

奈米粒子對於高分子分散液晶顯示器光電性質之影響研究
Effect of Nanoparticles on the Electro-Optical Properties of Polymer
Dispersed Liquid Crystals Display

研 究 生：林建志

Student：Chien-Chih Lin

指 導 教 授：許千樹

Advisor：Chain-Shu Hsu

國 立 交 通 大 學
理學院(應用科技)學程
碩 士 論 文



Submitted to Degree Program of (Applied Science and Technology)

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Degree Program of (Applied Science and Technology)

June 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年六月

奈米粒子對於高分子分散液晶顯示器光電性質之影響研究

摘要

本研究的目標針對分散型液晶顯示器(PDLC)混合奈米粒子在液晶的應用。使用 TiO_2 ， SiO_2 ，和 Al_2O_3 的奈米粒子。尺寸分別為 13 奈米的 Al_2O_3 ，20 奈米的 SiO_2 和 20 奈米的 TiO_2 。奈米粒子用來調整聚合物基體的光學折射率。而且，奈米粒子呈現不透明的光色，在產品初期產生霧化效果阻絕光線。另外，奈米粒子比聚合物有更佳的導電性，對於 PDLC 可提供較低的驅動電壓，有助於產品的應用特性。

在實驗中，我們選擇高複方屈折率(Δn)的E7液晶混合物。以及 NOA65 UV硬化型的預聚合物，因為這兩者能夠比較容易的均勻混合。NOA65的 n_p 是1.524，這與液晶E7的 n_o (1.52)是較接近的。我們首先針對對比值與液晶、預聚合物、介面活性劑(surfactant)和間隔材(spacer)之間的重量百分比關係作調整。最佳值的條件是48.5 wt%的E7，48.5 wt%的NOA65，2.5 wt%的介面活性劑(surfactant)，和0.5 wt%的間隔材(spacer)。透過與奈米粒子的混合，我們觀察到適量的添加對對比值能稍微地提升。我們增加0.19 wt%的 Al_2O_3 在聚合物基體裡，PDLC顯示器的對比值從15.1增加到66.8。我們增加0.48 wt%的 SiO_2 在聚合物基體裡，PDLC顯示器的對比值從15.1增加到80.5。我們增加0.019 wt%的 TiO_2 在聚合物基體裡，PDLC顯示器的對比值從15.1增加到32.5。但是，我們增加更多的奈米粒子在聚合物基體時，PDLC顯示器的V90也同時的提昇。這可能是由於奈米粒子的聚集緣故吧。

Effect of Nanoparticles on the Electro-Optical Properties of Polymer Dispersed Liquid Crystals Display

Abstract

The goal of this study is aimed to blend nanoparticle with liquid crystal for the application of polymer dispersed liquid crystal (PDLC). The nanoparticles of TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 are used. Their size are 13nm for Al_2O_3 , 20nm for SiO_2 , and 20nm for TiO_2 . Nanoparticles are used to adjust the reflective index of the polymer matrix. Furthermore, nanoparticles which show white opaque color, are used to block the light in the initial stage of the products. In addition, because nanoparticles have better electric conductivity than polymers, they can lower the driving voltage of a PDLC cell, This is beneficial for the application of the PDLC products.

In our work, we choose E7 as a liquid crystal mixture, which shows high refractive index (Δn). NOA65 is selected as UV curing pre-polymer, which can easily homogeneously mix with E7 liquid crystal. The n_p of NOA65 is 1.524, which is close to n_o (1.52) of E7. We first adjust the contrast ratio via changing weight % between liquid crystal, pre-polymer, surfactant, and spacer. The optimized concentration is 48.5 wt% for E7, 48.5 wt % for NOA65, 2.5 wt % for surfactant, and 0.5 wt% for spacer. By mixing with nanoparticle, we observe that the contrast ratio can slightly enhance in a suitable concentration. If we add 0.19 wt % of Al_2O_3 in polymer matrix, the contrast ratio of a PDLC cell can increase from 15.1 to 66.8. If we add 0.48 wt % of SiO_2 in polymer matrix, the contrast ratio of a PDLC cell can increase from 15.1 to 80.5. If we add

0.019 wt % of TiO_2 in polymer matrix, the contrast ration of a PDLC cell increase form 15.1 to 32.5. However if we add higher weight ratio of nanoparticle in polymer matrix, the V90 of a PDLC cell are also increased. This could be due to the aggregation of nanoparticles.



謝 誌

時間快速飛逝，轉眼研究生二年已經接近尾聲。在此首先要特別感謝老師許千樹博士讓我加入實驗室並經由許老師的悉心教導，引領我進入學術研究的領域，並提供實驗上的資源及實驗技巧的指導，使我能順利完成碩士學位，也感謝口試委員 莊祚敏 主任及吳建興老師百忙之中抽空指導我的論文。在這二年進入實驗室的時間雖然不多，但是很感謝學長陳奎百博士的指導以及協助，還有呂君豪、王瑋麟在實驗操作上的幫忙。還有黃欣怡小姐在庶務方面的協助、溝通、聯繫，在此由衷的感謝。另外，也感謝實驗室許多的師兄姊大家的協助。

另外，我也要感謝陳弘毅同學在這二年中，課業學習上的幫忙和鼓勵，以及居住上的協助(北上新竹時的暫居處)。還有游秉鈞、吳建佳同學大家在課業學習上互相的鼓勵與支持。

還有要感謝我親愛的家人，感謝讓我再度完成我的興趣、心願”學術上的學習”碩士學程，以及感謝這些年來把家庭照顧的那麼好，也讓兒子順利的完成大學學業。最後僅將此論文獻給親愛的家人與我最心愛的老婆莊郁玲。

目錄

摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	v
圖目錄	vi
一、	緒論	1
1-1	液晶簡介	1
1-2	液晶的分類	3
1-3	液晶的光電特性	7
1-4	PDLC 分散型液晶顯示器簡介	9
1-5	PDLC 薄膜之應用	14
1-6	研究動機	15
二、	實驗部份	18
2-1	實驗材料	18
2-2	實驗裝置與方法	20
2-3	光電系統架構	22
三、	數據結果與檢討分析	26
3-1	液晶與聚合物含量比例之探討	26
3-2	界面活性劑添加量的探討	28
3-3	液晶膜厚度的之探討	29
3-4	Spacer 添加量的探討	31
3-5	液晶薄膜成型條件的探討	32
3-5-1	UV 光量強度的探討	34
3-5-2	玻璃襯底的探討	35
3-6	奈米粒子添加效果的探討	37
四、	結論	41
參考文獻	42

表目錄

表 1	液晶 E7 之基本物理性質·····	18
表 2	高分子聚合物 NOA65 之基本物理性質·····	19
表 3	不同比例 LC : NOA65 之 EO 結果數據·····	27
表 4	不同比例 Surfactant 之 EO 結果數據·····	28
表 5	不同比例 液晶膜厚 之 EO 結果數據·····	30
表 6	不同比例 Spacer 添加量 之 EO 結果數據·····	31
表 7	同一玻璃不同量測點之 EO 結果數據·····	33
表 8	不同 UV 光量強度 之 EO 結果數據·····	34
表 9	白紙襯底之 EO 結果數據·····	35
表 10	黑紙襯底之 EO 結果數據·····	36
表 11	13nm Al ₂ O ₃ 添加後之 EO 結果數據·····	38
表 12	20nm SiO ₂ 添加後之 EO 結果數據·····	39
表 13	20nm TiO ₂ 添加後之 EO 結果數據·····	40



圖目錄

圖 1	液晶之相變化圖解	1
圖 2	向列型液晶排列示意圖	4
圖 3	層列型液晶排列示意圖	4
圖 4	膽固醇型液晶排列示意圖	4
圖 5	碟盤狀液晶排列示意圖	5
圖 6	棒狀液晶分子的化學結構示意圖	5
圖 7	正單光軸晶體之入射角與折射率的關係	7
圖 8	液晶折射率與溫度的關係	8
圖 9	PDLC 顯示器動作原理	9
圖 10	E7 液晶組成的四種成分圖	18
圖 11	光電量測系統圖	22
圖 12	量測程式畫面圖	23
圖 13	程式啟動畫面圖	23
圖 14	程式執行畫面圖	24
圖 15	程式設計流程	25
圖 16	不同比例 LC : NOA65 之 EO 結果圖	27
圖 17	不同比例 Surfactant 之 EO 結果圖	29
圖 18	不同比例 液晶膜厚 之 EO 結果圖	30
圖 19	不同比例 Spacer 添加量 之 EO 結果圖	32
圖 20	同一玻璃不同量測點之 EO 結果圖	33
圖 21	不同 UV 光量強度 之 EO 結果圖	34
圖 22	白紙襯底之 EO 結果圖	36
圖 23	黑紙襯底之 EO 結果圖	37
圖 24	13nm Al ₂ O ₃ 添加後之 EO 結果圖	39
圖 25	13nm Al ₂ O ₃ 添加後之 濃度與 EO 結果圖	39
圖 26	20nm SiO ₂ 添加後之 EO 結果數據	40
圖 27	20nm SiO ₂ 添加後之 濃度與 EO 結果數據	40
圖 28	20nm TiO ₂ 添加後之 EO 結果數據	41
圖 29	20nm TiO ₂ 添加後之 濃度與 EO 結果數據	41

第一章 緒論

1-1 液晶簡介：

在自然界中，物質大都是以固、液、氣三種狀態存在。而對固體而言，又可以區分為結晶態 (crystalline) 或非結晶態 (amorphous)。對於一般常見的物質而言，由結晶狀態的固體 (crystalline Solid) 相變為各向同性的液體 (Isotropic Liquid)，通常經由單一過程的相變：例如冰塊受熱變成水。但是有許多有機物由結晶狀態到各向同性的液體需要先經過一種中間態，此種狀態如液體般易於流動，但卻具有如結晶態固體般的各方異向性，這種狀態，我們稱之為液晶態或中間態 (mesomorphic phase)，如圖1所示。因為這些中間相的分子次序 (order) 介於結晶態固體與各方同性液體之間，因此其力學，光學性質和對稱性也都介於結晶固體與液體之間。

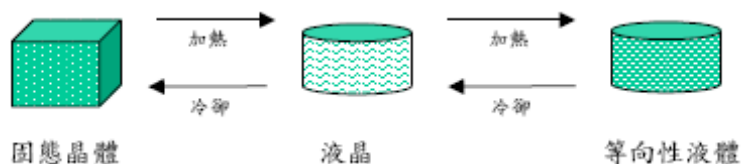


圖 1. 液晶之相變化圖解

在不同溫度或壓力的條件下，物體可處於氣體，液體或固體三種狀態，這三種狀態一般稱之為氣相、液相或固相。當外在條件改變時，處於某一相之物體可變換至另種不同的相。這種轉變稱之為相變。處在不同相的物體，具有不同的物理性質。一般液體具有高的流動性，即構成液體的分子能夠在整個體積中自由活動，而不是固定在一定的位置。所以液體某一區域的分子堆積狀態與遠處另一區域中分子的堆

積狀態可以完全不同，即液相分子所處的位置不具有長程有序。固態晶體則不然，其具有固定的形狀。構成晶體的分子或原子在晶體中具有規則排列的特性，形成所謂的晶格。整個晶體可由晶格沿空間三個不同方向重複堆積而成。因此，組成晶體的分子或原子具有位置長程有序。晶體最顯著的一個特點就是各向異性。由於晶格的結構在不同的方向並不相同，因此晶體內不同方相之物理性質也就不同。如果構成固態晶體的分子之幾何形狀具有明顯的各向異性，例如長棒狀或扁平的碗狀，那麼除了分子的位置外，分子相互之間的排列方向也會影響到晶體的物理性質。在低溫下，由這種幾何形狀具有明顯的各向異性的分子構成的固相物質，不但分子要具備位置有序以形成晶格，且分子的排列取向也必須要有一定的有序性。這是因為固體中分子間的距離較近，一般只有分子採取相同的排列取向時，在一定體積內才能容納較多的分子，而使系統的自由能處於最低值。當把處於固相的物質逐漸加熱以增加分子的動能，那麼當到達一定溫度時，分子的位置有序或取向有序之一必然開始被破壞。此時可能出現兩種情形，一種是物體先失去位置有序形成液體，但是仍保留取向有序，直到更高溫才進一步破壞取向有序而形成各向等性之液體；另一種情形是物體保持著固態但取向有序先遭到破壞，到更高溫時才破壞位置有序而形成等向性液體。後面這種物質在固相階段稱為塑性晶體（plastic crystal），而前面一類物質，在位置有序被破壞而進入液態時，由於分子取向含存在著規則性，因此它的物理性質仍屬於各向異性，這種各向異性的液體，就是所謂的“液晶”。在液晶中小局部的區域範圍內，分子都傾向於沿同一方向排列，但在較大範圍內，分子的排列取向可以是不同的。液晶是處於液體狀態的物體，因此構成液晶的分子

可以作長程的移動，使物質保留一般流體之特性。液晶分子的取向有序可以有不同的程度與不同的形式，因此可以存在有不同的液晶相。當溫度高到一定程度使液晶進一步失去取向有序時，物質才形成等向性之液體，這溫度即物質之清亮點（clearing point）。由於液晶是處於固相與各向等性之液相間，因此液晶向又稱為”中間相”（mesophase），而液晶也被稱為”中間物”（mesogen）。

1-2 液晶的分類：

依液晶相生成的方法的不同可分為液向性（lyotropic）液晶和熱向性（thermotropic）液晶。

(1). 液向性液晶：

即物質（液晶分子）藉其具有雙棲性（分子內含有極性及非極性區）的分子結構，在適當的溶劑（通常為水）中達到某一臨界濃度時形成液晶狀態。

(2). 熱向性液晶：

即物質（液晶分子）在加熱、冷卻的過程中呈現出各種不同的液晶狀態。本論文所研究的液晶分子為熱向性液晶。依液晶的分子排列及結構而言，液晶可分為向列型（nematic）液晶、層列型（smectic）液晶、膽固醇型（cholesteric）液晶及圓盤型（碟狀）（discotic）液晶，上述四類型液晶皆為熱向性液晶。

1. 向列型液晶(nematic liquid crystal)：“Nematic”來源於希臘文，為絲狀或線

類液晶分子在空間上具有一維的規則性排列。所有分子擇某一特定方向作為主軸並相互平行排列（圖2）。E

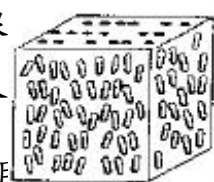


圖2. 向列型液晶排列示意圖

2. 層列型液晶(smectic liquid crystal)：“Smectic”為希臘字，原為肥皂之意。層列型液晶在空間排列上比向列型液晶多了一維的規則性，使得層列型液晶為一種分層結構，即分子分層排列，而且分子的長軸垂直於層平面（圖3）或傾斜角度。而此類液晶又因其各層分子的排列方式不同而將之更細分為 $S_A \sim S_I$ 等九種以上不同的層列型液晶，其中以 S_A ， S_B 最常見。

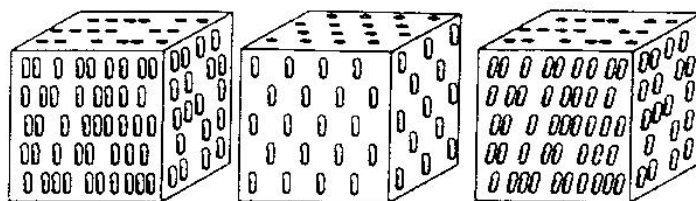
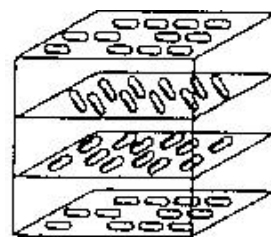


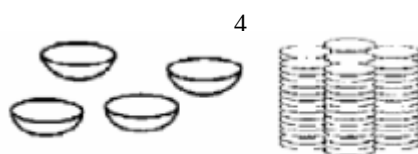
圖3. 層列型液晶排列示意圖

3. 膽固醇型液晶(cholesteric liquid crystal)：其名來源於早期它們大部份是由膽固醇的衍生物生成的，但後來證實以旋光性團基加棒狀液晶團基也會呈現此液晶相。在排列上，此類液晶是由多層向列型液晶相堆積而成，各層分子的長軸方向漸次相差某一角度而呈螺旋狀（圖4）。若分子軸方向轉360度時，其間之分子層的厚度稱之為螺距（pitch），此螺距為溫度、壓力及濃度之函數。

圖4. 膽固醇型液晶排列示意圖



4. 圓盤型（碟狀）液晶（discotic liquid crystal）：此類液晶的分子幾何結構類似圓盤碟狀物。在其空間排列上可形成一維



有序的碟狀向列型液晶 (discotic nematic liquidcrystal)，或是二維以上有序的碟狀層柱型液晶 (discotic columnar liquidcrystal) (圖5)。

圖5. 碟盤狀液晶排列示意圖

棒狀 (條形) 液晶分子化合物呈現何種液晶相、相轉移溫度描述如下：液晶化合物的分子結構對於此相轉移溫度、光學性質、光電性質等扮演極為重要的角色，通常具有的外型為棒狀或盤形。而一般來說，向列型和層列型液晶的分子幾何結構類似棒狀物，因此又稱為棒狀液晶。一般棒狀液晶分子的化學結構描述如下：

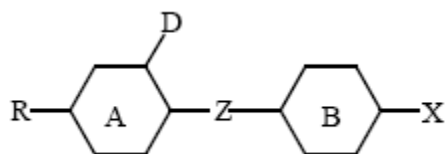


圖6. 棒狀液晶分子的化學結構示意圖

A、B為兩個或兩個以上的飽和或不飽和環，通常稱為核心基 (core)，做為主幹。Z為連接基 (linking group)、R為側鏈基 (side chain group)、X為末端基 (terminal group)、D為側向取代基 (teral substitution group)。A、B通由環狀物所組成，環愈多愈長其形成液晶相的溫度愈高。而整個主幹，或稱主軸上的共振結構愈長，其雙折射性也愈高。

側鏈基R常見的有：

(1). 烷基， C_nH_{2n+1}

(2). 烷氧基， $C_nH_{2n+1}O$

(3). 烯基， C_nH_{2n-1}

(4). 烯氧基， $C_nH_{2n-1}O$

側鏈基的長度及彈性（彎曲性），對液晶分子的相轉移溫度及液晶相的種類有很大的影響；隨著碳鏈的增加會漸漸由向列型液晶相趨向於層列型液晶相。

連接基 Z 常見的有：

(1). 飽和的碳鏈，如乙基（ $-C_2H_4-$ ）

(2). 酯基（ $-COO-$ ）

(3). 含雙鍵之不飽和基，如 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$

(4). 含參鍵之不飽和基，如 $-C\equiv C-$ 、 $-C\equiv C-C\equiv C-$ 末端基 X 常見放上一些極性基，如 F、 CF_3 、 CN 、 NO_2 等，它主要決定液晶分子的介電常數(dielectric constant, ϵ)及介電異向性(dielectric anisotropy, $\Delta\epsilon$)，而此兩項物性對驅動電壓決定性的影響，其關係式如下：

$$V_{th} = \pi [K_{11}/\epsilon_0 \cdot \Delta\epsilon]^{1/2}$$

其中 V_{th} 為驅動液晶盒所需之電壓 (threshold voltage)， K_{11} 為彈性係數(splay elastic constant)， ϵ_0 為真空中之導電常數(permittivity)， $\Delta\epsilon$ 為液晶材料之介電異方性(dielectric anisotropy)。由此可知介電常數和介電異向性越大，驅動電壓越，這才愈能符合液晶顯示器的需要。側向取代基 D 的作用在於破壞分子的側向作用使排列的規則性下降，降低液晶分子的熔點，使液晶溫度範圍加寬。

1-3 液晶的光電特性：

液晶有許多的物理特性，其中最重要的是它的光電特性，以下將

詳細介紹。以光學性質而言，由於液晶分子具有方向有序性，使其具有光學各方異向性（optical anisotropy），亦即當入射光經過液晶時，由於兩偏振方向正交的光場分量感受到不同的折射率，因此造成各自的相速不同而發生偏振狀態改變之情況。



圖 7.

如圖7. 所示假設光軸方向為 z ，則其折射率橢圓體方程式可寫成

$$\frac{x^2}{n_0^2} + \frac{y^2}{n_0^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1$$

當入射光的偏振方向和光軸方向垂直，光所看見的折射率稱為尋常光折射率 n_0 （ordinary refractive index）；如入射光偏振方向和光軸方向平行則稱為非尋常光折射率 n_e （extraordinary refractive index）。若入

射光與光軸夾 θ 角，且其光偏振方向在入射光和光軸構成的平面上，光所看到的有效折射率訂為 $n_{\text{eff}}(\theta)$ ，其中

$$n_{\text{eff}}(\theta) = \frac{n_0 n_e}{\left(n_e^2 \cos^2 \theta + n_0^2 \sin^2 \theta\right)^{1/2}}$$

所以 $n_{\text{eff}}(0^\circ) = n_0$ ； $n_{\text{eff}}(90^\circ) = n_e$ 。定義 $\Delta n = n_e - n_0$ ，當 $\Delta n > 0$ 時，此樣品稱為正單光軸晶體； $\Delta n < 0$ 稱為負單光軸晶體。本論文實驗中所使用的液晶 E7 是屬於正單光軸材料。

前面我們介紹了液晶的光學各方異向性 (optical anisotropy)，而有關液晶的介電係數各方異向性 (dielectric anisotropy) 及外加電場 E 對 nematic 液晶的影響將在下面介紹。

一般而言，對於正單光軸晶體，當 E 平行光軸 n 時，電位移

$D = \epsilon E$ ；當 E 垂直光軸 n 時，電位移 $D = \epsilon_{\perp} E$ ；其中 $\epsilon_{\parallel} \neq \epsilon_{\perp}$ ，(定義 $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$)，因此液晶之排列會因電場方向不同而改變。經由理論計算，外加電場對單位體積液晶的熱力勢 (Thermo-dynamic Potential) 之貢獻可表示為

$$-\frac{1}{4\pi} \int \vec{D} \cdot d\vec{E} = -\frac{\epsilon_{\perp}}{8\pi} E^2 - \frac{\Delta \epsilon}{8\pi} (\hat{n} \cdot \vec{E})^2$$

上式等號右邊第一項與導軸 n 方向無關，但第二項對導軸 n 的方向有重要的影響，當為了使整個系統達到熱力勢為最小值時 [穩定態]， $\Delta \epsilon > 0$ 的液晶分子必定會平行 E 排列，反之 $\Delta \epsilon < 0$ 的液晶分子必定會垂直 E 排列。

以上就是液晶光電特性，除此之外，光學各方異向性與溫度 T 也有很大的關係。例如對於 nematic 液晶，其折射率 n 對溫度 T 的關係如圖8. 所示，當溫度上升時， $\Delta n \equiv n_e - n_o$ 變小，一直到 $T = T_{ni}$ 時，液晶便會變成等向性 (isotropic) 液體，其折射率為 n_i 。

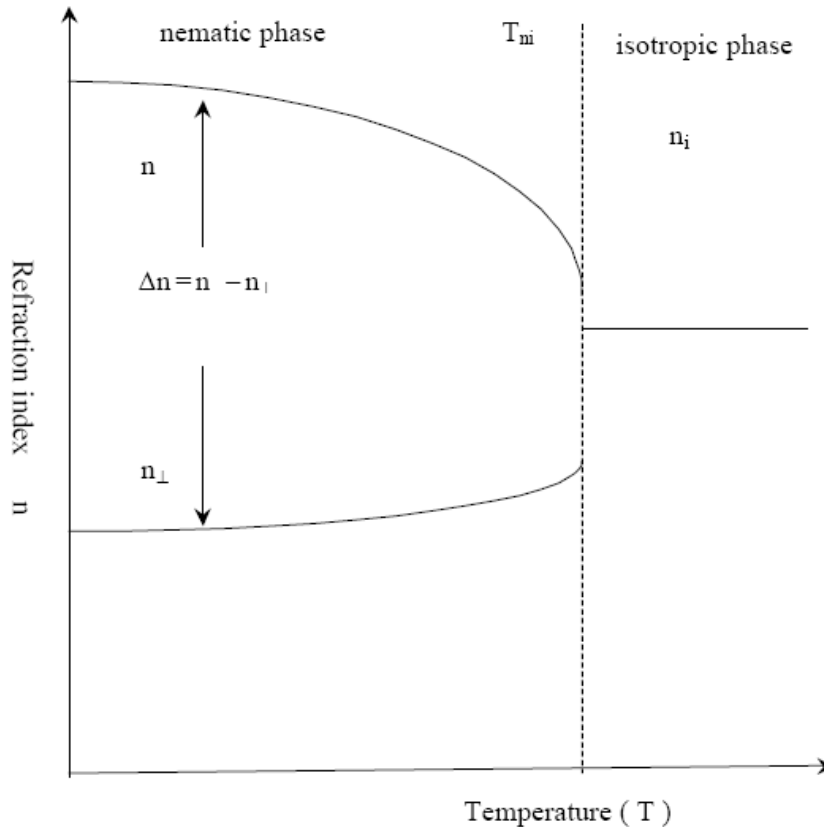


圖 8. nematic 液晶折射率與溫度的關係

1-4 PDLC 簡介：

C. Hilsum 於1976年發現將玻璃珠均勻分散在向列型(nematic) 液晶中所形成的混合液，能被用來控制光線的穿透程度。隨後，H. G. Craighead 依據相同的構想，將液晶填充入一多孔性高分子基材中而製備出液晶/高分子的複合膜，同樣具有類似光閥的功能。由於上述兩種複合膜散射光線的能力不佳，當時並沒有引起太大的迴響。雖然如此，其利用液晶摻混其它物質而形成具有顯示功能的概念，卻為爾後的學者提供了一個很好的研究方向。在1985年，Ferguson 利用微

膠囊技術，從向列型液晶和水溶性高分子所形成的乳化溶液中將水蒸發，使液晶以微滴型態均勻分散在高分子基材中，成功開發出固態薄膜液晶顯示器，稱為 NCAP (Nematic Curvilinear Aligned Phase) 薄膜。1986年 Doane 等亦提出利用相分離(phase separation)的方式製備固態液晶薄膜，其方法為將高分子單體和液晶混合成等方性的溶液，隨聚合過程中單體和液晶間溶解度的降低而產生相分離，液晶則以微滴型態均勻分散在高分子基材中。此後高分子分散液晶(Polymer Dispersed Liquid Crystal, PDLC)開始被廣泛研究及開發。PDLC膜屬於固態液晶顯示元件，其除了具有扭轉向列型液晶顯示器(TN-LCD)的顯示性能外，更有以下優點：

1. 固態液晶顯示器，不需對液晶分子作適當的排列亦無封裝的問題，球狀液晶微滴的大小可由膠體化學條件所控制。
2. 固態液晶顯示器，不需添加偏光板，因此透光率可提高，同時也解決偏光板所引起的視角狹小問題，更可降低成本。
3. 固態液晶顯示器具固態材料的可靠性，適合強烈震動撞擊的使用環境。雖破損亦不影響其顯示功能，是機車、汽車、野戰設備等的理想顯示材料。

固態液晶薄膜顯示器雖具有上述優點，但是目前研究的PDLC薄膜仍有一些瓶頸有待克服，如驅動電壓太高，對比度不夠好等，目前PDLC膜的加工製作方式仍面臨如量產不易、品質不穩定、量產良率低、線上加工不易等問題。如果能克服上述缺點，則高分子固態液晶顯示器的極具發展潛力。

液晶聚合物混合薄膜早在1985 年便開始受到重視與研究，尤其是所謂的PDLC (polymer-dispersed liquid crystal) 薄膜的應用更是廣

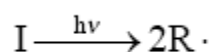
泛。所謂「液晶—聚合物」混合薄膜中，是將液晶和尚未聚合的聚合物單體(monomer)以適當的比例混合而成，再經由外界的觸發，使得單體進行聚合反應(polymerization)形成聚合物。底下我們將要討論單體聚合成整個聚合物網狀結構 (polymer network morphology) 的過程。一般聚合反應分為二種：(1) 加成聚合反應(addition polymerization)反應都是單體分子加到增長的鏈上，而且在反應期間沒有小分子析出。(2) 逐步聚合反應(step polymerization)主要特點是先由匹配的單體相互作用生成二聚體，然後，由二聚體與二聚體或與未反應的單體作用而逐步形成聚合物長鏈。運用在「液晶—聚合物」混合薄膜中的聚合反應大部分屬於加成聚合和階段反應，而在我們的實驗亦是屬於加成聚合反應。紫外光硬化的原理是利用波長

200~400nm範圍的紫外光照射，使光起始劑進行裂解反應

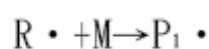
(Decomposition) 而產生自由基或離子基，來引發光可硬化樹脂的硬化反應。紫外光硬化有三種聚合方式：自由基聚合、陽離子聚合和陰離子聚合。本研究採用自由基聚合反應，其反應步驟如下：

1、起始反應 (Initiation)

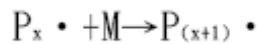
(a) 裂解反應 (Decomposition)



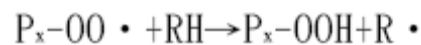
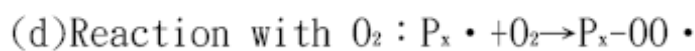
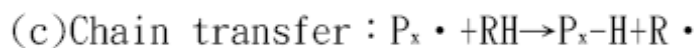
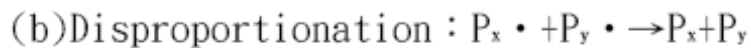
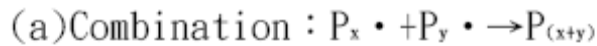
(b) 加成反應 (Addition)



2、成長反應 (Propagation)



3、終止反應(Termination)



其中I表光起始劑，M表單體，P表高分子鏈，x與y表聚合度，R表烷基。

PDLC 薄膜之分類



首先如上小節所述，若依聚合物的鍵結、聚合過程分類：

(1) 加成聚合

(2) 逐步聚合反應

若依照聚合物長鏈單體種類多寡分類：

(1) 同元聚合物(homopolymer)

聚合物長鏈可由單一種單體相互鍵結而成。

(2) 共聚物(copolymer)

聚合物長鏈可由多種單體相互鍵結而成。

依照製作PDLC 的方法主要分為二類：

(1) 填入膠囊(encapsulation)又稱 Nematic Curvilinear Aligned Phase(NCAP)

(2) 相分離(phase separation)。相分離的方法較為常見，一般約可分為三類：

(a) 聚合導致相分離(PIPS ， polymerization-induced phase separation)

聚合反應消耗單體分子含量，降低液晶分子溶解度而形成相分離。

(b) 加熱導致相分離 (TIPS ， thermally-induced phase separation)

高溫時把液晶 / 單體材料均勻混合形成一均質溶液，溫度逐漸降低至某一臨界點以下時，液晶分子溶解度降低，而形成顆粒析出。

(c) 以及溶劑蒸發導致相分離 (SIPS ， solvent-induced phase separation)

液晶和單體溶在一共同溶劑內而形成均質溶液，溶劑蒸發時可使聚合物硬化進而使液晶分子析出。

1-5 PDLC 薄膜之應用：

PDLC 薄膜一般最常見的應用是將它用在顯示器與光調制元件方面，此外還包括高斯光束濾鏡、可調變光柵、儲存式全像底片、可開關式

窗簾等等。

PDLC 薄膜製成的顯示器具有光開關的性質，在此我們將利用圖

(1-3.2) 概述其工作原理：假設一

- a. 此液晶為正單光軸材料 $\Delta \varepsilon > 0$
- b. 其尋常光折射率 $n_o \equiv$ 聚合物的折射率 n_p
- c. 非尋常光折射率 n_e
- d. 外加電壓 V

(1) 無外加電壓下

薄膜中的液晶顆粒群中，單顆來看，其內的液晶會傾向於平行某一方向，但不同顆粒之間液晶的指向會不盡相同，如圖9a. 所示，所以在薄膜內入射光遇到的是許多折射率互不匹配 (match) 的界面，這些界面會大量地散射入射光，使PDLC 薄膜看起來呈現不透明狀態

(OFF)。(2) 外加電壓下當外加電壓 V 大於某一臨界電壓 V_{th} 時，原本不同指向的液晶顆粒，為滿足最小自由能的條件 (見式(1-2-4))，皆會轉到與外加電場同一方向，如圖9b. 所示。此時正入射之入射光進入液晶球中，因聚合物的折射率 n_p 與此液晶的折射率 n_o 互相匹配，則光線感受到的是一個均勻的介質，所以此時薄膜看起來是透明的狀態 (ON)。

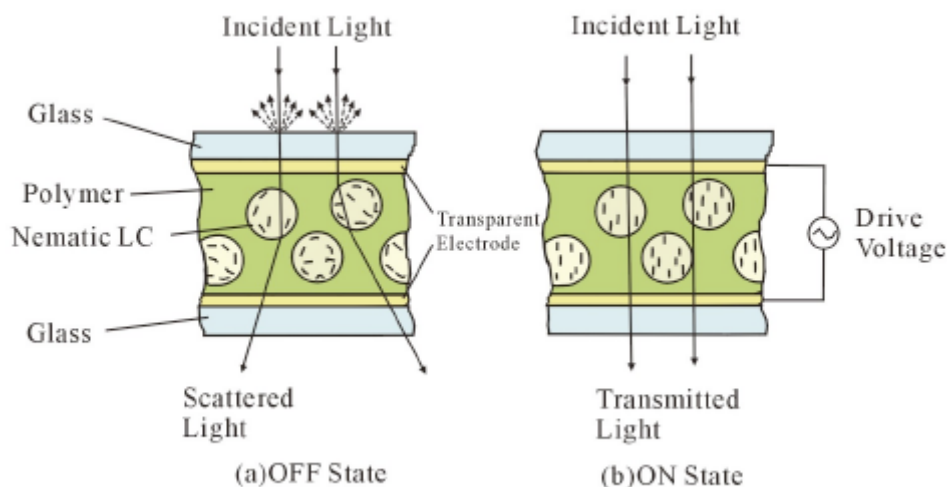


圖 9. PDLC 顯示器動作原理

以上介紹我們可知，藉由外加電壓可使PDLC 達到光開關的效果。影響PDLC 薄膜光電特性最重要的因素是材料的選擇。這些材料同時也具備許多其他物理特性，例如黏滯性、密度、互溶度等，這些我們在做實驗時皆須考慮到。



1-6 研究動機：

液晶於 1888 年由奧地利的植物學家 Reinitzer 在加熱安息香酸膽石醇時，意外發現異常的融解現象。之後美國 R. C. A 於 1968 年 5 月 28 日發表以液晶為材料的新型錶裝置，不僅開啟液晶在商業實用上的先例，當時其發表聲明更震驚社會；「這完全是革命性的產物，固然可用作電子錶、汽車儀表板顯示幕，不久也可製造袖珍型電視機，將使電子產業變成全新的型態。」。因此，近幾年來，液晶材料儼然成為各種攜帶型電子及資訊產品中不可或缺的顯示媒體，不只廣泛應用於電子錶、計算機及汽車儀表板的顯示器上，更被使用於超薄型電視機的顯示材料，如 TN(twinsted nematic)及 STN(super twinsted nematic)型液晶顯示器。其它如攜帶型個人電腦、投影機的光關元

件、影印機的記憶元件，甚或用作纖維補強材料作成工程塑膠．．．等等，在在顯示了液晶材料應用上的普遍與重要性。而液晶顯示器更為人類提供了不少的科技進展。由於它(液晶顯示器)的輕薄短小、省電、便宜而且大量的發揮『人機介面』的功能，提供數位的資訊。使人們能夠快速的對科學知識傳播訊息，進而使人類的知識更快速的往前跨一步。

然而，液晶產品還有更多樣的運用。PDLC(Polymer-dispersed liquid crystal)分散型液晶顯示器，雖然它沒有很好的對比特性，但是它有不需使用偏光片、易製造、具高性能、低成本等優點。它可能被用來當作圍幕窗簾、會議室隔屏等等大型隔幕應用。由於它可由簡單的製程(Roller To Roller)方式產出，對今後生活應用將有很大的助益。

PDLC 之應用已獲製造商及研究學者廣大的興趣。這些材料應用於投射裝置的優點有不需使用偏光片且具有高亮度。它們易於製造，具高性能，及低成本。PDLC 材料應用在影像上，在光電方面具有相當之要求。適當的顯示影像速率，將可實現正確灰階，為達此效能，其光電應答之遲滯需接近於零。現在一般所使用之液晶顯示器因為需要取得透光與遮光，而採用偏光板；但因偏光板會影響液晶顯示之明暗度和對比的視角依存性，因此研發不需使用偏光板之液晶顯示方式，例如相移轉(Phase Change)、動態散亂(Dynamic Scattering)、高分子分散等，其中以高分子分散型液晶顯示器最受注目，它的特色為具有高亮度與廣視角。

液晶螢幕的流行趨勢除了造型更流線、亮度及對比度值更高、可視角度更寬廣之外，更短之應答時間將會是新世代選購液晶顯示器之重要選購標準。市面上之液晶顯示器紛紛對亮度、對比度上追高，但

是在視覺效果上，對比、亮度方面之差異較不明顯，然而，由於玩3D連線遊戲，看電影，以成為PC族的日常活動之一，因此，應答時間就成了液晶顯示器決勝之關鍵因素。目前高分子分散液晶仍有些許問題點，如印加電壓偏高、OFF state 的應答時間較慢，印加電壓對穿透度之曲線有遲滯現象，因此，本論文選擇製作高分子分散液晶，並期望添加界面活性劑可減少液晶與高分子界面間之表面作用力，使得光電遲滯減小，應答時間減少，而具有快速應答之效能。而且也嘗試著添加些許的奈米粒子，觀察奈米粒子對PDLC顯示器光電特性的影響。

奈米微粒在單體與液晶的混合液中可以調整液晶之折射率。而且，因為奈米微粒呈白色不透明性，因此對產品初期的霧化效果有相當的助益。另外，奈米微粒因具有較好的金屬導電性。因此，對於PDLC產品可能提供較低的驅動電壓，有助於產品的應用特性。

第二章 實驗部份

2-1 實驗材料

本論文以添加奈米粒子(13nm Al₂O₃、20nm SiO₂、20nm TiO₂)和界面活性劑 SPAN80 於液晶E7 與高分子NOA65 內製作而成PDLC。

2-1-1. 液晶材料為低分子液晶E7，其為51% n-pentylcyanobiphenyl，25% n-heptylcyanobiphenyl，16% n-octyloxycyanobiphenyl，及8% n-pentylcyanoterphenyl 之混合物，其基本性質如表1，其化學結構如圖10. 所示。來源：Merck 公司

表1. E7 之基本性質

Optical anisotropy(20°C , 589nm)	$\Delta n = n_e - n_o = 0.2246$ $n_e = 1.7462$ $n_o = 1.5216$
Melting point	10°C
Solid→Nematic	< 20°C
Clearing point (Nematic→Isotropic)	61°C

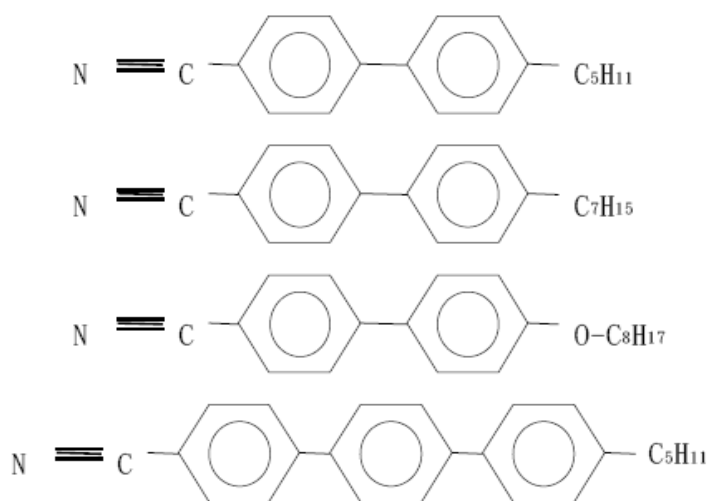


圖 10.E7 液晶組成的四種成分

2-1-2. 高分子材料為紫外光聚合型之高分子Norland Optical Adhesive 65(NOA65)，是由 trimethylpropane diallyl ether，trimethylolpropane trithiol， isophorone diisocyanate ester，與 benzophenone photoinitiator 所組成。表2. 為NOA65 之基本性質。來源：Norland products， Inc.

表2. NOA65 之基本性質

Solids	100%
Appearance	Clear， colourless
Viscosity at 25°C	1200 cps
Refractive Index of Cured Polymer	1.524
Elongation at Failure	80%
Modulus of Elasticity(psi)	20，000
Tensile Strength(psi)	1，500
Hardness-Shore D	50
Temperature Range	-15 to 60 °C

2-1-3. 界面活性劑為 Aldrich 公司製的 SPAN80。

2-2 實驗裝置與方法

試片製作：

超音波洗淨器

去離子水機(ULTRAPURE WATER SYSTEM)

蒸餾水製造機(Aquatron A4D)

數位天平(LIBROR AEU-210)

紫外線乾燥機

加熱台

偏光顯微鏡及影像擷取裝置(OLYMPUS BX51)

穿透度測試：

雷射光源(UNIPHASE 1125P 633nm 10mW)

多功能信號產生器(HP 33120A Generator)

高速電力放大器(FLC A400 20X OP Amplifier)

光學偵測器(BB OPT301 Integrated Photodiode and Amplifier)

多功能數位電表(HP 34401A Multimeter DC Voltage)



2-2-1. PDLC 玻璃製備之架構

(1) 混合溶液之調配：調配相同比例之 E7(0.5g)、NOA65(0.5g) 與

SPAN80 (5mg)，製作成高分子分散液晶薄膜。此高分子分散液晶薄膜之厚度以 $28\ \mu\text{m}$ (5mg) 之 Polymer spacer 來控制。混合溶液在約 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 間攪拌 3min，然後加入精秤的 Nano particle(0.2mg~5mg)並且在次加熱至 $70\sim 80^\circ\text{C}$ ，而且置入超音波震盪 10min. 使 Nano particle 能夠均勻的混合在溶液中。

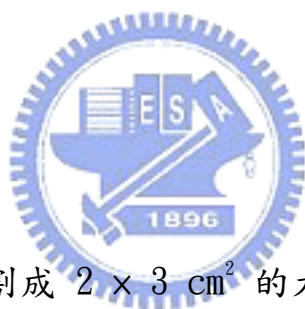
(2) 試片製作流程：取清洗過的 ITO 玻璃，並先在玻璃上貼上標籤記號於其中一片的 ITO 面。然後滴上一滴混合溶液，並蓋上另一片 ITO玻璃靜置約 10min.，利用玻璃自身重力以及毛細原理並於 30°C 下以 $5\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 之UV 光照射約 8 min 而完成 UV curing。

試片製作說明

其工作內容說明如下：

1. 超音波洗淨

將導電玻璃以鑽石刀切割成 $2 \times 3\ \text{cm}^2$ 的大小。將切割好之導電玻璃試片浸泡於丙酮中以超音波洗淨器震盪約 30 分鐘後，接著再以異丙酮振盪 30 分鐘。之後，用蒸餾水沖洗，再換成蒸餾水振盪 15 分鐘重複進行三次，再置於 $16\text{M}\Omega$ 之去離子水，同樣振盪 15 分鐘重複進行三次，最後將試片置於真空烘箱內以 105°C ，20 分鐘烘乾，即完成玻璃基板的洗淨工作。



2-3光電系統架構

光電量測實驗裝置如下：

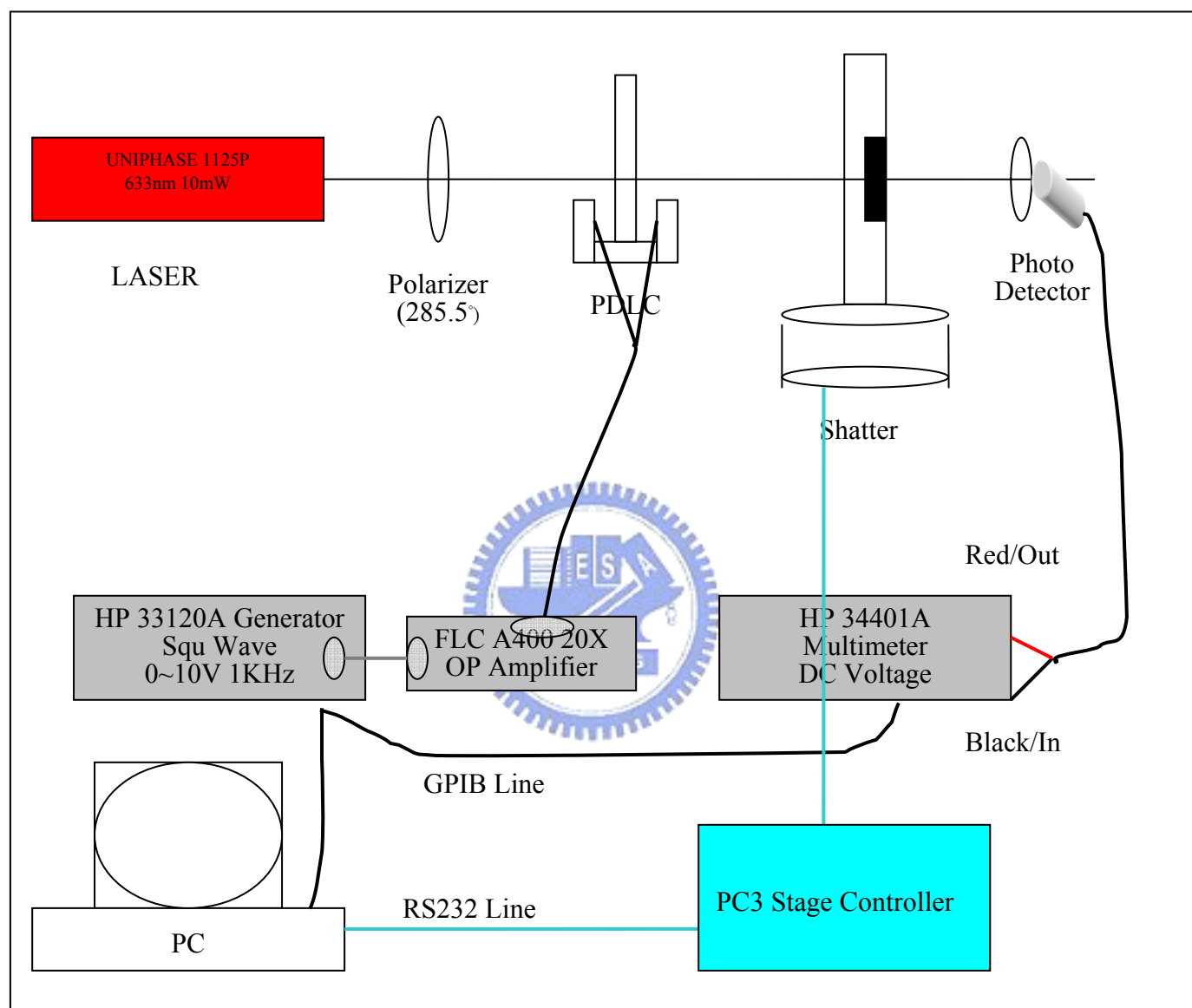


圖11. 光電量測系統圖

實驗步驟如下：

1. 先將各儀器設備電源打開
2. 確認雷射路徑垂直，偏光板調至 285.5° (亮度最低)，Shutter 擺幅夠開關
3. PC3 Stage Controller 左手邊的(PWR) 按下後儘快再按下 (STOP)，然後按下右手邊 RS-232 (LINK)

4. 開啟 PDLC1 程式置放 PDLC 並夾好訊號線
5. 數據檔案名稱位置確認
6. 按下測定鈕開始量測



圖 12. 量測程式

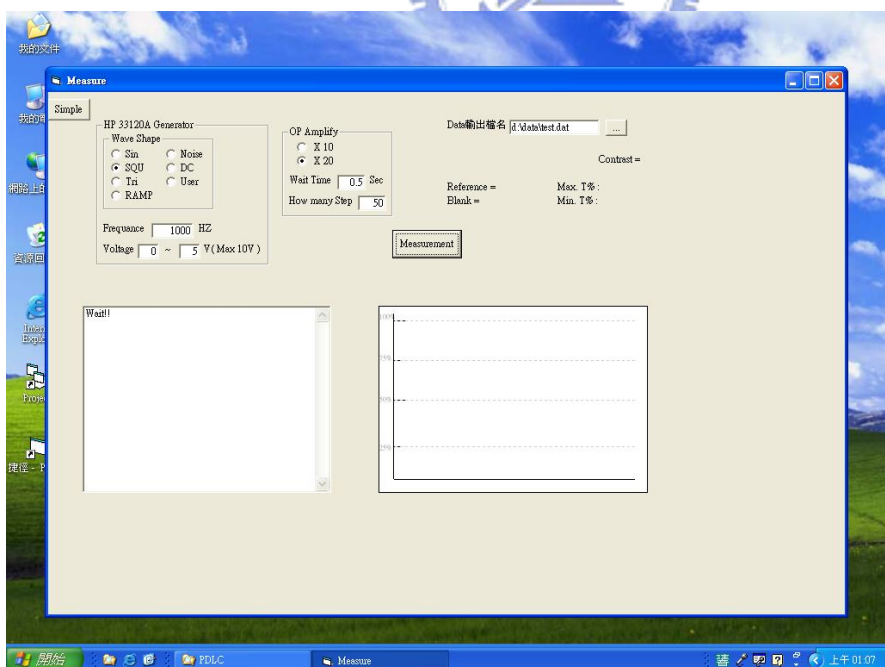


圖 13. 程式啟動畫面

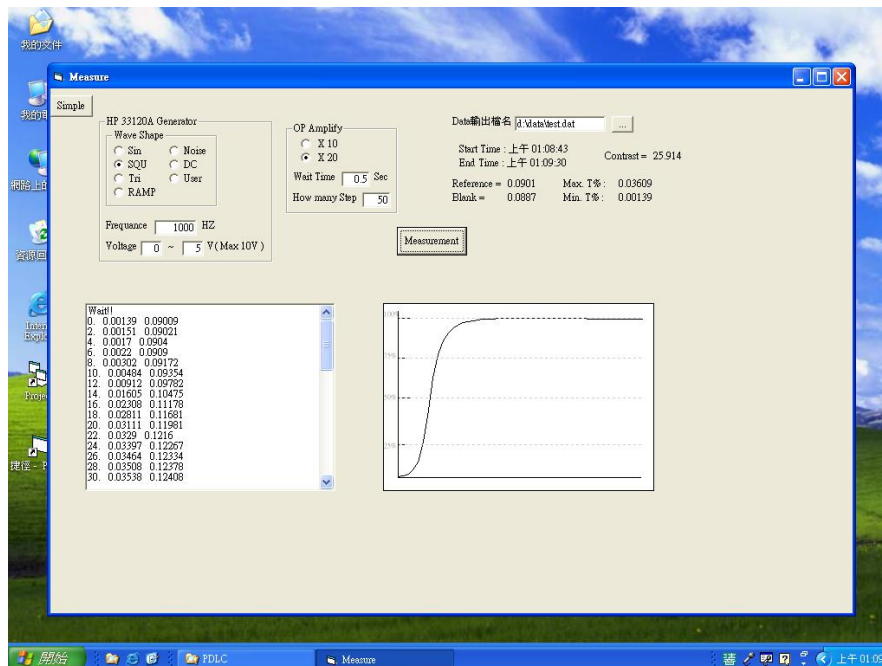
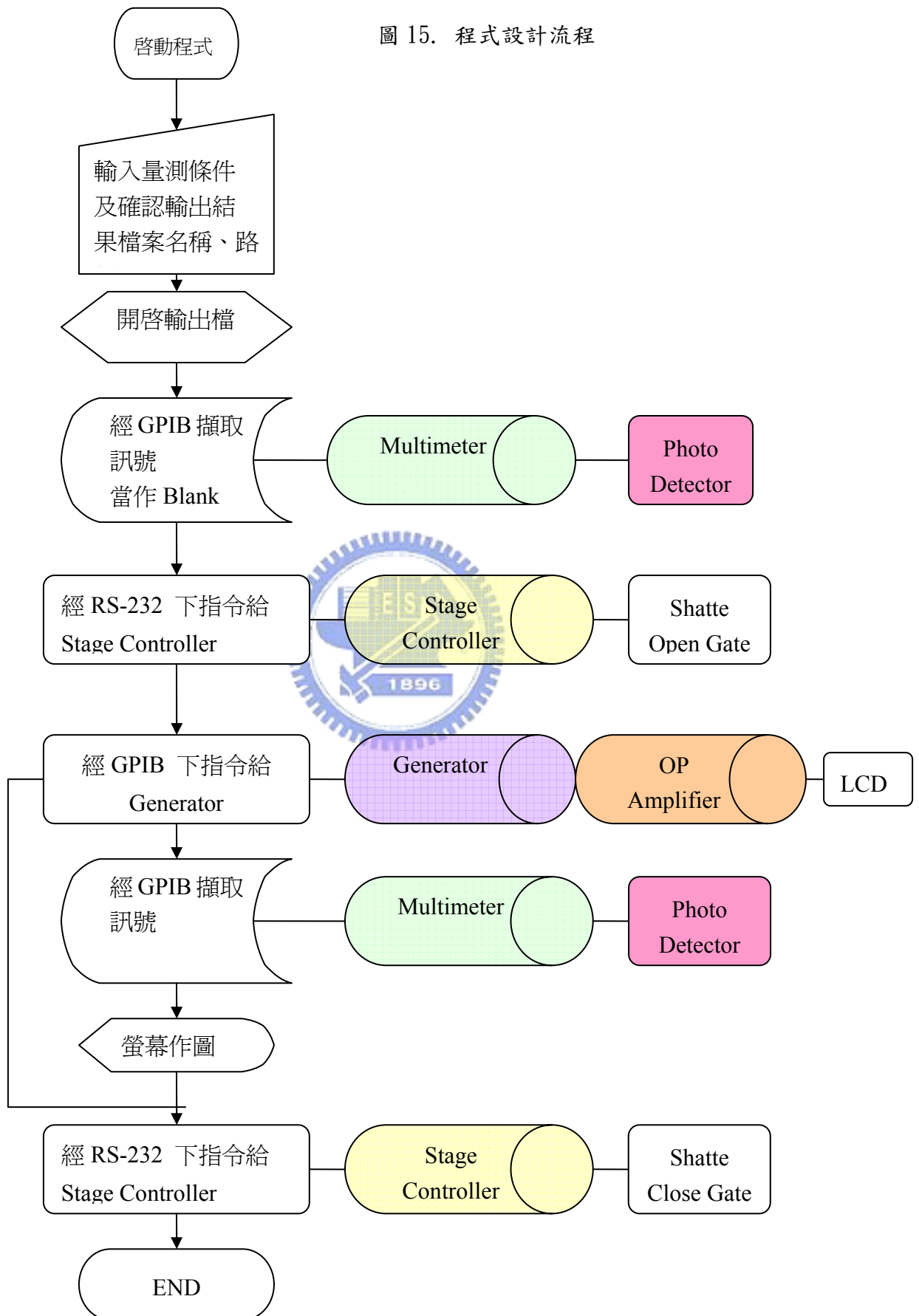


圖 14. 程式執行畫面

電腦程式控制步驟如下：

1. 程式要求使用者輸入測試結果輸出之檔名(預設值為 d:\data\test.dat)
2. 使用者需確認對玻璃訊號使用什麼波形(預設值為 RC 方波)
3. 使用者需確認對玻璃訊號使用什麼頻率(預設值為 1000Hz)
4. 使用者需確認對玻璃訊號使用什麼電壓範圍(預設值為 0 ~ 5V)
5. 使用者需確認訊號放大倍率(預設值為 X20 20 倍放大)
6. 使用者需確認量測控制延遲時間(預設值為 0.5sec)
7. 使用者需確認量測細密度(預設值為 30 step)
8. 相關條件確認後，按下「Measurement」按鈕開始量測
9. 程式先將輸出檔案準備開啟
10. 程式對 Photo detector 給數位電錶的訊號做一擷取當做基值 (Blank)
11. 程式經由 RS-232 訊號阜，下指令給 PC3 Stage Controller 並指示 shatter 順時針旋轉 25° 打開對 Photo detector 的遮蔽
12. 程式對 Photo detector 給數位電錶的訊號做一擷取當做參考值 (Reference)
13. 程式經由 GPIB 訊號控制卡，下指令給訊號產生器，產生不同電壓的電源訊號。並經由訊號放大器提供要給 LCD 玻璃的訊號
14. LCD 玻璃經電場的改變，反映出對光學相對透過率影響，而對雷射光的強度有所改變
15. 這時，程式再次對 Photo detector 給數位電錶的訊號做一擷取
16. 重複 13~15 的步驟完成對 LCD 光電的量測

圖 15. 程式設計流程



第三章 結果與討論

3-1. 液晶與聚合物含量比例探討：

分子分散液晶薄膜在入射光被阻擋時呈現散射半透明狀態，而當入射光透過時呈現透明的狀態。這些狀態分別符合cell 中液晶接近散亂配列及接近完美配列。在cell 中似棒狀之液晶分子具雙折射，與液晶光軸相垂直之通常光(ordinary light)之折射率 n_o 與液晶光軸相平行之(extraordinary)之折射率 n_e 。雙折射率 Δn 定義為 $n_e - n_o$ 。且典型高分子分散液晶使用之液晶分子之雙折射率一般介於+0.12 及-0.25 之間。因此，沿著液滴光軸偏光所見之折射率接近 n_e ，反之，垂直於液滴軸之偏光所見之折射率接近 n_o ，所有液滴光軸在 off-state 時為不規則配列且垂直薄膜射進來之光折射率在 n_e 與 n_o 之間之範圍。這些折射率與高分子基材之折射率 n_p 不同，因此，光線由液滴散射。在off-state 時光線到達cell 表面產生散射呈現半透明，而當印加一電場於cell 上，使液晶分子受到電場的影響，每一液滴內之分子組態再順向，使入射光可透過cell 而呈現透明狀態。我們嘗試調合不同的比例的液晶與高分子聚合物混合液，並量測相對的光電特性曲線。由數據 表3. 及 圖6. 內容可得知，液晶添加量愈少，玻璃的驅動電壓雖然偏低，但是相對的，起始霧化效果並不

好。反之，液晶的量增多時，雖然起始的霧化效果好，但最大澄清晰度也降低，使得對比度也降低。以下的實驗我們選擇 LC : NOA = 5 : 5 的比例進行。

表 3.

	LC:NOA65 =6:4	LC:NOA65 =5.5:4.5	LC:NOA65 =5:5	LC:NOA65 =4.5:5.5	LC:NOA65 =4:6
	sur0.25%				
	28 μ m-5mg				
	30 $^{\circ}$ C				
	3.8 mW/cm 2	3.8 mW/cm 2	3.8 mW/cm 2	3.8 mW/cm 2	3.8 mW/cm 2
	8min	8min	8min	8min	8min
V10	18	70	26	34	38
V90	50	96	52	68	96
T10	0.387	0.093	0.393	0.540	0.700
T90	4.325	1.028	4.537	4.570	1.483
Max	4.851	1.152	5.052	5.066	1.582
Mini	0.014	-0.019	0.008	0.133	0.610
對比	348.43	-59.62	619.65	38.00	2.59
編號	75	76	77	78	79

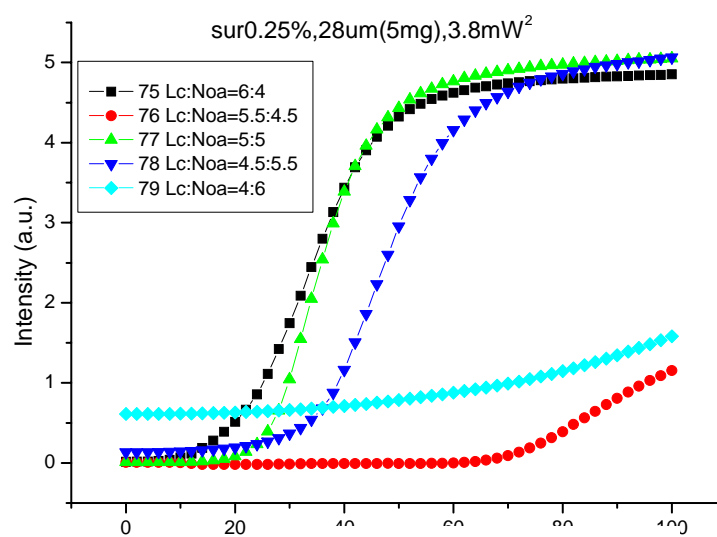


圖 16. 不同液晶比例

§3-2. 界面活性劑 (Surfactant) 添加量的探討：

當高分子分散液晶薄膜印加電場時，液晶分子會沿著電場方向瞬間轉動；當將電壓釋放時，液晶分子因受高分子之黏度等因素影響而無法沿著原來轉動之時間路徑回復。因此，添加界面活性劑，使液晶與高分子之間的界面張力變弱，因而降低應答時間及驅動電壓。所以我們嘗試不同界面活性劑添加量實驗。由數據表4. 及圖17. 內容可看出，界面活性劑的添加，有幫助降低驅動電壓的改善。不過添加量的增多，也使得初始的霧化效果變差。因此選擇 5mg(0.5%) surfactant 添加量作為後續實驗的參考。



表 4. (Optima Surfactant%)

	LC:NOA65=1:1			
	sur%	sur0.25%	sur0.5%	sur0.75%
	28 μ m-5mg			
	30°C			
	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²
	8min	8min	8min	8min
	V ₁₀	20	17	9
V ₉₀	40	34	22	21
T ₁₀	0.45	0.45	0.71	0.81
T ₉₀	5.3	5.63	5.92	5.38
Max	5.95	6.34	6.64	6.04
Mini	0.004	0.003	0.25	0.35
對比	1327.55	2255.05	26.97	17.35
編號	62m	63m	58M	64m

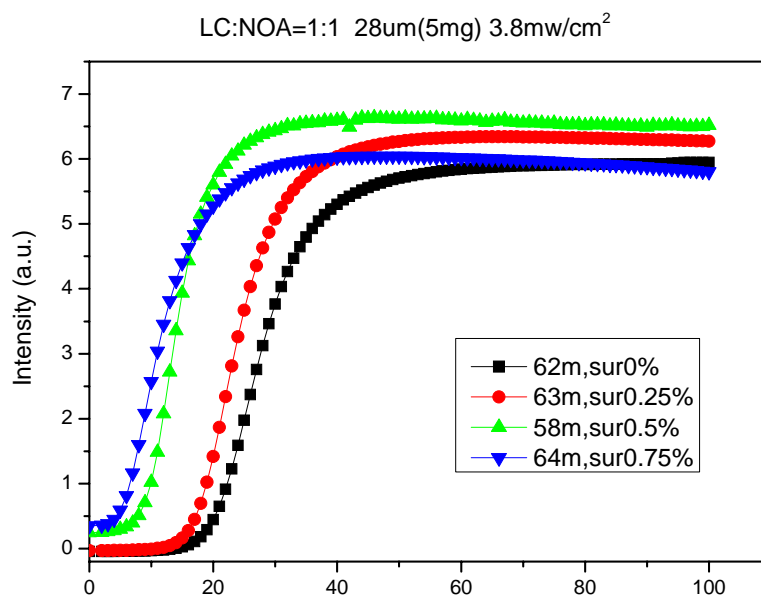


圖 17. 不同介面活性劑比例

3-3. 液晶薄膜厚度的探討：

導PDLC膜的驅動電壓 V_{th} 可用式(2-9)

估算：

$$V_{th} = \frac{d_0}{3a} \left(\frac{\sigma_l}{\sigma_p} + 2 \right) \left(\frac{K(l^2 - 1)}{\Delta \epsilon} \right)^{1/2}$$

d_0 ：表PDLC薄膜的厚度

a ：液晶微滴的長軸

b ：液晶微滴的短軸

σ_l ：液晶之電導

σ_p ：高分子基材電導

K ：液晶分子之彈性係數

l ：液晶微滴長短軸之比值即 a/b

$\Delta \epsilon$ ：液晶之介電值差

由上述物理特性中，我們知道液晶的膜厚會影響外在需求電場強度，

所以我們做了不同膜厚的實驗。數據表 5. 及圖 18. 的內容我們可以發現，當膜厚愈厚時(Spacer 粒徑愈大)，相對的初始霧化效果愈好。但是，玻璃的驅動電壓也愈來愈高。因為考量穩定度的情形，我們選擇 28um Cell Gap 為實驗的參考。

表 5.

	LC:NOA65=1:1		
	sur1%		
	7.5 μm	28 μm	47 μm
	30°C		
	3.8 mW/cm ²		
	8min		
V10	10	10	10
V90	24	26	34
T10	0.5242	0.4814	0.4769
T90	4.4090	4.2263	4.1958
Max	5.0601	4.9085	4.7095
Mini	0.1834	0.2065	0.1436
對比	27.59	23.77	32.79
編號	16C	17C	18C

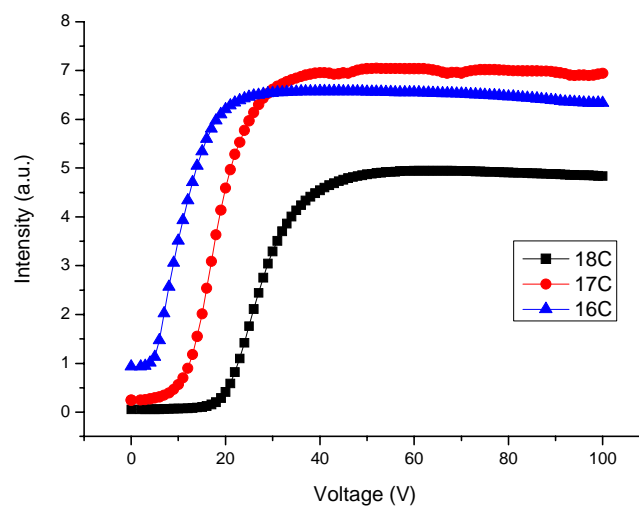


圖 18. 不同液晶膜厚

3-4. Spacer 添加量的探討：

上述的膜厚實驗中，我們也嘗試相同的膜厚但是不同的 Spacer 添加量發現由根據 表 6. 及 圖 19. 的實驗數據內容，Spacer 的添加量愈多，可能降低初始的霧化效果而降低了對比值，而且考量成本以及製作的穩定性，所以選用了 5mg(0.5%) 的添加量。

表 6.

	LC:NOA65=1:1					
	sur0.5%					
	30°C					
	28 μm-30mg		28 μm-5mg		28 μm-10mg	
	2.6 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	2.6 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	2.6 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²
	8min	8min	8min	8min	8min	8min
V10	8	8	8	9	8	12
V90	24	24	22	22	21	26
T10	0.8	0.73	0.77	0.71	0.96	0.77
T90	5.56	5.27	6.12	5.92	6.37	6.06
Max	6.18	5.85	6.86	6.64	7.14	6.76
Mini	0.31	0.27	0.31	0.25	0.3	0.17
對比	20.17	22.01	22.00	26.97	23.68	40.84
編號	54L	54M	58L	58M	60L-new	60M

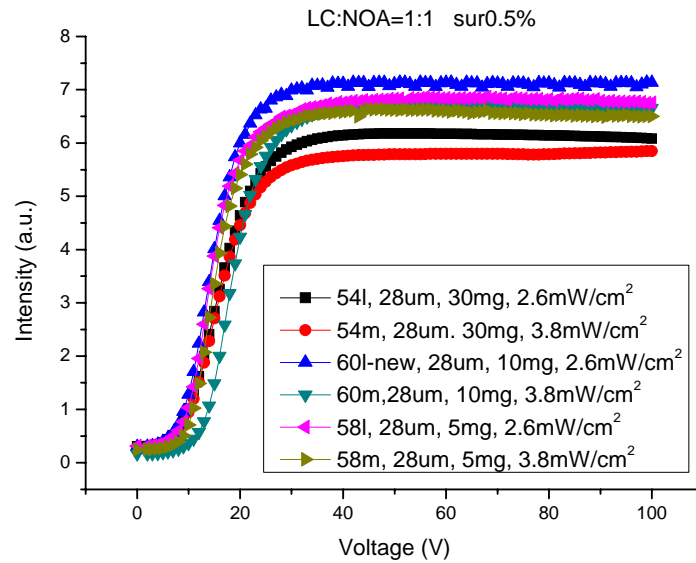


圖 19. 不同 spacer 添加量比例



3-5. 液晶薄膜成型條件的探討：

在初期得實驗過程中我們發現，在實驗數據表 7. 及圖 20. 中是相同一片玻璃不同位置測的的結果。可以看出玻璃的製作並不是那麼的完美。因此，往下探討玻璃成型的條件，如 UV 光量強度、時間以及襯底的相關。

表 7. LC:NOA65=5:5

LC:NOA65=5:5							
sur0.25%							
28 μm -5mg							
30°C							
	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²
	8min	8min	8min	8min	8min	8min	8min
V ₁₀	8	8	8	8	8	8	8
V ₉₀	20	5.44504	6.48758	6.55471	5.7358	6.12057	5.95339
T ₁₀	0.39949	0.55738	0.67263	0.37002	0.72356	0.59832	0.6379725
T ₉₀	5.44504	6.48758	6.55471	5.32875	6.12057	6.26276	6.19519
Max	6.24648	7.31942	7.28145	6.33889	6.83755	6.97248	7.102725
Mini	0.113	0.10641	0.12599	0.12938	0.15309	0.113	0.1246225
對比	55.28	68.79	57.79	48.99	44.66	61.70	56.99
編號	721	722	723	724	725	726	72/2356

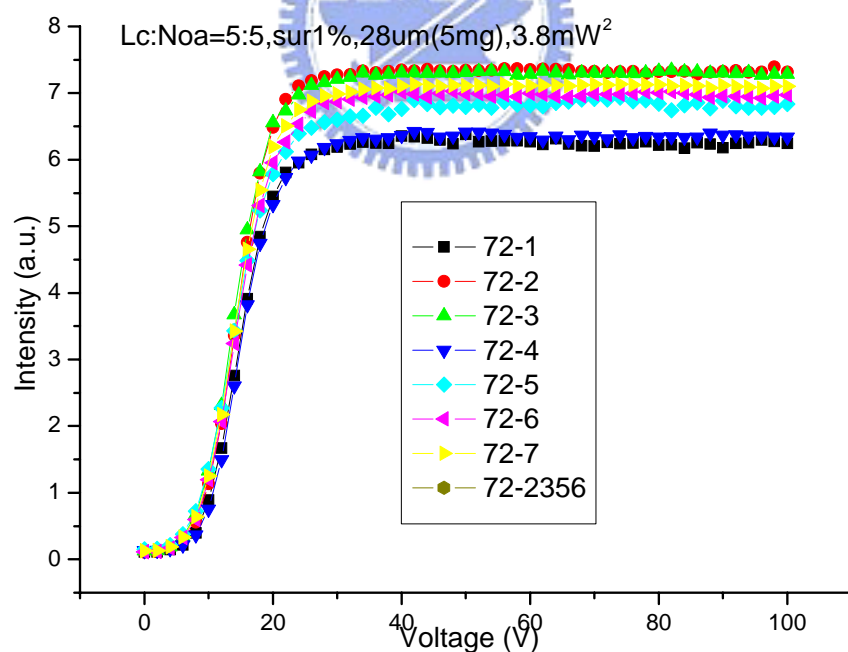


圖 20. 不同位置量測結果

3-5-1. UV 光量強度的探討：

數據表 8. 及圖 21. 顯示 UV 光強度有助於對比度的提升。另外，考量聚合物的聚合效果，我們使用 $3.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 8min. 成膜條件。表 8.

	LC:NOA65=1:1		LC:NOA65=1:1	
	sur1%		sur0.5%	
	28 μm		28 μm	
	30°C		30°C	
	2.6 mW/cm^2	3.8 mW/cm^2	2.6 mW/cm^2	3.8 mW/cm^2
	8min	8min	8min	8min
V_{10}	6	6	8	8
V_{90}	19	20	24	24
T_{10}	0.87	0.56	0.8	0.73
T_{90}	4.05	5.17	5.56	5.27
Max	4.53	5.78	6.18	5.85
Mini	0.54	0.47	0.31	0.27
對比	8.32	12.21	20.17	22.01
編號	51L	51M	54L	54M

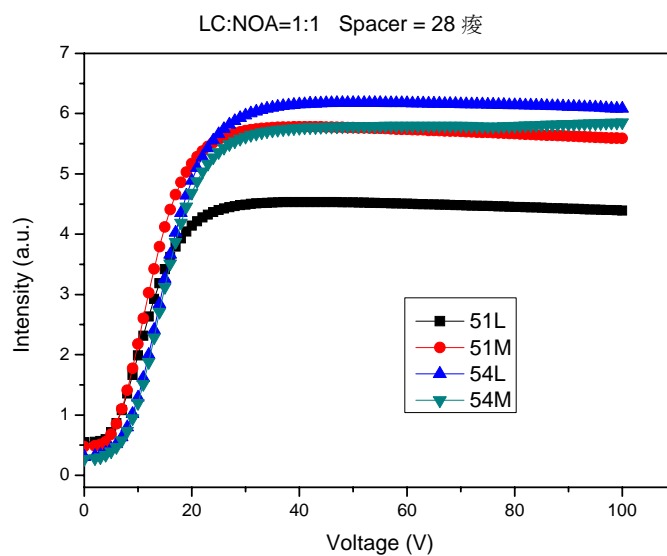


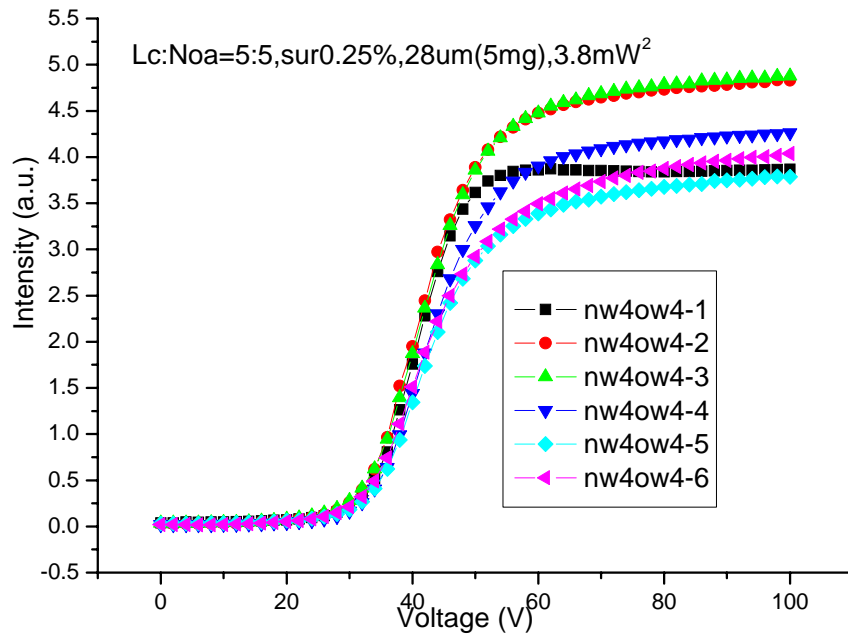
圖 21. 不同 UV 能量

3-5-2. 玻璃襯底的探討：

表 9. 表 10. 及 圖 22. 圖 23. 數據是玻璃在 UV 硬化成型時，底下的襯底使用白紙與黑紙的差異。由於原來的鋁板表面污穢，可能造成吸光的強度不同，而影響玻璃成型後，並不是很均勻的表現。因此藉以襯底白紙，希望玻璃能有均勻的效果。

表 9. 白紙

	LC:NOA65=5:5					
	sur0.25%					
	28 μ m-5mg					
	30°C					
	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²
	8min	8min	8min	8min	8min	8min
V10	62	52	48	44	60	50
V90	90	80	76	72	88	78
T10	0.29586	0.33936	0.26024	0.22516	0.28983	0.24595
T90	2.93145	3.22535	3.46924	3.33131	2.93486	3.36846
Max	3.26899	3.59004	3.89194	3.75139	3.27387	3.76728
Mini	0.02566	0.0267	0.00421	0.00196	0.00284	0.00175
對比	127.40	134.46	924.45	1913.97	1152.77	2152.73
編號	nw4ow4-1	nw4ow4-2	nw4ow4-3	nw4ow4-4	nw4ow4-5	nw4ow4-6

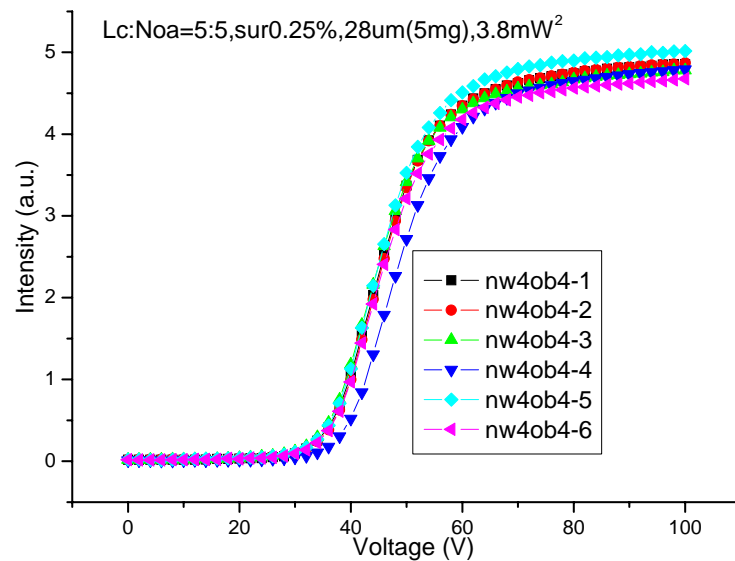


白紙

圖 22. 白紙襯底時不同位置結果

表 10. 黑紙

	LC:NOA65=5:5					
	sur0.25%					
	28 μm-5mg					
	30°C					
	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²	3.8 mW/cm ²
	8min	8min	8min	8min	8min	8min
V10	36	36	36	38	36	36
V90	60	60	60	64	60	60
T10	0.41231	0.38578	0.46892	0.30492	0.43847	0.37429
T90	4.34544	4.34718	4.30027	4.30898	4.50795	4.17764
Max	4.8566	4.87163	4.77851	4.79162	5.01387	4.67488
Mini	0.0156	0.02154	0.01696	0.00677	0.01384	0.01248
對比	311.32	226.17	281.75	707.77	362.27	374.59
編號	nw4ob4-1	nw4ob4-2	nw4ob4-3	nw4ob4-4	nw4ob4-5	nw4ob4-6



黑紙

圖 23. 黑紙襯底時不同位置結果

3-6. 奈米粒子添加效果的探討：

最後，我們做了添加奈米粒子在目標的 PDLC 內的實驗。由於高分子聚合物 NOA65 與 液晶表 E7 都是高黏度的液體，而奈米粒子又是這麼的微小輕浮，我們很難將兩者輕易的均勻混合。因此，我們先將液晶與高分子聚合物混合好後，再把奈米粒子加入其中。並且將混合液加熱至約 80°C 左右，此時液晶與高分子聚合物將會有很好的互溶，而且黏度也會降低許多。在這時候我們把它放入超因波震盪 10 分鐘，如此才能將奈米粒子均勻的混合其中。由 11、12、13. 及 圖 24、25、26、27、28、29. 數據圖表分別是添加不同的奈米粒子(13nm

Al₂O₃、20nm SiO₂及 20nm TiO₂)的效果，由數據以及圖表的分析，我們得到以下的推論。

6-1. Nano particle 添加量在某個範圍內，添加量對電壓降低有些微的幫助，但程度外就變相反。

6-2. Nano particle 添加量對起始電壓 $V_{th}(V_{10})$ 變化影響輕微，但對飽和電壓 $V_{sat}(V_{90})$ 變化影響就很大。

6-3. Nano particle 添加會使透過率降低。

6-4. Nano particle 添加量到某些程度(約 0.2%以上)，會呈現不溶解的顆粒聚集現象。

表 11. 13nm Al₂O₃

	0.2mg	0.5mg	1.0mg	2.0mg	5.0mg	No Nano particle
	LC:NOA65=5:5					
	sur0.5%					
	28 μm-5mg					
	30°C					
	3.8 mW/cm ²					
	8min					
V10	6	6	8	10	8	8
V90	22	22	22	68	36	22
T10	0.7615	0.8644	1.1630	0.4912	0.5907	0.9677
T90	6.7687	6.9210	7.0472	6.5220	6.6064	6.9160
Max	7.5342	7.6997	8.1022	7.3063	7.3531	7.9035
Mini	0.4775	0.5254	0.6343	0.1093	0.2000	0.5218
對比	15.7768	14.6547	12.7727	66.8596	36.7742	15.1463
編號	Ai1(0.02%)	Ai2(0.05%)	Ai3(0.1%)	AK1(0.2%)	AK2(0.5%)	bkp

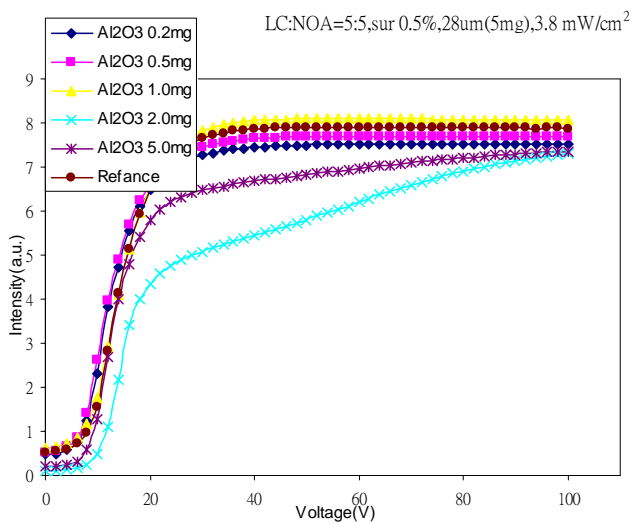


圖 24. 13nm Al₂O₃ 添加不同比例

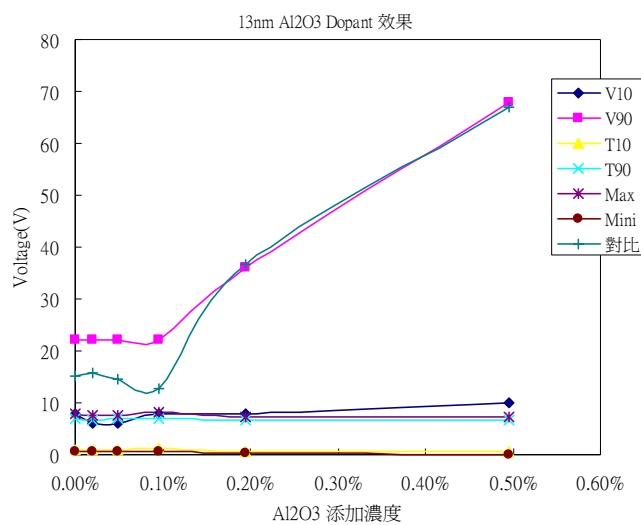


圖 25. 13nm Al₂O₃ 添加不同比例之變化

表 12. 20nm SiO₂

	0.2mg	0.5mg	1.0mg	2.0mg	5.0mg	No Nano particle
LC:NOA65=5:5						
sur0.5%						
28 μm-5mg						
30°C						
3.8 mW/cm ²						
8min						
V10	8	8	8	10	10	8
V90	28	22	20	74	30	22
T10	0.8404	1.0480	0.8040	0.8272	0.3923	0.9677
T90	7.3103	7.0488	6.7341	6.8953	6.9322	6.9160
Max	8.1042	8.0293	7.6743	7.6544	7.7621	7.9035
Mini	0.4719	0.5902	0.3045	0.3832	0.0964	0.5218
對比	17.1744	13.6055	25.2006	19.9761	80.5295	15.1463
編號	Sai1(0.02%)	Sai2(0.05%)	Sai3(0.1%)	SK1(0.2%)	SK2(0.5%)	bkp

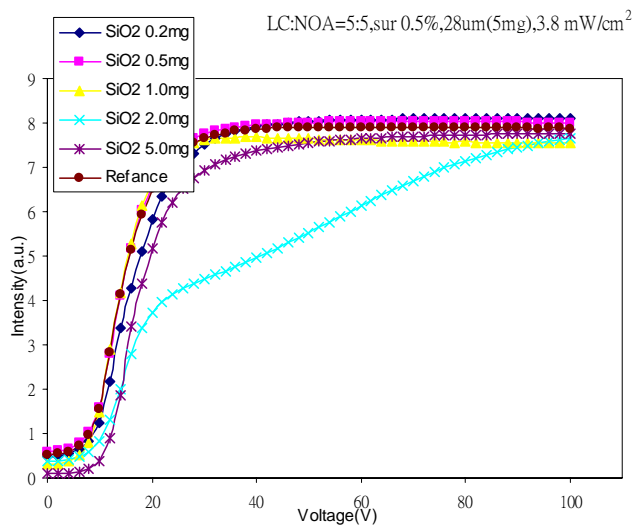


圖 26. 20nm SiO₂ 添加不同比例

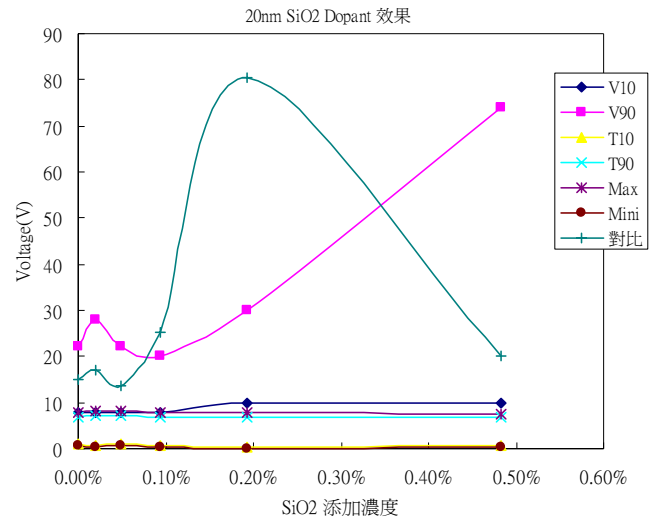


圖 27. 20nm SiO₂ 添加不同比例之變化

表 13. 20nm TiO₂

	0.2mg	0.5mg	1.0mg	2.0mg	5.0mg	No Nano particle
LC:NOA65=5:5						
sur0.5%						
28 μm-5mg						
30°C						
3.8 mW/cm ²						
8min						
V10	10	8	6	8	8	8
V90	26	22	22	18	68	22
T10	0.7250	1.0408	0.8381	0.8948	0.4909	0.9677
T90	6.7417	6.9273	6.7132	6.0602	5.4352	6.9160
Max	7.6228	7.8100	7.4101	7.0022	6.0504	7.9035
Mini	0.2340	0.4262	0.4966	0.3399	0.2061	0.5218
對比	32.5699	18.3247	14.9225	20.6018	29.3612	15.1463
編號	Ti1(0.02%)	Ti2(0.05%)	Ti3(0.1%)	TK1(0.2%)	TK2(0.5%)	bkp

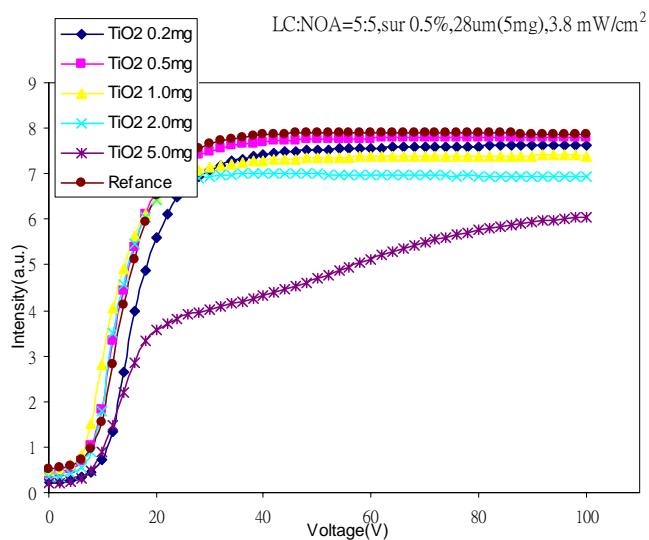


圖 28. 20nm TiO₂ 添加不同比例

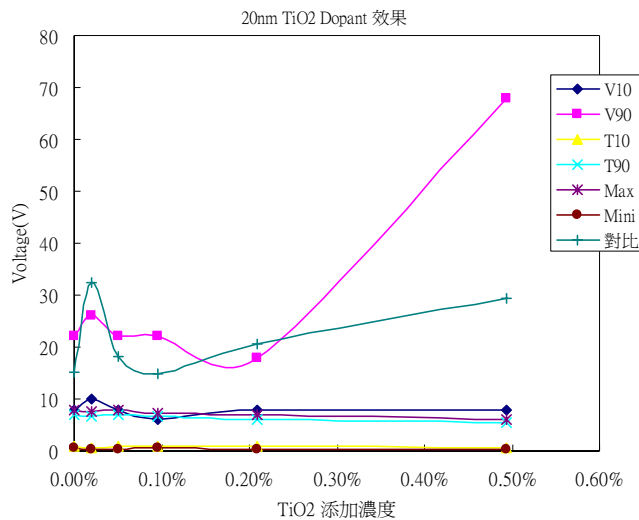


圖 29. 20nm TiO₂ 添加不同比例之變化



第四章 結論：

本研究擬藉由奈米粒子的添加，來改善 PDLC 液晶顯示器的光電效果。結果顯示添加微量的奈米粒子確實有助益驅動電壓的降低。但是，對比度也有些微的損失。然而，當添加量加大後，對對比度有很大的幫助。但是，玻璃的飽和電壓(V90)，也隨著增加，還有最大透光度有有些微的減小。如果，這樣的程度對使用著來說，並不會造成太大的阻礙的話，添加微量的奈米粒子於 PDLC 液晶顯示器裡面，還是有不錯的效果。

另外，在實驗過程中，發現玻璃的成型條件，如 UV硬化時，玻璃的溫度也是有不少的影響。只因，調控不易沒有深入去實驗及探討。我想這次的實驗數據不盡穩定，這個因素佔有不小的影響力。希望未來的實驗安排上，對這個因素在詳加探討。

參考文獻：

- (1)Liquid Crystals, edited by S. Chandrasekhar, F. R. S. (Cambridge University Press, USA, 1992).
- (2)The Physics of Liquid Crystals, edited by P. G. de Gennes and J. Prost (Oxford University Press, New York, 1993).
- (3)Optical Electronics, edited by A. Yariv (Saunders College Publishing, USA, 1991).
- (4)P.G. de Gennes , The Physics of Liquid Crystals , Oxford University Press , Oxford (1974).
- (5)P.S. Drzaic , Liquid Crystal Dispersions , World Scientific Press , Singarpore (1990).
- (6)“Effect of director distortions on morphologies of phase separation in liquid crystals” PHYSICAL REVIEW E, VOLUME 65, 060701~
- (7)“PDLC films for control of light transmission” W Korner et al 1994 J. Phys. D: Appl. Phys. **27** 2145-2151

- (8)“Reaction-Induced Phase Separation Dynamics: A Polymer in a Liquid Crystal Solvent” J. B. Nephew, T. C. Nihei, and S. A. Carter*
VOLUME 80, NUMBER 15 PHYSICAL REVIEW LETTERS 13
APRIL 1998
- (9)“Phase modulation with polymer-dispersed liquid crystals” P.J.W. Hands*, A.K. Kirby, and G.D. Love
- (10) 曾信傑, “紫外光可聚合液晶配方之製備及其作為液晶顯示器光學膜之應用研究”, 碩士論文, 國立交通大學, 2003。
- (11) 黃宣瑜, “液晶-聚合物薄膜在全像光柵之研究”, 碩士論文, 國立中山大學, 2000。
- (12) 曾育南, “高雙折射率液晶化合物及膽固醇型液晶之合成與鑑定”, 碩士論文, 國立交通大學, 2002。
- (13) 盧燕玲, “界面活性劑對高分子分散液晶薄膜光電特性之影響”, 碩士論文, 國立台灣科技大學, 2002。
- (14) 劉品妙, “雷射光強比值對記錄「液晶-聚合物」混合薄膜形成全像光柵時動態耦合效應影響之研究”, 碩士論文, 國立成功大學, 2001。