

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

液晶混合物與固體表面之分子方向性沾溼作用研究

Oriental Wetting of Liquid Crystal Mixtures on Solid Surface

計畫編號：NSC 88-2112-M-009-033

執行期限：87 年 8 月 1 日至 88 年 7 月 31 日

主持人：趙如蘋 教授 國立交通大學電子物理學系

一、中文摘要

我們利用原子力顯微鏡來觀察鍍在矽表面的液晶配向膜。我們主要針對兩種配向膜：DMOAP 及 MAP。我們在原子力顯微鏡的探針上面鍍 OTS 來增強對這兩種配向膜的分辨能力。我們用統計的方法來分析表面的高度分佈、摩擦力和吸引力等特性。

我們利用全反射式橢圓干涉技術來探討在液晶高於相變溫度時的表面方向性沾濕行為。我們以改變不同比例的混合液晶來達到連續性地改變表面定向位能的目的，樣品是將 5CB 和 9CB 依不同比例混合而成，其量測皆在同一鍍有 DMOAP 的玻璃基板上。由實驗結果可確定地觀察到由部分沾濕過渡到完全沾濕的現象，與現行理論相符。另外我們也對兩種不同的表面作比較，以具弱酸性的 DMOAP 溶液來鍍玻璃表面可得到較強之表面作用力。

關鍵詞：液態晶體、表面配向劑、原子力顯微鏡、表面、方向性沾溼現象、部分沾溼、完全沾溼、橢圓干涉儀。

Abstract

We use atomic force microscope to study the surfaces coated with liquid crystal alignment agents. The studied alignment agents are DMOAP and MAP. We use a tip coated with OTS to enhance the contrast between DMOAP and MAP. We analyzed the height fluctuation, friction and adhesions for above mentioned various conditions.

Using the evanescent-wave-ellipsometric technique, we have studied the orientational wetting behavior of isotropic Liquid Crystals to solid interface as $T > T_c$. The samples are made of mixtures of 5CB and 9CB with various ratios on a glass substrate coated with DMOAP.

Keywords: liquid crystal, surface alignment agent, atomic force microscope, Oriental Wetting, ellipsometer, interface, partial wetting, complete wetting.

二、緣由與目的

在本計畫中我們提出的研究包括了兩個主題：(A) 以原子力顯微鏡觀察鍍在矽表面的液晶配向膜(B) 不同比例的混合液晶的表面方向性沾濕行為。在本報告中、我們亦將針對此兩部份來報告。

(A)

液晶顯示器的基本組成是在兩片透明的導電玻璃之間夾一層液態晶體，在內面與液晶接觸的玻璃上，必須要鍍上一層配向膜，使得夾層內的長棒狀液晶分子排列在某個特定的方向。也就是說，經過配向處理的固體表面，和液晶分子之間的交互作用是不對稱的，雖然目前已經有許多方法讓液晶受固體表面的作用而排列[1] 但是我們仍然不完全知道為何配向膜可以控制液晶分子排列於特定方向。針對這個問題，我們決定採用 Frederic J. Kahn 所提出

的配向方法[2]作為研究的對象。Kahn 實際舉出兩種矽烷：DMOAP (N, N-dimethyl-N-octadecyl-3-aminopropyltrimethoxysilyl chloride) 及 MAP (N-methyl-3-aminopropyltrimethoxysilane)，它們分別可使不同種類的液晶垂直基板排列或平躺於基板上。這兩種分子含矽的一端和玻璃表面鍵結，而分子結構中央的氮原子猜想也吸附在玻璃表面上，這兩個吸附於表面上的原子之間有一個丙基。而 DMOAP 和 MAP 不同的是在氮原子的另一端有一個自由懸浮的十八基。這似乎可以解釋為 DMOAP 藉由許多垂直玻璃表面的碳氫鏈和液晶分子的交互作用而使液晶垂直排列；另一方面 MAP 則藉由平躺在玻璃表面的丙基而使液晶也跟著平躺。但是對於這樣的解釋我們並沒有實際的證據。

對於這兩種配向劑，我們實驗室已經做過的研究證明了對 DMOAP 及 MAP 這兩種配向劑而言，具有較高 DMOAP 比例之配向劑具有比較大的表面定向位能作用[3]。但是這樣的研究是對玻璃表面約 1 釐米大小的區域平均起來的結果，而這樣的結果並不能告訴我們 DMOAP 或 MAP 分子在基板表面的結構或分佈，它們可能是均勻互相參雜的分佈，也可能各自形成島狀分佈。因此我們想到利用原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, or AFM) 來觀察經過配向處理之後的固體表面。

(B)

我們採用相同的全反射式橢圓干涉儀，來探測玻璃—液晶介面的反射光。當光源入射介面的角度大於臨界角時，便會發生全反射，此時液晶裡的光場是消逝波。藉著觀察反射光的相位變化便能得到介面層液晶的排列秩序訊息，而臨界角的大小乃取決於內部液晶的折射率。

我們的樣品是用 5CB 和 9CB 依不同比例混合而成，配向劑則是用 DMOAP。藉著液晶混合比例的不同，其與 DMOAP 分子間的交互力也就不同，因此可以達到連續

改變表面定向位能的目的。用這樣的方法，我們期望能夠更進一步的觀察到由部分沾濕過渡到完全沾濕的現象。

三、結果與討論

(A)

關於配向表面的 AFM 研究，我們可以歸納出以下幾點結論：

1. 用接觸式 AFM 無法直接由影像辨別出 DMOAP 及 MAP。
2. DMOAP 的表面粗糙度大於 MAP，而且使用 OTS 探針會增加 DMOAP 與 MAP 的差異。
3. DMOAP 和 MAP 的表面摩擦力大小相近。
4. 對 OTS 探針的吸引力：DMOAP 大於 MAP。
5. 樣品的親水性愈大，它對一般探針的吸引力也就愈大。

(B)

我們共做了兩系列的樣品：Series A 係以濃度 1% 的 DMOAP coat 表面而 Series B 和 Series A 同，但有加入微量的醋酸 (約 3%)。我們將 Series A 和 Series B 所量測的 T_c 和液晶混合比例作圖 (如圖 1)，可以發現其關係是線性的，且 Series A 和 Series B 在同一種液晶比例所量測的 T_c 相差很小。在 Landau de-Gennes 所著的書中提出 [4]，同具二苯環的向列型液晶彼此具有良好的混溶性，由此可以證明。

我們觀察到溫度越接近 T_c ，其臨界角相位差所增加的幅度越大，這是因為表面的定向位能使得表面上的液晶分子的有序程度隨溫度下降而上升。

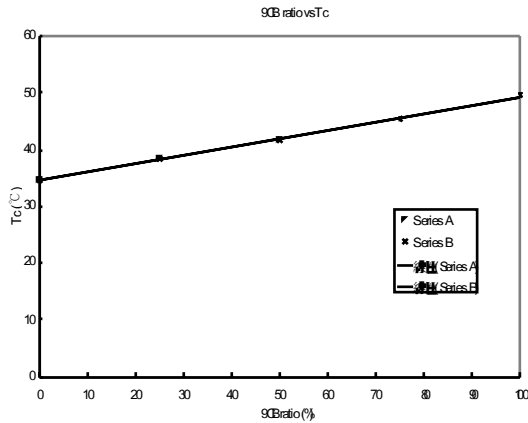


圖 1 Series A 和 Series B 的各個樣品所量測的 T_c 與其比例的關係圖。

我們已定義一吸附參數 Γ 來表示沾濕程度：

$$\Gamma = \int_0^{\infty} (Q(z) - Q_b) dz$$

在此我們利用臨界角相位差當做表面定向位能的指標，因為當表面層液晶的平均厚度遠小於入射光波長時，臨界角相位差會正比於吸附參數[5]。

$$\Delta\phi(\theta) \cong \alpha\Gamma$$

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{(2\epsilon_g + \epsilon_l)\Delta\epsilon_m}{3\epsilon_l(\epsilon_g - \epsilon_l)^{1/2}}$$

算出的 α 如下表：

表 1 不同比例混合液晶所對應的 α

樣品	9CB	9CB 75%	9CB 50%	9CB 25%	5CB
(1/nm)	0.02663	0.03256	0.03858	0.04471	0.05101

我們利用 α 將相位差換算為 Γ ，為了清楚觀察 Γ 在 $T \rightarrow T_c$ 時的發散行為，我們將圖 4-2 和圖 4-3 的橫軸 $(T - T_c)/T_c$ 取對數座標(圖 4-4 和 4-5)。我們可看清楚 $(T - T_c)/T_c < 10^{-3}$ 時的 Γ 變化。當 $T \rightarrow T_c$ 時，9CB 的 Γ 有明顯的發散現象，而 5CB 則趨於平緩，其餘 9CB-75%、9CB-50% 和 9CB-25% 為發散與趨於平緩的中間過渡現象。由此我們看出 9CB 的完全沾濕(complete wetting)行

為與 5CB 的部份沾濕(partial wetting)行為，其餘則呈現出由部份沾濕過渡到完全沾濕的現象。

我們利用 table curve 軟體以公式： $\Gamma = Ae^{-\beta t} + B$ 來 fit，其中 A 表示 Γ 變化的幅度， α 表示 Γ 變化的急劇程度亦即發散的程度，而 B 我們當做是參考的背景相位差除以 α 。Fit 之後的結果如下列表所示：

2 Series A 在不同比例下的 A 的的的 B 的

Series A	9CB	9CB 75%	9CB 50%	9CB 25%	5CB
A	10.085	4.014	2.841	1.695	1.480
β	2288	2035	1559	1457	1413
B	1.954	1.078	0.792	0.605	0.368

3 Series B 在不同比例下的 A 的的的 B 的

Series B	9CB	9CB 75%	9CB 50%	9CB 25%	5CB
A	11.087	5.135	3.748	2.751	2.209

β	2491	1769	1510	1307	1179
B	2.392	1.078	0.792	0.605	0.368

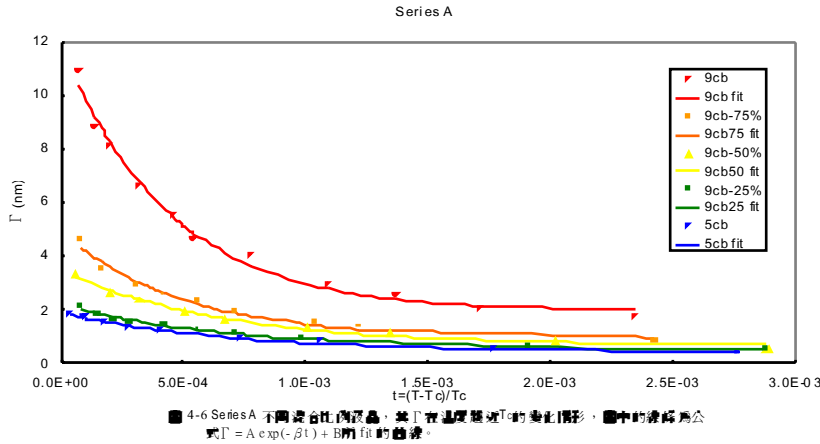


圖 2 以 $\Gamma = Ae^{-\beta t} + B$ fit Series A 各樣品的 Γ 隨溫度的關係

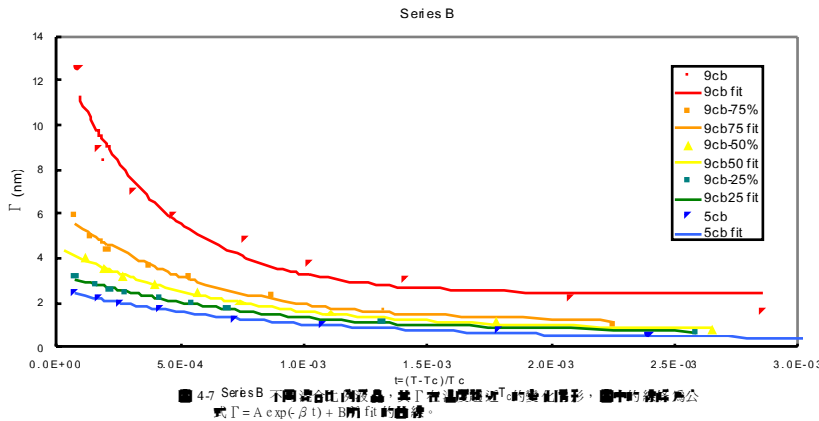


圖 3 以 $\Gamma = Ae^{-\beta t} + B$ fit Series B 各樣品的 Γ 隨溫度的關係

我們再將 fit 之後的結果作圖比較(圖 2,3)，我們可以歸納出以下結果：
以含有微量醋酸(3%)的 DMOAP 溶液所 coat 的表面有較強之表面定向位能。 Γ 的變化幅度隨 9CB 比例的減少而遞減。

Γ 的發散程度隨 9CB 比例的減少而遞減

就沾濕觀點而言，5CB 與 9CB 一如已知，分別屬於部分沾濕與完全沾濕，而混合液晶部分則呈現出由部分沾濕過渡到完全沾濕的現象。而我們作了 Series A 及 Series B 兩組實驗，重複了印證這個是事實。

四、計畫自評

本計畫所提之工作均已完成。以 DMOAP 及 MAP 等表面活化劑作為配向劑，其表面以分子尺度而言並不光滑，但其作用力及表面起伏程度確實不同。以不同比例混合之液晶確時可連續改變與配向劑間之作用力。

參考文獻

1. 陳福龍，工業材料 124 期，106 (民 86 年)。

2. F. J. Kahn, Appl. Phys. Lett. 22, 386 (1973)
3. 林正豐，碩士論文，"表面位能與表面引發液晶方向秩序性之研究"(1995)
4. P. G. de Gennes and J. Prost, "The Physics of Liquid Crystals", Chap 2.4 .
5. P. Sheng and E. B. Priestley, in "Introduction to Liquid Crystal", edited by E.B. Priestley, P. J. Wojtowicz, and P.Sheng (Plenum, New York, 1975), Chap 10.