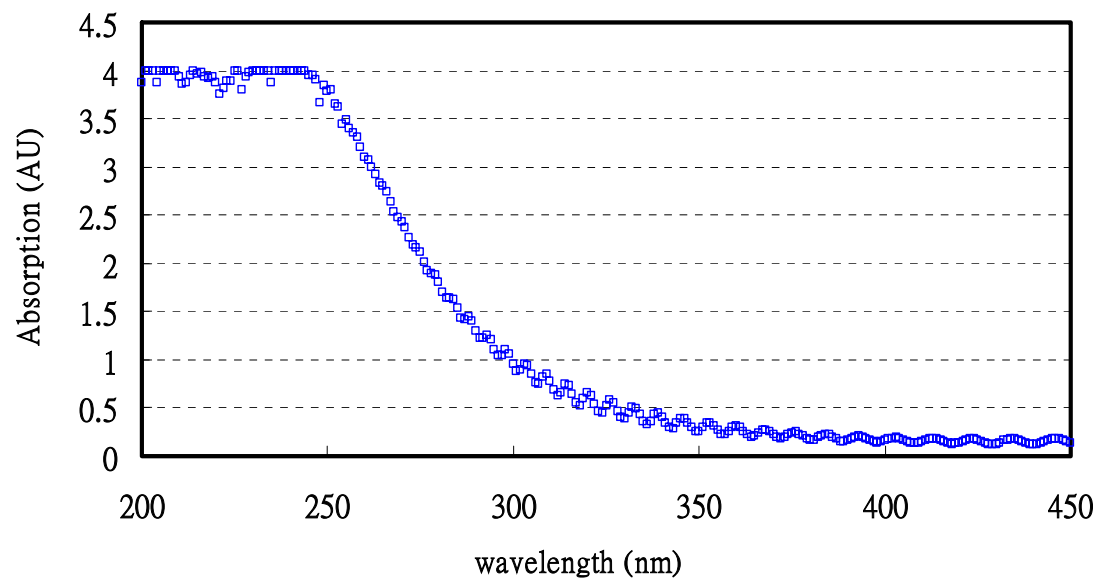


圖 4-3 ITO 玻璃 紫外光吸收頻譜圖頻譜圖



4-2-1 液晶盒的光穩定性

我們準備了一個液晶盒，其參數條件如表 4-3。在照光前先測出其預傾角，

再去照光，在設定的照光時間點上測其預傾角，結果如圖 4-4。

照光時間 (hours)	0	0.5	1	2	4	6	9	12	15	18	21
預傾角 (°)	3.52	3.87	3.7	3.76	3.81	3.7	4.02	4.22	4.22	4.26	3.99

表 4-4 液晶盒照光後的預傾角變化

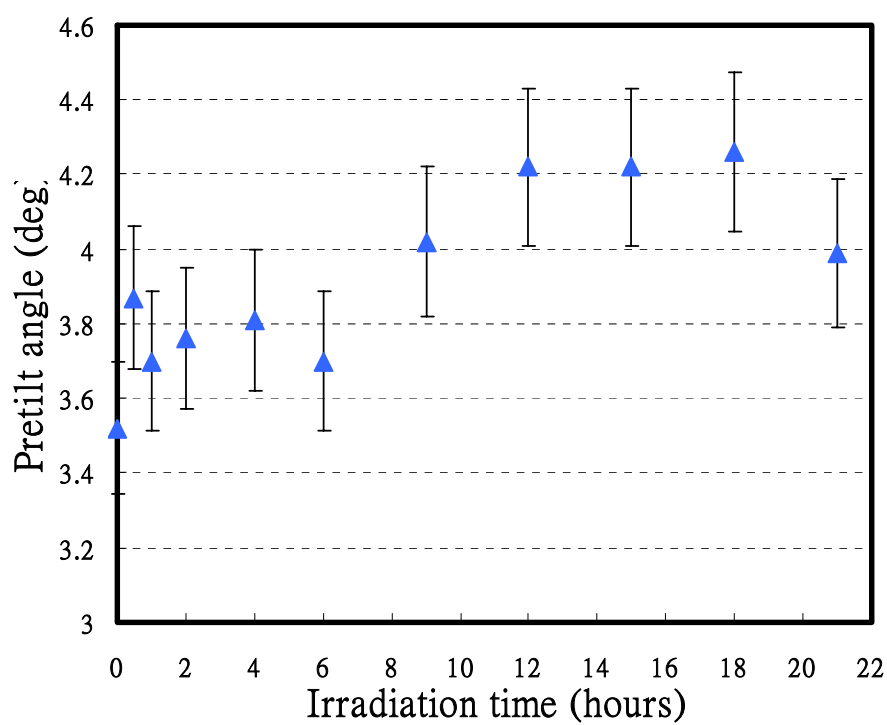


圖 4-4 液晶盒照光後的預傾角變化

從圖 4-4 看到，液晶盒的預傾角隨著照光時間的增加而有起伏的變動，雖然可能是實驗量測誤差所造成的跳動，但還是可看到有稍微上升的趨勢，這可和表 4-2 液晶盒受到投影機光源影響的結果相對應。只是在這裡趨勢比較沒有那麼明顯。另外，液晶盒在經過照光 12 小時後，可看到有缺陷(defect)出現，且隨著照光時間的增加，缺陷越變越大。圖 4-5(a)(b)分別為液晶盒經過紫外光照射 21 小時後，在正交偏光片下，擺放在和偏光片夾角為 45 度、0 度位置的情形；而圖 4-6(c)(d)分別為液晶盒經過紫外光照射 21 小時後，在正交偏光顯微鏡下，擺放在和偏光片夾角為 45 度、0 度位置的情形。

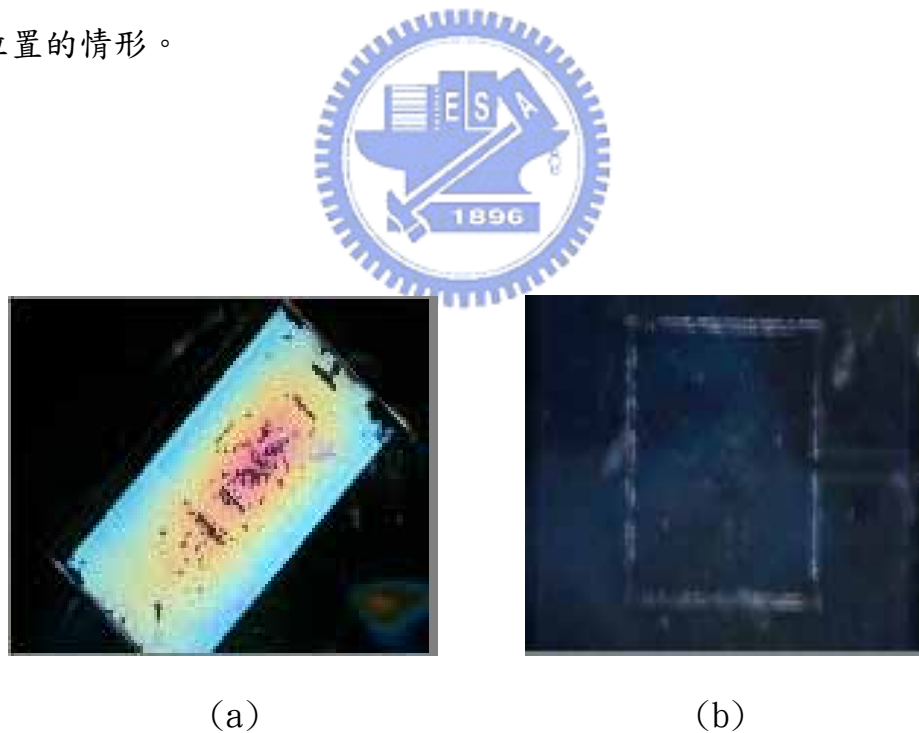
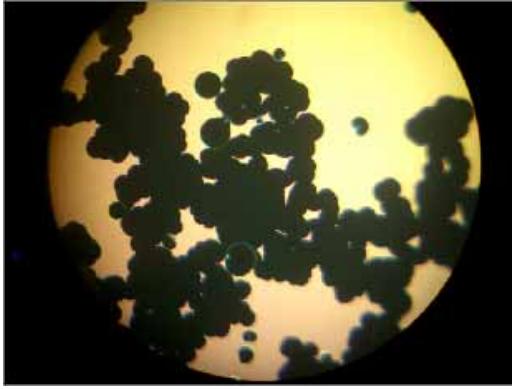
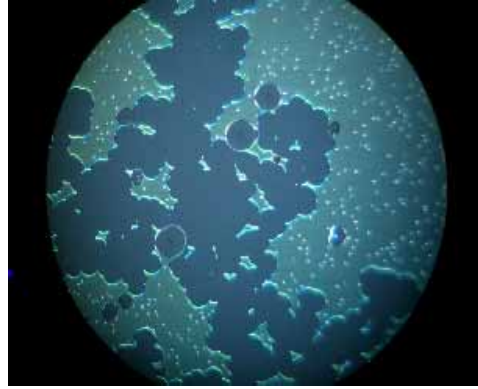


圖 4-5 (a)(b)各是經過照光 21 小時後的液晶盒在正交偏光片下，擺放在和偏光片夾角 45 度、0 度位置的照片



(c)



(d)

圖 4-6 (c)(d)經過照光 21 小時後的液晶盒在正交偏光顯微鏡下，

擺放在和偏光片夾角 45 度、0 度位置的照片

我們猜測這些缺陷可能是由於框膠被紫外光打壞，使得外部空氣跑進液晶盒裡；但也可能是液晶盒內部的液晶或者 polyimide 受到紫外光照射後，造成光化學裂解而產生氣泡(bubble)，且由圖 4-6 看到有幾個缺陷是呈現近乎圓形，因此是氣泡的可能性蠻大的，可能需再做其他實驗去驗證。

因為液晶盒在照光 21 小時後，其缺陷處越變越大、越多，已不容易量測其預傾角值，故不再繼續下去了。

4-2-2 液晶的光穩定性

我們準備了 8 個相同的玻璃瓶(glass bottles)，其頻譜為圖 4-7。

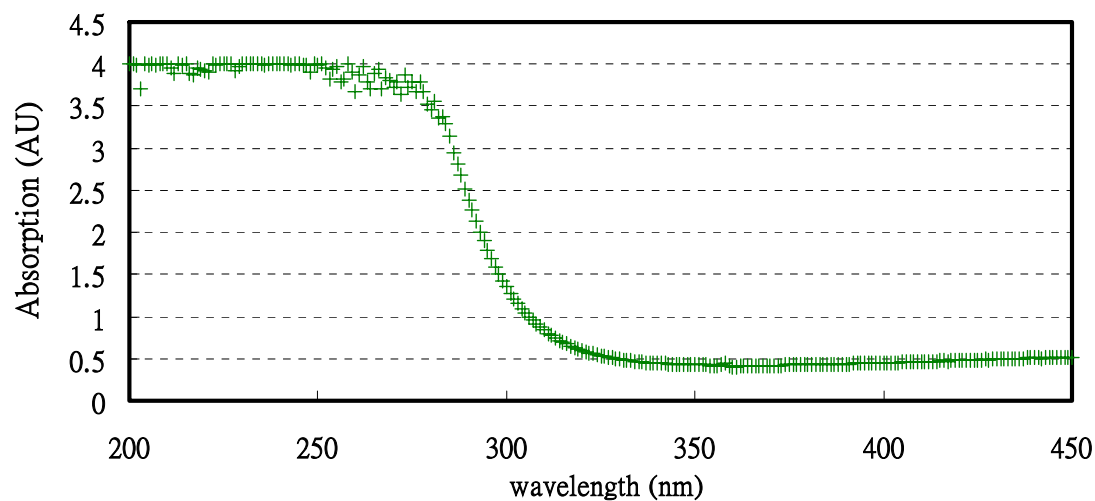


圖 4-7 玻璃瓶(glass bottle)頻譜圖

我們將液晶裝在 8 個玻璃瓶裡面，然後對每個玻璃瓶裡的液晶以特定時間照光，再將照光後的液晶分別注入空液晶盒裡，分別測其預傾角值，其預傾角變化整理後得圖 4-8。

照光時間 (hours)	0	0.5	1	2	4	6	9	12
預傾角 (°)	3.52	5.26	7.39	7.47	9.58	10.14	11.52	14.22

表 4-5 液晶照光後，做成液晶盒之預傾角變化

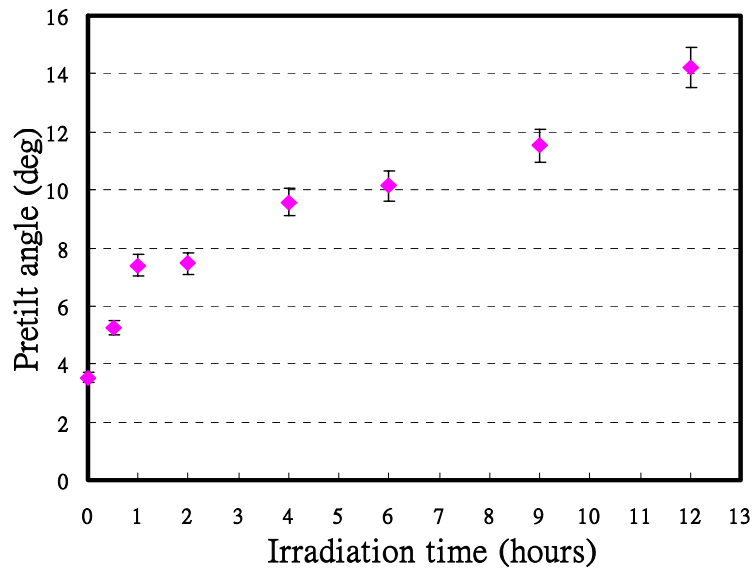


圖 4-8 液晶照光後，做成液晶盒之預傾角變化

我們發現當玻璃瓶裡的液晶受紫外光照射越久，其做成液晶盒後的預傾角有變大的趨勢。

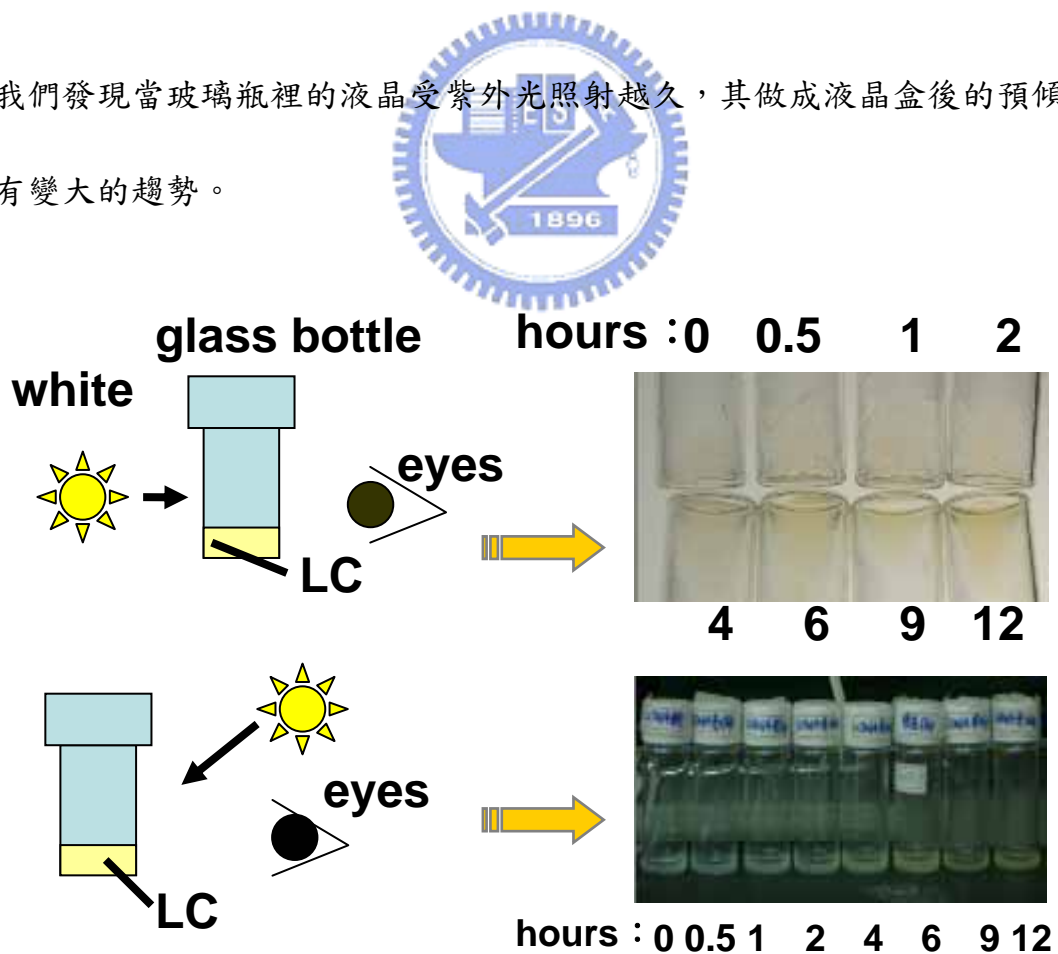


圖 4-9 8 個裝液晶的玻璃瓶在兩種不同情形下觀察顏色變化

從圖 4-9 我們發現，從兩種角度來觀察玻璃瓶裡的液晶，發現隨著照光時間的增加，液晶的顏色都漸漸呈現黃色。我們推測，可能偏紫或偏藍的光被液晶吸收了，故呈現出其互補色為偏黃色。

因此我們又準備了一個用石英片(quartz)做成的空樣品盒(沒有鍍上 polyimide)，將液晶灌入，再將此樣品盒拿去觀察隨照光時間改變其 UV-Visible 頻譜的變化程度，其結果為圖 4-10。

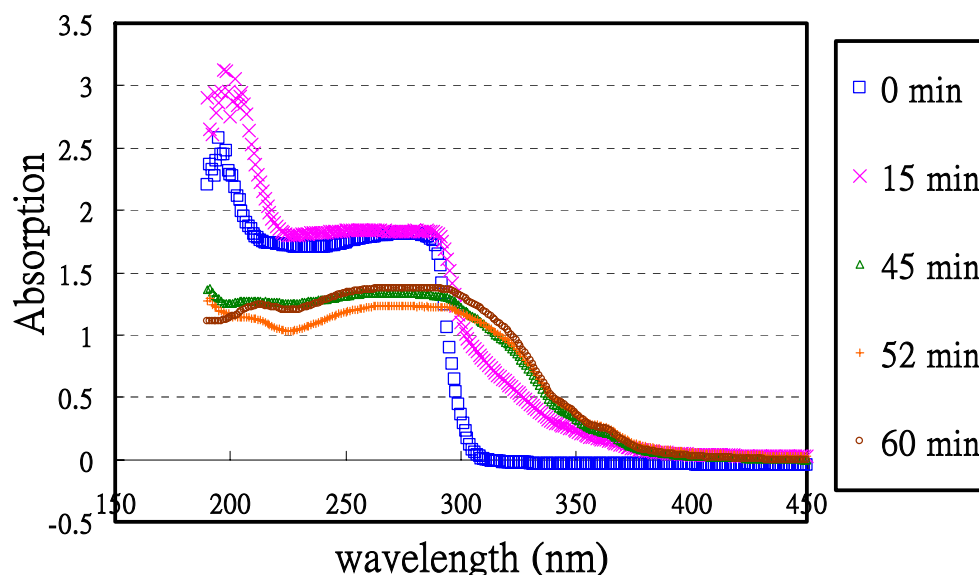


圖 4-10 石英片做成的液晶盒(沒有鍍上 polyimide)

隨著照光時間 UV-Visible 頻譜的變化

由圖 4-10 我們可看到，隨著照光時間增加，液晶在紫外光波段(300~400nm)之間的吸收度也是增加的，這種情形也可以去解釋圖 4-14 中當照光時間增加，液晶的顏色逐漸變成偏黃色的成因。

另外，我們也準備了 5 個量測 FTIR(Fourier Transform Infrared)

頻譜所需的基板(KBr 鹽片)，各滴上液晶，分別照射 0、15、30、45 及 60 分鐘後，再去觀察其 FTIR 頻譜變化的情形，結果如圖 4-11。隨著照光時間的增加，每條曲線的峰值位置幾乎沒有改變，這可能表示照光沒有使液晶分子裡破壞某鍵結或生成某鍵結，但可看到在某一波長的吸收度有些微的改變，很有可能是因為照光或量測環境的些微變化對液晶樣品造成影響，且在此實驗，不是用同一個基板重複照光、量測；但也有一個可能性，就是某一鍵結的數量因為照光而增加或減少，使得對應波長的吸收度也產生變化。從這一小節來看，紫外光的確會對液晶造成影響[4]。

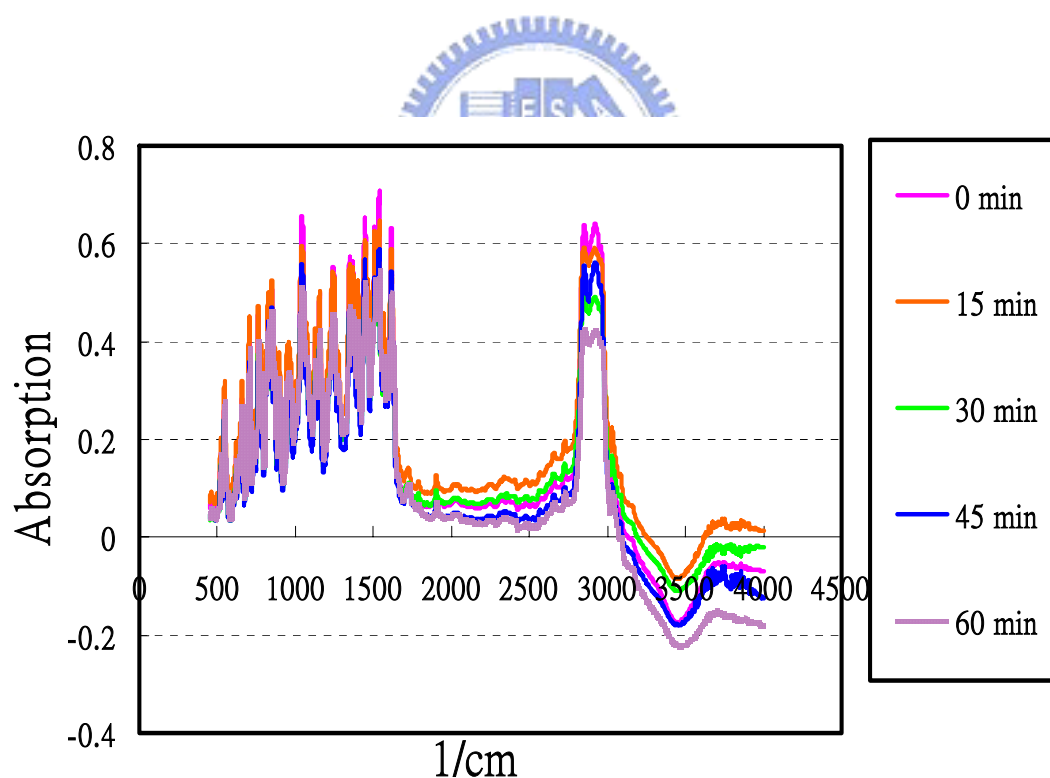


圖 4-11 液晶隨照光時間改變，其 FTIR 頻譜變化

4-2-3 Polyimide 的光穩定性

在這一小節，我們將討論紫外光對 polyimide 的影響。我們準備了 10 個空液晶盒，內部已先鍍好 polyimide 且已摩擦(rubbing)配向，其參數條件在表 4-4。分別對這些空液晶盒照光特定時間，之後再灌入未被照光的液晶，做成液晶盒，量測其預傾角，結果如圖 4-12。發現當紫外光照射 polyimide 的時間越久時，做成的液晶盒其預傾角會漸漸變小。

照光時間 (hours)	0	0.5	0.75	1	1.25	1.5	2	4	6	9
預傾角 (°)	3.52	3.39	3.6	3.49	2.89	2.92	1.79	1.17	0.35	0.3

表 4-6 PI 照光後做成的液晶盒其預傾角和照光時間的關係

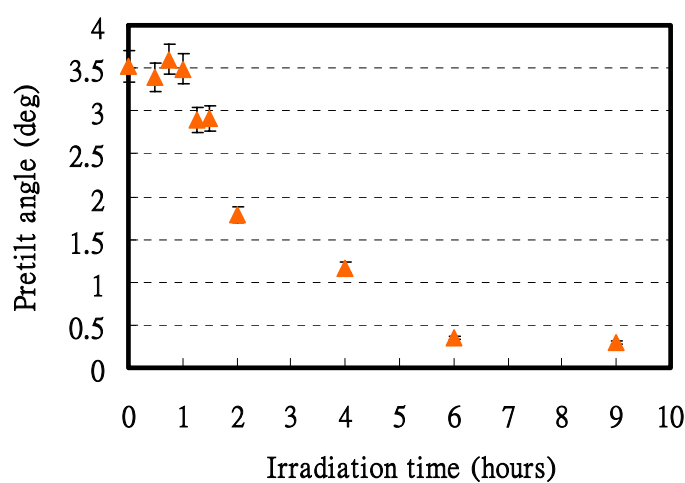


圖 4-12 PI 照光後做成的液晶盒其預傾角和照光時間的關係

另外，我們將 polyimide 分別被照光 0、0.5、2、6 和 9 小時之後做成的液晶盒利用 3-6 節所提的方法量測傾角錨定能。但在利用液晶模擬軟體 1DIMOS 擬合(fitting)數據時，發現在臨界電壓(threshold voltage)之後的一小段電壓區間，其曲線是在無限大錨定能之外，如圖 4-13，但一個液晶盒的錨定能比無限大還大是不合理的。在此，我們準備調整 K_{11} 值，因為 K_{11} 值跟臨界電壓值有關，且猜測可能是廠商給錯了 K_{11} 值，故我們將廠商給的值 $K_{11}=7.3$ pN，調整成 $K_{11}=7.9$ pN(調幅約 8.2%)，再代入 DIMOS 擬合數據，因而改善了這個問題，如圖 4-14。

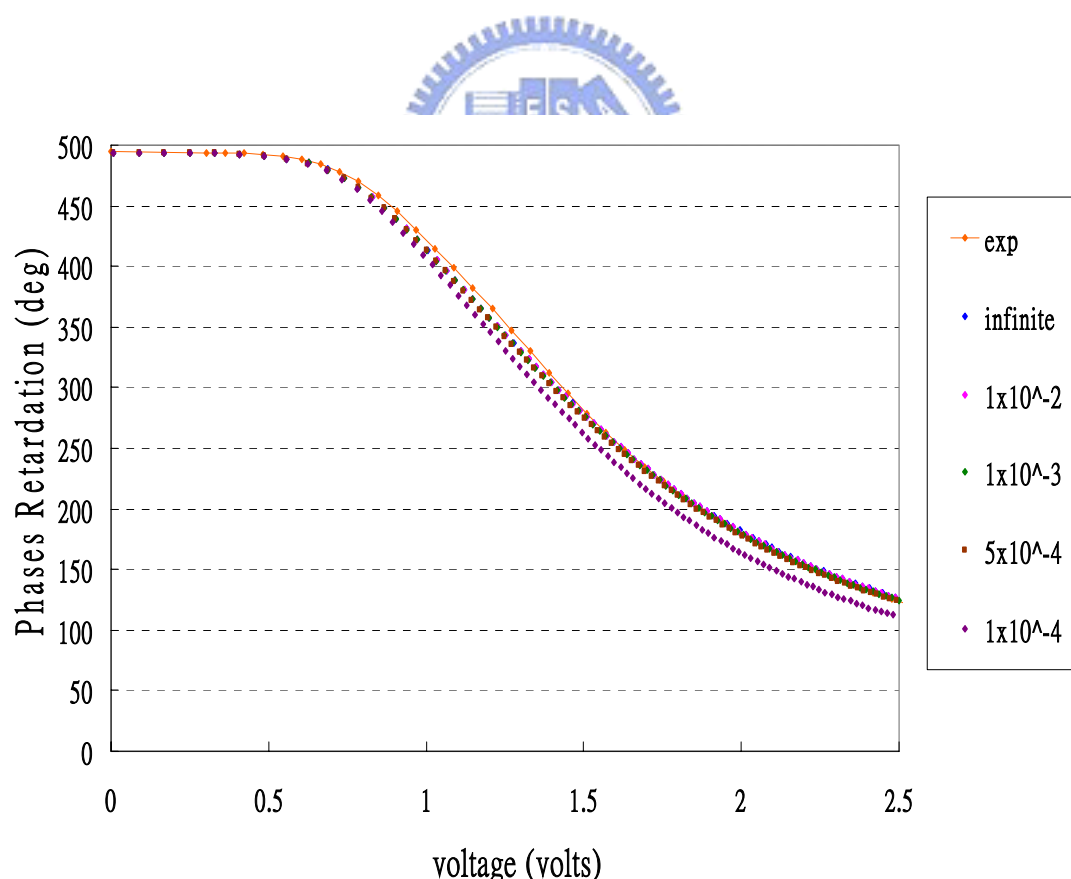


圖 4-13 沒有調 K_{11} 值時之傾角錨定能擬合圖

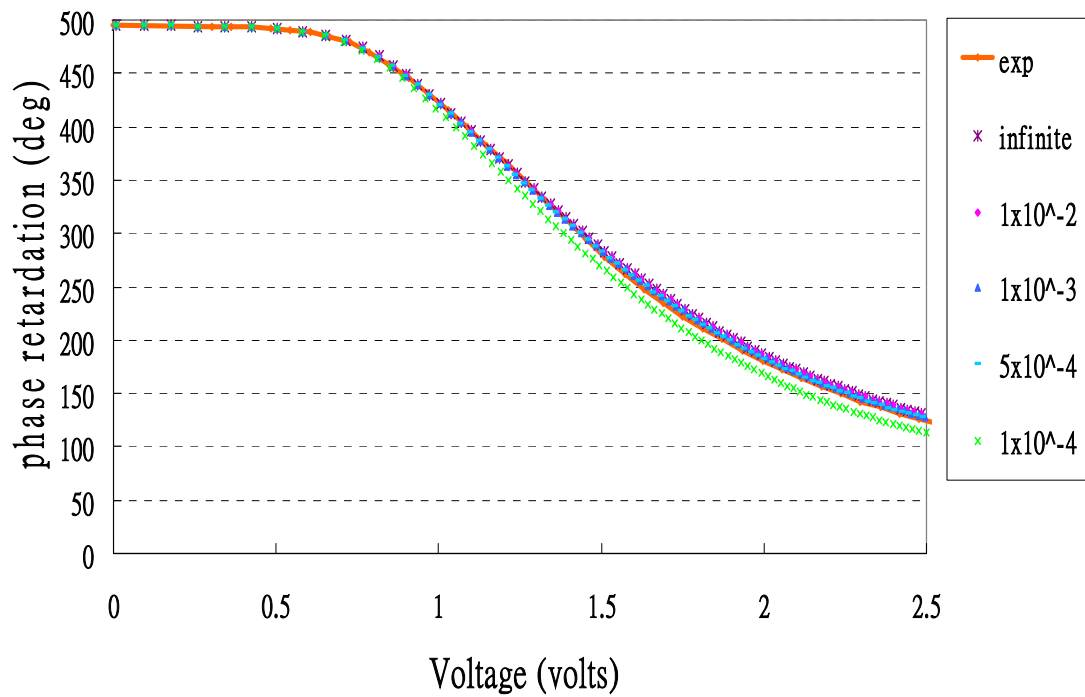


圖 4-14 調 K_{11} 值後之傾角錨定能擬合圖

經過調整後，再利用 3-6 節的方法，模擬結果為表 4-7。由表可知，隨著照光時間增加，液晶盒的傾角錨定能強度沒有太大改變。

照光時間 (hours)	0	0.5	2	6	9
W_a (J/m ²)	6×10^{-4}	4×10^{-4}	4.5×10^{-4}	6×10^{-4}	6.5×10^{-4}

表 4-7 PI 照光後做成的液晶盒之傾角錨定能關係

我們也準備了 5 個量測 FTIR 頻譜需用到的基板(KBr 鹽片)，利用旋轉塗佈機將 polyimide 鍍上去，經過軟烤 80⁰C 15 分鐘，硬烤 200⁰C 1 小時後，對這 5 個鍍 PI 的鹽片分別照光 0、15、30、45 及 60 分鐘，再量測其 FTIR 頻譜，結果如圖 4-15。從圖中看到，照光前、後的曲線趨勢是不太一樣的，但對照光 15、30、45 及 60 分鐘來說，峰值位置幾乎沒有太大差異，這可能表示照光沒有使 PI 分子裡破壞某鍵結或生成某鍵結。但可看到在某一波長的吸收度有些微的改變，其原因很有可能是因為照光或量測環境的些微變化對 PI 樣品造成影響，且在此實驗，同樣不是用同一個基板重複照光、量測，因此可能有誤差出現；但也有一個可能性，就是某一鍵結的數量因為照光而增加或減少，使得對應波長的吸收度亦產生變化。

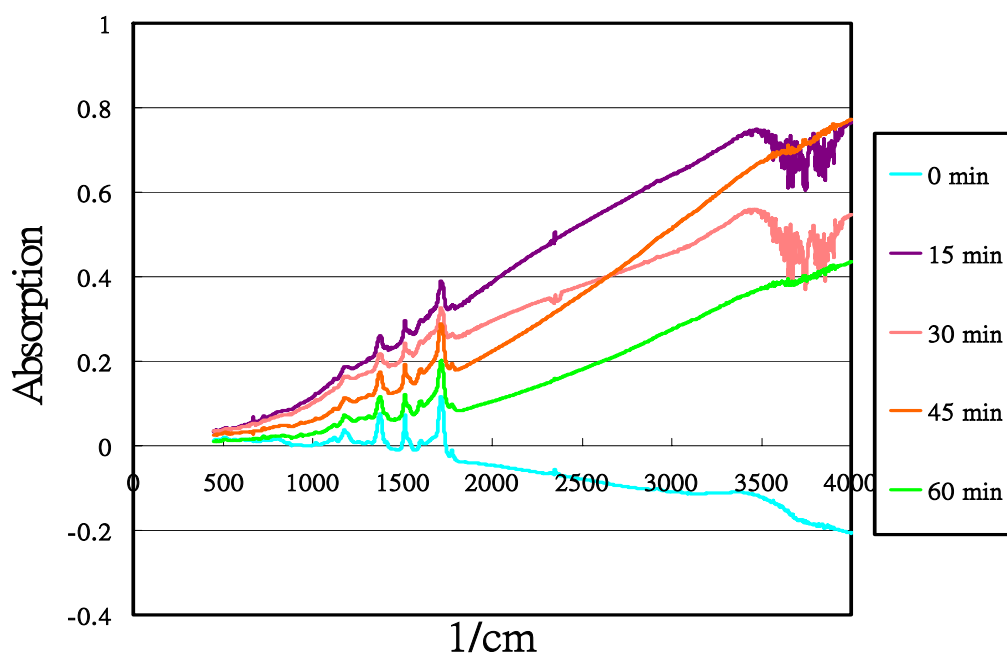


圖 4-15 PI 照光後隨時間變化的 FTIR 頻譜

另外，為了要研究 polyimide 的相位延遲值隨照光時間的變化，我們準備了一片清洗乾淨的 ITO 玻璃，利用旋轉塗佈法將 polyimide 鍍上去，軟烤 80⁰C，最後硬烤 200⁰C、1 小時，為了使 polyimide 配向膜有較大的相位延遲值，因此故意鍍上較厚的 polyimide 膜厚。利用 3-1 節中所提量測相位延遲的裝置及方法，量測 PI 膜的相位延遲，接下來以同樣這片 PI 膜重複照光、量測，結果如圖 4-16。發現當紫外光照射時間增加時，其 PI 膜的相位延遲也是持續增加的，此結果和文獻中的實驗結果一致[1, 9]。

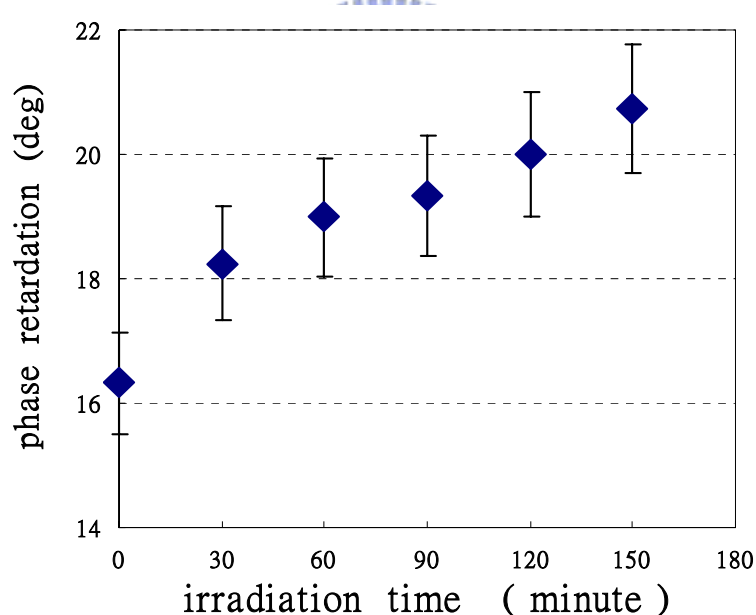


圖 4-16 PI 膜的相位延遲值隨照光時間的變化(誤差為 5%)

4-3 光穩定性實驗結論

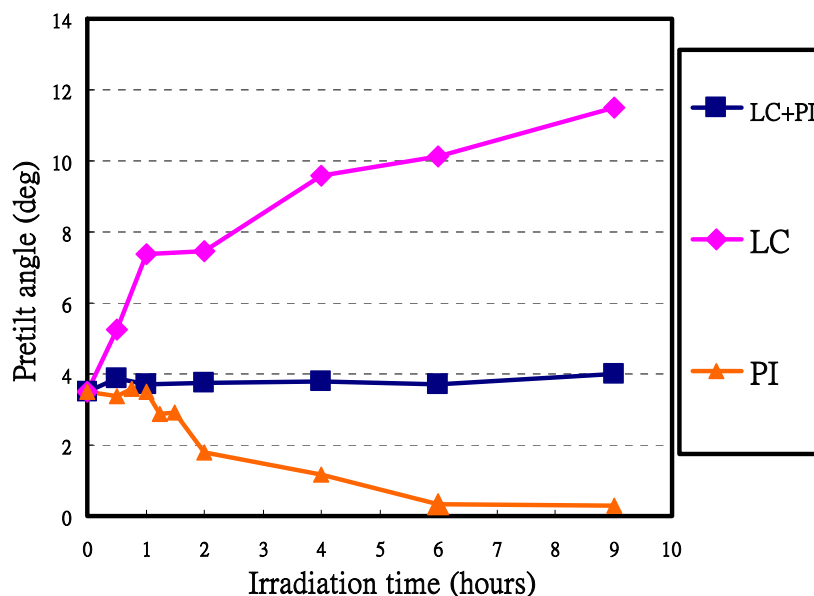


圖 4-17 預傾角比較

延續 4-1 節的結果，在 4-2 節中我們討論紫外光對液晶盒的影響，的確看到了一些變化，接下來為了釐清紫外光照射，是對液晶或是對 polyimide 產生影響，故做了一連串的實驗。圖 4-17 為紫外光分別對液晶盒、液晶和 polyimide 影響下，預傾角隨照光時間的變化情形。

由圖 4-16 的結果，我們猜測，原先鍍在 ITO 玻璃上的 PI 分子經由摩擦(rubbing)配向後有一傾斜的排列方向，在照光後，PI 分子排列異向性不變，但傾斜程度漸漸變小，故造成其光學相位延遲隨照光時間增加而變大。亦即對空液晶盒照光時，因為 PI 分子傾斜程度變小，在做成液晶盒

後，造成液晶盒預傾角漸漸變小。

由圖 4-10 知，隨著照光時間的增加，液晶在 300~400nm 波長間的吸收度也漸漸增加，我們猜測液晶吸收了部分紫外光的能量，造成其內部鍵結電子起了變化或出現其他破壞。當將照光後的液晶灌入已經配向過的液晶盒裡，由於液晶盒中的 PI 分子已有一個傾斜的排列方向，最後因不明的機制使液晶盒的預傾角隨照光時間增加而變大。

回過頭來，我們考慮紫外光對一個液晶盒的影響，因為是同時對液晶和 polyimide 照光，由剛剛的推論，我們猜測因為照光，使得液晶被破壞而欲提高液晶分子的傾斜排列，但又同時增加 polyimide 的光學異向性，使得 PI 分子傾斜排列程度變小，則欲降低液晶分子的傾斜排列。故對一個液晶盒來說，隨著照光時間增加，其預傾角有看似穩定的趨勢，但還是有些微上升的傾向，這樣的情形又可以和 4-1-1 節中的結果相呼應，即液晶盒在有紫外光波段的投影機光源照射下，其預傾角也是有上升的趨勢。

從以上討論我們知道，紫外光同時會對液晶、PI 配向膜及液晶盒起作用。

第五章、熱穩定性實驗結果與討論

由 4-1 節中，我們認為紫外光波段和紅外光波段可能是造成液晶盒老化的最大原因，而從 4-2 節的討論，我們知道紫外光的確會對液晶盒、液晶和 polyimide 產生作用。接下來我們要討論一個問題，就是當強光照射液晶盒時，除了有光的效應外，同時液晶盒也受到了熱的影響，且一般而言，紅外光波段對液晶盒造成的影響主要是產生熱。故在這一節將討論熱穩定性問題，我們用實驗室烤箱當作熱源對液晶盒、液晶和 PI 做實驗。加熱烤箱在 2-4 節有做說明，而準備的液晶、配向層和液晶盒的參數條件如下表 5-1：



液晶	來自 Chisso
Polyimide	來自 Nissan
配向方式	摩擦
排列方式	水平
預傾角(°)	4 ~ 4.2
厚度(μm)	8 ~ 9
液晶盒來源	工研院提供

表 5-1 液晶、配向層和液晶盒的參數條件

5-1 液晶盒的熱穩定性：

我們準備了一個液晶盒，參數條件為表 5-1。我們用烤箱加熱，在設定的溫度下加熱一小時，回到室溫後測量液晶盒的預傾角。我們對這個液晶盒重複加熱、回溫、量測預傾角，其預傾角變化情形為圖 5-1。

加熱溫度 T (°C)	20	60	80	90	100	150	200	250
預傾角 (度)	4.18	4.19	3.94	3.86	3.82	3.69	2.83	1.04
$\frac{\alpha_{20} - \alpha_T}{\alpha_{20}}(\%)$	0	-0.24	5.74	7.66	8.61	11.72	32.3	75.12

表 5-2 液晶盒之預傾角隨加熱溫度(°C, 1 hour) 增加的變化情形

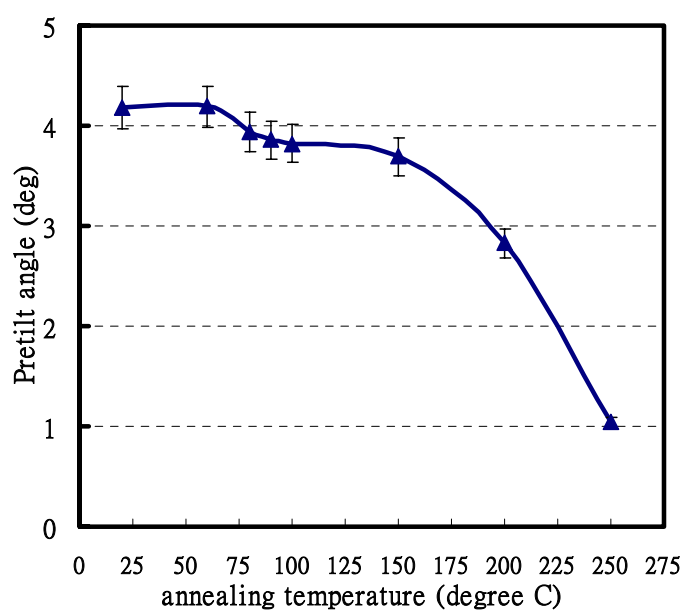


圖 5-1 液晶盒之預傾角隨加熱溫度(°C, 1 hour)增加的變化情形

從圖 5-1 中我們看到隨著加熱溫度的增加，液晶盒的預傾角有變小的趨勢 [1]。另外我們又準備了四個液晶盒，除了預傾角是介於 5.5~6.1 度外，其餘參數條件如表 5-1。這四個液晶盒分別在 100、150、200 及 250°C 加熱一小時，回到室溫後再量測其預傾角變化，結果為表 5-3、圖 5-2。

加熱溫度	100	150	200	250
α 加熱前	5.52	5.56	5.86	6.08
α 加熱後	5.44	5.04	3.63	0.5575
$\frac{\alpha_{\text{加熱前}} - \alpha_{\text{加熱後}}}{\alpha_{\text{加熱前}}} (\%)$	1.45	9.35	38.05	90.83

表 5-3 4 個液晶盒分別加熱後之預傾角變化

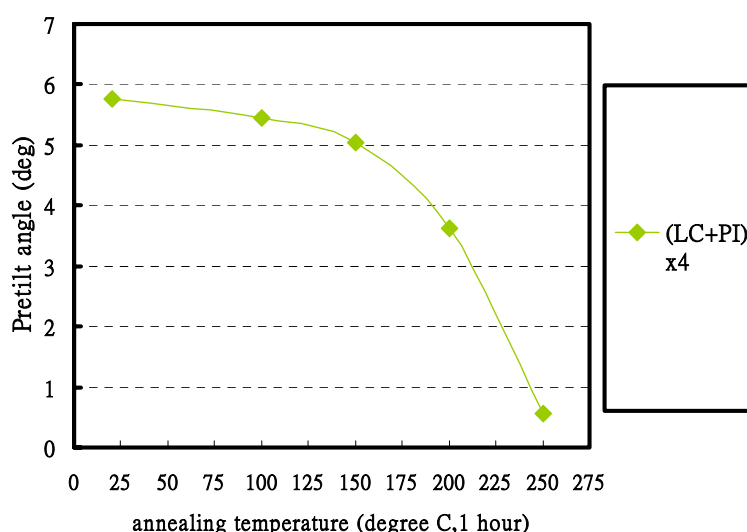


圖 5-2 液晶盒的預傾角隨加熱溫度的關係

由圖 5-2 我們看到了隨著加熱溫度的增加，液晶盒的預傾角有變小的趨勢，這樣的情形和圖 5-1 出現的趨勢是一樣的，只是兩個實驗差別在圖 5-1 是由一個液晶盒重複加熱、量測預傾角，其熱破壞是累積的概念，但在圖 5-2 中則是由 4 個液晶盒分別在 4 個加熱溫度下看其預傾角變化情形。

因此加熱也的確會對液晶盒產生影響，故我們將在接下來 2 節中去討論熱對液晶和 polyimide 的影響情形。



5-2 液晶的熱穩定性：

我們準備了 5 個玻璃瓶，裡面裝液晶，分別在 20、100、150、200 及 250 度 C 下加熱 1 小時，回到室溫後再將液晶注入空液晶盒，觀察預傾角的變化，結果為圖 5-3。在此空液晶盒的參數條件如表 5-1。可看到隨著加熱溫度的增加，液晶盒的預傾角有增加的趨勢。

加熱溫度 (°C)	20	100	150	200	250
預傾角 (度)	4.18	4.14	4.65	6.45	8.94

表 5-4 對液晶加熱，其液晶盒的預傾角隨加熱溫度的關係

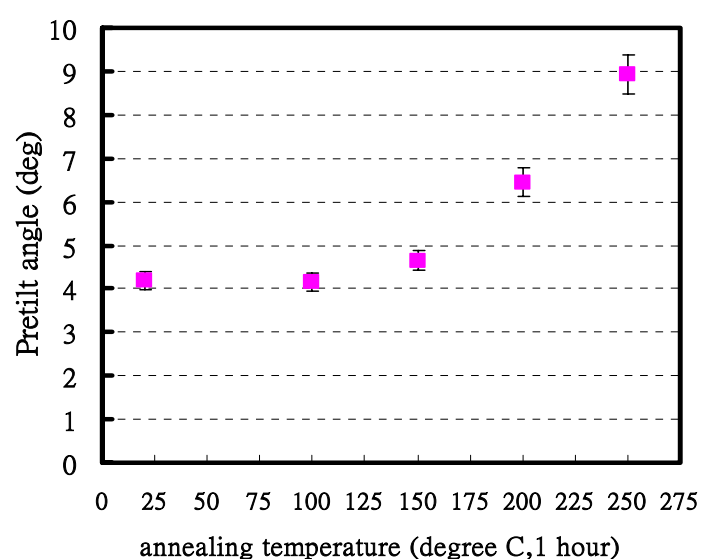


圖 5-3 對液晶加熱，其液晶盒的預傾角隨加熱溫度的關係圖

另外，我們也準備了一個用石英片(quartz)做成的空樣品盒(沒有鍍上 polyimide)，將液晶灌入，再將此樣品盒拿去觀察隨加熱溫度增加，其 UV-Visible 頻譜的變化程度，其結果為圖 5-4。隨著加熱溫度的增加，液晶的 UV-Visible 頻譜曲線沒有太大的改變，因此我們猜測液晶內分子的鍵結沒有被破壞或生成，而是其他效應出現，造成其液晶盒的預傾角漸漸變大。

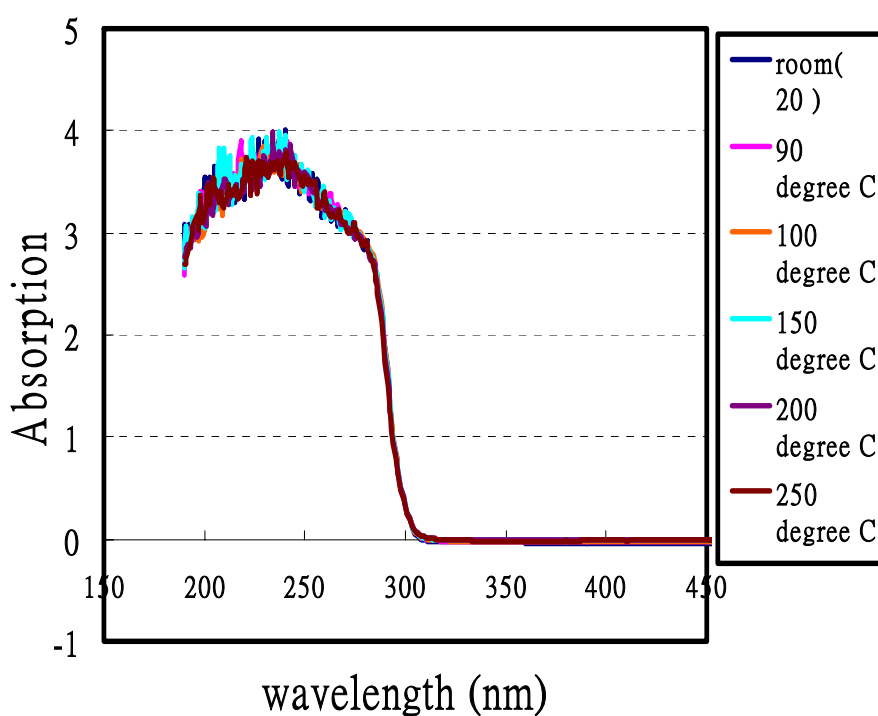


圖 5-4 石英片做成的液晶盒(沒有鍍上 polyimide)

隨著加熱溫度 UV-Visible 頻譜的變化

5-3 Polyimide 的熱穩定性：

在這一小節，我們將討論熱對 polyimide 的影響。我們準備了 5 個空液晶盒，內部已先鍍好 polyimide 且已摩擦(rubbing)配向，其參數條件在表 5-1。分別對這些空液晶盒照光特定時間，之後再灌入未被照光的液晶，做成液晶盒，量測其預傾角，結果如圖 5-5。發現對 polyimide 的加熱時間越久時，做成的液晶盒其預傾角會漸漸變小。

加熱溫度 (°C)	20	100	150	200	250
預傾角 (度)	4.18	4.1	3.81	3.14	2.52

表 5-5 PI 加熱後做成的液晶盒其預傾角和加熱時間的關係

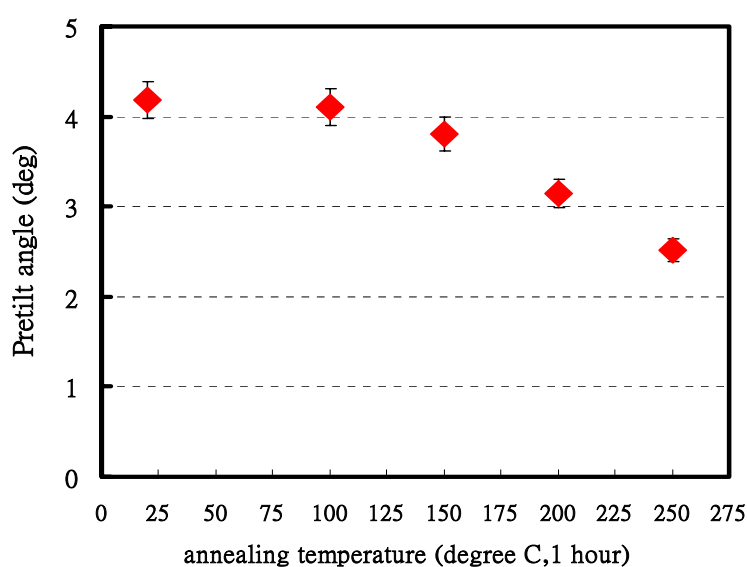


圖 5-5 PI 加熱後做成的液晶盒其預傾角和加熱時間的關係

另外，我們將 polyimide 分別被加熱 20、100、150 及 200 度 C 1 小時之後做成的液晶盒利用 3-6 節所提的方法量測傾角錨定能。在此利用液晶模擬軟體 DIMOS 擬合(fitting)數據時，我們利用 4-2 節討論的結果來處理，將液晶參數 K_{11} 從 $K_{11}=7.3 \text{ pN}$ 調整成 $K_{11}=7.9 \text{ pN}$ 再模擬，以決定傾角錨定能，最後結果為表 5-6。發現隨著加熱溫度增加，液晶盒的傾角錨定能強度沒有太大改變。

加熱溫度 (度 C, 1 小時)	20	100	150	250
W_{α} (J/m^2)	6×10^{-4}	4.5×10^{-4}	4.5×10^{-4}	5×10^{-4}

表 5-6 PI 加熱後做成的液晶盒之傾角錨定能強度關係

我們也準備了 1 個量測 FTIR 頻譜需用到的基板(KBr 鹽片)，利用旋轉塗佈機將 polyimide 鍍上去，經過軟烤 80°C 15 分鐘，硬烤 200°C 1 小時後，對這個鍍 PI 的鹽片加熱至某一設定溫度，回到室溫後量測其 FTIR 頻譜，如此重複加熱、回溫、量測，其結果如圖 5-6。從圖中看到，隨著加熱溫度增加，峰值位置幾乎沒有太大差異，但可看到在某一波長的吸收度

有些微的改變，很有可能是因為加熱或量測環境的些微變化對 PI 樣品造成影響；但也有一個可能性，就是某一鍵結的數量因為加熱而增加或減少，使得對應波長的吸收度也產生變化。

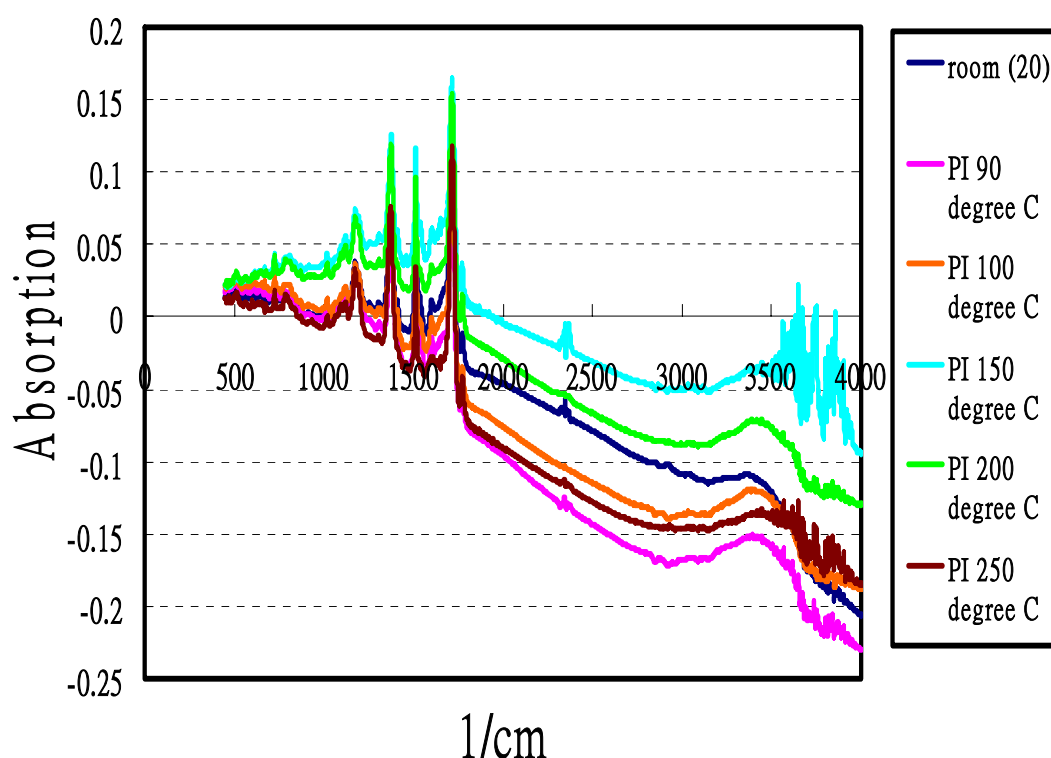


圖 5-6 Polyimide 隨著加熱溫度增加之 FTIR 頻譜變化

同樣地，我們也做實驗去觀察 polyimide 的相位延遲值隨加熱溫度的變化。因此準備了一片清洗乾淨的 ITO 玻璃，利用旋轉塗佈法將 polyimide 鍍上去，軟烤 80°C、15 分鐘，最後硬烤 200°C、1 小時，等回到室溫後，利用 3-1 節中所提量測相位延遲的裝置及方法，量測 PI 膜的相位延遲值，結果

如圖 5-7。發現當加熱溫度增加時，其 PI 膜的相位延遲值是持續減少的，此結果和文獻中的實驗結果一致[1]。從結果看來，熱的確會影響其光學異向性(optical anisotropy)。

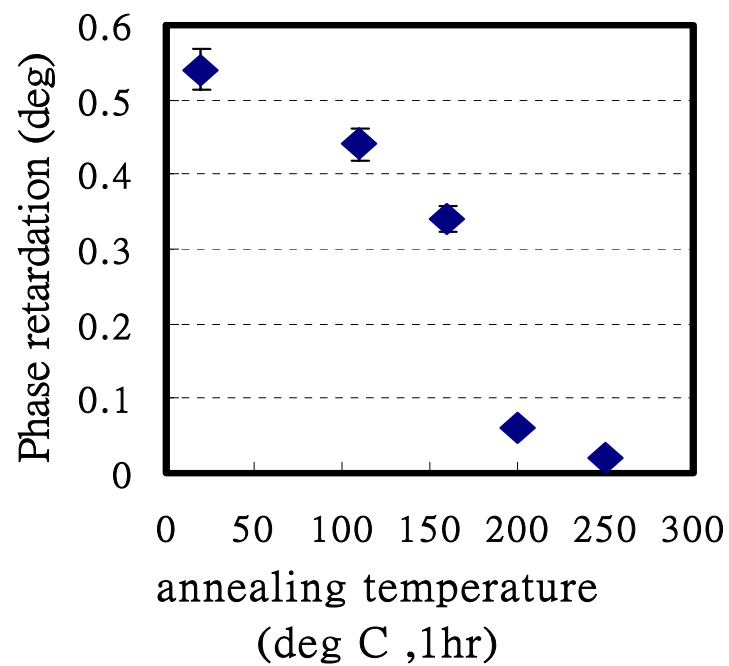


圖 5-7 Polyimide 之相位延遲值隨加熱溫度的增加之變化情形

5-4 熱穩定性實驗結論

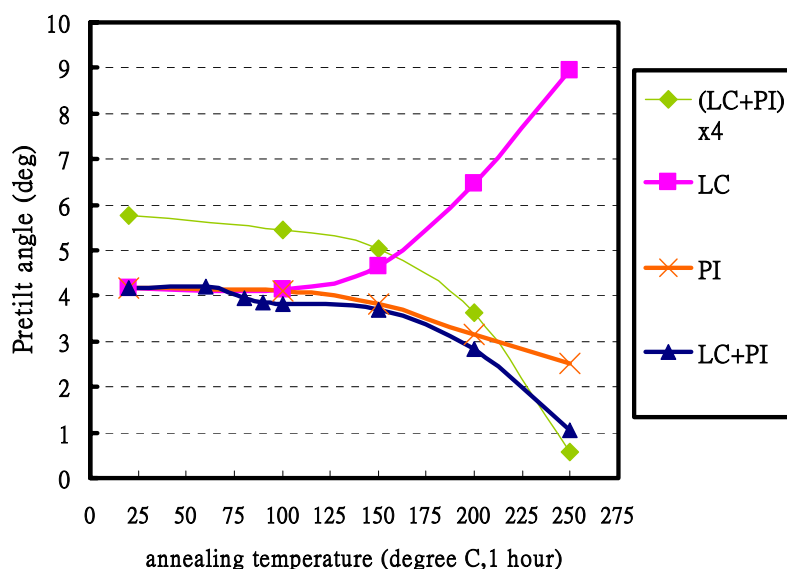


圖 5-8 預傾角比較

在第五章熱穩定性實驗中，我們起先討論熱對液晶盒的影響，看到其預傾角隨著加熱溫度起了變化，因此做實驗去討論熱究竟是對液晶作用，還是對 PI 作用。圖 5-8 為分別對液晶盒、液晶和 polyimide 加熱 1 小時下，預傾角的變化情形。

由圖 5-7，我們猜測，鍍在 ITO 玻璃上的 PI 分子經由摩擦(rubbing)配向後有一傾斜的排列方向，但加熱後，PI 分子排列異向性及傾斜能力都降低，故造成其光學相位延遲隨著加熱溫度的增加而下降。因此若對空液晶盒加熱，再做成液晶盒，因為 PI 分子傾斜能力降低，使得液晶盒的預傾角也漸漸變小。

由圖 5-4 可知，加熱後的液晶其對紫外光的吸收光譜幾乎沒有改變，但是我們猜測，加熱期間，液晶由液晶態變成液態，使得液晶接收了一些熱能，雖然降溫後又回到了液晶態，但是造成內部的破壞。當將這些液晶注入已經配向過的液晶盒裡，由於液晶盒中的 PI 分子已有一個傾斜的排列方向，使得液晶的預傾角隨著加熱溫度的上升而增加。

又考慮熱對液晶盒的影響。同時對液晶和 PI 分子加熱，若參考 4-3 節的結論且由上述熱穩定的實驗結果，液晶盒受到熱的影響，其預傾角應該有較穩定的趨勢，甚至有緩慢上升的情形出現；但在此實驗結果看到液晶盒的預傾角隨著加熱溫度增加卻是下降的，且下降的幅度大於單獨 PI 膜加熱造成的結果。因此我們猜測，當對一個液晶盒加熱時，PI 分子隨加熱溫度增加，其排列異向性和傾斜能力下降，而液晶加熱後造成內部的破壞，同時 PI 和液晶分子之間可能也出現作用，故一個液晶盒的預傾角隨著加熱溫度的增加而有變小的趨勢。

從以上實驗和討論我們知道，熱同時會對液晶、PI 配向膜及液晶盒起作用。

第六章、結論與展望

結論：

我們利用一些量測儀器，如 UV-Visible 頻譜儀、FTIR 頻譜儀等，及一些光學量測方法，如測量預傾角、傾角錨定能等，研究光、熱分別對液晶盒的影響，更進一步討論對液晶、PI 配向膜的個別影響。其整理如下表：

		α 預傾角	$W\alpha$ 傾角錨定能強度	δ 相位延遲值
光 穩 定 性	LC+PI	—	NA	NA
	LC	↗	NA	NA
	PI	↘	—	↗
熱 穩 定 性	LC+PI	↘	NA	NA
	LC	↗	NA	NA
	PI	↘	—	↘

表 6-1 實驗整理表

表 6-1 為實驗中觀察預傾角、傾角錨定能強度和相位延遲值在光穩定性方面和熱穩定性方面的改變情形。其中 — 表沒太大改變，↗ 表具有增加趨勢，↘ 表具有減少趨勢，NA(not available)表沒有量測。

在光穩定性方面，我們看到若是對液晶盒照光，其預傾角沒有太大的改變，但感覺上有些微上升的趨勢；而只對液晶照光，液晶盒的預傾角有

增加的趨勢；若只對 PI 配向膜照光，則液晶盒的預傾角呈減少的趨勢，而傾角錨定能強度沒有太大的改變，但相位延遲值是增加的，在這裡我們沒有針對對液晶盒照光的部分和對液晶照光的部分測量它們的傾角錨定能強度變化，因為我們認為照光或加熱極有可能使液晶的材料參數造成改變，不過在此論文中不討論這些問題，故這兩部分不量測。

在熱穩定性方面，若是對液晶盒加熱，其預傾角是變小的；而只對液晶加熱，液晶盒的預傾角呈現增加的趨勢；若只對 PI 配向膜加熱，則液晶盒的預傾角呈現減少的趨勢，而傾角錨定能強度沒有太大的改變，不過相位延遲值是增加的。

另外，實驗中有量測 UV-Visible 及 FTIR 吸收頻譜曲線，但沒有看到太大的改變，之後也沒有再做實驗進一步去分析它，沒有得到太多的資訊，故在此就沒有列出量測的結果。

而從本論文實驗中，我們知道：

1. 對我們實驗所用的液晶盒來說，在長時間強光照射或高溫環境下，液晶盒的確會提早發生老化(degradation)現象，且分別都會對液晶、PI 配向膜產生影響。
2. 對微型液晶顯示器而言，如液晶投影機，若在燈泡後直接加入 UV-IR cutter，減少 UV 和 IR 波段的光進入液晶盒，將有效延長液晶顯示器顯示器的壽命

展望：

液晶盒光、熱穩定性的問題不論是在顯示器應用上或是學術上，已顯見其重要性與需求，對於未來展望可針對下面幾點作進一步的分析：

1. 在本論文中，我們討論的是一種液晶和一種 PI 配向膜組合起來的液晶盒其光、熱穩定性的問題，因此可能還需要再做其他種類的液晶和 PI 配向膜的實驗，最好能知道材料的化學式，再從彼此的差異性之間，去整理和歸納出共同性。
2. 液晶的一些材料參數如彈性常數(elastic constant)、介電常數(dielectric constant)及折射率(refractive index)等其實也都可能因照光或加熱而改變，但目前沒有相關的量測儀器去量這些參數，因此在本論文中不討論這些問題，不過這都是以後再深入討論時，可以參考的方向。
3. 從我們實驗結果可看到，光、熱雖然都會對液晶、PI 配向層起作用，但是機制是不太一樣的。如果能再以一些理論模型和實驗去解釋清楚液晶分子、PI 分子之間的關係及光、熱對其變化的機制，那對液晶盒的穩定性控制，將會有很大進步，可研發出適當的顯示器材料且有效延長液晶顯示器的使用壽命，對液晶顯示器的發展有很大幫助。

參考文獻

1. B.H.Chae, K.Y.Han, J.S.Lee, H.G.Yang, H.J.Choi, J. Y. Kim and J. G. Park, IDRC, pp.785, (1998)
2. James Peng, and Rex Chang, ,ASID, pp.241,(2002)
3. Hayley Barna, Minhua Lu, Mahesh Samant, Chen Cai, Alan Rosenbluth, SID, pp. 980, (2001)
4. Wouter Oepts, Eri Ito, Mireille Reijme, Alwin Verschueren, Els Alexander, and Cees van der Marel, Eurodisplay, pp.201,(2002)
5. K.C.Lim and John T.Ho, Molecular Crystal & Liquid Crystals, vol.47, pp.173, (1978)
6. Masaki Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. vol.39, pp. 1272-1277, (2000)
7. 王淑霞、梁寶芝，光配向錨定能與配向角度穩定性之研究，2003(工研院研究報告 C92107)
8. 王淑霞，液晶顯示器中液晶分子預傾角量測系統之開發，1991（工研院研究報告 TR-MIST-E80006）
9. 劉朝旭，“光裂解高分子材料之液晶配向特性研究”，交通大學光電所碩士論文（2002）
10. 陳彥廷，“水平配向液晶盒的錨定特性”，交通大學光電所碩士論文（2001）
11. H. Yokoyama and H. A. Van Sprang, J. Appl. Phys. 57, 4520(1985)
12. Yu. A. Nastishin, R. D. Polak, SV. Shiyanovskii and V. H. Bodnar,

- J. Appl. Phys. 86. 4199(1999)
13. G. Baur, V. Wittwer, D. W. Berreman, Phys. Lett. 56A, 142(1976)
14. Grant R. Fowles, Introduction to Modern Optics, p. 87(1975)
15. Nastishin Yu. A., Polak R. D., Shiyanovskii S. V., Bodnar
V. H., Lavrentovich O. D., J. Appl. Phys. 86, 4199(1999)



附錄

Matlab 程式：

Fitting 液晶盒的預傾角與厚度

```
clear all;
```

```
% ----- Input data -----
```

```
%-----na points to be input
```

```
na=4;
```

```
% ----- point 1
```

```
% ----- phase retardation
```

```
% ----- incident angle
```

```
phase(1)=401.6835;
```

```
phi(1)=-17.5;
```

```
% point 2
```

```
% ----- phase retardation
```

```
% ----- incident angle
```

```
phase(2)=446.3572;
```

```
phi(2)=-5;
```

```
% point 3
```

```
% ----- phase retardation
```

```
% ----- incident angle
```

```
phase(3)=477.0768;
```

```
phi(3)=5.5;
```

```
% point 4
```

```
% ----- phase retardation
```

```
% ----- incident angle
```

```
phase(4)=505.545;
```

```
phi(4)=18;
```

```
% -----A range of the cell gap (micro-meters) and the step of the cell gap in the
```



```

simulation
dmin=7;
dmax=13;
dstep=0.01;

% -----A range of the pretilt angle (degrees) and the step of the pretilt angle in the
simulation
alphamin=-40;
alphamax=40;
alphastep=0.1;

% -----The acceptable error of the phase retardation (degrees) in the simulation
error=0.1;

% ----- The index of refraction of the liquid crystal
ne=1.585;
no=1.485;

%
-----

lamda=632.8*10^-9;
ae=1/ne;
bo=1/no;
phi=phi*pi/180;

%
-----

% -----change d from dmin micro-meter to dmax micro-meter
% -----for step micro-meter
%
-----

a=1;b=1;c=1;
for n=1:na
for d=(dmin:dstep:dmax)*10^-6

%-----

```



```

%-----change phi from phimin degrees to phimax degrees
%-----for phistep degree
%-----

for alpha=(alphamin+.00003:alphastep:alphamax)*pi/180

    c2=ae*ae*cos(alpha)*cos(alpha)+bo*bo*sin(alpha)*sin(alpha);

    phase1=360*d/lamda*((ae*ae-bo*bo)/c2*sin(alpha)*cos(alpha)*sin(phi(n))+sqrt((1-a
    e*ae*bo*bo/c2*sin(phi(n))*sin(phi(n)))/c2)-sqrt(1-bo*bo*sin(phi(n))*sin(phi(n)))/bo
    ;

%-----
%           For every d and alpha, there is a phase1.
%           If phase1 is near to the input phase within error,
%           it is the solution of the correspond d and alphi.
%-----

    if abs(phase1)<phase(n)+error & abs(phase1)>phase(n)-error
        result(1,b,n)=d;
        result(2,b,n)=alpha*180/pi;
        b=b+1;
    end

end

end

end

%-----
%-----Plot the points of the solutions
%-----

figure;
plot(result(1,:,1),result(2,:,1),'bo',result(1,:,2),result(2,:,2),'r>',result(1,:,3),result(2,:,3),
'y*',result(1,:,4),result(2,:,4),'g+', 'MarkerSize',3);
grid on;
xlabel('Cell Gap');ylabel('Pretilt Angle');
axis tight;

```