

一種利用摻雜染料液晶凝膠之電控偏光片

研究生：羅春祥

指導教授：林怡欣 教授

國立交通大學顯示科技研究所

摘要

利用摻雜染料之液晶凝膠的技術，我們展示一種電控式偏光片，此一偏光片之機制結合了染料分子的光吸收作用、聚合物網絡的光散射作用與液晶排列的方式。本論文中，我們利用場發射電子掃描顯微鏡去觀察摻雜染料之液晶凝膠內的聚合物網絡形態，並且探討光聚合溫度與高分子單體濃度對此的影響。實驗結果顯示，聚合物網絡是由許多奈米大小的高分子顆粒所組成，並垂直於玻璃基板。此外，聚合物網絡與高分子顆粒的大小與光聚合溫度以及高分子單體濃度息息相關：隨著光聚合溫度的升高，聚合物網絡與高分子顆粒也跟隨著增大。不同大小的聚合物網絡也明顯影響著電控式之偏光片的光電特性。此電控偏光片操作在穿透式模式下，在光聚合溫度 10°C 時，消光比為 10:1，操作電壓約 30 V_{rms} ，反應速度約 6 ms 。同時，考慮光吸收作用與光散射作用，我們也對摻雜染料之液晶凝膠進行光學特性的計算分析。同時，我們對顏色的問題進行探討，並提出不同的方法來解決顏色的問題。最後，我們展示利用摻雜染料之液晶凝膠實現的光電元件--電控式光圈。

An Electrically Tunable Polarizer Using Dye-doped Liquid Crystal Gels

Student: Chung-Hsiang Lo

Advisor: Prof. Yi-Hsin Lin

Department of Display Institute
National Chiao Tung University

Abstract

An electrically tunable polarizer using dye-doped liquid crystal (LC) gels is demonstrated. The main mechanism of such a polarizer is a combination of the light absorption and the scattering owing to dichroic dyes and poly-domains resulting from polymer networks. In this thesis, we observe the morphologies of dye-doped liquid crystal gels by a scanning electron microscopy. The polymer networks perpendicular to the glass substrates are chain-linked by lots of nano-sized polymer grains. The sizes of poly-domains and polymer grains depend on curing temperatures and monomer concentrations. The domain sizes of polymer networks and the sizes of polymer grains increase by increasing the curing temperature. The domain sizes have influence on electro-optical properties of the electrically tunable polarizers. In our experiments, the maximum contrast ratio of the polarizer can be electrically tuned is around 5:1~10:1 at 10°C curing temperature. The operating voltage is around 30 V_{rms}. The response time is around ~ 6ms. The optical analysis based on the scattering theory and the absorption theory is discussed as well. Furthermore, we focus on the color issue of dye-doped LC gels and provide several methods to improve the colors. One application of electrically tunable iris is also demonstrated.

誌謝

碩士班二年的生活，看似過的很漫長，但也來到結尾的日子。這一路走來，失敗的淚水與成功的歡笑交替，也認識許多相互砥礪的好夥伴。對於這二年來所有關心我的人，向你們說聲謝謝。

首先誠摯地感謝林怡欣老師，除研究上的耐心教導，更教導我更多做人處事的道理，與如何善用自己的優點與改善缺點，建立正確的態度與觀念。直至最後一刻，仍然與我們奮鬥到底，那一份精神讓我感動不已。感謝王淑霞老師，對光電領域的熱誠，讓我深受感動。平常有空也會來到實驗室，關心我們的生獲、並分享自身的經驗，與教導做研究應有的態度給我們。感謝交通大學應化所許千樹教授提供電子顯微鏡儀器、中山大學光電系林宗賢教授提供膽固醇型液晶、吳勇勳博士與何正偉先生在視角圖上的協助，你們的提供的資源，使此論文更加豐富。

二年的日子，有你們的陪伴，讓我在實驗室生活直得懷念與回味。感謝弘峻學長與雨時，在我們拼論文的時候，扛下實驗室所有的雜物並努力鞭策我們離開；感謝威志、青樺與炯寬，在拼畢業的日子，我們互相勉勵一起熬過；感謝宏山、俊霖與庭玉，在苦悶的實驗當中提供許多歡笑。感謝辰歲、宗翰、鈺智等學弟，你們的幫忙讓我在緊湊寫論文時有機會喘口氣。

感謝我的朋友永政、瓊美、依婷與慶雯，在我低潮的時候給予建議與舒壓的管道。感謝教會弟兄姊妹義向與鈺欣的禱告，讓我深感神與我同在，並把榮耀歸於神。

最後，要感謝我的家人姐姐羅青蘭以及妹妹羅秀華在我碩士班的生活中，無微不至地照顧我媽媽羅鄭對女士，並打理家裡所有的事務，好讓我無後顧之憂專心於研究上，謝謝你們並謹以此論文獻給你們。

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
表目錄.....	XI
第 1 章 緒論.....	1
第 2 章 理論.....	4
2.1 動機.....	4
2.2 操作原理.....	5
2.3 理論探討.....	8
2.3.1 吸收係數.....	8
2.3.2 散射係數.....	10
2.3.3 聚合物網絡大小對散射的影響.....	13
2.4 偏光片的評估與優化.....	15
第 3 章 實驗方法與光電特性之量測.....	17
3.1 液晶盒製作.....	17
3.2 量測裝置.....	18



3.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy)製程與樣品 製備.....	20
第 4 章 實驗結果	23
4.1 摻雜染料之液晶凝膠的表面型態(掃描式電子顯微鏡 -Scanning Electron Microscopy)	23
4.1.1 光聚合溫度之效應.....	24
4.1.2 高分子單體(monomer)濃度之效應	26
4.2 摻雜染料之液晶凝膠的光電特性	29
4.2.1 製作條件對摻雜染料之液晶凝膠電光特性影響	29
4.2.1 高分子單體(monomer)濃度之效應	33
第 5 章 顏色問題與改善	39
5.1 染料的混合.....	39
5.2 膽固醇型液晶補償.....	41
5.3 色域圖.....	43
5.4 視角特性.....	45
第 6 章 結果與討論	47
6.1 結果整理.....	47
6.2 結果分析.....	50
6.3 摻雜染料之液晶凝膠的相分離	55
第 7 章 應用—電控光圈	56

第 8 章 結論與展望	57
參考文獻.....	59
附錄 A.....	61



圖目錄

圖 1-1 偏光片的分類.....	1
圖 2-1 觀察摻雜染料之液晶凝膠在燈箱下的效果。P:偏光片；R:摩擦方向。.....	4
圖 2-2 二色性染料之特性.....	5
圖 2-3 摻雜染料之液晶凝膠的工作原理示意圖 (a)不加電壓的狀態，(b)外加電壓>臨界加電壓的狀態，(c)外加電壓>>臨界電壓.....	6
圖 2-4 液晶轉動之座標軸.....	8
圖 2-5 量測吸收係數之示意圖.....	9
圖 2-6 光散射示意圖.....	10
圖 2-7 不同入射光偏振方向與反射率的關係.....	13
圖 2-8 不同偏振角下之散射係數對液晶傾角的變化.....	14
圖 2-9 不同偏振角下之散射係數對聚合物網絡大小的變化.....	14
圖 2-10 自然光穿過一吸收型偏光片後的穿透率之示意圖.....	15
圖 2-11 二相互夾一夾角為 θ 的偏光片穿透率之示意圖.....	16
圖 3-1 電光特性量測實驗裝置.....	19
圖 3-2 頻譜量測裝置.....	20
圖 3-3 場發射電子顯微鏡.....	20
圖 3-4 Flow chart for SEM.....	22

圖 4-1 掃描式電子顯微鏡結構.....	23
圖 4-2 不同光聚合溫度下的摻雜染料之液晶凝膠 -- 正視圖 (Top View).....	24
圖 4-3 不同光聚合溫度下摻雜染料之液晶凝膠--polymer grains.....	25
圖 4-4 光聚合溫度對高分子顆粒對的影響.....	25
圖 4-5 不同光聚合溫度下摻雜染料之液晶凝膠 -- 側視圖 (Side View).....	26
圖 4-6 光聚合溫度對聚合物網絡的影響.....	26
圖 4-7 摻雜染料之液晶凝膠在不同高分子單體濃度下的電子顯微鏡圖--正視圖 (Top View).....	27
圖 4-8 不同高分子單體濃度下之摻雜染料之液晶凝膠 – polymer grains.....	28
圖 4-9 為改變入射光偏振態下之顯微鏡圖.....	29
圖 4-10 為改變入射光偏振態與聚合溫度之電光特性.....	30
圖 4-11 偏光顯微鏡觀察不同光聚合溫度之摻雜染料之液晶凝膠.....	31
圖 4-12 (a)光聚合溫度與最大反射率的關係 (b)光聚合溫度與臨界電壓的關係.....	31
圖 4-13 光聚合溫度與對比度的關係.....	32
圖 4-14 不同偏振態下光聚合溫度與反應時間的關係.....	33
圖 4-15 不同單體濃度的電光特性圖.....	34
圖 4-16 偏光顯微鏡觀察不同聚合物單體濃度之摻雜染料之液晶凝膠	

.....	35
圖 4-17 (a)單體濃度與最大反射率的關係 (b)單體濃度與臨界電壓的 關係	36
圖 4-18 偏光顯微鏡觀察不同光聚合溫度之摻雜染料之液晶凝膠.....	36
圖 4-19 染料濃度與反應時間的關係.....	37
圖 4-20 (a)二正交偏光片；(b)利用摻雜染料液晶凝膠之偏光片.....	37
圖 4-21 利用二片摻雜染料液晶凝膠之偏光片	38
圖 5-1 提出改善顏色的方法.....	39
圖 5-2 摻雜染料之液晶凝膠的液晶盒照片	40
圖 5-3 偏光顯微鏡下之摻雜染料之液晶凝膠(a)dye:S428, (b)dye47240	
圖 5-4 摻雜混合染料之液晶凝膠的頻譜圖	40
圖 5-5 使用膽固醇型液晶頻譜圖.....	41
圖 5-6 加入膽固醇型液晶.....	42
圖 5-7 Color matching function.....	44
圖 5-8 摻雜染料之液晶凝膠的色域圖.....	45
圖 5-9 摻雜染料之液晶凝膠之視角圖.....	46
圖 6-1 (a) 二色性常數對電壓的變化,(b)穿透差值對 $H_{//}$ 的變化	52
圖 6-2 不同單體濃度下 (a) 二色性常數對電壓的變化,(b)穿透差值 對 $H_{//}$ 的變化.....	54
圖 6-3 摻雜染料之液晶凝膠的相分離.....	55

圖 7-1 摻雜染料之液晶凝膠之應用—電控式光圈.....56



表目錄

表 3-1 實驗儀器表.....	18
表 4-1 摻雜染料液晶凝膠之電控偏光片其消光比.....	38
表 4-2 二片摻雜染料液晶凝膠之電控偏光片的消光比.....	38
表 5-1 加入膽固醇型液晶前後，液晶凝膠紅色的成分。.....	42
表 6-1 光聚合溫度對聚合物網絡的影響.....	47
表 6-2 光聚合溫度對高分子顆粒的影響.....	47
表 6-3 光聚合溫度對高分子鏈寬度的影響.....	47
表 6-4 單體濃度對高分子顆粒的影響.....	47
表 6-5 光聚合溫度對反射率的影響.....	48
表 6-6 光聚合溫度對電光特性的影響.....	48
表 6-7 單體濃度對聚合物網絡的影響.....	48
表 6-8 單體濃度對聚合物網絡的影響.....	49
表 6-9 散射係數計算.....	50
表 6-10 光聚合溫度對二色性常數的變化.....	51
表 6-11 單體濃度對二色性常數的變化.....	53

第 1 章 緒論

西元 1888 年，奧地利植物學家 Friedrich Reinitzer 觀察加熱膽固醇苯甲酸酯時，發現此化合物有 2 個熔點：加熱到某一溫度時，由固態變成混濁液態，在持續升高溫度，混濁的液體變為清亮的液體，此為發現液晶的開始[1]。接著，德國物理學家 Otto Lehmann 更進一步地確認了液晶的雙折射(birefringence)特性。經過一個世紀多的努力，人們對液晶的認識更多並瞭解其特性，現今已應用於像是液晶顯示器，手機電子產品，與生醫光電等許多領域上。

偏光片(Polarizer)，廣泛使用於光電元件，例如液晶顯示器、偏光太陽眼鏡、光纖通訊等等，其能使某一特定電場偏振方向通過，其他電場偏振方向則被吸收。偏光片依照物理原理可分類為下列幾種，吸收型、雙折射型、散射型與反射型[2]。

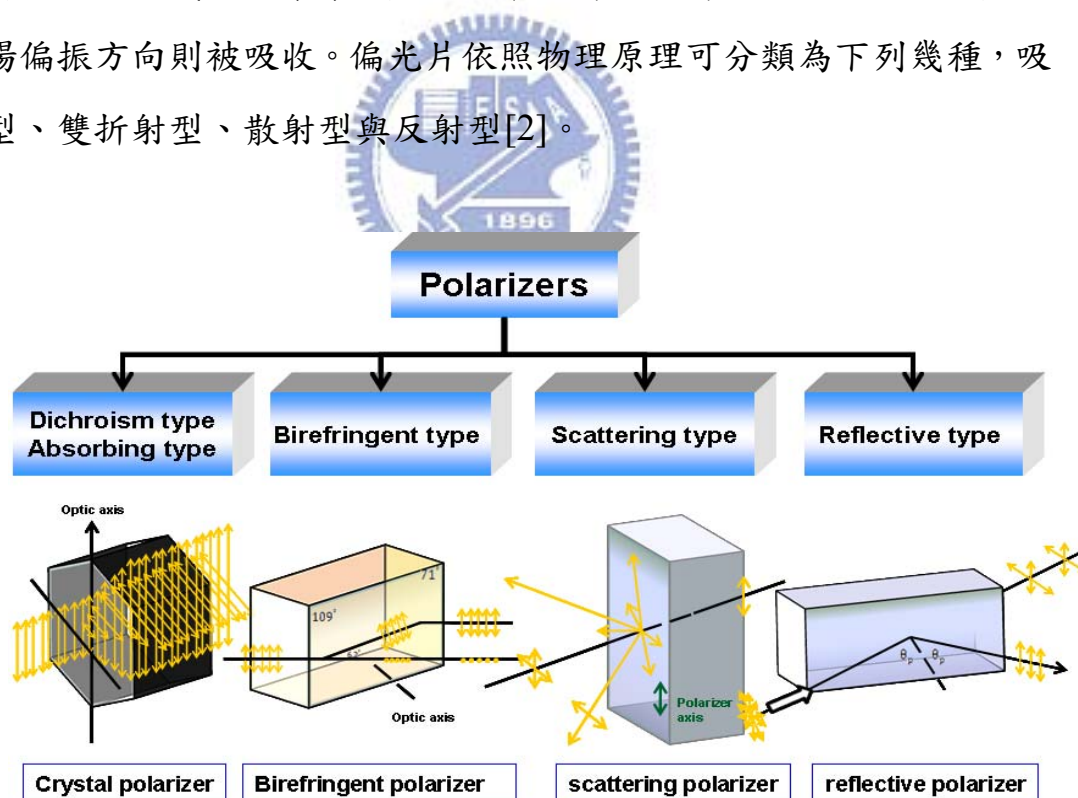


圖 1-1 偏光片的分類

吸收型的偏光片為利用金屬柵(wire grid)或二色性材料，對於不同偏振方向光的吸收不同來實現。由 Land 所發明的 Polaroid 偏光片，

也稱為 H-Sheet，最為普遍使用，其製作方法為摻雜碘分子或二色性材料於聚合物薄膜，再沿一方向拉伸薄膜，使分子沿某一方向排列，因此沿此方向偏振的光會被吸收。雙折射型偏光片的原理是利用材料本身雙折射的特性，對於不同偏振方向的光有不同的折射率與折射角，因此可分離出某一偏振方向的光。散射型的偏光片，為光的偏振方向會沿著原子的極化方向振動，進而產生出某一偏振方向的光。反射型偏光片為利用布魯斯特角(Brewster's)的原理，可使 TM 的光全部穿透，使 TE 的光部分反射與部分穿透，因而反射的光就只有 TE 光。非吸收型的偏光片常應用於液晶顯示器來提高背光源的使用效率 [3]。

除上述傳統偏光片之外，還有利用不同機制去調控偏振狀態，像是利用灌入液晶於光纖或晶體光纖(Photonic crystal fiber)內，利用電場改變液晶方向，進而改變光纖內的折射率，因此可選擇某偏振方向的光留在光纖內，可應用於光纖通訊和光纖感測器上[4]。抑或是利用膽固醇型液晶特有的旋光性，同旋性的圓偏振光反射，反旋性的圓偏振光則穿透，利用這特性可做成圓偏振之偏光片，可應用於顯示器提高對比度[5]。

使用摻雜染料之負型液晶凝膠可實現不需偏光片的軟性光電開關[6]，其優點為高光效率，廣視角，製程簡化，降低成本。在某特定製程條件下，其反射率最高可達~55%、對比度~450:1、反應速度~6.4ms。本論文中，利用摻雜染料之液晶凝膠技術，實現一種可電控之偏光片，在光聚合溫度為 10°C 時，且操作在穿透模式下，其消光比可調控範圍約為 5:1~10:1，其反應速度可達 6 毫秒。我們討論在不同的製作條件下和材料濃度對此偏光片的電光特性影響。另外，也利用掃描式電子顯微鏡來觀察摻雜染料之液晶凝膠內聚合物網絡

(Polymer network)形態，並且探討光聚合溫度(Curing temperature)與高分子單體濃度(monomer concentration)對此的影響。

本論文目的在於利用摻雜染料之液晶凝膠來實現一種電控式偏光片。論文第 2 章說明我們的動機及原理。第 3 章介紹所使用的液晶材料及量測方法。第 4 章為實驗結果：不同製作條件下對聚合物網絡的形成與電光特性的影響。第 5 章探討顏色的問題與開發。第 6 章為實驗結果與理論的探討。第 7 章介紹此液晶凝膠的一些應用，最後為結論與展望



第 2 章 理論

2.1 動機

我們利用摻雜染料之液晶凝膠技術，結合了散射與吸收特性，來模擬一種電控式偏光片。一般偏光片其消光比(extinction ratio)為定值，且不能改變。平行與垂直偏光片吸收軸之光，在經過偏光片之後，其比值定義為此偏光片的消光比。圖 2-1 為觀察摻雜染料之液晶凝膠在燈箱下的效果，我們使用一線性之偏光片，使燈箱出來的光轉換為線性偏振再入射液晶凝膠。圖 2-1(a)與圖 2-1(b)分別為入射光的偏振方向平行與垂直液晶排列方向時的結果，比較這二張圖，在不同偏振方向下的入射光，摻雜染料之液晶凝膠的穿透率不同，說明液晶凝膠有偏振態選擇性的特性，我們利用此特性來實現偏光片。又摻雜染料之液晶凝膠在不同的驅動電壓下，對於光的吸收與散射程度不同，因此在不同偏振方向下的穿透率的強度也跟隨著不同，因此可達到電控的特性。我們利用液晶、高分子與染料來實現一其消光比可電控且快速響應之偏光片。

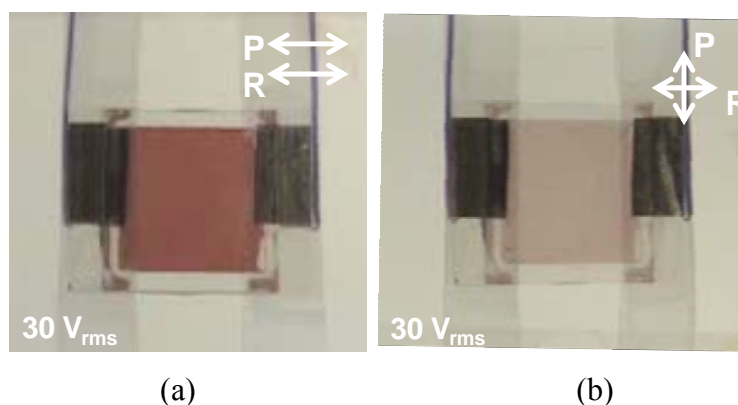


圖 2-1 觀察摻雜染料之液晶凝膠在燈箱下的效果。P:偏光片；R:摩擦方向。

2.2 操作原理

液晶盒基本結構如圖 2-3 所示，由 2 片 ITO 玻璃基板組成，玻璃基板內部鍍有垂直配向層，且經過平行摩擦處理(rubbing)。液晶混合物含有負型液晶、聚合物單體與二色性染料。二色性染料與液晶相似，如圖 2-2 所示為單軸晶體，其特性如下：當入射光的偏振態方向平行於染料之長軸時，此時光會被強烈的吸收(α_{\parallel})；反之，當入射光的偏振態方向垂直於染料之長軸時，光被吸收的程度最小(α_{\perp})。二吸收係數的比值($\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$)稱為二色比(dichroic ratio)，對於顯示器的對比度有很大的影響。一般賓主型液晶顯示器的對比度約為 5:1，反射率約為~40-50%。低對比度是受限於染料的二色比。所以，光的吸收部份為染料所造成。染料具有吸收特定波長範圍的特性，因而當光經過染料後，某波段的光會穿透，因而使光看起來像著色一般。當施加電壓於液晶盒上時，液晶開始轉動，對入射光而言折射率改變，由於液晶分子與高分子之間的折射率不匹配，造成光的散射，此為散射的部份。散射強度除了與折射率有關，另與入射光的波長、散射物體的大小與形狀有密切的關係。

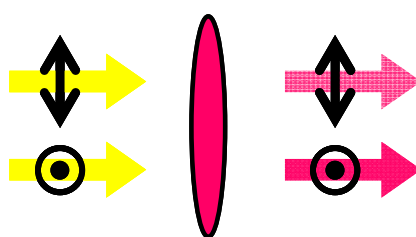


圖 2-2 二色性染料之特性

圖 2-3(a)為不施加電壓於液晶盒上，液晶、染料與聚合物網絡垂直玻璃基板，不同偏振方向的入射光看到的折射率都為液晶短軸之折射率(n_o)，與聚合物的折射率(n_p)相匹配，此時只有弱吸收與沒有散

射。圖 2-3(b)，當施加電壓大於閾值電壓(threshold voltage)時，負型液晶開始朝垂直電場方向轉動，伴隨著染料被液晶帶動，由於液晶盒經過平行摩擦處理，液晶分子與染料分子朝著摩擦方向倒下，此時，由於染料的吸收特性與折射率不匹配所造成的散射，光強漸漸衰減。入射光可分為二偏振方向相互垂直的分量，且依液晶雙折射性可分為異常折射率的光(extraordinary ray, n_e ，圖 2-3(c)橘色的光)，與尋常折射率的光(ordinary ray, n_o ，圖 2-3(c)黃色的光)。圖 2-3(c)，當電壓遠大於閾值電壓，液晶與染料分子都平躺於玻璃基板上，此時吸收與散射最強。由於液晶盒經過平行摩擦處理，異常折射率的光被強吸收與強散射，尋常折射率的光則只有弱吸收且不會散射(弱散射)。

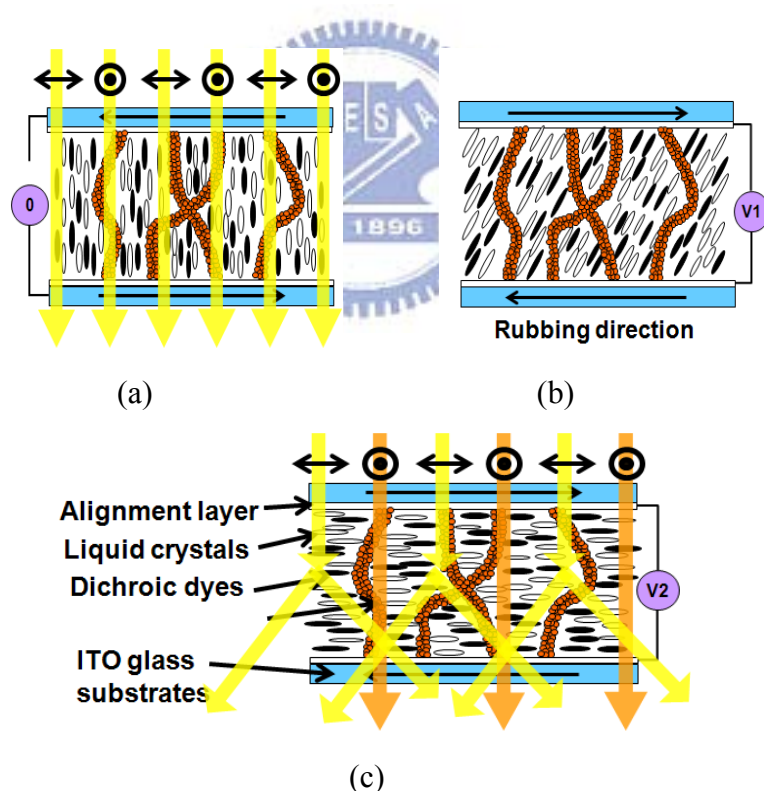


圖 2-3 摻雜染料之液晶凝膠的工作原理示意圖 (a)不加電壓的狀態，(b)外加電壓>臨界加電壓的狀態，(c)外加電壓>>臨界電壓

利用參雜染料之液晶凝膠所製的偏光片，有二種操作模式。第一個模式如圖 2-3(c)所示，e-ray 因強吸收與強散射使光強變弱，o-ray

的光強沒有太大的改變，因而只剩下 o-ray 的光。另一種模式為操作在不施加電壓與施加大電壓之間，如圖 2-3(a)與圖 2-3(c)所示，在不施加電壓時，e-ray 與 o-ray 的光強相同，但在施加高電壓時，e-ray 光強大幅下降，而 o-ray 光強不變。



2.3 理論探討

摻雜染料之液晶凝膠的暗態由染料強烈的光吸收及聚合物網絡散射光所形成，所以同時考慮吸收和散射的效應。依據 Beer's Law，反射率 R 隨吸收和散射強度增加而降低[6]，以及考慮入射光的偏振態方向，我們可以寫出下列二個式子：

$$R_{//}(\theta) = e^{-\alpha_{//P}(\theta) \cdot 2d} \cdot e^{-\beta_{//}(\theta) \cdot 2d} \quad (2-1)$$

$$R_{\perp}(\theta) = e^{-\alpha_{\perp V}(\theta) \cdot 2d} \cdot e^{-\beta_{\perp}(\theta) \cdot 2d} \quad (2-2)$$

其中 $\alpha_{//P}$ ， $\alpha_{\perp V}$ 與 $\beta_{//}$ ， β_{\perp} 分別為入射光偏振的方向平行與垂直染料分子長軸的吸收係數與散射係數， d 為液晶盒厚度， θ 是液晶指向矢加電壓後的傾斜角度，也就是和 z 軸的夾角，如圖 2-4，電壓愈大則傾斜角度愈大， $\alpha_{//P}$ ， $\alpha_{\perp V}$ 與 $\beta_{//}$ ， β_{\perp} 同為 θ 的函數。式(2-1)與式(2-2)代表反射率與吸收係數和散射係數呈指數關係， $2d$ 代表光經過液晶盒兩次。吸收係數 α 與散射係數 β 將於 2.3.1 與 2.3.2 介紹。

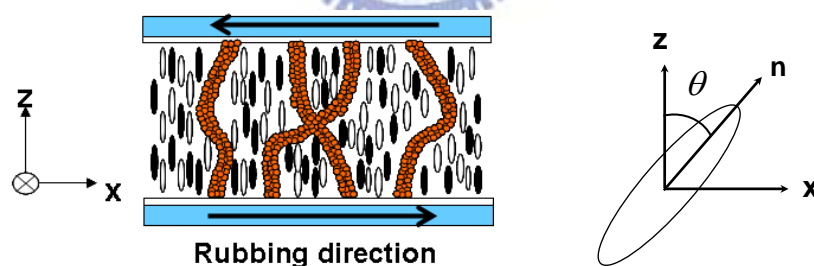


圖 2-4 液晶轉動之座標軸

2.3.1 吸收係數

我們使用的二色性染料對不同偏振方向的光會有不同程度的吸收，可分成 $\alpha_{//}$ 與 α_{\perp} ，分別代表入射光偏振方向和染料分子長軸平行與垂直時的吸收係數。當 $V=0$ 時，液晶與染料分子同時垂直玻璃基板，各方向偏振的入射光所看到的吸收係數都為 $\alpha = \alpha_{\perp}$ ，此時只

有弱吸收。高電壓下，液晶分子與染料分子朝著摩擦方向排列，此刻染料的光吸收最強。平行入射光看到的染料吸收係數為 $\alpha = \alpha_{eff}(\theta)$ ，垂直入射光看到的染料吸收係數為 $\alpha = \alpha_{\perp}$ 。我們亦可從實驗的方法求出 $\alpha_{//}$ 與 α_{\perp} 值。我們將液晶混合物(ZLI4788: S428= 95 wt%:5 wt%)灌入一垂直配向且有平行摩擦處理的液晶盒當中。在施加電壓為 $30V_{rms}$ ，1kHz 時，使入射的偏振方向分別平行與垂直染料分子長軸，在經反射片反射穿過液晶盒二次。如圖 2-5 所示， $R_{//}$ 與 R_{\perp} 分別為入射光偏振方向平行與垂直染料分子長軸方向時的反射率， c 為染料的濃度， d 為液晶盒厚度。由實驗結果推知， $\alpha_{//} = 13.0548 \mu\text{m}^{-1}$ ， $\alpha_{\perp} = 1.2447 \mu\text{m}^{-1}$ ，Dichroic ratio = 10.4883。

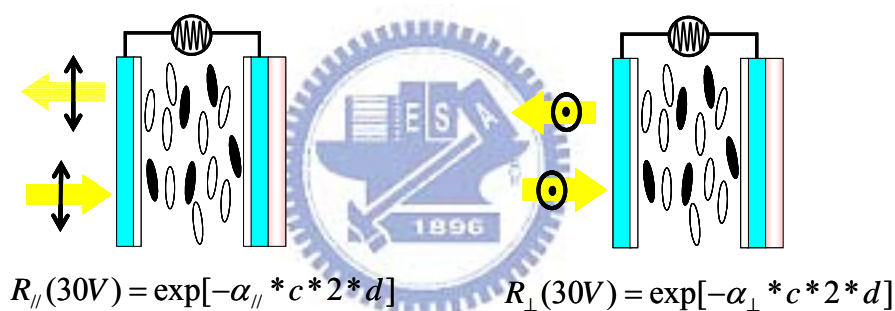


圖 2-5 量測吸收係數之示意圖

$$\alpha_{eff}(\theta) = \frac{\alpha_{//} \cdot \alpha_{\perp}}{\sqrt{\alpha_{//}^2 \cdot \cos^2(\theta) + \alpha_{\perp}^2 \cdot \sin^2(\theta)}} \quad (2-3)$$

染料分子與液晶分子同為長軸分子，所以有效吸收係數可以表示成(2-3)式。當 $\theta = 0^\circ$ 時，吸收係數最小 $\alpha_{\perp} = 1.2447 \mu\text{m}^{-1}$ ；當 $\theta = 90^\circ$ 時，有最大的吸收係數 $\alpha_{//} = 13.0548 \mu\text{m}^{-1}$ 。所以，吸收係數隨染料分子的 θ 角度增大而變大。

2.3.2 散射係數

散射的強度與波長、散射物體大小與形狀等有關，因此先推導散射截面公式，如圖 2-6[7]：

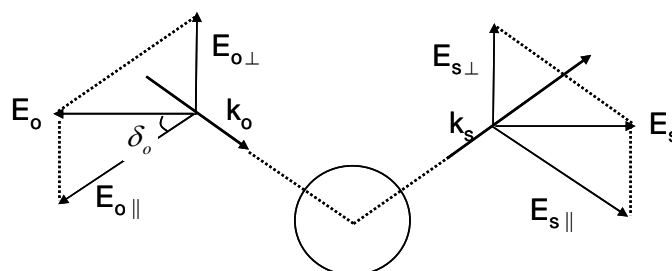


圖 2-6 光散射示意圖

入射光 $E_i = E_o e^{i(kr+wt)}$ ， $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ， E_o 為入射光的振幅， r 為與散射物體

的距離。出射光 $E_s = S \cdot E_o \frac{e^{-ikr}}{ikr}$ ， S 為 van de Hulst 散射矩陣。因此出射

光又可寫成：

$$\begin{bmatrix} E_{s||} \\ E_{s\perp} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{///} & S_{//\perp} \\ S_{\perp//} & S_{\perp\perp} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{o||} \\ E_{o\perp} \end{bmatrix} \frac{e^{-ikr}}{ikr} \quad (2-4)$$

$E_{//}$ 和 E_{\perp} 分別代表電場平行或垂直散射面，散射面之定義為入射波向量 k_o 和散射波向量 k_s 所在的平面， $E_{o||} = E_o \cos \delta_o$ 且 $E_{o\perp} = E_o \sin \delta_o$ 。

定義每單位立體角單位體積的微分散射截面為 $\frac{d\sigma}{d\Omega} = r^2 \left| \frac{E_s}{E_i} \right|^2$ ，以散射矩

陣表示，則：

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{//} &= \frac{1}{k^2} [S_{///} \cos \delta_o + S_{//\perp} \sin \delta_o]^2 \\ \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\perp} &= \frac{1}{k^2} [S_{\perp//} \cos \delta_o + S_{\perp\perp} \sin \delta_o]^2 \end{aligned} \quad (2-5)$$

我們使用不規則繞射近似法 (Anomalous diffraction approximation)，假設 $kR \gg 1$ 和 $n_1/n_2 - 1 \ll 1$ ， R 是聚合物網絡的平均半徑 (假設聚合物網絡形狀接近球形，但非完全球狀)， n_1 是散射物體的折射率， n_2 是周圍

介質的折射率。 $kR \gg 1$ 的物理意義為假設散射物體大小遠大於入射光波長，且光沿一直線方向前進；第二個假設 $n_1/n_2 - 1 \ll 1$ 的物理意義為忽略 n_1 和 n_2 交界面的反射和折射。所以，不規則繞射近似法中，光傳播方向不因散射物體而改變傳播方向，而是考慮不同偏振方向之入射光所產生的相位移。此相位移由聚合物網絡的大小、形狀與平均折射率決定[8]。

式(2-4)之散射矩陣 S 又可表示成：

$$S = \frac{k_o^2}{2\pi} \int (1-P) e^{ik_s r''} dA \quad (2-6)$$

A 為散射物體投影在一平面上的面積， r'' 之定義為此投影面上某一點至圓心的距離， P 為一矩陣，用來描述偏振光經過 r'' 所在的平面所產生的相位移，表示如下：

$$P = \begin{bmatrix} e^{i\Delta_e(\theta, r'')} & 0 \\ 0 & e^{i\Delta_o(r'')} \end{bmatrix} \quad (2-7)$$

相位移 Δ_e 、 Δ_o 和聚合物網絡大小、形狀和平均折射率相關，

$$\Delta_e = 2k \sqrt{R^2 - r''^2} \left(\frac{n_e(\theta)}{n_m} - 1 \right) \quad (2-8)$$

$$\Delta_o = 2k \sqrt{R^2 - r''^2} \left(\frac{n_o}{n_m} - 1 \right)$$

其中 R 為聚合物網絡的平均半徑， n_m 為周圍介質的折射率，即為聚合物的折射率， n_o 、 n_e 代表液晶分子的尋常光和非尋常光折射率。

對液晶分子均勻排列的聚合物網絡而言，散射矩陣 S 又可寫成：

$$S = k^2 \int_0^R [1-P] J_o(kr'' \sin \phi) r'' dr'' \quad (2-9)$$

J_o 是零階 Bessel 函數， ϕ 為入射光和散射光的波向量夾角。此積分式除了 $\phi=0$ 之外，均不可解析。

所以：

$$S(\phi=0) = \frac{k^2 R^2}{2} \begin{bmatrix} H[i2kR[\frac{n_e(\theta)}{n_m} - 1]] & 0 \\ 0 & H[i2kR[\frac{n_o}{n_m} - 1]] \end{bmatrix}$$

$$H(w) = 1 + \frac{2e^{-w}}{w} + 2\frac{e^{-w} - 1}{w^2} \quad (2-10)$$

總共散射截面為 $\sigma_s = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$ ，將式(2-10)代入式(2-5)後再積分可得到

總共散射截面 σ_s ，且和入射光偏振方向有關，可表示成：

$$\sigma_s(R, \theta, \delta) = 2\pi R^2 \{ \cos^2 \delta \cdot H[i2kR[\frac{n_e(\theta)}{n_m} - 1]] + \sin^2 \delta \cdot H[i2kR[\frac{n_o}{n_m} - 1]] \} \quad (2-11)$$

將 $\sigma_o = \pi R^2$ 、 $H'(v) = 1 - \frac{2}{v} \sin v + \frac{2}{v^2} (1 - \cos v)^2$ 、 $v_e = 2kR[\frac{n_e(\theta)}{n_m} - 1]$ 、

$v_o = 2kR[\frac{n_o}{n_m} - 1]$ 代入(2-12)式，化簡後得到總散射截面：

$$\sigma_s(R, \theta, \delta) = 2\sigma_o [\cos^2 \delta \cdot H'(v_e(R, \theta)) + \sin^2 \delta \cdot H'(v_o(R))] \quad (2-12)$$

δ 為偏振角度(即入射光偏振方向與聚合物網絡中液晶指向矢之夾角)， $H'(v_e)$ 和 $H'(v_o)$ 分別是非尋常光和尋常光經過散射物體產生的相位移，與聚合物網絡大小有關。

式(2.1)與式(2-2)的散射係數 β 可表示成：

$$\beta_{//}(R, \theta, 0) = \rho_o \cdot \frac{\sigma_{s//}(R, \theta, 0)}{V(R)} \quad (2-13)$$

$$\beta_{\perp}(R, \theta, \frac{\pi}{2}) = \rho_o \cdot \frac{\sigma_{s\perp}(R, \theta, \frac{\pi}{2})}{V(R)} \quad (2-14)$$

其中 ρ_o 是液晶濃度， V 是每一聚合物網絡結構的平均體積， $\sigma_{s//}(R, \theta, 0)$

與 $\sigma_{s\perp}(R, \theta, \frac{\pi}{2})$ 分別是入射光平行與垂直液晶指向矢的有效散射截面。

此散射截面與聚合物網絡大小、液晶指向矢的轉動角度 θ 與入射光的偏振方向有關。

2.3.3 聚合物網絡大小對散射的影響

由式(2-1)與式(2-2)，摻雜染料之液晶凝膠的暗態是由染料強烈的光吸收及聚合物網絡對光的散射，且與入射光之偏振態有關。綜合 2.3.1 之吸收參數與 2.3.2 之散射參數的討論，我們使用數學軟體 Mathematica 6 計算在不同的液晶指向矢角度 θ 時，與不同偏振方向下，反射率的變化。相關參數如下：液晶尋常光折射率 $n_e = 1.6567$ 、液晶非尋常光折射率 $n_o = 1.492$ ，聚合物網絡折射率 $n_m = 1.6567$ ，染料濃度 $\rho_1 = 0.05$ ，液晶濃度 $\rho_0 = 0.89$ ，染料吸收係數 $\alpha_{\parallel} = 13.0548 \mu\text{m}^{-1}$ 、 $\alpha_{\perp} = 1.2447 \mu\text{m}^{-1}$ 。

圖 2-7 是反射率在不同偏振角 δ 時與液晶傾角 θ 的變化，當偏振角平行液晶指向矢與染料分子長軸時，由於強吸收與強散射，反射率隨著液晶的轉動開始下降。當偏振角垂直時，光的吸收與散射不隨著液晶的轉動而有所變化，反射率為固定值。

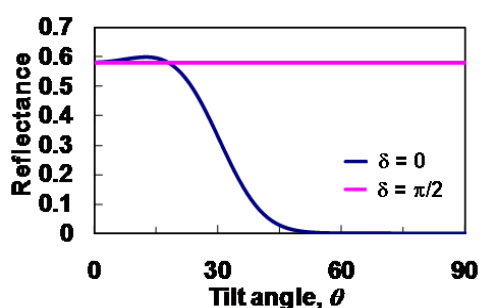


圖 2-7 不同入射光偏振方向與反射率的關係

圖 2-8(a)為在偏振角度 $\delta = 0$ 下，散射係數對不同傾斜角度(θ)的變化， r 為聚合物網絡之平均半徑。圖中的 θ 對應於外加電壓 V ，電壓愈大代表液晶指向矢之傾斜角愈大，此時折射率不匹配，因此散射作用強。圖 2-8(b)為在偏振角度 $\delta = \frac{\pi}{2}$ 下，此時折射率匹配，因此散射強度不隨著液晶轉動而有所變化。聚合物網絡大小也影響散射的特

性，如圖 2-9 所示，在偏振角度 $\delta=0$ 下，當聚合物網絡大於 $1.2 \mu\text{m}$ 時，散射強度隨著聚合物網絡變大而變弱，因為聚合物的大小遠大於入射光波長，因而散射作用變小；反之，在偏振角度 $\delta=\frac{\pi}{2}$ 下，聚合物網絡的大小對於散射強度的影響沒有明顯變化而變弱。

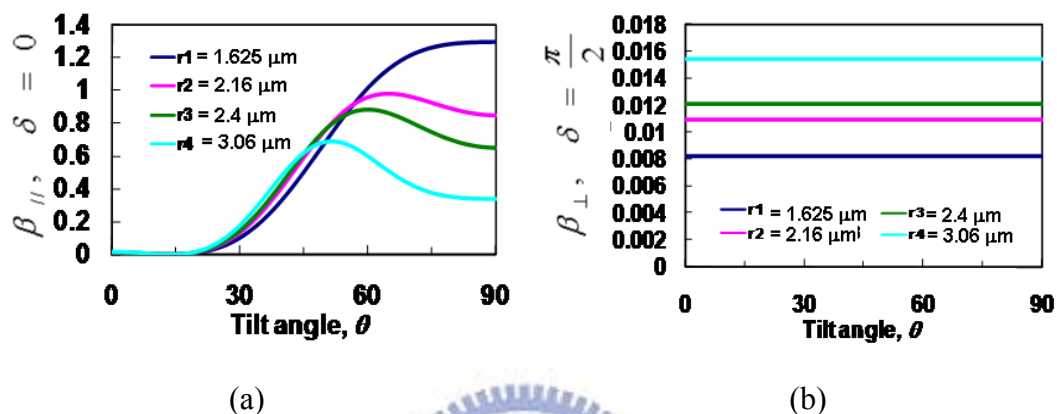


圖 2-8 不同偏振角下之散射係數對液晶傾角的變化

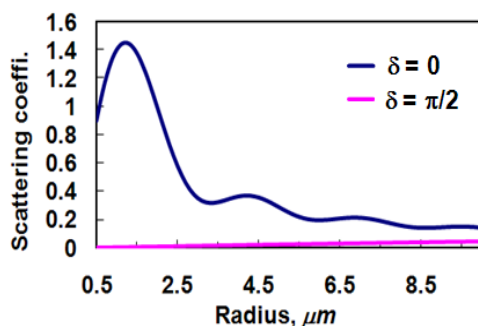


圖 2-9 不同偏振角下之散射係數對聚合物網絡大小的變化

2.4 偏光片的評估與優化

我們利用 R. Mizoguchi 所提出的理論來判別偏光片的好壞[9]。如圖 2-9，當一道非偏振的光經過一吸收型的偏光片(吸收軸為 z 方向)，平行於吸收軸的穿透率會大幅下降，而垂直吸收軸的穿透率會略為下降。

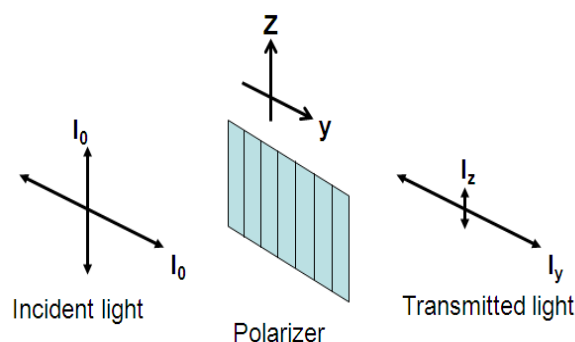


圖 2-10 自然光穿過一吸收型偏光片後的穿透率之示意圖

對一偏光片而言，相對穿透率可表示成： $\tau = \frac{1}{2}(\tau_y + \tau_z)$
 且 $\tau_z = I_z / I_0$ 與 $\tau_y = I_y / I_0$ 。 τ_z 與 τ_y 分別為出射光在各方向相對於入射光的比值。對二相互夾一夾角為 θ 的偏光片，如圖 2-10 所示，其相對的穿透率可表示成：

$$H(\theta) = \frac{1}{2}[(\tau_{1y} \cdot \tau_{2y} + \tau_{1z} \cdot \tau_{2z}) \cdot \cos^2 \theta + (\tau_{1y} \cdot \tau_{2z} + \tau_{1z} \cdot \tau_{2y}) \cdot \sin^2 \theta] \quad (2-15)$$

當兩偏光片相互平行或垂直時，式 2-15，又可表示成

$$H(0) = \frac{1}{2}[(\tau_{1y} \cdot \tau_{2y} + \tau_{1z} \cdot \tau_{2z})] = H_{//} \quad (2-16)$$

$$H(90) = \frac{1}{2}[\tau_{1y} \cdot \tau_{2z} + \tau_{1z} \cdot \tau_{2y}] = H_{\perp} \quad (2-17)$$

一般最常用來評估偏光片特性的方法為檢視偏極係數(polarizing coefficient, V)，定義如下：

$$V = (I_y - I_z) / (I_y + I_z) = (\tau_y - \tau_z) / (\tau_y + \tau_z) \quad (2-18)$$

偏極係數為二偏極化後的分量之間的差值。接著，介紹另一個用來判別一偏光片的特性的指標，二色性常數(Dichroic constant)，是用來表示 y 方向與 z 方向的穿透強度比，其定義如下：

$$R_d = \log(1/\tau_z) / \log(1/\tau_y) \quad (2-19)$$

式 2-19 經過化簡可得 $\tau_z = \tau_y^{R_d}$

把式 2-19 帶入式 2-18、式 2-16 與式 2-17 後，可得

$$V = (\tau_y - \tau_y^{R_d}) / (\tau_y + \tau_y^{R_d}) \quad (2-20)$$

$$H_{//} = \frac{1}{2}(\tau_y^2 + \tau_y^{2R_d}) \quad (2-21)$$

$$H_{\perp} = \tau_y^{R_d+1} \quad (2-22)$$

式 2-21 與式 2-22 的差值我們定義為

$$\Delta H = H_{//} - H_{\perp} = \frac{1}{2}(\tau_y + \tau_y^{R_d})^2 \quad (2-23)$$

當 ΔH 越大時，也就是二偏光片在互相平行之與相互垂直之穿透率差越大，代表偏光片的特性越好。

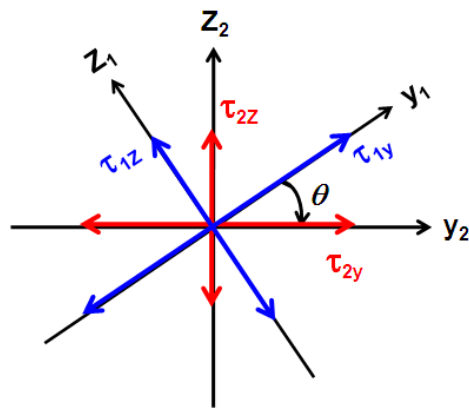


圖 2-11 二相互夾一夾角為 θ 的偏光片穿透率之示意圖

第 3 章 實驗方法與光電特性之量測

3.1 液晶盒製作

本篇論文所使用的液晶空盒為奇美電子(CMO)及日本 EHC 所生產製造。液晶盒是由 2 片 ITO 導電玻璃基板組合而成。玻璃基板上鍍有垂直配向層，使液晶指向矢垂直基板排列，且經過平行摩擦處理。液晶盒厚度為 4 μm 和 5 μm 。摻雜染料的液晶凝膠是由負型液晶、二色性染料、聚合物之單體以一定比例混和而成。

材料準備：

負型液晶：ZLI-4788 (Merck, $n_e=1.6567$ ， $n_o=1.492$ ， $\Delta n=0.1647$

$\text{at } \lambda=589\text{nm}$ ； $\Delta \epsilon=-5.7$ at $f=1\text{k Hz}$)

聚合物單體：M1 (bisphenol-A-dimethacrylate)

二色性染料：S428 (Mitsui, Japan)、AB4 和 472 (工研院材化所提供)

將負型液晶、聚合物單體與二色性染料以一定的比例混合。為使材料均勻地混合溶解，我們將一磁性攪拌棒放入已裝有混合物的玻璃瓶內，接著放置在加熱臺上，設定轉速 120 rpm、加熱台溫度為 30°C，加熱攪拌 1 小時。

灌入液晶混合物：

先將一液晶空盒放置溫度為 30°C 之加熱臺上，預熱 10 分鐘，使液晶空盒均勻受熱。接著灌入液晶，待液晶填滿空盒後，把灌好的液晶盒，放置溫度為欲光聚合溫度之溫控台，使其均勻受熱 10 分鐘。再用紫外光(波長為 365nm) 聚合，聚合時間 1 小時。最後利用 NOA65 封住注入口。

3.2 量測裝置

儀器名稱	型號
Unpolarizer He-Ne laser $\lambda=543.5\text{nm}$	MELLES GRIOT : 05-LGR-173
光偵測器(Detector)	New Focus: Mode2031
放大器 (Amplifier)	FLC A400D
示波器 (Oscilloscope)	Tektronix : TDS3032
LabVIEW 系統	National Instrument
Mirror	Newport/10D10ER.2
Attenuator	Newport/ FBS-ND05, FBS-ND10, FBS-ND20
Spectrometer	Ocean optics:USB2000
Polarizer	
Iris	
White light	Taiwan Fiber Optics/ LSH-150F
Scanning Electron Microscopy	JEOL JSM-7401F
Integrating sphere	DMS803

表 3-1 實驗儀器表

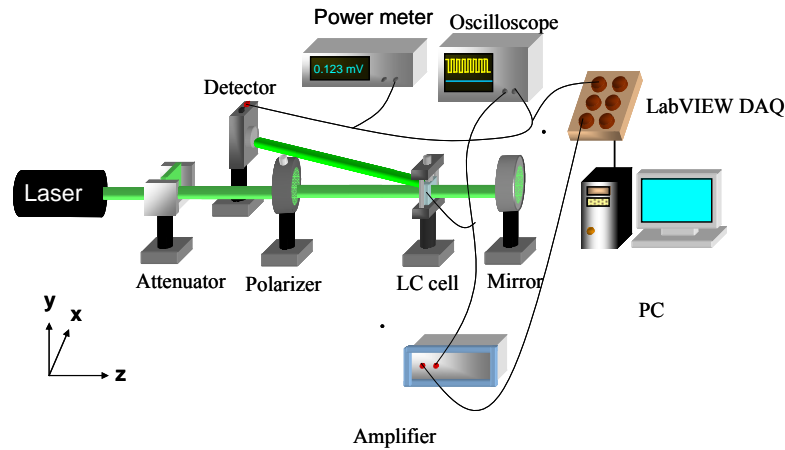


圖 3-1 電光特性量測實驗裝置

圖 3-1 為量測摻雜染料之液晶凝膠的電光特性之實驗架設。我們使用的雷射光為無偏振(un-polarized)的氬氖雷射，其波長為 543.5nm。雷射光經過一衰減片(attenuator)，在經過一偏光片(polarizer)，此偏光片用來檢視在不同的偏振態下，對摻雜染料液晶凝膠的電光特性影響。變成線性偏振的雷射光入射液晶凝膠，再經由一鏡子反射至光偵測器(detector)，反射角約為 5 度。整套系統是由 LabVIEW 自動化控制，透過資料擷取卡(DAQ)提供輸入電訊號給液晶盒及接收光偵測器的訊號。輸入訊號為頻率為 1kHz 的方波，透過放大器(Amplifier)放大電源訊號，再將增益後的電壓施加至液晶盒中，且利用示波器檢視輸入電源。光偵測器所測得的電壓數值同時由功率表(power meter)與示波器檢視，且回傳至 DAQ，再由電腦紀錄數值。液晶盒的反應時間，由示波器來儲存紀錄。

另一方面，我們也使用白光光源來量測摻雜染料之液晶凝膠的穿透與反射頻譜，實驗架設如圖 3-2 所示。白光光源經過液晶盒樣品後，由光譜儀來接收訊號，再於電腦顯示其頻譜圖。

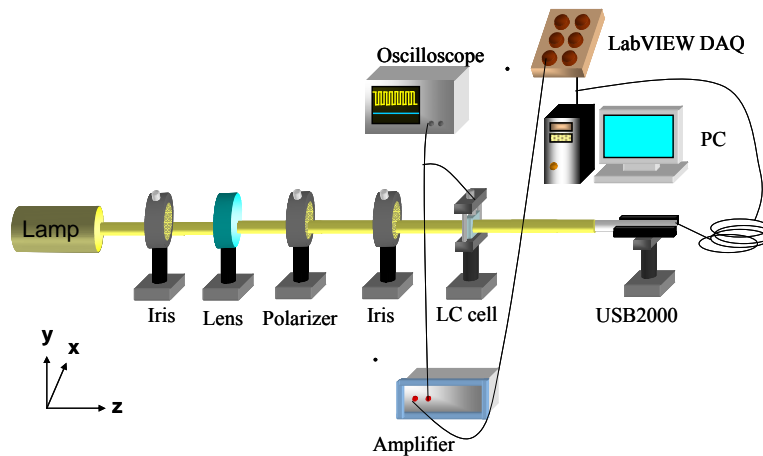


圖 3-2 頻譜量測裝置

3.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy)製程與 樣品製備

為了瞭解聚合物網絡對於摻雜染料之液晶凝膠的電光特性的影響及物理特性，本篇論文使用場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-7401F)來檢視形成於液晶盒當中的聚合物網絡，如圖 3-3。感謝交通大學許千樹教授提供 SEM 的服務，其規格如下：



圖 3-3 場發射電子顯微鏡

* Gun : Cold field emission type.

* Resolution :

A : 1.0nm (Acc.V=15kV,Mag=300K)

B : 1.5nm (Acc.V=1kV,GB mode, Mag=200K)


* Operation voltage : 0.1kV to 30kV

* Specimen stage :

A : Eucentric goniometer stage

B : X=70mm, Y=50mm, Z=1.5mm to 25mm,R : 360°, T=-5° to +70°

在把樣品(sample)送入場發射掃描式電子顯微鏡之前，樣品要先經過前置處理，避免樣品在掃描式電子顯微鏡的真空室中，污染電子槍束。樣品的處理方式如下：

- 
1. 首先使用美工刀把 cell 上的 UV 膠全部去除。
 2. 把 2 片 cell 浸泡於能夠溶解液晶與染料的環己烷(hexane)之有機溶液當中，浸泡約 2 天(一天換一次溶液，把溶有液晶的廢液換新)。
 3. 取出 cell 後，等待揮發完全，利用鑄鋼刀在 cell 上下基板 2 面之中間劃過留下割痕，接著敲打邊緣，使 cell 崩開。
 4. 此時，1 片 cell 變成 2 片 cell，一片用來掃 top view (T-cell)，另一片用來掃 side view (S-cell)。

Top view 部分：

5. 將 T-cell 放置液態氮浸泡 10 分鐘，使其冷卻，接著取出，利用美工刀在 cell 的一角切入扳開 cell，留下附有高分子黏著於上的基板，再用 hexane 沖洗基板，這樣即可去除大部分的液晶與染料。

Side-view 部分：

6. 用鎢鋼刀將 S-cell 切成適當大小(視放置 sample 的載台大小而定)，所以把 S-cell 再浸泡 hexane 溶液內 30 分鐘。
7. 把 T-cell 與 S-cell 放置烘箱(30C)中，使其乾燥。
8. 利用光學顯微鏡去檢視液晶與染料是否清除乾淨，避免殘留的液晶與染料在掃 SEM 的當中去污染 SEM 儀器。
9. 濺鍍 Pt(鉑)於 cell 表面上，接著放 cell 入 FE-SEM 儀器中觀察

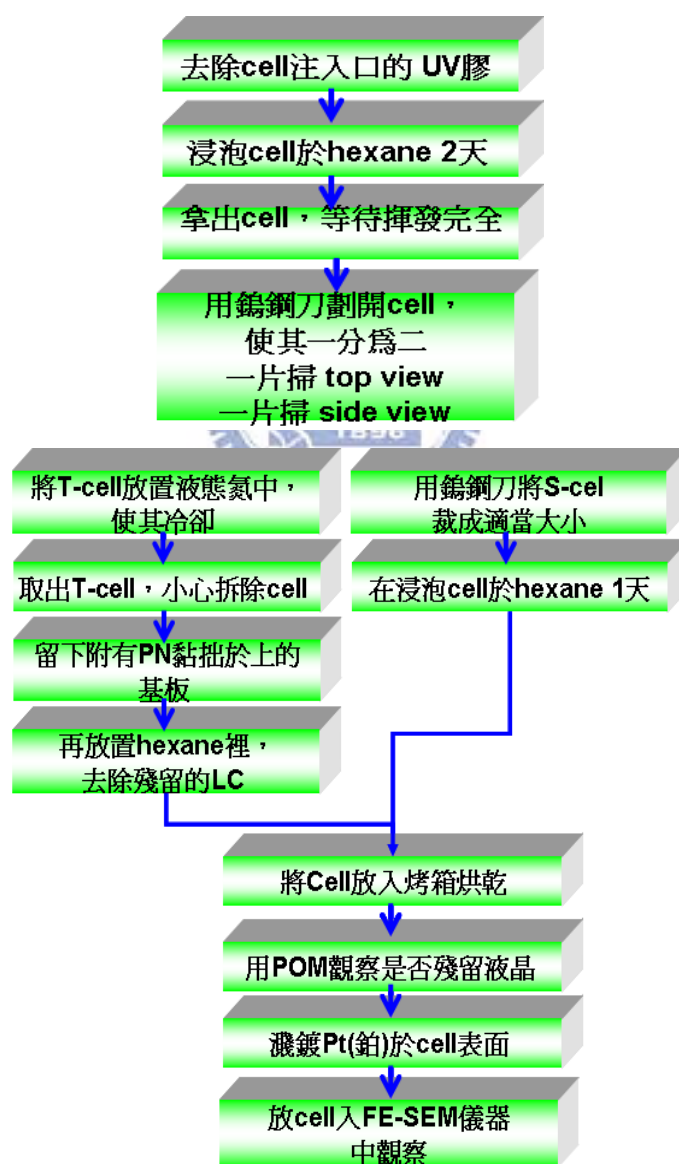


圖 3-4 Flow chart for SEM

第 4 章 實驗結果

4.1 摻雜染料之液晶凝膠的表面型態(掃描式電子顯微鏡-Scanning Electron Microscopy)

掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)[10]主要是用來觀察材料的表面型態，並能提供解析度高達奈米等級的尺度以及景深長。其構造如圖 4-1 所示，主要由電子鎗系統、電磁透鏡組與掃描線圈所組成。SEM 的主要工作原理為電子鎗經過熱游離或是場發射原理產生高能電子束，再經由電磁透鏡組將電子束聚焦於試片上，接藉著利用掃描線圈偏折電子束，在試片上做 2 維的掃描。當電子束打到試片上並與其作用時，會產生許多訊號，如二次電子、吸收電子、背向散射電子、歐傑電子、特徵 X 光等訊號。掃描式電子顯微鏡主要是偵測二次電子與背向散射電子成像，再經過放大處理後即可觀察試片表面凹凸的景象。電子束的加速電壓與電流大小，會影響成像的結果：高加速電壓可以得到較好的景深；低加速電壓可以有明顯的凹凸起伏。高電流，由於電子束密度高，產生更多的二次電子數目，所以影像品質較為細膩；反之，低電流，電子束密度低，產生較少的二次電子數目，所以影像品質較為粗糙。

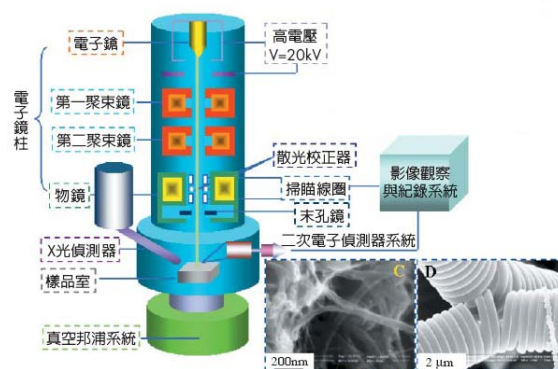


圖 4-1 掃描式電子顯微鏡結構

4.1.1 光聚合溫度之效應

圖4-2 與圖4-3 為利用場發射電子顯微鏡觀察在不同光聚合溫度下，摻雜染料之液晶凝膠的表面形態，放大倍率各為 10,000X 與 50,000X。由實驗結果可以發現，光聚合溫度對於聚合物網絡的形態與生成有明顯的影響。隨著光聚合溫度的上升，聚合物網絡密度從聚合溫度為 10 °C 的密集漸漸轉變為聚合溫度為 40 °C 的稀疏，並且發現高分子鏈與高分子顆粒(polymer grain)的大小，也隨著溫度的上升而變寬與變大。

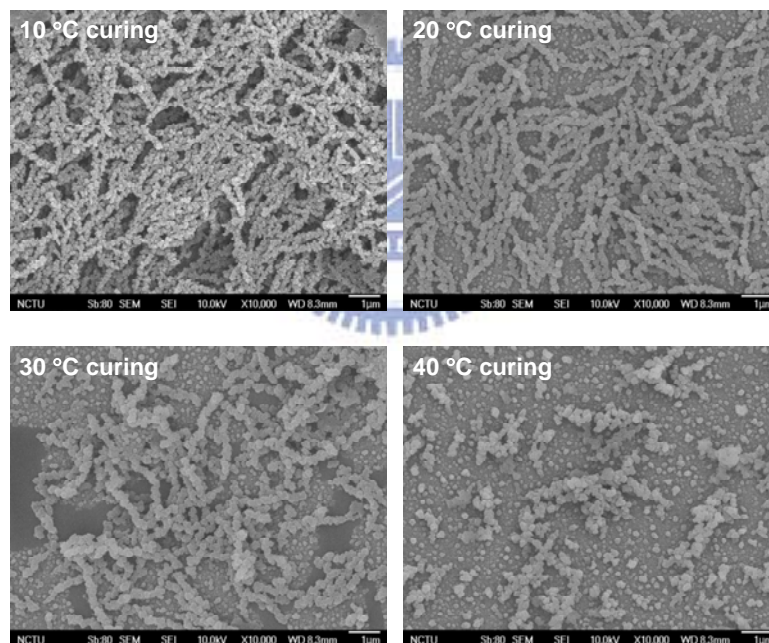


圖 4-2 不同光聚合溫度下的摻雜染料之液晶凝膠 -- 正視圖 (Top View)

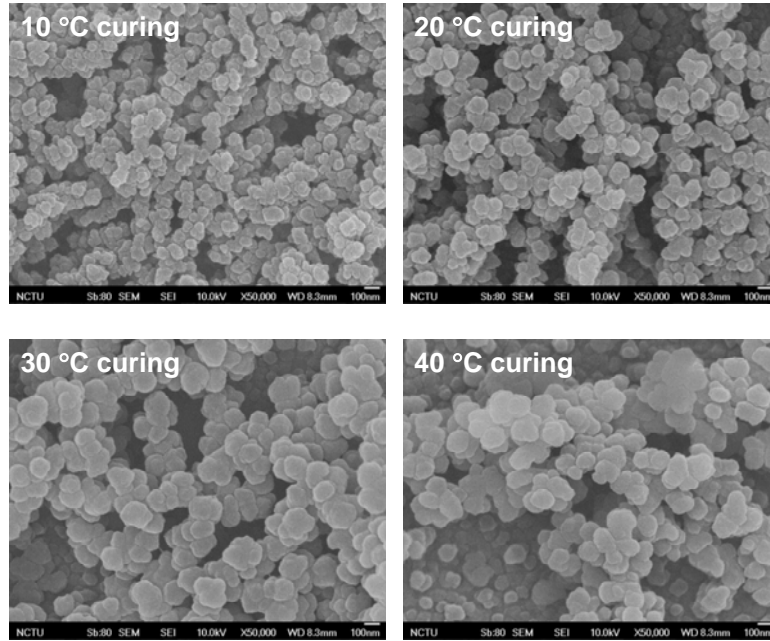


圖 4-3 不同光聚合溫度下摻雜染料之液晶凝膠--polymer grains

我們也計算了高分子鏈與高分子顆粒的尺寸大小，發現高分子鏈與高分子顆粒的大小都在奈米等級，如圖 4-4 所示。

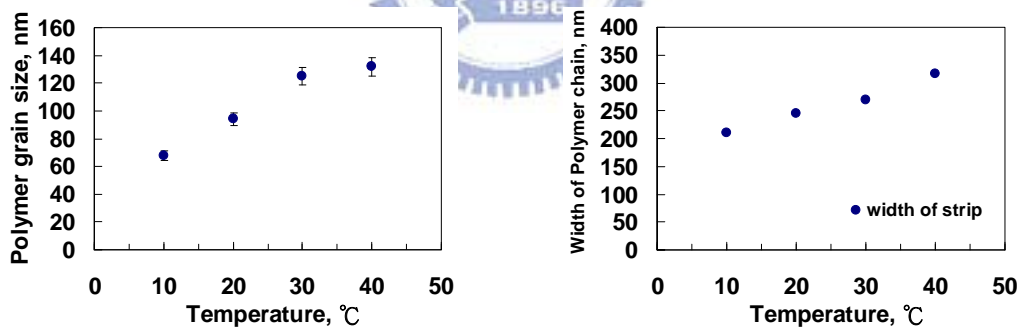


圖 4-4 光聚合溫度對高分子顆粒對的影響

為了證明聚合物網絡是沿著垂直玻璃基板方向生成，我們同時也掃描摻雜染料之液晶凝膠的側視圖(side view)，掃出來的結果如圖 4-5。由實驗結果可得知，聚合物網絡是由奈米大小的高分子球一顆一顆聚集而成，且如我們所預期的垂直玻璃基板。聚合物網絡的大小(domain size)，在隨著聚合溫度的上升也跟隨著由小且密集轉變成大且稀疏。聚合物網絡大小是影響摻雜染料之液晶凝膠的散射特性，隨

著聚合物網絡大小的不同，摻雜染料之液晶凝膠的電光特性也跟著不同。圖 4-5 與表 4-6 為電子顯微鏡的實驗結果圖，在不同的聚合溫度下所形成的聚合物網絡大小。

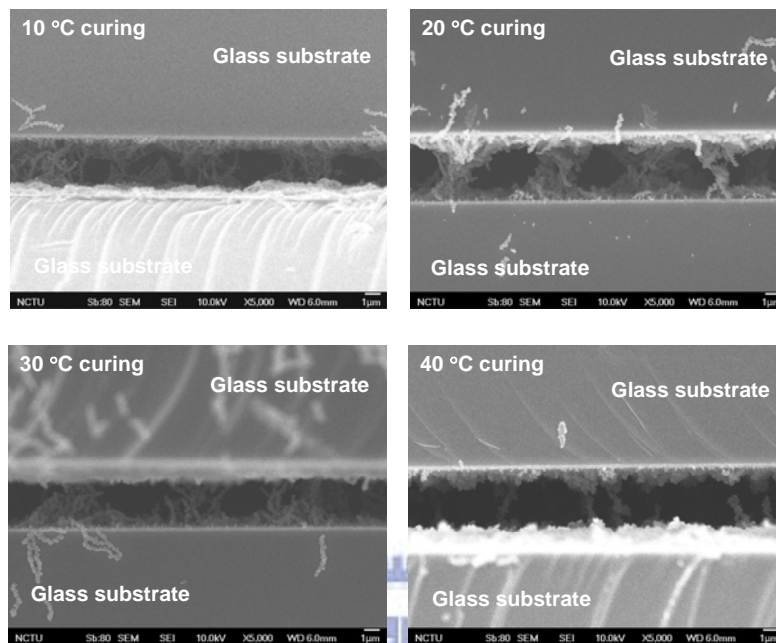


圖 4-5 不同光聚合溫度下摻雜染料之液晶凝膠 -- 側視圖 (Side View)

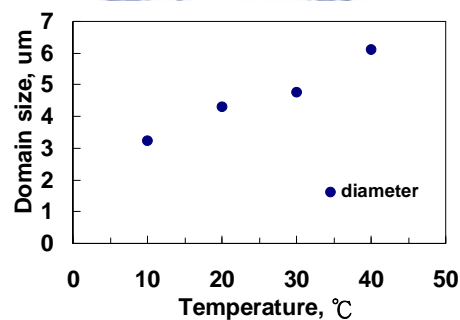


圖 4-6 光聚合溫度對聚合物網絡的影響

4.1.2 高分子單體(monomer)濃度之效應

同時也探討把改變高分子單體濃度對於聚合物網絡在摻雜染料之液晶凝膠內的生成變化列入探討，實驗結果如圖 4-7 所示。圖 4-7 (a)、(b)、(c)分別是單體濃度為 1%、3%與 5%，在聚合溫度為 20°C 時的電子顯微鏡圖。在單體濃度為 1%時，高分子單體形成奈米大小

的高分子顆粒，附著在整片玻璃基板，但沒有高分子鏈的產生，推測應該是單體濃度不足，以至於無法形成高分子鏈，也沒聚合物網絡的形成。在單體濃度為 3% 時，高分子顆粒開始聚集形成高分子鏈，但聚合物網絡卻不明顯，是因濃度不足以形成完整的高分子網絡。在單體濃度為 5% 時，長條狀的高分子鏈明顯生成，且形成聚合物網絡於摻雜染料之液晶凝膠。

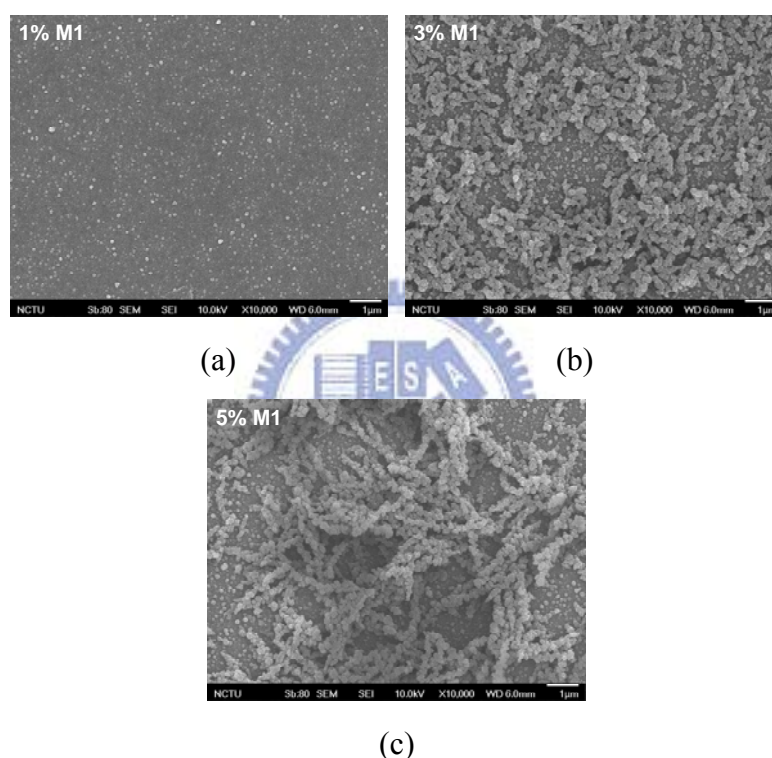


圖 4-7 摻雜染料之液晶凝膠在不同高分子單體濃度下的電子顯微鏡圖--正視圖 (Top View)

不同高分子單體濃度下的聚合物網絡有不同的面貌，藉由計算高分子顆粒的大小，可得知在不同濃度下對高分子顆粒的影響。結果如圖 4-8 所示，高分子顆粒在不同濃度，但聚合溫度同為 20°C 下，其大小改變不大，也就是說，改變高分子單體濃度，但固定聚合溫度，是不會影響高分子的大小但會影響聚合物網絡的生成。

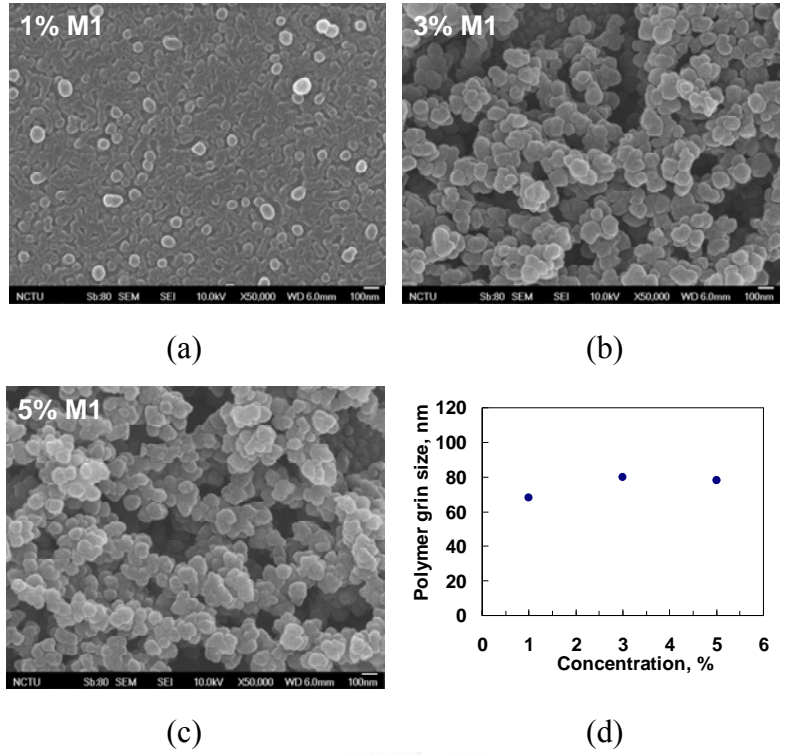


圖 4-8 不同高分子單體濃度下之摻雜染料之液晶凝膠 – polymer grains

由改變光聚合溫度與高分子單體濃度的實驗發現，聚合溫度影響高分子顆粒與聚合網絡大小；單體濃度的改變影響聚合物網絡的生成。

4.2 摻雜染料之液晶凝膠的光電特性

圖 4-9 為改變入射光偏振態下之顯微鏡圖，圖 4-9(a)為偏振方向平行液晶排列方向，此時光所經歷的散射與吸收最大，相對於圖 4-9(b) (偏振方向垂直液晶排列方向，光所經歷的散射與吸收最小)的暗態來的低。由顯微鏡圖可以知道，改變入射光偏振態的角度，光的強度會有所不同，亦即此摻雜染料之液晶凝膠具有偏振態的選擇性，利用此特性，我們可以實現電控偏光片。在介紹偏光片特性之前，我們現討論摻雜染料之液晶凝膠的基本光電特性。

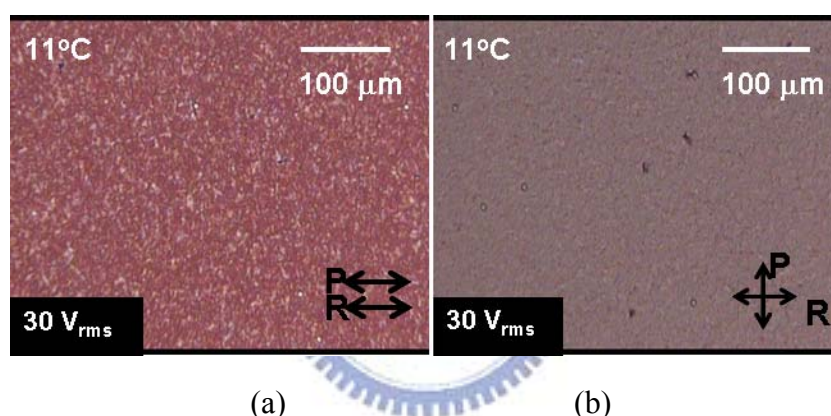


圖 4-9 為改變入射光偏振態下之顯微鏡圖

4.2.1 製作條件對摻雜染料之液晶凝膠電光特性影響

本論文實驗是研究製作條件和材料濃度對摻雜染料之液晶凝膠電光特性的影響。首先討論光聚合溫度對液晶盒光電特性的影響。將以灌好的液晶盒放置設定溫度之溫控臺上，用紫外光去聚合 1 小時。製作條件為：ZLI4788:M1:S428=90wt%:5wt%:5wt%，聚合溫度分別設定為 10 °C、20 °C、30 °C 與 40 °C，紫外光強度為 2.6 mW/cm²，液晶盒厚度為 4 μm。圖 4-10 為改變入射光偏振態與聚合溫度之電光特性圖。0V_{rms} 反射率最大，為亮態，且隨著電壓的上升反射率也隨之降低。

同時不同偏振態方向的入射光，對於經過摩擦處理過後的液晶凝膠的電光特性也有影響。當偏振方向平行液晶排列方向，也就是平行染料分子，此時的光吸收與光散射最大，暗態也最暗；當偏振方向垂直液晶排列方向，也是垂直染料分子，此時的光吸收與光散射最小，暗態值相對的高。此外，當非偏振光入射時，光吸收與光散射介於前二者之間。

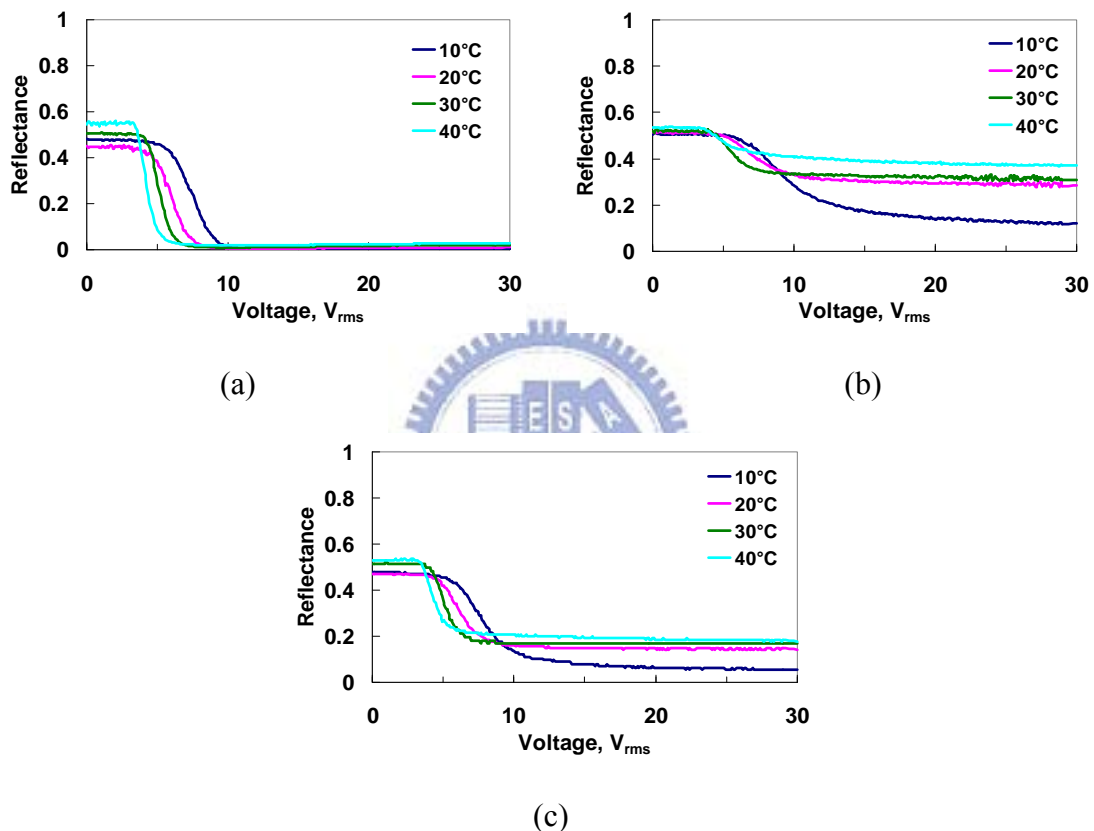


圖 4-10 為改變入射光偏振態與聚合溫度之電光特性

我們利用偏光顯微鏡來觀察在不同聚合溫度下摻雜染料之液晶凝膠的聚合物網絡疏密，如圖 4-11。光的偏振態方向平行染料分子。溫度低時，則聚合物網絡的愈密、愈小，暗態效果最佳；溫度高時，則聚合物網絡的愈稀疏、愈大。低溫製程下的聚合物網絡很小，導致錨定能量大，而液晶須要用較大的電壓去克服錨定能轉動，因此臨界電壓隨著聚合溫度的上升而降低。

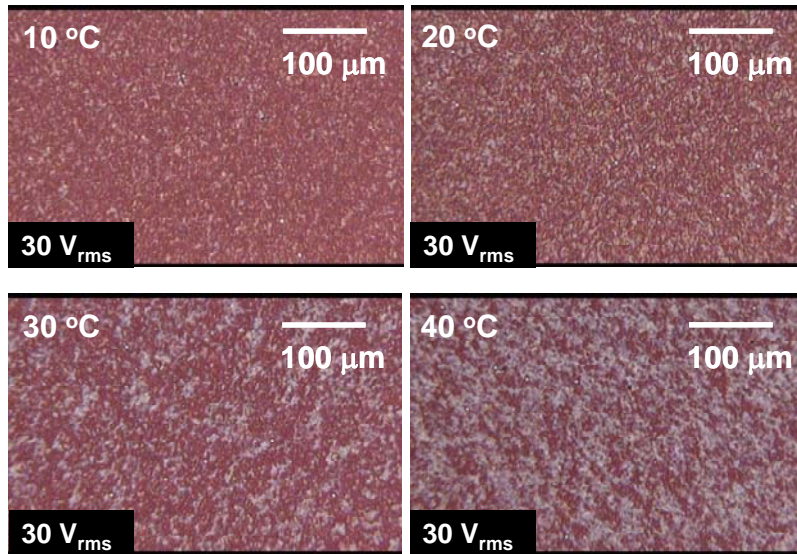


圖 4-11 偏光顯微鏡觀察不同光聚合溫度之摻雜染料之液晶凝膠

圖 4-12 為最大反射率與臨界電壓在不同偏振態下之入射光對光聚合溫度的特性圖。隨著光聚合溫度從 10°C 到 40°C，最大反射率從 48%到 55%；此外，在相同光聚合溫度下，不同偏振態下的最大反射率的變化約為 3~5%，是因為液晶與染料分子都垂直基板。臨界電壓隨著光聚合溫度的上升而下降，而且不隨入射光的偏振態不同而有所改變，及偏振態方向不會影響液晶凝膠的反應時間。

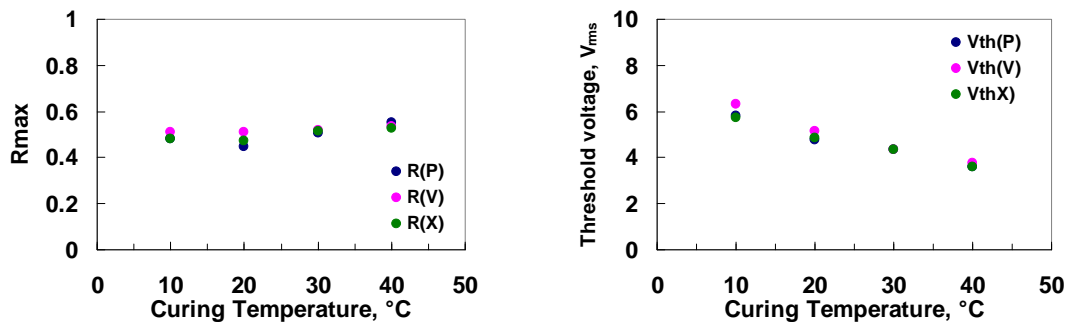


圖 4-12 (a)光聚合溫度與最大反射率的關係 (b)光聚合溫度與臨界電壓的關係

對比度(contrast ratio)，是用來評估顯示器之明暗的差距表現，我們在此定義對比度是 0 V_{rms} 和 30 V_{rms} 的反射率比值，光聚合溫度與對比度的關係如圖 4-13 所示。隨著光聚合溫度上升，對比度下降。

因為聚合溫度上升導致聚合物網絡變大，因而暗態效果差，對比下降。對比度也隨著入射光的偏振態方向而改變，平行入射光的對比度最大，垂直入射光的對比度最小，非偏振入射光的對比度介於二者之間。對比度深受偏振態方向跟染料分子方向之間的關係，以及染料分子二色性比值的大小。

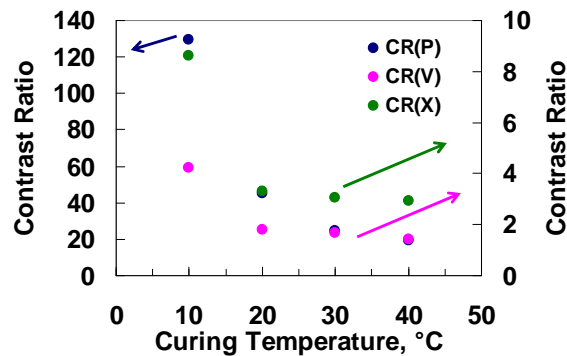


圖 4-13 光聚合溫度與對比度的關係

反應時間也是評估顯示器的重要指標之一，一般來說，賓主型液晶顯示器的反應時間約為 50ms。由於摻雜染料之液晶凝膠內聚合物網絡結構對於液晶另有一回復力，有助於液晶在放電壓時的恢復速度更快，故可以降低反應時間。反應時間包含上升時間(rising time)與下降時間(falling time)：，當電壓由 0 V_{rms} 切換到 30 V_{rms} 時，定義反射率從 90%到 10%變化的這段時間是下降時間(falling time)，即施加電壓；電壓從 30 V_{rms} 切換到 0 V_{rms} 時，定義為上升時間(rising time)或恢復時間，即放掉電壓，液晶恢復到原來位置所需的時間。光聚合溫度對於下降時間的影響不大，下降時間約為 0.2 ms，而上升時間隨著溫度上升從 7.2ms(10°C)到 19.1ms(40°C)，反應時間遠比一般賓主型液晶顯示器快約 7 倍。且在同一溫度下，平行與非偏振之入射光的反應時間一致，垂直入射光的反應時間比前 2 者快，反應時間應與偏振態無關，此可能原因是光強變化太小。聚合物網絡提供液晶回復力，加速反應時間，聚合物網絡愈小、愈密集，提供較大的回復力，液晶所

受之錨定能較大。下降時間主要由電場大小決定，和電場平方成反比，電場愈大則下降時間愈快，所以不同聚合溫度下之下降時間幾乎一致，遠快於恢復時間，且跟偏振態無關，如圖 4-14。

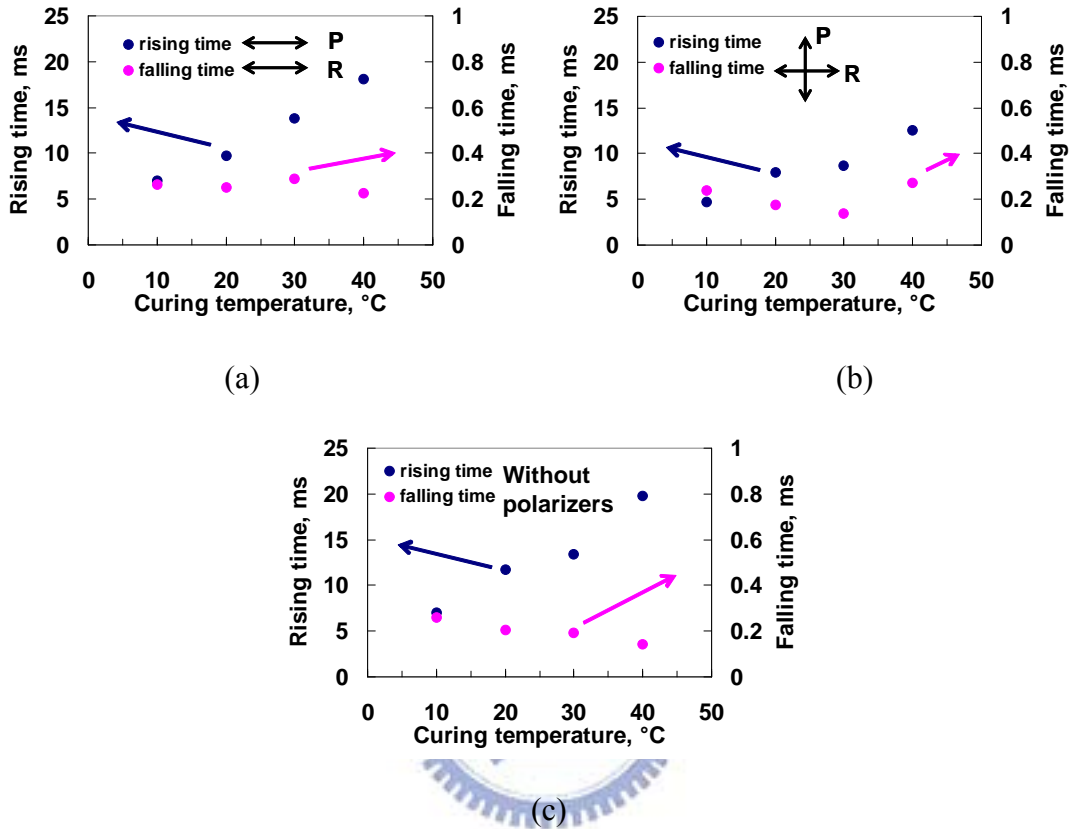


圖 4-14 不同偏振態下光聚合溫度與反應時間的關係

4.2.1 高分子單體(monomer)濃度之效應

本節討論聚合物單體濃度對電光特性的影響。本節討論聚合物單體濃度對電光特性之影響。液晶盒的製作條件：ZLI4788: M1: S428 = (95-X)wt% : X wt% : 5wt% (X=0,1,3,5)，光聚合溫度：20°C，紫外光強度：2.6 mW/cm²，液晶盒厚度 4 μm。在不同聚合物單體濃度下 (0wt%、3wt%、5wt%、7wt%)，摻雜染料之液晶凝膠的電光特性如圖 4-15 所示，電光特性曲線明顯地偏移。

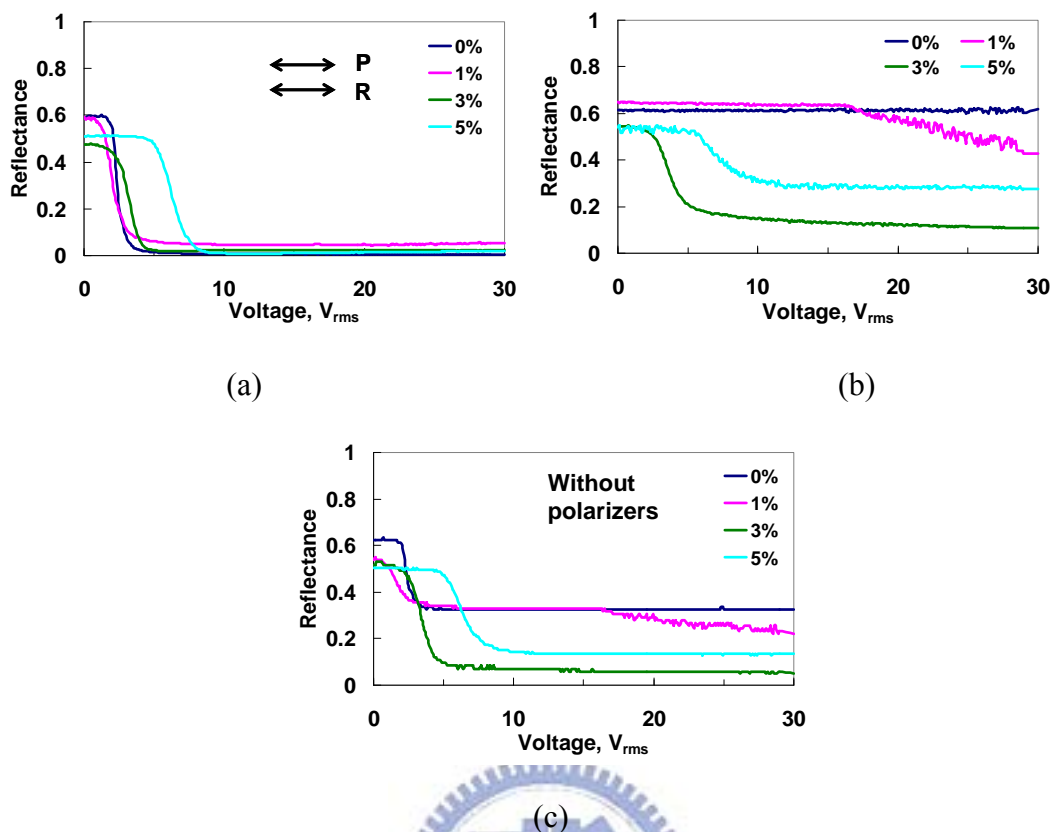


圖 4-15 不同單體濃度的電光特性圖

反射率明顯地與入射光的偏振態方向有關。在亮態時，不同偏振方向的最大反射率沒有很大的變化，直到電壓加大至暗態時，平行偏振大於非偏振大於垂直偏振之入射光。如圖 4-15(b)，當入射光垂直染料分子，且看到的液晶尋常光折射率和聚合物網絡折射率匹配，理論上在任何電壓下應只有弱吸收而沒有散射，光強度也不該改變，但由於液晶與染料非完全的平行摩擦方向，因此還是會有弱的散射產生。隨著聚合物單體濃度的增加，臨界電壓也隨之變大，且跟偏振無關，如圖 4-17(b)所示。因為單體濃度的增加，形成愈密的聚合物網絡結構，所以液晶需更高電壓才能驅動。電壓 $0 V_{rms}$ 時，液晶分子和染料分子都是垂直基板排列，入射光所看到的液晶尋常光折射率和聚合物網絡折射率匹配，此時只有染料的吸收作用，故增加單體濃度對於最大反射率影響不大，如圖 4-17(a)。理論上，聚合物網絡因為

單體濃度的增加變密集，使得光散射更嚴重，光經過多重的散射與吸收，會使得暗態更暗，對比度也應隨之提高。0% 與 1%的對比度接近，是因光散射強度接近且為弱散射，濃度從 3%到 5%，對比度下降，可能是由於聚合物隨著濃度變的更密集且多，因此影響液晶受電壓倒下的傾角沒有完全躺平，如圖 4-18 所示。由於染料是跟著液晶分子轉動，當染料的濃度變多，同時增加了黏滯係數，因而需要更大的驅動電壓。

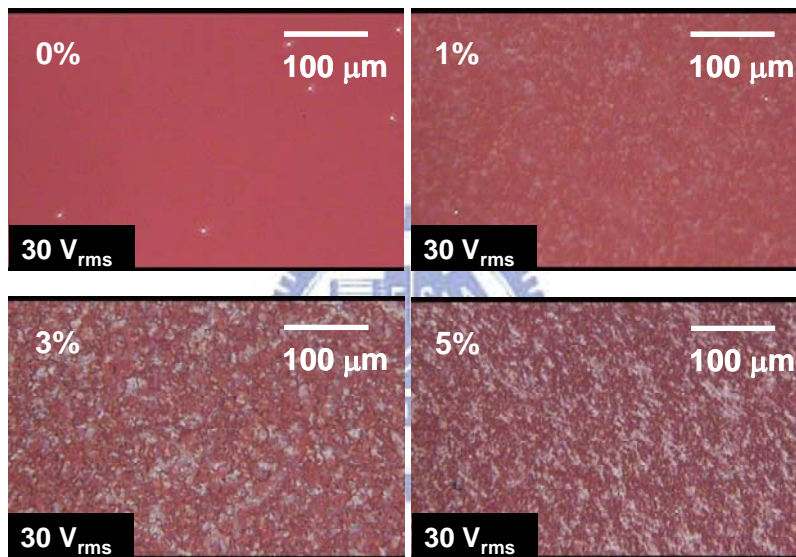


圖 4-16 偏光顯微鏡觀察不同聚合物單體濃度之摻雜染料之液晶凝膠

偏光顯微鏡的實驗結果如圖 4-16，可以看出增加聚合物單體濃度，聚合物網絡也隨之變多，暗態也因散射強度變強而變暗。除 1% 聚合物網絡較稀疏且大小較小之外，3%與 5%的高分網絡大小非常接近。同時，染料的濃度也造成顏色的改變，濃度變高，導致顏色變的深紅。1%與 3%濃度下的液晶凝膠，由於聚合物網絡生成不夠堅固，因此在多次驅動後，特性會隨之降低。

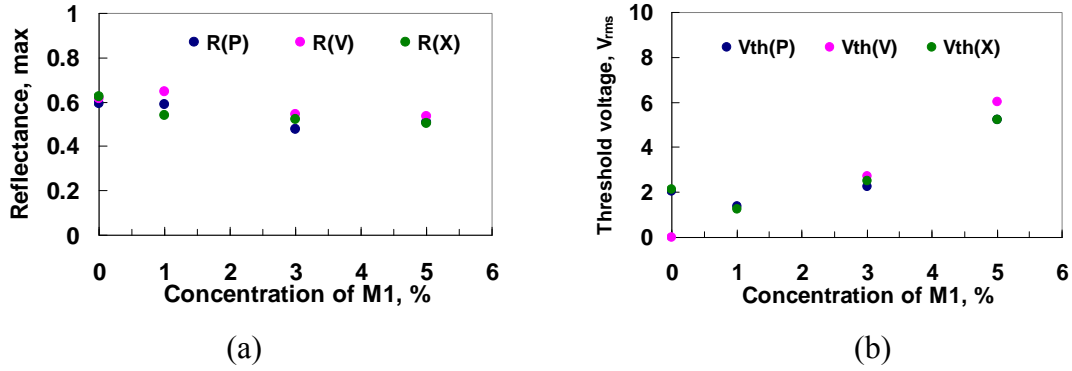


圖 4-17 (a)單體濃度與最大反射率的關係 (b)單體濃度與臨界電壓的關係

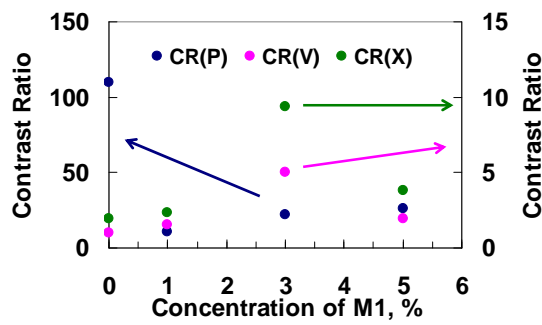
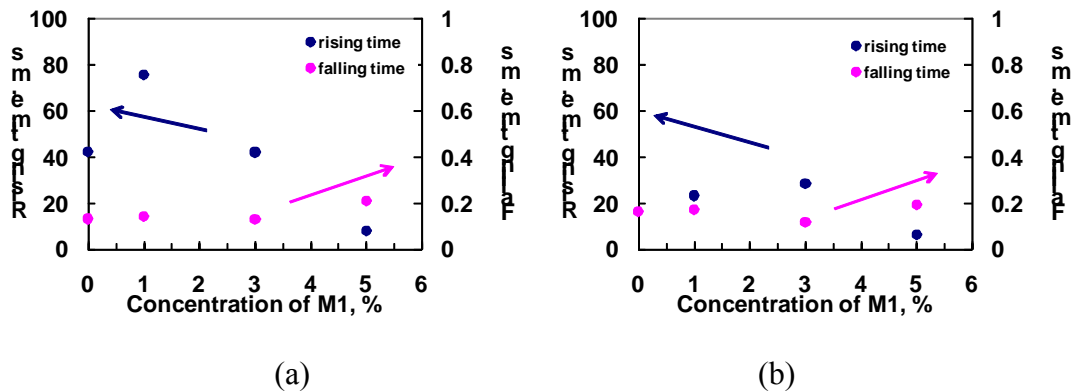
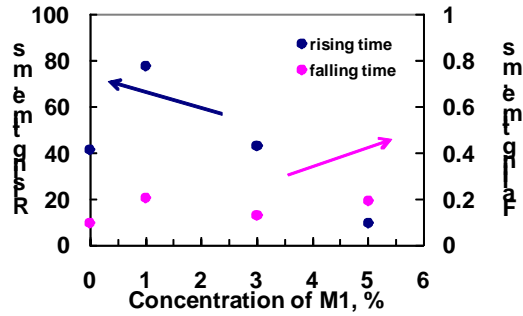


圖 4-18 偏光顯微鏡觀察不同光聚合溫度之摻雜染料之液晶凝膠

圖 4-19 為單體濃度與反應時間的關係，下降時間不因單體濃度增加而變化，約為 0.2 ms，原因如上節所述，主要由電壓大小決定。但單體濃度愈大的話，恢復時間變愈快，是由於聚合物網絡提供更多的恢復力。實驗結果得知，單體濃度的增加明顯降低摻雜染料之液晶凝膠的恢復時間，但卻犧牲低臨界電壓的優點

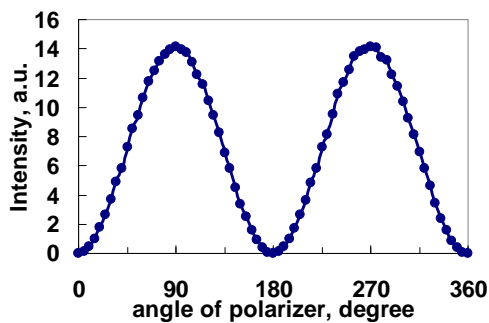




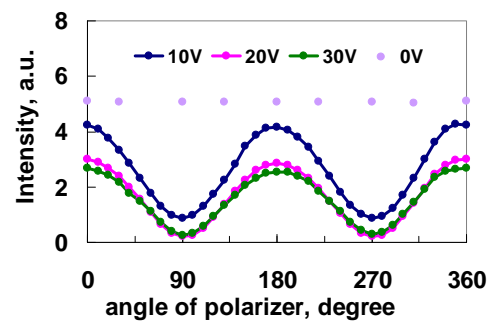
(c)

圖 4-19 染料濃度與反應時間的關係

圖 4-20(a)為在二相互正交之市售偏光片，轉動一偏光片角度對光強的變化，其消光比約為 5000:1。圖 4-20(b)為利用摻雜染料液晶凝膠之偏光片，在聚合溫度為 10°C 下，轉動線性入射光的偏振角度對光強的變化。摻雜染料液晶凝膠之偏光片可操作在同電壓下，改變偏振角度，亦或是操作在 $0V_{\text{rms}}$ 與 $30V_{\text{rms}}$ 之間。利用摻雜染料液晶凝膠之電控偏光片，其特性如表 4-2，利用電壓去改變液晶轉動進而改變消光比，且消光比可電控的範圍隨著不同的光聚合溫度而有所不同，在聚合溫度為 10°C 時，可調控範圍從 5:1 到 14:1。



(a)



(b)

圖 4-20 (a)二正交偏光片；(b)利用摻雜染料液晶凝膠之偏光片

	10V	20V	30V
Extinction ratio (10 °C)	5:1	14:1	10:1
Extinction ratio (20 °C)	11:1	7:1	6:1
Extinction ratio (30 °C)	11:1	6:1	7:1
Extinction ratio (40 °C)	8:1	7:1	8:1

表 4-1 摻雜染料液晶凝膠之電控偏光片其消光比

圖 4-21 為二片摻雜染料之液晶凝膠所製的偏光片，轉動一偏光片角度，固定另外一片偏光片，量測光強的變化，光聚合溫度同 20°C。表 4-2 為操作在同一電壓下，此二片偏光片的消光比，若操作在 $0V_{\text{rms}}$ 與 $30V_{\text{rms}}$ 之間，消光比可調的範圍約為 3:1~11:1。

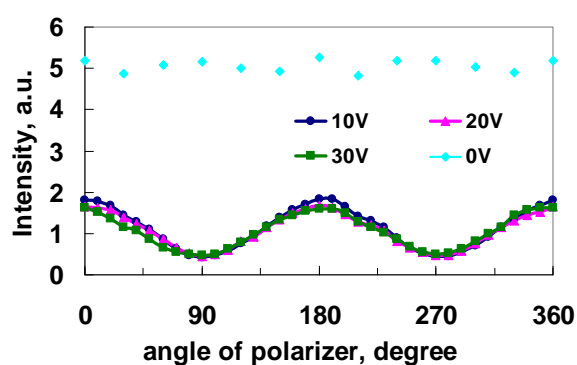


圖 4-21 利用二片摻雜染料液晶凝膠之偏光片

	10V	20V	30V
Extinction ratio (20 °C)	4.3:1	3.6:1	3.4:1

表 4-2 二片摻雜染料液晶凝膠之電控偏光片的消光比

第 5 章 顏色問題與改善

摻雜染料之液晶凝膠使用的染料 S428 為暗紅色而非黑色。S428 原為黑色染料，但摻雜在液晶凝膠中，可能與液晶、聚合物單體或感光起始劑(photo initiator)其中之一產生化學反應，導致顏色變化。我們先前也試了幾款染料，摻雜不同染料之液晶凝膠可呈現不一樣的顯示顏色[6]。為了改善顏色而達到黑白顯示，我們提出了二種方法來改善顏色偏紅的問題，如圖 5-1：(1)混合有不同吸收頻譜之染料，(2)利用膽固醇液晶。

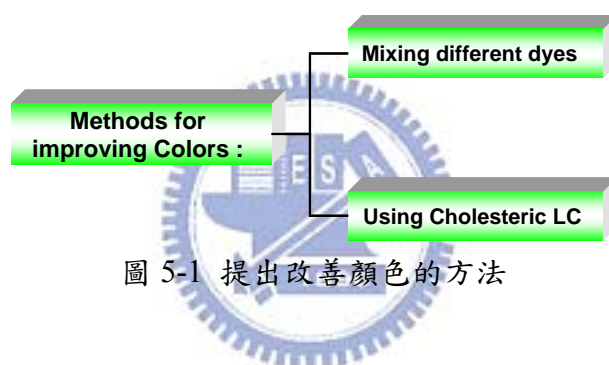


圖 5-1 提出改善顏色的方法

5.1 染料的混合

感謝工業技術研究院材料所郭惠榮博士提供兩款染料（染料 AB4 和染料 472），AB4 與 472 染料的顏色分別為淺藍色與深藍色。在施加電壓為 $30V_{rms}$ ，圖 5-2(a)為摻雜染料 S428 之液晶凝膠的液晶盒，而圖 5-2(b)為摻雜染料 S428 與 472，以一比一的比例混合之液晶凝膠的液晶，可以看到顏色從暗紅色變成接近黑色。

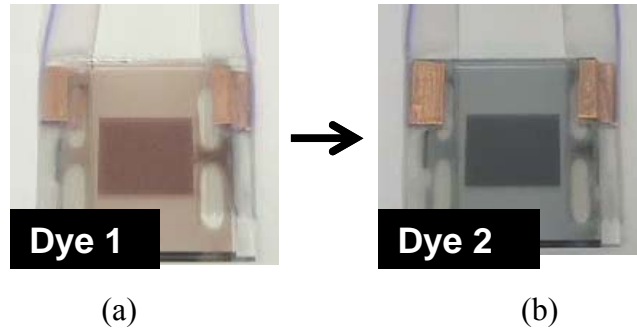


圖 5-2 摻雜染料之液晶凝膠的液晶盒照片

同時，從圖 5-3(b)偏光顯微鏡下的圖片看出，除了顏色有所改變之外，我們還可以看到一區暗紅色，一區深藍色，均勻地散佈在液晶凝膠內，說明瞭染料分子 S428 與染料分子 472 均勻地相互溶解。在暗態下的頻譜圖($30 V_{rms}$)如圖 5-4 所示，可以看出原先的染料 S428 的頻譜偏向高波段，也就呈現紅色，一但混入染料 472，把原先低波段的地方補起，使得顏色得以呈現接進黑色。

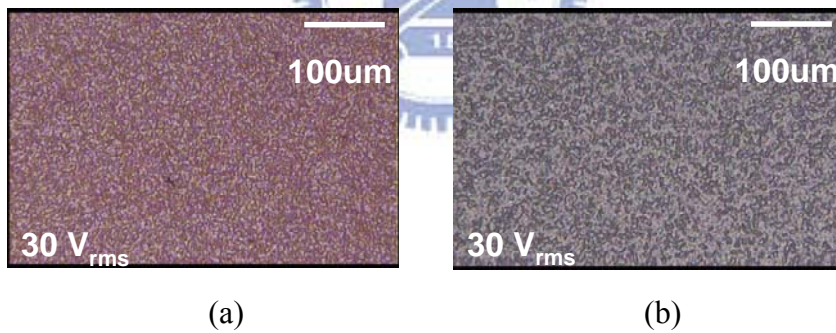


圖 5-3 偏光顯微鏡下之摻雜染料之液晶凝膠(a)dye:S428, (b)dye472

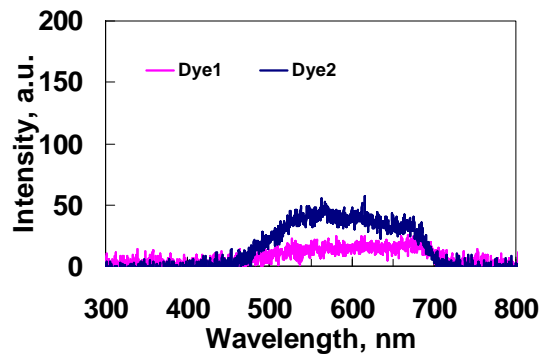


圖 5-4 摻雜混合染料之液晶凝膠的頻譜圖

所以挑選穩定性高的黑色染料，或適當地混合並調整三元色染料 (R、G、B) 及比例，是可以實現黑白顯示器。各染料之頻譜圖列於附錄。

5.2 膽固醇型液晶補償

另外，我們提出另一種方法，使用膽固醇液晶來改善顏色偏紅的問題。膽固醇型液晶(Cholesteric LC)為向列行液晶內加入些許旋性物質(chiral)，使得向列型液晶做旋轉，其規律且週期性的旋轉，產生布拉格反射(Brag reflection)，可反射某波段的光，與螺距(pitch)與使用的液晶有關，膽固醇型液晶具有光性，即相同旋性的光會被反射，相反旋性的光則會穿透[11]。感謝中山大學光電所林宗賢老師提供三款反射波段分別為 600–650 nm、530-580nm 與 400-450nm 的膽固醇型液晶，反射的顏色為紅色、黃綠色以及藍色，利用頻譜儀 USB200 所量測出來的頻譜圖附於附錄。膽固醇型液晶盒製作條件為：E7:CB15，液晶盒厚度為 15 μm ，由美相公司製造。液晶凝膠盒製作條件為：材料如上所述，聚合溫度為 10°C，液晶盒厚度為 5 μm ，由 EHC 製造。

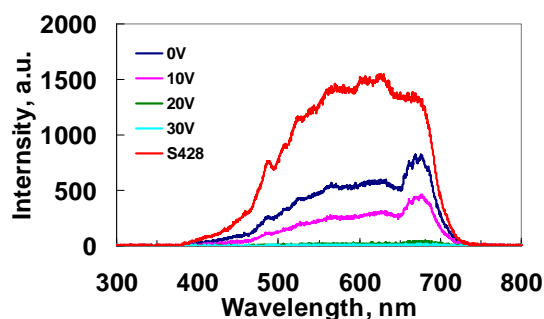
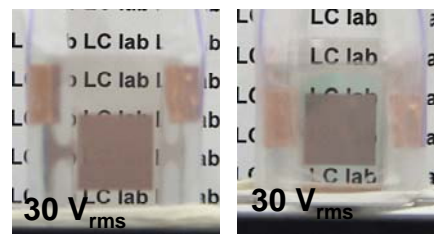


圖 5-5 使用膽固醇型液晶頻譜圖

圖 5-5 為把三款不同反射波段的膽固醇型液晶盒疊加於摻雜染料之液晶凝膠，穿透式頻譜圖。與原先液晶凝膠的頻譜做比較，可以看出，波段從 450-600nm 的光都同時被抑制，只有 650-700nm 的波段沒有抑制掉。除此之外，穿透率也大幅下降，是因為膽固醇型液晶盒反射掉一部分的光，為此方法的缺點。



(a)S428 (b)S428+CLC(R)

圖 5-6 加入膽固醇型液晶

若只使用反射率波段為 600-650nm 的膽固醇型液晶，且用於穿透式顯示器，如圖 5-6。由於當入射光經過膽固醇型液晶時，600-650nm 波長的光會被反射掉一部分，進入摻雜染料液晶凝膠的光，紅光成分變少，因而可使液晶凝膠的顏色變的稍微更暗。我們利用 MatLab 程式，簡單的分析在使用膽固醇型液晶盒前後三原色成分的多寡。如表 5-1 所示，在亮態時(0 V_{rms})，使用膽固醇型液晶後，紅色成分降低了約 11%，在暗態時(30 V_{rms})，使用膽固醇型液晶後，紅色成分降低了約 5%。

	R	G	B
CLC+S428 (0V)	0.6155	0.6313	0.5875
CLC+S428 (30V)	0.5136	0.4577	0.4248
S428 (0V)	0.6934	0.6695	0.6215
S428 (30V)	0.5414	0.4516	0.4158

表 5-1 加入膽固醇型液晶前後，液晶凝膠紅色的成分。

利用膽固醇型液晶的反射特性，可以成功地將液晶凝膠的顏色做補償與改善，但其缺點是不能用於反射式顯示，而且使用此方法時，亮態會變為膽固醇型液晶的互補色，即沒有被反射的光。

5.3 色域圖

我們對於摻雜染料之液晶凝膠的顏色也做些微的探討。在顏色感知的研究中，CIE 1931 XYZ 色彩空間是其中一個最先採用數學方式來定義的色彩空間，它由國際照明委員會（CIE）於 1931 年創立。W. David Wright (Wright 1928) 和 John Guild (Guild 1931) 做的實驗結果合併到了 CIE RGB 色彩空間的規定中，CIE XYZ 色彩空間再從它得出。人類眼睛內的有錐狀細胞(cone cell)是管理顏色的器官，且錐狀細胞對於短、中、長波長的感受程度不同。在三原色加法原理，如某一顏色和另一種混合了不同比例的三原色的顏色相同時，在人眼看起來是一致性的，且把這比例的份量稱為此顏色的三色刺激值 [12]。在 CIE XYZ 色彩空間中，三色刺激值並不是指人類眼睛對短、中和長波（S、M 和 L）的反應，而是一組稱為 X、Y 和 Z 的值，約略對應於紅色、綠色和藍色（但 X、Y 和 Z 值並不是真的看起來是紅、綠和藍色，而是從紅色、綠色和藍色導出來的參數），並使用 CIE 1931 XYZ 顏色匹配函數來計算，計算方式如下：

$$X = k \int_{vis} \tau(\lambda) * P(\lambda) * \bar{x}(\lambda) d\lambda$$

$$Y = k \int_{vis} \tau(\lambda) * P(\lambda) * \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

$$Z = k \int_{vis} \tau(\lambda) * P(\lambda) * \bar{z}(\lambda) d\lambda$$

$$k = 100 / \int_{vis} P(\lambda) * \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

其中， $\tau(\lambda)$ 為穿透率或反射率， $P(\lambda)$ 為打在物體上的光源， $\bar{x}(\lambda)$ ， $\bar{y}(\lambda)$ 與 $\bar{z}(\lambda)$ 為 color matching function，從 R、G、B 三原色推導而來，如圖 5-7 所示。同時 Y 也代表顏色的亮度。

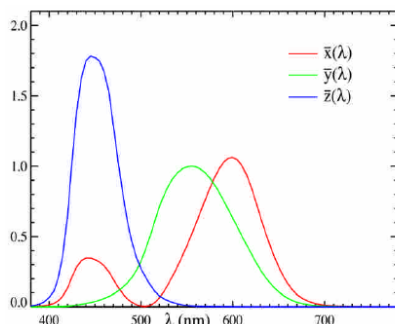


圖 5-7 Color matching function

CIE 1931 色域圖，外側曲線邊界是光譜（或單色）光軌跡，波長用奈米標記。描繪的顏色依賴於顯示這個圖象的設備的色彩空間，沒有設備能有足夠大色域來在所有位置上提供精確的色度表現。且色域圖由小 x 當橫坐標與小 y 當縱坐標。x, y, z 與 X, Y, Z 的關係可由下列式子表示：

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

因而，只要知道物體的 x 與 y 就可以知道此物體的顏色。

圖 5-8 為摻雜染料之液晶凝膠的色域圖[13]，藍色軌跡為當入射光的偏振態平行染料分子時，紅色軌跡為入射光的偏振態垂直染料分子，綠色軌跡為入射光為非偏振光。箭頭的方向為當施加電壓時，顏色的變化，起點為不加電壓，終點為電壓 $30V_{\text{rms}}$ 。三條線的起點都為同一點，且顏色為黃色，是因為液晶與染料分子都垂直玻璃基板，所以光被吸收的程度小，加上我們使用的光源為接近黃色的光，因此不

論入射光的偏振態為何，在顏色上都為黃色。藍色軌跡隨電壓的增大，顏色從黃色轉變為紅色，跟顯微鏡的結果一致，且顏色與染料有關。紅色軌跡幾乎沒什麼變化，亦即顏色沒有變化太大，因為弱吸收與弱散射，也與顯微鏡的結果一致。

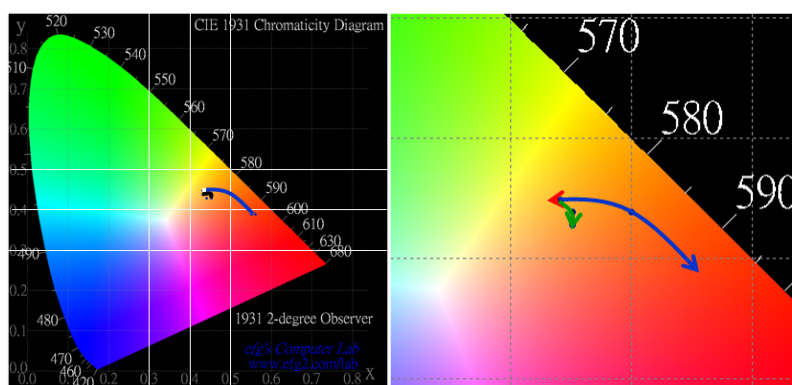


圖 5-8 摻雜染料之液晶凝膠之色域圖

5.4 視角特性

先前，我們利用摻雜染料之液晶凝膠的技術，藉由不摩擦配向層，可應用於軟性電子顯示器。視角特性同為顯示器重要的指標之一，視角的特性一直以來被重視者，也提出許多方法來提高視角的方法，像是扭轉型液晶顯示器(Twist-nematic LCD)利用補償膜來增加視角。賓主型液晶顯示器最大的優點就是廣視角的特性，由於其不需要用到偏光片，所以沒有視角的問題[14]。感謝群創光電何正偉先生對於視角圖的幫助。我們利用積分球 (DMS803, product of the AUTRONIC-MELCHERS GmbH)，量測摻雜染料之液晶凝膠的反射率、視角圖以及對比度，使用的光源為白光。光線在積分球內部被均勻的反射及漫射，因此輸出所得到的光線為相當均勻之漫射光束。入射光之入射角度、空間分佈、及極化皆不會對輸出之光束強度及均勻度造成影響。輸出強度與輸入強度比約為：光輸出孔之面積/積分球內部之表面積。

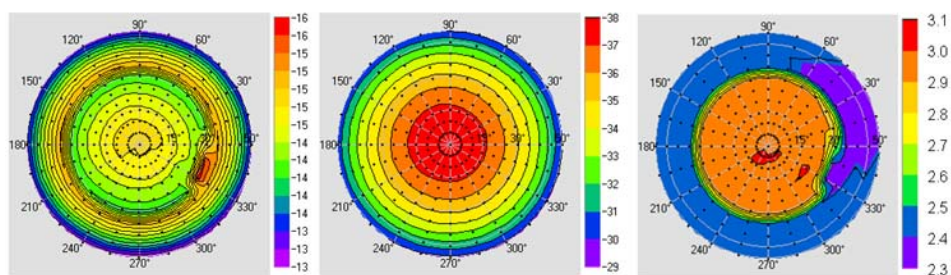


圖 5-9 摻雜染料之液晶凝膠之視角圖

摻雜染料之液晶凝膠，在聚合溫度為 10°C ，且不加電壓下的反射率約為 $\sim 31.7\%$ 。圖 5-8 為視角圖，對比度在任何視角幾乎一致，是由於液晶盒的配向層沒有經過摩擦，因此液晶與染料會隨機的平躺在玻璃基板上，因而，染料在任何方位角(azimuthal angle)下都均勻吸收。在極角(polar angle)為 50° 下所量測到的對比度約為 3:1。跟一般書報的對比度(約為 5:1)做比較，摻雜染料之液晶凝膠能夠有接近書報效果的對比度及廣視角的優點[15]。

第 6 章 結果與討論

6.1 結果整理

根據第 4 章的實驗結果，我們將各項參數，包括光聚合溫度、聚合物單體濃度對摻雜染料之液晶凝膠的電光特性及聚合物網絡生成的影響整理如下列各表格：

ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm

溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	10	20	30	40
domain size(radius), μm	1.625	2.16	2.4	3.06

表 6-1 光聚合溫度對聚合物網絡的影響

ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm

溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	10	20	30	40
Polymer grain size (diameter), nm	68	94	125	132

表 6-2 光聚合溫度對高分子顆粒的影響

ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm

溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	10	20	30	40
Width of Polymer chain, nm	210	245	270	317

表 6-3 光聚合溫度對高分子鏈寬度的影響

ZLI4788: M1: S428 = (95-X)wt%: X wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm

M1 濃度 (X%)	1	3	5
Polymer grain size (diameter), nm	68	80	78

表 6-4 單體濃度對高分子顆粒的影響

ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm

Ccuring temperature ($^{\circ}\text{C}$)	10	20	30	40
Rmax(parallel)	48%	45%	51%	55%
Rmax(vertical)	51%	51%	52%	53%
Rmax(unpolrized)	48%	47%	51%	53%
Rmin(parallel)	0.0037	0.0099	0.0205	0.0287
Rmin(vertical)	0.1207	0.2826	0.3091	0.3718
Rmin(unpolrized)	0.0557	0.1434	0.1668	0.1809

表 6-5 光聚合溫度對反射率的影響

ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm

Ccuring temperature ($^{\circ}\text{C}$)	10	20	30	40
CR(parallel)	130:1	45:1	25:1	20:1
CR(vertical)	4:1	2:1	1.7:1	1.4:1
CR(unpolarized)	9:1	3:1	3:1	3:1
threshold voltage (parallel)	5.82	4.76	4.36	3.58
threshold voltage (vertical)	6.3	5.14	4.36	3.78
threshold voltage (unpolarized)	5.72	4.84	4.36	3.58

表 6-6 光聚合溫度對電光特性的影響

ZLI4788: M1: S428 = (95-X)wt%: X wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm

monomer 濃度(%)	0	1	3	5
Rmax(parallel)	59%	59%	48%	51%
Rmax(vertical)	61%	65%	54%	54%
Rmax(unpolrized)	63%	54%	52%	50%
Rmin(parallel)	0.0054	0.0541	0.0216	0.0197
Rmin(vertical)	0.6078	0.4290	0.1081	0.2762
Rmin(unpolrized)	0.3250	0.2283	0.0558	0.1333

表 6-7 單體濃度對聚合物網絡的影響

ZLI4788: M1: S428 = (95-X)wt%: X wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm

monomer 濃度(%)	0	1	3	5
CR(parallel)	110:1	11:1	20:1	26:1
CR(vertical)	1:1	1.5:1	5:1	2:1
CR(unpolarized)	2:1	2.5:1	9:1	4:1
threshold voltage (parallel)	2.04	1.36	2.24	5.24
threshold voltage (vertical)	0	18.14	2.72	5.44
threshold voltage (unpolarized)	2.14	1.26	2.52	5.24

表 6-8 單體濃度對聚合物網絡的影響

在聚合物網絡方面，聚合物網絡大小隨著溫度的上升而變大，散射效果也隨之減弱，亦即不論在平行光或垂直光入射，暗態效果差，相反地，聚合物網絡小的時候，不論在平行光或垂直光入射，暗態也隨之變強。同時，高分子顆粒與高分子鏈的大小也隨著溫度的上昇而變大，但由於其此尺寸為奈米等級，遠大於可見光波長，因而不會有散射作用，也不會對電光特性有影響。改變單體濃度，會影響聚合物網絡的生成，單體濃度過低時，沒有辦法形成聚合物網絡，因此沒有散射特性，液晶凝膠的暗態由吸收決定，然而，隨著單體濃度提高，可行成較密集的聚合物網絡，散射效果變強，暗態可以變的更暗。所以，平行入射光

在電光特性方面，平行入射光所達到的暗態比垂直入射光所達到的暗態還要暗，且對比度高，且低溫製作條件下的對比會比高溫製作條件下高。實驗結果得知光聚合溫度越低時，反應速度越快，但驅動電壓較高，且與入射光的偏振方向無關。實驗結果也告訴我們，隨著單體濃度的上昇，反應速度加快，伴隨著驅動電壓變大。

6.2 結果分析

首先我們考慮光聚合溫度實驗中，聚合物網絡大小在電壓 $0V_{\text{rms}}$ 和 $30V_{\text{rms}}$ 下的散射值大小。

材料成份： ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%

Curing temperature (°C)	10	20	30	40
Domain size radius, μm	1.625	2.16	2.4	3.06
$\beta_{//}(\theta=0), \mu\text{m}^{-1}$	0.00823	0.01092	0.01212	0.01541
$\beta_{//}(\theta=\frac{\pi}{2}), \mu\text{m}^{-1}$	1.29918	0.84887	0.64977	0.33948
$\beta_{\perp}(\theta=0), \mu\text{m}^{-1}$	0.00823	0.01092	0.01212	0.01541
$\beta_{\perp}(\theta=\frac{\pi}{2}), \mu\text{m}^{-1}$	0.00823	0.01092	0.01212	0.01541

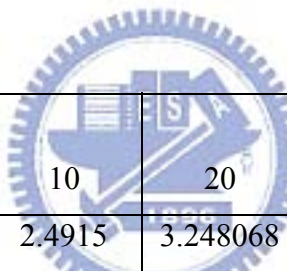
表 6-9 散射係數計算

當液晶傾角為 $\theta=0$ 時，平行與垂直入射光所經過的散射強度都一樣，且染料吸收最小，光的反射率不隨偏振態的改變而變化，與實驗相符。隨著光聚合溫度的上升，散射係數些微的上升，因為反射率正比與散射物體大小，反射率也會些許下降。實驗結果為光聚合溫度上升，反射率些為提高，因為還要考慮吸收特性，高溫下聚合物網絡對液晶的排列影響不大，吸收特性相對於低溫下聚合物網絡對液晶的排列影響大所造成的吸收小。

當液晶傾角為 $\theta=\frac{\pi}{2}$ 時，在平行入射光下，因折射率不匹配，散射強度大幅上升，因而反射率下降，且隨著光聚合溫度上升，散射強度變弱，所以反射率在低溫製程下較高溫製程下相對於低，與實驗相符。在垂直入射光下計算出來的散射強度不會改變，反射率應不會有

變化，與實驗結果不相符，是因為聚合物網絡會影響液晶倒下時的排列，液晶因而無法順利沿摩擦方向排列，造成多出來的吸收與散射，反射率才會因此下降。而且聚合物網絡越密集影響液晶倒下時的排列越大，反射率也下降越多。

接著，對於使用摻雜液晶染料所製作的偏光片，其特性的好壞，取決於入射光的偏振方向平行與垂直染料分子和液晶分子之間的比值，也就是所謂的消光比，當消光比越接近一，偏光片的特性越好。平行入射光因強吸收強散射，比垂直入射光因弱吸收弱散射所達到的暗態要好，因此，我們考慮在電壓為 $30V_{rms}$ 下時，平行與垂直入射光的反射率之間的比值，我們利用先前介紹的二色性常數，來評比我們偏光片的特性。在不同光聚合溫度下，二色性常數如表 6-9 所示：



光聚合溫度 (°C) ($V=30 V_{rms}$)	10	20	30	40
Dichroic ratio	2.4915	3.248068	2.829574	3.111777

表 6-10 光聚合溫度對二色性常數的變化

計算結果得知，當光聚合溫度低時，二色性常數相對比較低，說明平行與入射光之間的反射率比值低，也就是消光比低，反之，當光聚合溫度高時，平行與入射光之間的反射率比值高。可以理解的是平行入射光因強吸收與強散射，反射率降低，垂直入射光理論上只有弱吸收與弱散射，反射率應不會改變，反射率的改變可能是因為，由於低溫製程下的聚合物網絡較密集且小，液晶受到高分子較多的束縛，因而沒能順利的沿著摩擦方向排列，因而偏離摩擦方向，此時，光看到的吸收係數與折射率就變成等效的，就不再為弱吸收與弱散射，因而反射率也隨著降低。當光聚合溫度高時，聚合物網絡大且稀疏，對液晶

倒下時的排列影響小，垂直入射光的吸收與散射也相對較低。所以，光聚合溫度低，平行與垂直入射光的吸收與散射，相對於光聚合溫度高的吸收與散射還要強，因此，對於要製作一偏光片而言，提高光聚合溫度是相對有利的。在不同光聚合溫度下，平行於垂直入射光反射率之間的差值，附於附錄 A，可以明顯看出，光聚合溫度為 40°C 下時，其之間的反射率差值最大。

圖 6-1 為在不同光聚合溫度下，二色性常數對電壓的變化。二色性常數隨著電壓跟隨著改變，亦即，用此摻雜染料之液晶凝膠製成的偏光片的消光比是電控式的，而且液晶凝膠的反應速度快。同時，我們考慮二相同摻雜染料之液晶凝膠的偏光片，其特性如圖 6-1(b)所示，可以看出，當聚合溫度為 40°C 時， ΔH 為最大，亦即，二偏光片在垂直或平行之間的差值大，特性最好。

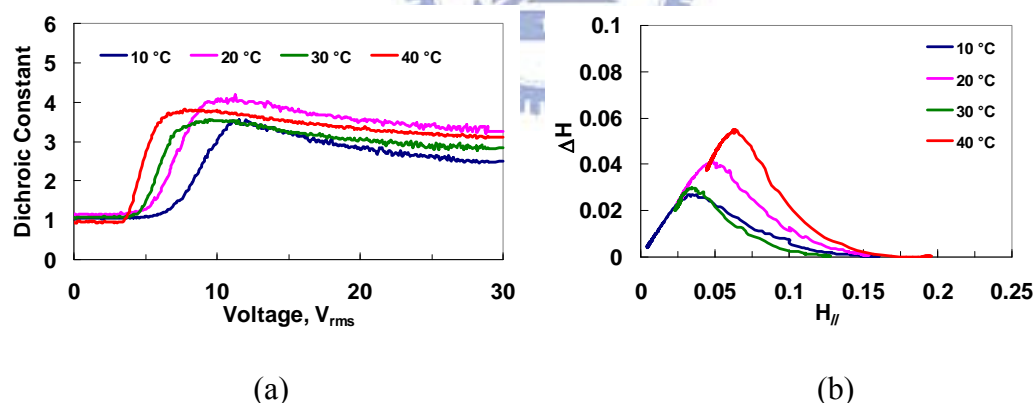


圖 6-1 (a) 二色性常數對電壓的變化,(b)穿透差值對 $H_{//}$ 的變化

接著考慮濃度對於偏光片特性的影響，在不同單體濃度下，二色性常數如表 6-10 所示：

單體聚濃度(%)				
$V=30V_{rms}$	0	1	3	5
Dichroic ratio	7.748372	2.985782	1.652311	3.248068

表 6-11 單體濃度對二色性常數的變化

我們可以看出，在不添加單體的摻雜染料之液晶的二色系常數相對於有添加單體濃度的液晶凝膠的值還要高，那是因為液晶在倒下的時候沒有聚合物網絡的阻礙，液晶分子與染料分子沿著摩擦方向排列，此時，平行入射光被強烈的吸收，垂直入射光則是被弱吸收，加上沒有散射的特性，光強度幾乎不變，因此消光比較大，而且消光比取決於染料分子的吸收特性決定。隨著單體濃度的上昇，聚合物網絡的形成開始阻礙液晶的倒下，此外還有額外的散射作用，因此垂直入射光的反射率也開始下降，使得偏光片的特性降低。

圖 6-2 為在不同單體濃度下，二色性常數對電壓的變化。相同地，二色性常數隨著電壓跟隨著改變，可是在低濃度時(0%與 1%)消光比可調的操控電壓範圍窄。單體濃度為 1%的液晶凝膠，偏光片的特性在電壓高時開時往下降，原因是因為我們觀察到液晶動態效應，使得垂直入射光的反射率下降而造成的。一樣地，我們考慮二相同摻雜染料之液晶凝膠的偏光片，其特性如圖 6-1(b)所示，可以看出，沒有添加任何高分子單體的摻雜染料之液晶， ΔH 為最大，偏光片特性越好；反之，添加多的高分子單體，而使得偏光片的特性下降。

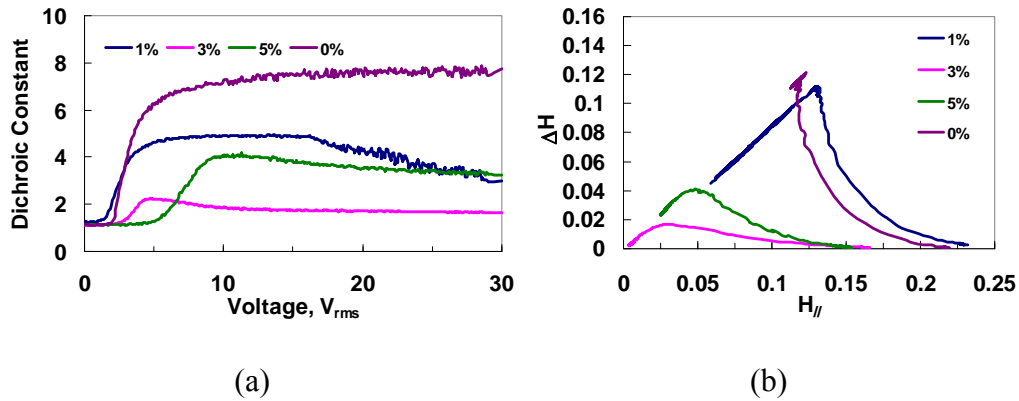


圖 6-2 不同單體濃度下 (a) 二色性常數對電壓的變化,(b)穿透差值對 $H_{||}$ 的變化

從上述結果分析得知，結合吸收與散射特性摻雜染料之液晶凝膠做成的偏光片，會因為濃度的上升，而降低其特性，且加上低溫製程條件，更會大幅將低偏光片的特性。但是，利用此技術所製成的偏光片有下列幾項特性：

1. 不同於傳統型的偏光片，其消光比是可藉由電壓去調變。
2. 摻雜染料之液晶凝膠的偏光片特性最好，但其反應速度慢，且可調的操控電壓範圍窄。
3. 摻雜染料之液晶的偏光片有快速響應，所以切換消光比快。
4. 此偏光片需要約 20~30 伏特的電壓去操作。

因此，若適當的調整高分子單體濃度與光聚合溫度，則可實現一種能快速切換其消光比之可電控偏光片。至於在垂直入射光下，降低因聚合物網絡影響液晶倒下後的排列所造成的吸收與散射，我們可以施加一沿摩擦方向之磁場，使液晶與染料沿摩擦方向排列，降低多餘的吸收與散射。

6.3 摻雜染料之液晶凝膠的相分離

我們已利用偏光顯微鏡與場發射電子顯微鏡來觀察摻雜染料之液晶凝膠的聚合物網絡型態，因此藉由光學與電子顯微鏡的實驗結果，我們可以間接去推測摻雜染料之液晶凝膠的相分離過程，如圖 6-3 所示。當我們把混合好的材料灌入液晶盒後，液晶、染料分子與高分子單體會均勻的散佈在整個液晶盒當中，如圖 6-3(a)所示。接著用紫外光去聚合，此時，高分子單體結合成奈米大小的高分子顆粒，且開始往二側的玻璃基板漂移，並在玻璃基板上慢慢推疊累積，如圖 6-3(b)所示。由於玻璃基板離紫外光較靠近，因而較多的高分子顆粒會朝往上基板漂移。接著如圖 6-3(c)，隨著紫外光聚合時間的變長，高分子顆粒累積到某種程度時開始相連接成高分子鏈。由於液晶剛開始是由垂直配向層來排列，因此高分子鏈也會沿著垂直玻璃基板的方向去排列。高分子鏈漸漸變多並且交纏形成聚合物網絡，因此當液晶凝膠盒完成後，液晶、染料分子與聚合物網絡都垂直玻璃基板，如圖 6-3(d)所示。

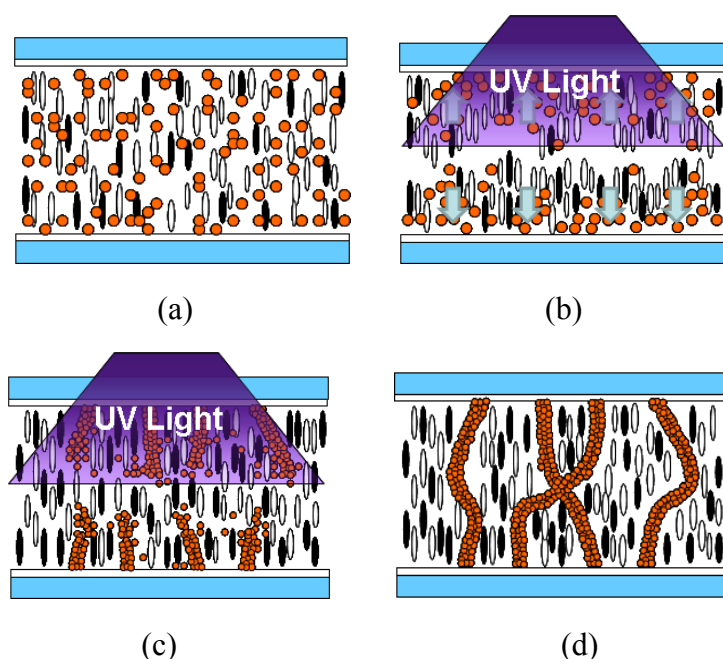


圖 6-3 摻雜染料之液晶凝膠的相分離

第 7 章 應用—電控光圈

先前，我們有提出梯度分佈的摻雜染料之液晶凝膠(*gradient dye-doped liquid crystal gels*)[16]，藉由改變摻雜染料之液晶凝膠內聚合物網絡的密度，達到不同密度下所驅動的電壓大小不同，可實現非單一畫素的顯示元件。利用相同技術和三種不同半徑的圓形光罩，我們也可實現一電控式光圈，如圖 7-1 所示。使用的材料為 ZL4788:M1:S428:472 = 90%:5%:2.5%:2.5%，製作條件分為三階段：聚合溫度與紫外光強度分別為 10°C、0.5646 mW/cm²；20°C、0.4963 mW/cm²；與 28°C、0.3176 mW/cm²；紫外光強度為聚合時間都為 30 分鐘。聚合溫度愈低，聚合物網絡密集，因而聚合物網絡的錨錠能越大，液晶需要越大的電壓去驅動；反之，聚合溫度愈高，聚合物網絡稀疏，因此聚合物網絡的錨錠能相對較小，較小的電壓即可去驅動液晶。光圈隨著電壓的增大，漸漸由外開始向內變暗，當電壓到 20V_{rms} 時，此時很微量的穿透率才能通過光圈。

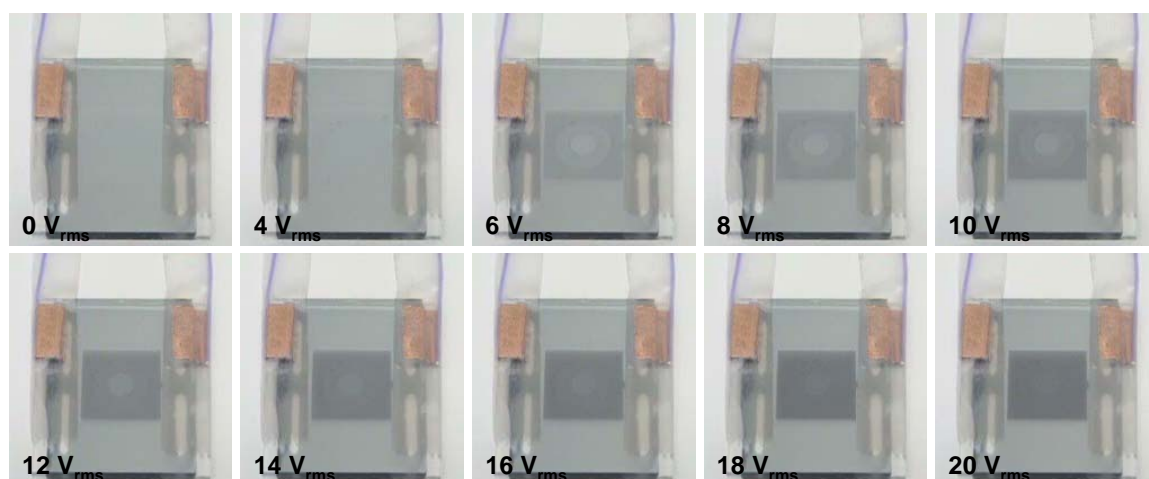


圖 7-1 摻雜染料之液晶凝膠之應用—電控式光圈

第 8 章 結論與展望

我們已成功展示一種利用摻雜染料液晶凝膠之電控偏光片，其消光比可以電控，且應答速度快。同時，我們也改變製程參數，光聚合溫度與單體濃度，觀察其對摻雜染料之液晶凝膠的聚合物網絡生成與電光特性，以及對偏光片的特性影響。聚合物網絡的大小影響電光特性進而影響偏光片的好壞，扮演著很大的角色。降低濃度與提高製程溫度，對於偏光片的特性有所改善，且能達成一能快速切換其消光比之可電控偏光片。

藉由電子掃描式顯微鏡觀察聚合物網絡的生成，可幫助我們對於摻雜染料之液晶凝膠的液晶與高分子之間的相分離過程。溫度影響高分子顆粒與聚合物網絡的大小，高溫聚合時，高分子網絡密集且稀疏。高分子單體濃度主要影響聚合物網絡的形成。

改變配向層的模式，可將摻雜染料之液晶凝膠應用於不需偏光片之顯示器與軟性電子顯示器，對比度約為3:1，顯示的效果接近書報的顯示效果。另外，其視角特性非常廣。藉由改變製作條件形成不同密度之聚合物網絡，讓液晶凝膠內每區的驅動電壓不同，我們提出一可電控式光圈。優點在於僅需單一電壓源驅動，改變外加電場大小即可造成光圈變化，不需要設計複雜的電極，也不用複雜的驅動電路，因而簡化製程，降低成本，更可應用於裝飾用顯示元件。

我們提出二種方法：混合不同吸收頻段的染料與使用膽固醇型液晶，來解決染料所造成的顏色問題。此外我們也利用色域圖簡單地分析與討論摻雜染料之液晶凝膠的顏色。對於顏色的問題可進一步地討論。

除了上述之外，還需更深入的有：

1. 更深入的討論摻雜染料之液晶凝膠的相分離的過程。
2. 顏色議題的深入討論，例如不同光源下，對於摻雜染料之液晶凝膠的顏色變化。
3. 反射率與電壓的關係。
4. 討論平行入射光，垂直入射光與非偏振入射光三者之間的關係。
5. 液晶在施加電壓後的傾角量測。

摻雜染料液晶之凝膠，藉由改變配向層邊界條件，即可有偏振相關或是非偏振相關的特性。非偏振相關的特性可應用於不需使用偏光片之顯示器，有光效率高與降低成本的優點，且配向層不需經過摩擦處理，製程可省一道手續。偏振相關的特性及可應用於偏光片，只需將配向層摩擦處理，亦可對光的偏振態做選擇，此外，且應用於許多光電元件上。



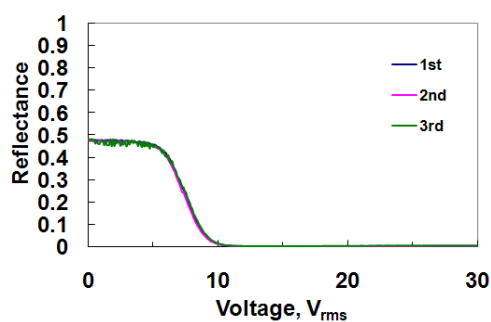
參考文獻

- [1] 松本正一、角田市良,“液晶之基礎與應用”, 國立編譯館 (1996)
- [2] Eugene Hecht, “Optics”, 4th ed., John Wiley (2002)
- [3] I. Amimori, N. V. Priezjev, R. A. Pelcovits, and G. P. Crawford, “Optomechanical properties of stretched polymer dispersed liquid crystal films for scattering polarizer applications”, *J. Appl. Phys.*, **93**, p.3248 (2003)
- [4] S. Ertman, T. R. Wolinski, D. Pysz, R. Buczynski, E. Nowinowski-Kruszelnicki, and R. Dabrowski, “Tunable broadband in-fiber polarizer based on photonic liquid crystal fiber”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **502**, p.87 (2009)
- [5] Y. Huang, Y. Zhou, and S. T. Wu, “Broadband circular polarizer using stacked chiral polymer films”, *Opt. Express*, **15**, p.6414 (2007)
- [6] Y. H. Lin, J. M. Yang, Y. R. Lin, S. C. Jeng, and C. C. Liao, “A polarizer-free flexible and reflective electro-optical switch using dye-doped liquid crystal gels”, *Opt. Express*, **16**, p.1777 (2008)
- [7] S. Zumer, “Light scattering from nematic droplets: anomalous-diffraction approach” *Phys. Rev.*, **37**, p.4006 (1988)
- [8] I. C. Khoo and S. T. Wu, “Optic and nonlinear optics of liquid crystals”, world scientific (1993)
- [9] R. Mizoguchi, K. Kobayashi, T. Shimomura and S. Kobayashi, “Evaluation and optimization by colorimetry of polarizers for liquid crystal display”, *Displays*, p.201 (1983)
- [10] 羅聖全, “小奈米大世界”,
<http://www.materialsnet.com.tw/AD/ADImages/AAADDD/MCLM100/>。
- [11] D. K. Yang and S. T. Wu, “Liquid crystal devices”, Wiley (2006)

- [12]F. Grum and C. James Bartleson, "Optical radiation measurements Volume 2 color measurement", Academic Press (1980)
- [13]色域圖出自 <http://www.cfg2.com/lab>
- [14]D. K. Yang, "Review of operating principle and performance of polarizer-free reflective liquid-crystal displays", *J. Soc. Inf. Display*, **16**, p.117 (2008)
- [15]Y. H. Lin, C. M. Yang, C.H. Lo, H. S. Chen, Y. H. Wu, "A polarizer-free flexible display using dye-doped liquid crystal gels", *J. Soc. Inf. Display* (Invited paper, un-published)
- [16]Y. H. Lin, and C.M. Yang, "A polarizer-free three step switch using distinct dye-doped liquid crystal gels", *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 143504 (2009)

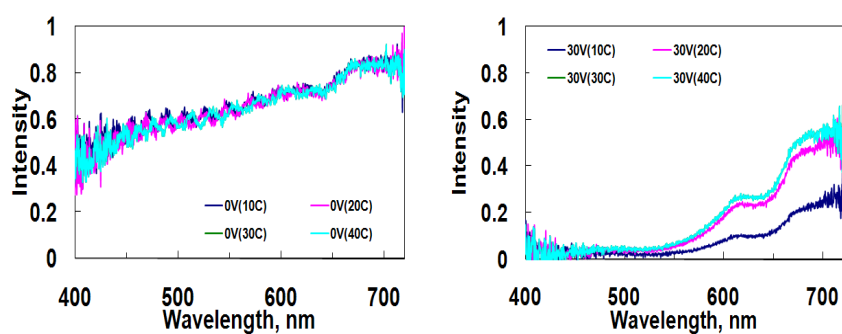


附錄 A



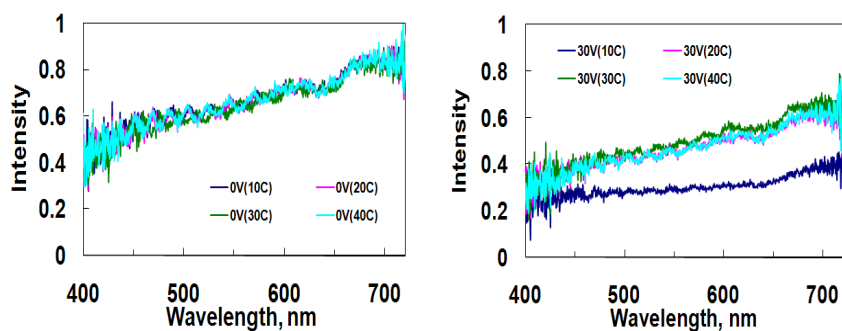
電光曲線的重複特性

ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm
 平行偏振光入射，聚合溫度：10°C



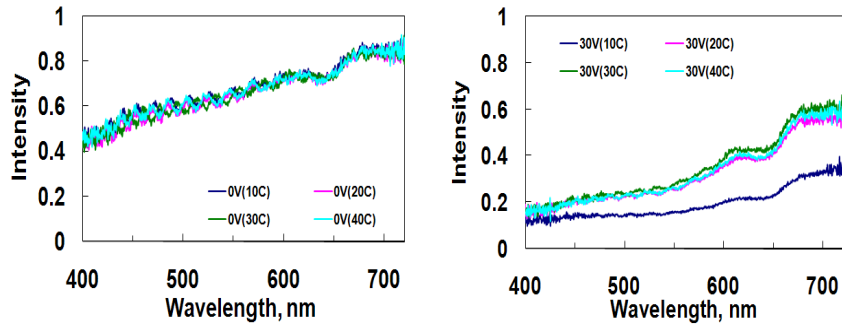
入射光的偏振方向平行染料分子時的頻譜圖。

ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm



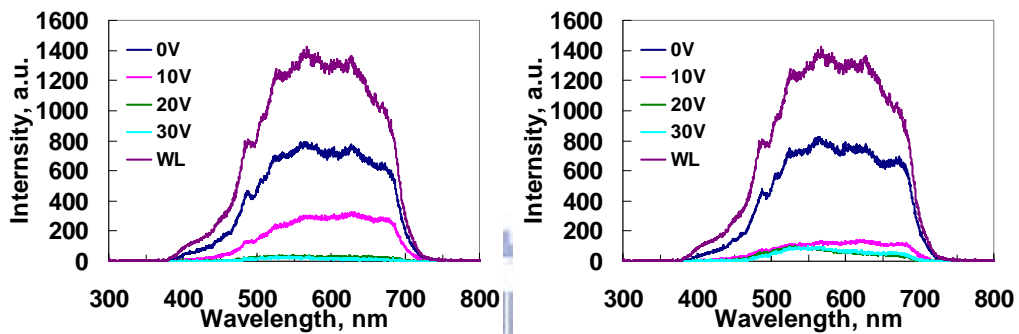
入射光的偏振方向垂直染料分子時的頻譜圖。

ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm



入射光為無偏振時的頻譜圖。

ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm

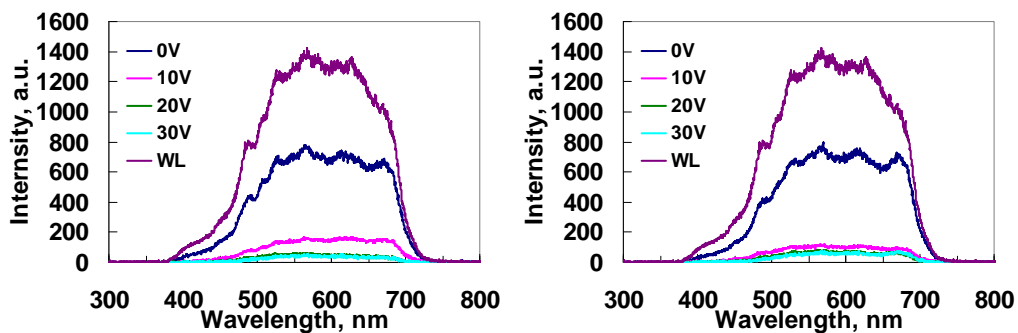


入射光為無偏振時的頻譜圖

(a) ZLI4788: M1: 472 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%, Cell gap: 5 μm (EHC)

(b) ZLI4788: M1: AB4 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%, Cell gap: 5 μm (EHC)

聚合溫度：10°C

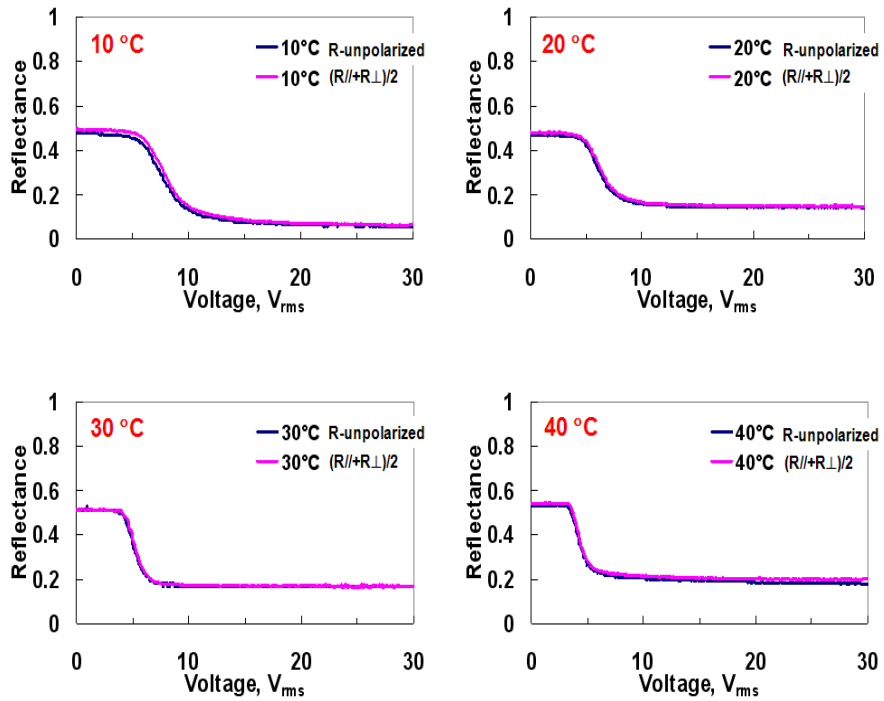


入射光為無偏振時的頻譜圖

(a) ZLI4788: M1: 472:S428 = 90wt%: 5 wt%: 2.5wt%: 2.5wt%, Cell gap: 5 μm

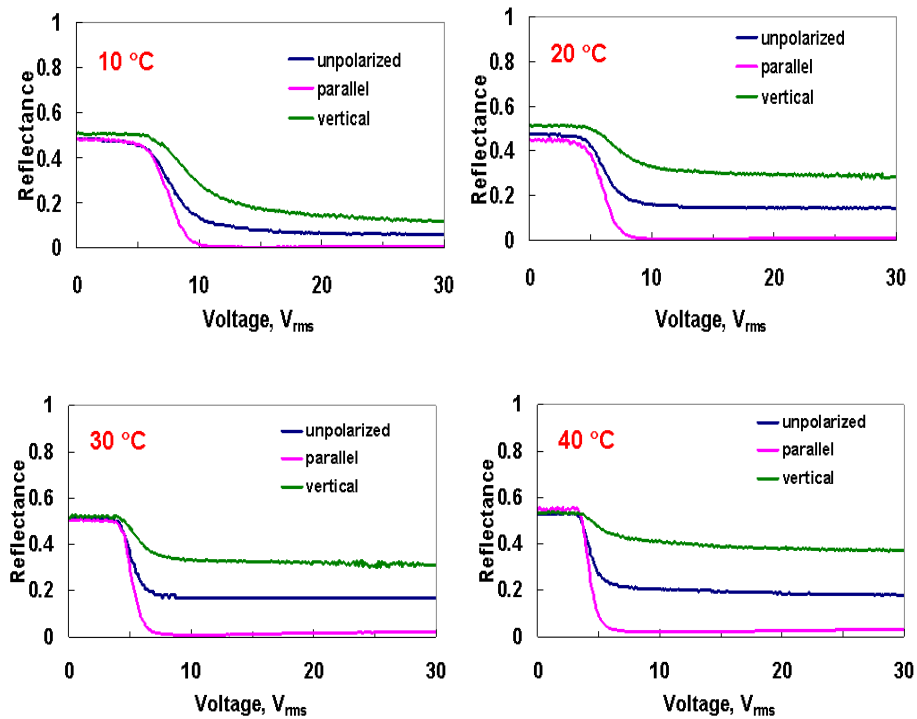
(b) ZLI4788: M1: AB4:S428 = 90wt%: 5 wt%: 2.5wt%: 2.5wt%, Cell gap: 5 μm

聚合溫度：20°C，EHC cell



平行偏振入射光，垂直偏振入射光與非偏振入射光三者之間的關係

ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm



在不同聚合溫度下，平行偏振光、垂直偏振光與非偏振光的電光特性。

ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%, Cell gap: 4 μm