

電子學與有機物——液晶簡介

蘇賢錫

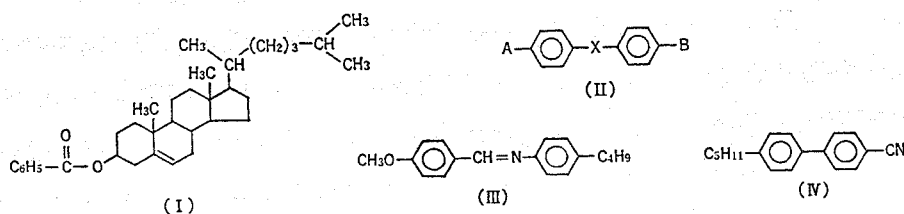
國立臺灣師範大學物理系

一、分子電子學

電子學是研究各種電子現象的科技領域之總稱，包括基礎與應用各方面。在二十多年前，這領域的重要角色完全由真空管來扮演。高度數公分或十數公分的這種真空管，很快地由電晶體所取代，數毫米的大小就可以發揮相同的功能了。至於目前正在普及中的積體電路，電路中相當於一個真空管或電晶體的元件，其大小業已縮小成為百分之一左右，各個元件幾乎無法用肉眼來識別。今後如果繼續迷你化，則可能利用有機分子來發揮這種機能的時代，不久將要來臨，於是科學家開始研究所謂分子電子學 (molecular electronics)。標題所說的「有機物」並不是指那些普遍用在電子機器的塑膠材料，而是指分子電子學的研究對象，或可能成為分子電子學的研究對象的有機材料。這種材料包括液晶，液晶高分子，有機半導體，合成金屬，有機導光體，螢光物質，因光而變色的光色物質 (photochromic substance) 等，其性質均極特殊，廣泛應用在液晶的顯示，影印機，薄膜狀整流器，高效率太陽電池等。本文僅僅簡單介紹液晶與液晶顯示法。

二、晶體與液體之間的物質之狀態

大約一百年前，捷克首都布拉格的植物學家萊尼哲 (F. Reinitzer)，將膽固醇苯酸酯 [cholesterol benzoate, $C_6H_5CO_2C_{27}H_{45}$ ，結構式如圖一 (I) 所示] 予以加熱，發現溫度在 146.6°C 時變成混濁液體，而在 180.6°C 時則混濁消失。前後兩個溫度分別叫做熔點與清點 (clearing point)。這混濁液體便是液晶的首例。由此



圖一

事實可知，液晶顯然是出現於晶體與液體之間，而不容易確定，其究竟是晶體或液體的物質狀態。換言之，液晶像液體一般具有流動性，且像晶體一般顯示雙折射現象。所謂雙折射就是，光因不同方向而有不同傳播速度（亦即不同折射率）的現象。名稱分別叫做起偏振器（polarizer）與檢偏振器（analyzer）的兩張偏光片（沿某一特定方向振動的光，不讓這光通過的玻璃片），令其互相正交而成的偏光顯微鏡（polarizing microscope），用這儀器來觀察夾在兩張玻璃片之間的各向同性液體（即普通一般的液體，光在這液體中的傳播速度，任何方向都是一樣），則通過起偏振器的光被檢偏振器所擋住，而視野變成一片黑暗。然而，若在同一條件下來觀察液晶，則一部分光可以穿透，而可得明亮視野。這是因為液晶的雙折射使光的振動方向發生變化，結果擁有能夠通過檢偏振器的成分之緣故。視野中的分子，其排列狀況不一定是相同，乃視液晶的種類而分別成為施利侖（schlieren）狀、扇狀、大理石狀、拼嵌狀等各種花紋。

液晶由其製造方法而大致上可以分爲熱致 (thermotropic) 液晶與溶致 (lyotropic) 液晶這兩大類。將晶體予以加熱時，在某一溫度下，因轉換 (transition) 而形成的，就是熱致液晶，上述的膽固醇苯酸酯即爲此例之一種。另一方面，雙重親媒性的物質 (amphiphilic substance) (親水性與疏水性) —— 例如肥皂，與適量的水混合時所形成的，就是溶致液晶。

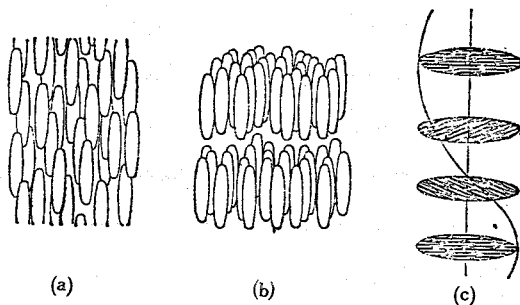
三、能形成液晶的分子

能成為熱致液晶的低分子量物質，其分子的形狀可以分為棒狀、板狀以及圓盤狀。其中，應用在液晶顯示的物質，其分子形狀是屬於棒狀或板狀。一般而言，用結構式 II 來表示（見圖一），其中 A 與 B 叫做端基（end group），至少其中之一必須是烷基

C_nH_{2n+1} ，或是含有烷基者，而構成分子核心的中央基X，通常要用 $-CH=CH-$ ， $-CH=N-$ ， $-NO=N-$ ， $-CO-O-$ 等。例如，因在室溫就在液晶狀態而普受矚目的N-〔對一甲氧甲苯烯(methoxybenzylidene)〕對一丁烷基苯胺(butylaniline)〔簡稱MBBA，結構式如圖一(Ⅲ)所示〕，其分子長度大約 $20\text{ \AA}$ ，而直徑大約 $7\text{ \AA}$ 。這種分子中的苯環，與中央基 $-CH=N-$ 所形成的平面保持一定傾斜度，所以分子不是平面結構的。此外，沒有中央基的聯苯(biphenyl)之衍生物(例如結構式Ⅳ)，也普受採用。

四、液晶分子的獨特排列法

這種棒狀分子聚集所形成的晶體，其保持三維規律性的力量，因方向而顯著不同。換言之，由苯環與中央基所成的中央部分，為長軸的垂直方向帶來較大的力量。相比之下，容易彎曲的末端烷基在相當低的溫度就轉移到融解狀態。當這些力量達成適當的關係時，即可形成液體與晶體之間的狀態。液晶視其分子的排列法而分類成為向列型(nematic)液晶與近晶型(smectic)液晶(以下分別簡稱為N液晶與S液晶)。在N液晶，分子的重心位置看不出規律性，卻有長軸平行併排的秩序〔見圖二(a)〕。因為熱能的關係，分子不斷改變位置，在長軸周圍轉動，同時，軸的方向也在變動。因此



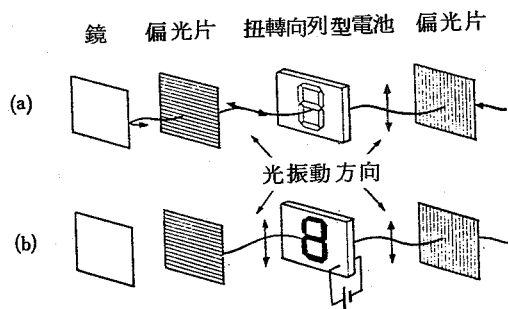
圖二

，圖二(a)所示分子的平行排列，是對時間取平均時始能成立的。此外，膽固醇苯酸酯所提供的液晶，通常叫做膽固醇型(cholesteric)液晶，其分子具有光學活性，是N液晶中的分子排列受到扭力而形成螺旋結構的〔見圖二(c)〕。是故，膽固醇型液晶可以視作特殊N液晶。另一方面，科學家已知有幾種S液晶，依照發現的前後次序，分別叫做 S_A 、 S_B 、 S_C 等液晶。其中，出現頻率最高，因而最早發現的 S_A 液晶，其規律性最低。 S_A 液

晶內的分子排列情形，如圖二(b)所示。分子形成層結構，而其長軸與層平面成垂直。層內分子的重心位置，沒有規律性。 S_A 液晶的分子，其排列較N液晶的分子更有規律性，更接近晶體，因此，如果某一物質能夠成為這兩種液晶時，隨著溫度的上升，其變化情形是，晶體 $\rightarrow S_A$ 液晶 $\leftrightarrow$ N液晶 $\leftrightarrow$ 各向同性液體。箭號 $\leftrightarrow$ 表示，無論是溫度上升或是下降，變化均皆發生在同一溫度。

五、液晶顯示的歷程

液晶顯示所用的是N液晶。所用的N液晶必須在室溫上下的廣泛範圍內能夠保持穩定。為達此目的，常常要用幾種N液晶的混合物，使其融點得以下降。如下所述，為了迅速因應電場的變化，必須滿足的條件包括：介電常數的各向異性度要大（折射率各向異性度大，表示極性分子不能結合在一起），黏滯性要小，等等。由於單一物質絕對無法滿足這些條件，所以科學家已經可混合多種N液晶物質，得到理想的物性。將混合N液晶夾在裝上透明電極的兩塊基板之間，就成為液晶電池。只要用適當的藥品來處理基板表面，即能使分子長軸的排列平行於基板，而且能使從一塊基板表面到達另外一塊基板表面的這段時間，長軸方向連續作 90° 的改變，亦即能造成「扭轉向列型電池」。利用這種電池的顯示法，其原理如圖三所示。因為電池的作用是要使光的振動方向轉 90°



圖三

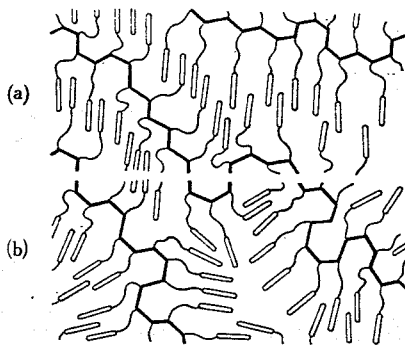
，所以在電池的前後各放一張偏光片，令其偏光方向互相交成 90° ，則光能通過顯示裝置〔見圖三(a)〕。如果在顯示裝置加上電場，就因為介電常數各向異性的特性，而分子的長軸朝向垂直於基板的方向。至於沿著分子長軸行進的光，沒有雙折射的現象，所以液晶電池不會改變光的振動方向，因此，光不能通過置於鏡前的偏光片，如圖三(b)所示。如果在基板之一裝設分節電極（segment electrode），只使該部分分子的方向能夠

改變，則白底黑色顯示（圖中的數字「8」）將出現。若兩張偏光片的偏光方向互相平行，則光的通過與遮斷關係反過來，而出現黑底白色的顯示。液晶顯示用電池極薄，所消耗的電力極微。電場除去時，分子方向再度恢復平行於基板，因而文字即告消失。

六、 液晶記錄

比較接近晶體的 S_A 液晶，其中分子的長軸方向不容易改變。利用這件事實，有人提倡採用液晶當記錄材料。在室溫之下是 S_A 液晶，而加熱後能經過N液晶的狹窄溫度範圍而成為各向同性液體的材料，將這種材料夾在裝上均勻透明電極的兩塊基板之間。當溫度提升，在加上電場的狀態下予以冷卻，則經過N液晶時，分子的排列使其長軸垂直於基板，就這樣直接成為 S_A 液晶。此後，縱然除去電場，分子的排列也不會改變。如果用細小雷射光線在這 S_A 液晶上寫字，則只有在光碰到的瞬間溫度上升而成為各向同性液體，在室溫之下，該部分變成分子排列不均勻的 S_A 液晶。當然，這記錄可以擦掉，重新使用。

能夠成為液晶的分子，諸多這種分子用短鏈來掛在聚丙烯酸 (polyacrylic acid)，聚甲基丙烯酸 (polymethacrylic acid)，或聚矽氧烷 (polysiloxane) 的主鏈而成的高分子物質，也能成為液晶狀態。圖四中的粗線代表主鏈，而連接在這主鏈的那些側鏈分子，即使是在N液晶狀態，也不容易改變其方向。將這種液晶聚合物夾在兩塊基板之間，加熱使成液體後，一面加上較大電場，一面予以冷卻，則回來液晶狀態



圖四

時，連接在主鏈的液晶分子，其長軸朝向垂直於基板的方向〔見圖四上半部(a)〕。縱使繼續冷卻到室溫，也因為聚合物的緣故而不會結晶，終於成為過冷狀態的液晶。用雷射寫過字的液晶聚合物薄膜，放在偏光方向互成 90° 的兩張偏光片之間，則經過熱處理部分〔圖四下半部(b)〕，當然這部分也是液晶〕，可以清晰讀出。液晶聚合物薄膜可以寫上粗細數 μm 的線，因此，在微小面積上能記錄許多資訊。

七、將不同溫度改爲不同顏色的液晶

圖二(c)所示的膽固醇型液晶，其螺旋的螺距（圖中僅畫出 $\frac{1}{2}$ 螺距）之數量級與可視光線的波長差不多，能夠對相當於螺距的波長之光作選擇性反射。因為螺距隨溫度而變，所以膽固醇型液晶能將溫度的變化換成顏色的變化。將各種膽固醇型液晶混合起來，調節其螺距大小與其溫度變化，即可製作一種感應器（sensor），能夠驗出 0.1 度乃至數度的溫度變化。例如，某種靈敏混合物，其反射光分布的極大值與溫度之關係如下：

700 μm	36.30 $^\circ C$
650 μm	36.33 $^\circ C$
600 μm	36.35 $^\circ C$
550 μm	36.38 $^\circ C$
500 μm	36.41 $^\circ C$
450 μm	36.44 $^\circ C$

僅僅在 $0.10^\circ C$ 之間，從紅色到紫色，一切顏色全部出現。這種溫度感應器，隨其不同的靈敏度而有不同的應用，例如，由微弱紅外線的驗出以辨認物體的存在，利用皮膚溫度分布的臨床檢驗，變色印刷等。

參考資料

「化學と教育」第36卷第4號（1988）日本化學會。