

液晶表面定向強度及量測

Anchoring Strength of Liquid Crystals to Substrates Surfaces and the Measuring Methods

趙如蘋 R.P. Pan
交通大學電子物理系
Department of Electrophysics, National Chiao Tung University

摘要

近十幾年來，液晶的應用變得非常廣泛，尤其在平面顯示器領域更是大放異彩。對於大部分的應用來說，液晶皆需要表面的配向層使之排列。而這些配向層對液晶的配向作用會影響到整個液晶元件的操作表現，因此發展新配向方法及新配向材料是工業界及學術界共同探討的研究方向。而如何量化及測量配向層對液晶排列之作用強度則形成一門重要的課題。本文將針對此領域中幾個較具代表性的研究，一一列舉並簡介之。

Abstract

In recent decades, liquid crystals have become popular materials. Specially, liquid crystal monitor and liquid crystal TV are the superstars in the area of planar display. In most liquid crystal applications, surface alignment is an essential step for making devices. The interaction between alignment layer and liquid crystals makes critical contribution to the devices performance. Many researches have been devoted to the developments of new alignment methods and/or new alignment materials. Using a quantitative characterization for the alignment performance is necessary. In this article, we give an introduction to the quantity "anchoring strength" and its effects. We also give a review for the various measuring methods found in the literatures.

關鍵詞/Key Words

液晶(Liquid Crystal)、配向(Alignment)、定向強度(Anchoring Strength)、量測(Measurement)

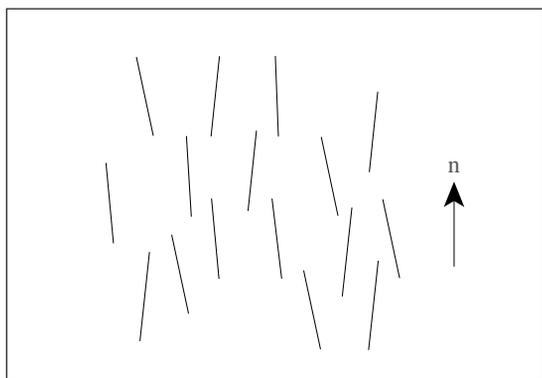


引言

液晶同時具有晶體的方向性及液體的可流動性，造就了它特殊的應用性。液晶雖可分成許多類，本文將針對最常見的向列型(Nematic)液晶來討論。現在市面上所看到的液晶顯示器及液晶電視使用的液晶均為這一類。在下文裡，將以 NLC (Nematic Liquid Crystal)稱之。

圖一是 NLC 中分子排列示意圖，NLC 的分子位置像其它液體一般沒有規律排列，但它不同於一般液體的是，它的分子有互相平行的趨勢，因而分子有一個特定的平均方向，這個方向用一個單位向量來表示，稱為指向矢(Director)⁽¹⁾。

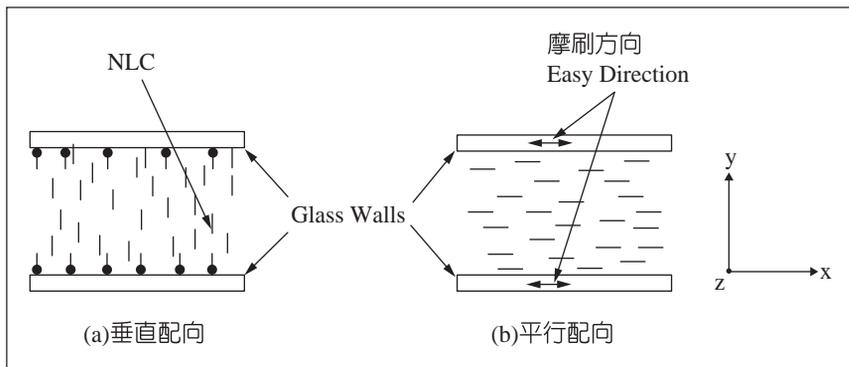
當 NLC 被夾在由兩片玻璃形成的液晶盒內時，接近表面處的指向矢就由玻璃表面上的配向層(Alignment Layer)來控制。液體的表面有所謂的表面張力，又稱表面能量(Surface Energy)。液體和固體間的界面也有表面能量，代表每單位界面所具有的能量。在 NLC 中，此



▲圖一 向列型液晶(NLC)之分子排列示意圖

表面能量則和表面指向矢的方向有關。使表面能量最低的方向稱之為配向軸(Easy Direction)。當我們說某種配向方法的配向軸是某一特定方向，就是說經過這種配向方法處理後之表面，會使 NLC 在這方向具有最低之表面能。也就是說，NLC 有和這個方向平行的趨勢。舉例來說，若配向軸和表面垂直，就表示這種配向層會使得表面的 NLC 與表面垂直。現在最普遍的一種配向方法，是在玻璃上鍍上一層 Polyimide (PI)，然後經由絨布摩刷，造成一種與摩刷方向平行的配向軸。當 NLC 與之接觸，就形成了一種平行表面的排列，這就是所謂的摩刷配向法。圖二是垂直和水平兩種配向之示意圖。在 VA (Vertical Alignment) 型之液晶顯示器中採用垂直配向，而 TN (Twist Nematic) 型及 IPS (In-plane Switching) 型之液晶顯示器則採用平行配向。

當同時有其它會影響 NLC 方向的因素(如外加電場或磁場)存在時，液晶盒內部之指向矢會改變方向。但對表面附近之指向矢而言，則經常做一種簡單之假設：假設表面指向矢不會改變方向。這就是所謂硬邊界(Hard Boundary; HB)或強配向(Strong Anchoring)的假設。在這個假設中，配向的配向軸完全控制表面指向矢的方向。另一方面，若表面方向很容易偏離配向軸，我們則稱之為弱配向(Weak Anchoring)。事實上，任何配向方法都不可能是完全的強配向，強與弱只是相對的稱呼，而不是精確的定義。我們也可以說任何配向都是弱配



▲圖二 兩種配向之示意圖

向，只是有多弱而已。一種量化的表示方法就是用表面定向強度(Surface Anchoring Strength)來比較各種配向的強弱。最近有許多從事開發新配向方法及新配向材料的研究，而表面定向強度是一項非常重要的配向性質參數。

表面定向強度之定義

若有外來因素造成圖二中液晶盒內部 NLC 角度改變，此角度變化 $\theta(y)$ 會隨離表面之距離 y 而有所不同。我們將角度與位置的關係以圖三來表示⁽²⁾。圖中角度隨 y 改變，表示指向矢隨位置而變。這表示 NLC 產生了變形，在液晶盒內部之 NLC 則具有變形能。圖三中，在很靠近表面之分子尺度範圍內（表面區域），液晶分子之方向可能如圖中實線所示的急遽變化，但我們以巨觀連續體理論來看這個問題，假設指向矢的變化是緩慢平滑，如虛線所示。將此虛線向左延伸，在 $-b$ 的地方與 y - 軸相交。此 b 值稱為外推長度(Extrapolation Length)。我們可以想像在真正邊外面 b 的地方有一個虛擬的 HB 表面。此時真正表面處（即 $y=0$ 處）指向矢和

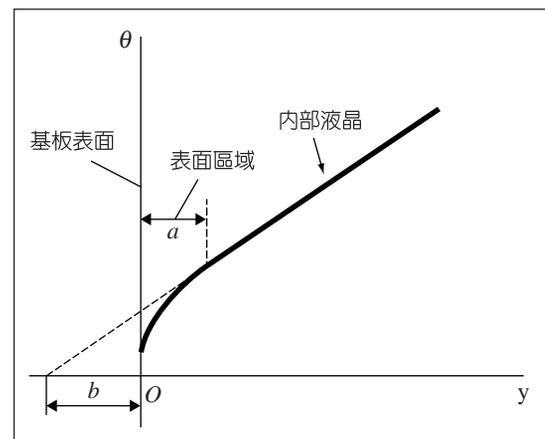
示，可寫成下式：

$$F_{surf} = \frac{1}{2} A \sin^2 \theta(0) \approx \frac{1}{2} A \theta^2(0) \quad (1)$$

上式中之 A 即稱為表面定向強度。圖三中的外推長度 b ，約略等於 K_i/A ($i=1, 2, 3$)，而 K_i 為 NLC 之變形常數， i 之值視 NLC 具有哪一種變形而定⁽²⁾。

表面定向強度對 Fréedericksz 轉變之影響

以圖二的兩種排列為例。圖二(b)中的液晶原來都是沿 x 方向排列。如果



▲圖三 角度改變(θ)相對於與表面距離(y)之關係

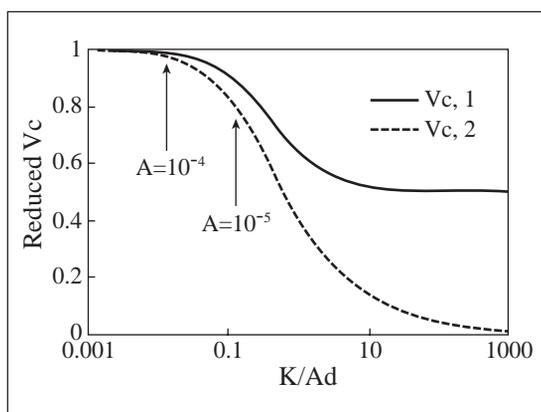
配向軸方向不同，而有一個偏差角度 $\theta(0)$ ，表面能量也因而提升。此時將單位表面面積提升的能量定義成表面能 F_{surf} 。以最低次的近似來表



使用的液晶具有正介電異向性，即 $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2 > 0$ ，而 ϵ_1 與 ϵ_2 分別為電場方向與指向矢平行與垂直時 NLC 之介電常數。現在如果沿 y 方向給予一電壓，那麼當這個電壓大於一個臨界值 V_C 時，NLC 的指向矢便開始向 y 方向旋轉。這個現象稱為 Fréedericksz 轉變。而顯示器中，此時亮度開始變化。對 HB 而言，此臨界電壓與 NLC 本身的彈性常數及 $\Delta\epsilon$ 有一簡單關係式^(2,3)：

$$V_{c,HB} = \pi \sqrt{\frac{K_1}{\epsilon_0 \Delta\epsilon}} \quad (2)$$

但因表面定向強度不是無限大， V_C 會較此理想值小。圖四中，將 V_C 與 $V_{c,HB}$ 之比值（相對臨界電壓）與 K/Ad 之關係以函數圖表示。圖中第一條曲線是有一個理想 HB 表面及一個一般配向表面的情形；第二條曲線是兩面均為相同配向的情形⁽⁴⁾。彈性常數(K)與厚度(d)同時對相對臨界電壓有影響； d 越小時，臨



▲圖四 相對臨界電壓與 K/Ad 之關係圖。第一個曲線（較上者）是一個 HB 表面與一個弱表面的情形，第二個曲線是為兩面均相同的情形

界電壓下降得越多。圖中針對 $5\mu\text{m}$ 厚之 5CB 在 25°C ($K_1=0.6 \times 10^{-11}\text{N}$) 之例子，以箭頭標出兩個 A 值（以 J/m^2 為單位）時之相對臨界電壓。我們大致可說當 $A > 10^{-4} \text{J}/\text{m}^2$ 時配向性質與 HB 已經很類似。

表面定向強度之測量

考慮表面 NLC 偏轉之角度，表面定向強度實際上有兩種。表面能也應將此兩類均包含進去，

$$F_{surf} = \frac{1}{2} (A_\phi \sin^2 \phi + A_\theta \sin^2 \theta) \quad (3)$$

其中 ϕ 和 θ 分別代表液晶分子的指向矢因外力而偏離配向軸在方位角(Azimuthal)與極角(Polar)分量上所拉開的角度，而 A_ϕ 和 A_θ 分別代表所謂的方位定向強度與極角定向強度，在量測上通常分別進行。下文將介紹數個曾在文獻上報告的方法。

利用 Fréedericksz 轉變的測量

由以上的討論可得知，經由 Fréedericksz 轉變的測量，也可得到定向強度值，如 D.F. Gu 等人⁽⁵⁾即提出利用一個楔形樣品，以測量不同位置（即不同厚度處）之臨界電壓求得定向強度。這種方法對於 A_ϕ 和 A_θ 的量測均可使用，但通常需數個樣品（或一個樣品具不同厚度）加以比較才能完成。

高電場法(High Electric Field)

這個由 Yokoyama 及 Van Sprang 在

1985年提出的極角定向強度量測方法，⁽⁶⁾主要是針對水平(Planar Type)樣品而設計的。其基本的量測原理是以彈性連續體理論(Elastic Continuum Theory)為出發點，在外加場及表面配向的影響下，推導出液晶分子隨外加場大小的改變，在不同位置上指向矢排列角度的分佈。因此在實驗量測上可藉由偵測光通過這樣的液晶系統後，所產生的相位延遲變化來求得所需的表面特性。相位延遲(R)與電壓(V)的關係可以下式表示：

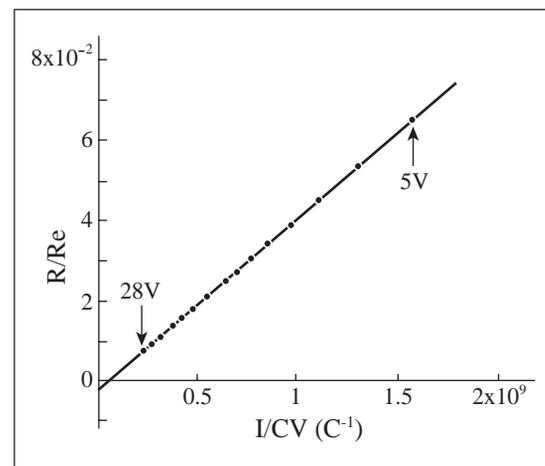
$$\frac{R}{R_0} = \frac{\xi}{CV} I(\alpha, \gamma, \nu, 0) - \frac{2K_1}{A_\theta d} \quad (4)$$

其中 $R_0 = 2\pi(n_e - n_o)d/\lambda$ 是樣品在沒有外加場下的相位延遲； C 為液晶樣品在不同電場下所反應出的電容值； $\xi = (\epsilon_1 S/d)\pi(K_1/\Delta\epsilon)^{1/2}$ ； $I(\alpha, \gamma, \nu, 0)$ 為一些和液晶參數有關的積分值； K_1 為液晶的展延(Splay)形變彈性係數； d 和 S 分別為樣品厚度及電極面積； ϵ_1 為平行於液晶分子長軸方向上的介電係數；而 A_θ 即為所求得極角定向強度。需要注意的地方是這個式子必須在兩個近似條件都符合下才成立：第一；電場要大到使液晶盒中間層的液晶指向矢完全平行於電場排列；第二；電場不能太大使得表面附近的液晶分子偏離配向軸的角度過大，使表面自由能的近似不成立。在滿足這兩個條件的情況下，從實驗中得知，可以在不同的外加電場下同時量測穿透光的相位延遲及液晶盒本身的電容值，再利用 R/R_0 對 $1/CV$ 作圖即可從數據點之擬合直線對縱軸的截距中求出極角定向強度，

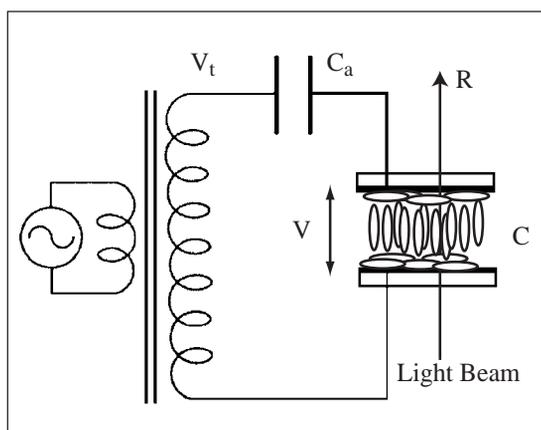
如圖五所示。線性擬合是這個方法最吸引人的地方，不像其他方法需要藉由理論擬合實驗上的複雜曲線。不過由於這個方法除了量測光的相位延遲外，必須同時量測液晶樣品的電容值，在實驗的量測步驟上較為繁雜。因此在2000年Yokoyama及Sun提出可藉由在電路上串接一個電容值遠小於液晶盒電容值的電容器⁽⁷⁾，如圖六所示，如此便可以忽略液晶盒電容值隨外加電場大小的變化來簡化量測步驟。另外，Natishin等人則提出用理論計算電容值以免除電容之測量⁽⁸⁾。

添加旋性物質法

這是一種測量方位定向強度(Azimuthal Anchoring Strength)的方法⁽⁹⁾。本方法使用兩片相同配向法製作且間距為 d 之平行排列基板，並灌入摻雜自旋添加物(Chiral Dopant)之 NLC 於其間。此



▲圖五 高電場法中光相位延遲(R)與電壓(V)之關係



▲圖六 串連電容之改進方法

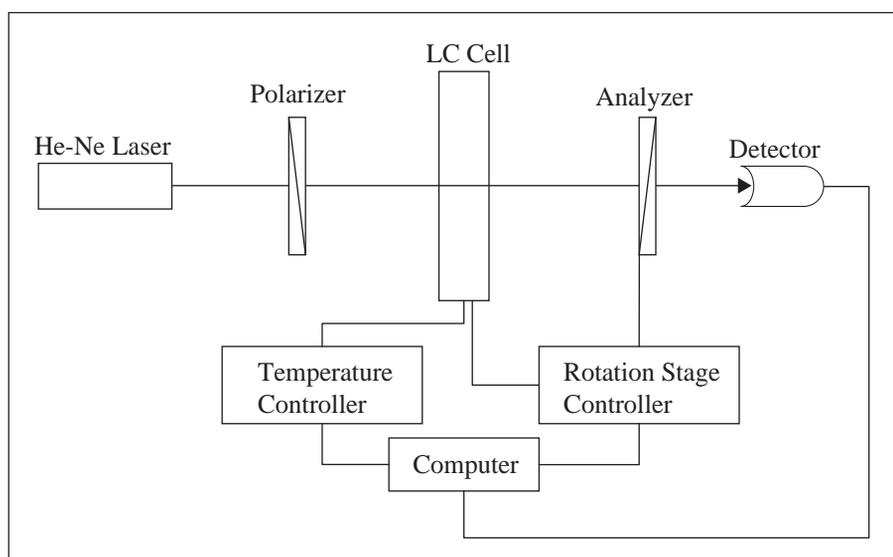
加有添加物之 NLC 之指向矢因而具有旋性，其方向隨空間改變而具有一自然旋轉週期長度 P_0 。（這種液晶已成為一種具弱旋性之膽固醇型液晶，但仍以 NLC 稱之）。受自然旋轉的影響，表面之指向矢不再與配向軸一致，而有一偏轉角 ϕ_s 。在兩片基板間的 NLC 因而具有一扭轉角 $\psi=2\phi_s$ ，在平衡狀態時，各變數之間滿足如下式：

$$\frac{A_\phi}{K_2} = \frac{2}{\sin 2\phi_s} \left(\frac{2\pi}{P_0} - \frac{2\phi_s}{d} \right) \quad (5)$$

由於 K_2 、 P_0 、 d 均為液晶盒的參數，若測得液晶分子的旋轉角度 ψ 後即可得到水平定向強度 A_ϕ 。

量測旋轉角度 ψ 的方式採用如圖七之光學裝置。藉由旋轉液晶盒及檢偏器 (Analyzer) 以求得最小穿透率的位置，即可得出旋轉角度 ψ^{10} 。

當製作液晶配向膜時，實際配向方向與預定方向並不一定完全相同，且在製作成液晶盒時，兩片玻璃基板配向方向所夾的角度無法準確地預測，因此表面液晶分子方向與配向方向的夾角 ϕ_s 就無法確定，會造成方位定向強度的誤差。為解決這一問題，Lien 等人提出了一個改進辦法⁽¹⁰⁾。將液晶盒分為兩個區域，分別灌入不同旋性週期的液晶，其液晶盒結構示意圖如圖八。



▲圖七 測量液晶盒內 NLC 扭轉角之裝置圖

由於兩個區域的液晶分子旋轉角度 ψ_1 、 ψ_2 與兩玻璃基板配向軸的夾角 ψ_0 具有以下關係：

$$\phi_s = \frac{\psi_1 - \psi_0}{2} = \frac{\psi_2 - \psi_0}{2}$$

則可得到

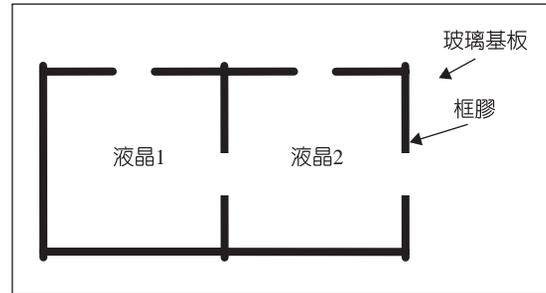
$$\frac{1}{\sin(\psi_1 - \psi_0)} \left(\frac{2\pi}{P_1} - \frac{\psi_1}{d_1} \right) = \frac{1}{\sin(\psi_2 - \psi_0)} \left(\frac{2\pi}{P_2} - \frac{\psi_2}{d_2} \right)$$

由分別量測到的 ψ_1 、 ψ_2 、 P_1 、 P_2 、 d_1 、 d_2 即可得到 ψ_0 ，再將 ψ_0 代入第(5)式，即可得到經修正後的方位定向強度。

另外，Lin 等人也提出一種在光學測量時快速找到極小值的方法，並使用兩種波長量出 RIE 方法蝕刻出之溝槽對 5CB 的 A_ϕ 可達 $1.5 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ ，而其隨溫度的變化關係與 K_2 是相同的^(11,12)。

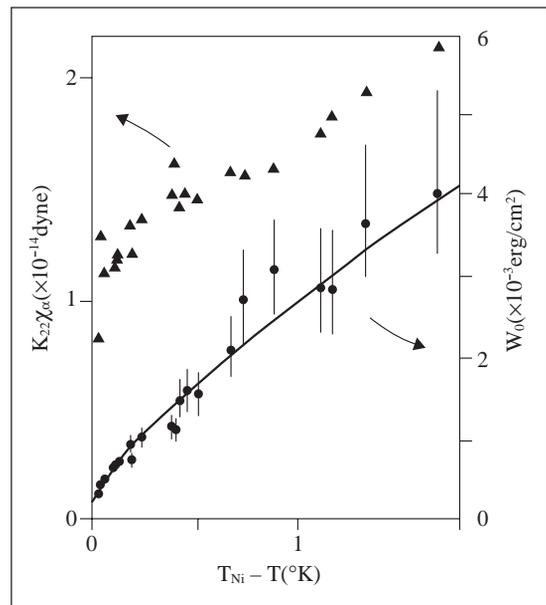
細線扭轉力矩測量法

當 NLC 在一外加方向不同於配向軸的磁場內，指向矢會向著磁場方向旋轉，表面之指向矢也會偏離原來的配向軸。表面配向層與 NLC 之間有一相互作用之力矩。在 1985 年即有 Faetti 等人利用此原理同時量測彈性常數 K_2 與方位定向強度 A_ϕ ⁽¹³⁾。他們利用一條直徑 $30\mu\text{m}$ 的石英線懸掛著一直徑 15mm ，厚度 0.7mm 的水平玻璃片，並將其浸入 NLC（採用 5CB）中。玻璃的兩面都利用斜向蒸鍍上 SiO，使得液晶分子在玻璃面（x-y 面）上沿著 x 軸方向排列。

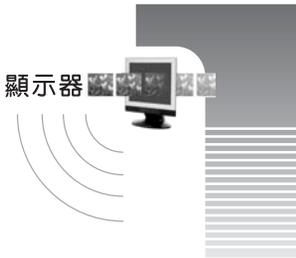


▲圖八 分爲兩個區域，分別灌入不同旋性的液晶之液晶盒結構示意圖

利用溫控器可將整個裝置溫度穩定度控制在 $\pm 10\text{mK}$ 之內。將磁場沿著水平面與 y 軸夾 18° ，當磁場開始施加時，整個玻璃片開始扭轉。靠近界面的分子偏離配向軸，因此也會給玻璃基板一個力矩。此時石英線、玻璃表面及表面 NLC 三者所受到的力矩均達到平衡。測量石英線扭轉角度與磁場大小的關係，再與理論對照可同時得到如圖九之 K_2 及 A_ϕ 兩



▲圖九 在靠近清亮點時 5CB 之彈性係數 K_2 及與蒸鍍 SiO 表面之定向強度。圖中之 W_0 即本文中之 A_ϕ

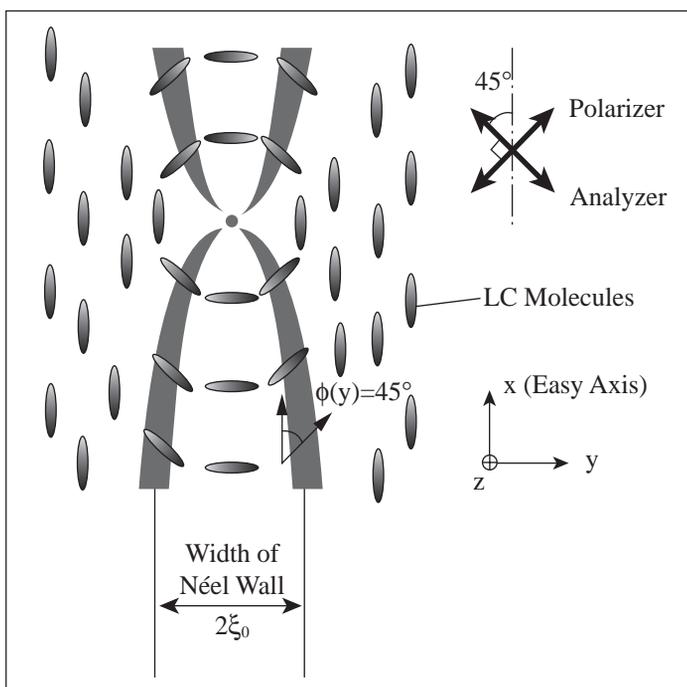


常數。利用此方法來探討 NLC 在很靠近清亮點(Clearing Point)時的行為。所測到的 A_ϕ 在 10^{-6}J/m^2 附近是屬於較弱的定向強度。

區塊邊界寬度測量法

這種方法只適用於弱配向。如圖二(b)之配向，如果配向弱到樣品的厚度小於外插長度，NLC 之排列會形成許多區塊。相鄰區塊間有一變化區稱為 Néel Wall，此邊界可利用偏光顯微鏡清楚看到，如圖十所示。此邊界的寬度 w (即圖中之 $2\xi_0$) 與 A_ϕ 有一簡單的關係：

$$A_\phi = \frac{2d \cdot K_1}{w^2} \quad (6)$$



▲圖十 Néel Wall 及在偏光顯微鏡下看到的圖形

經由測量 w 可得到定向強度 A_ϕ ，Li 等人就利用此方法探討 PVCi 光配向的性質⁽¹⁴⁾。在此方法中所測的 A_ϕ 在 10^{-9} 至 10^{-6}J/m^2 時確實是很弱的配向。

扭轉液晶盒法

這一方法和添加旋性物質法類似，但液晶的扭轉不是由添加物而是由於上下兩片基板配向軸不平行而造成。如果上下基板的配向軸夾一角度 ϕ_c ，在液晶盒內的真正扭轉角 ϕ_t 會因為定向強度不是無限大而稍小於 ϕ_c 。在表面處形成一個方位偏差角，即 $\phi_s = (\phi_c - \phi_t)/2$ 。當量出厚度及扭轉角即可由類似公式得出定向強度 A_ϕ 。

Kawamura 等人即利用此原理來測量 A_ϕ ，但他們用了稍微不同的光學方法，即測量穿過樣品的 Stokes

參數 (S1, S2 和 S3) 來同時測得樣品厚度及扭轉角度⁽¹⁵⁾。並採用了高解析度的 CCD 照相機作為 2D 的光感測器，故可同時測量整個液晶樣品各處的定向強度分佈。證實了不論採用多大的 ϕ_c ，都量到一致的結果。他們以摩刷過的具 PI 膜玻璃基板為例，示範其測量方法，並得到約 10^{-4}J/m^2 的 A_ϕ 值。

全反射衰減法

光經由高折射率介質向低



折射率介質入射時，入射角超過臨界角時則有全反射現象，而入射光僅能進入第二介質內很靠近界面的地方。將圖二(b)中的一個基底以鍍有黃金薄膜的高折射率玻璃稜鏡代替，從稜鏡進入的光激發金屬表面上形成表面電漿電磁極化子(Surface-Plasmon Polariton)，而使反射率下降成為一個和入射角有關的函數。Yang 即利用此反射函數間接得出表面附近(幾千個 Å)的 NLC 指向矢在有外加電場時的方向及其隨深度的分佈(即梯度)。由於此分佈又與表面的極角定向強度有關，因此可藉由與理論分析模擬的結果比較中得知表面的極角定向強度 A_θ ¹⁶。經由此方法量出 5CB 在斜向蒸鍍 SiO₂ 表面之 A_θ 為 $1.1 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$ 。

總結

雖然以上已談到許多方法，尚有許多其他方法可用來測量定向強度。譬如，測量在磁場影響下液晶盒對光之相位延遲(Phase Retardation)⁽¹⁷⁾，或利用相位延遲得出 HAN 型液晶盒的指向矢角度⁽¹⁸⁾等。雖然可用的測量方法不勝枚舉，但是所有方法都有三個共同的要素，第一：要使用一種機制使表面的指向矢偏離原來的配向軸。第二：要有一種方法來測量這個偏離。第三：在分析上要使用到 NLC 的基礎彈性理論以及在外場能量之理論。至於方法的選擇，簡單容易是大家都希望的，但準確度也是重要考量因素。另外，定向強度的大小、樣品的大

小及是否要控制溫度等也影響方法的選擇。

感謝

感謝吳信穎、林雅峰、湯宗達、黎宇泰及林家任同學幫忙收集並整理資料。

參考資料

1. For example: Chapter 1 of "The Physics of Liquid Crystals, 2nd Ed.", P. G. de Gennes and J. Prost (Oxford, Oxford, 1993).
2. For example: Chapter 3 of reference 1
3. For example: Chapter 10 of "Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics", P. J. Collings and M. Hird (Taylor & Francis, London, 1998)
4. S. M. Chen, T. C. Hsieh, and R. P. Pan, Phys. Rev. A 43, 2848(1991).
5. D. F. Gu, S. Uran, and C. Rosenblatt, Liq. Cryst. 19, 427 (1995).
6. H. Yokoyama and H. A. van Sprang, J. Appl. Phys. 57, 4520 (1985).
7. H. Yokoyama and Ruipeng Sun, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L45 (2000).
8. Yu. A. Nastishin, R. D. Polak, S. V. Shiyonovskii, V. H. Bodnar, and O. D. Lavrentovich, J. Appl. Phys. 86, 4199 (1999).
9. Y. Sato, K. Sato and T. Uchida, Jpn. J. Appl. Phys., 31, L579 (1992).
10. Y. Saitoh and A. Lien, Jpn. J. Appl. Phys., 39, 1743 (2000).
11. Yea-Feng Lin, Ming-Chao Tsou, and Ru-Pin Pan, Chin. J. Phys, (to be published in Vol.43, Dec. 2005)
12. Yea-Feng Lin, Shin-Ying Lu, and Ru-Pin Pan (to be published in Jpn. J. Appl. Phys.)
13. S. Faetti, M. Gatti, V. Pallechi, and T. J. Sluckin, Phys. Rev. Letts., 55, 1681 (1985).
14. X. T. Li, D. H. Pei, S. Kobayashi, and Y. Iimura, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L432 (1997).
15. M. Kawamura, Y. Goto and S.Sato, Jpn. J. Appl. Phys. 43, 6239 (2004).
16. K. H. Yang, J. Appl. Phys. 53, 6742 (1982).
17. D. Subacius, V. M. Pergamenschik, and O. D. Lavrentovich, Appl. Phys. Lett. 67, 214 (1995).
18. L. T. Hung, S. Oka, M. Kimura, and T. Akahane, Jpn. J. Appl. Phys. 43, L649 (2004).