

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

氧化鋅奈米結構之合成及其應用

Synthesis and Applications of Zinc Oxide
Nanostructures

研究生：許守仁

指導教授：林宏洲 博士

中華民國九十七年八月

氧化鋅奈米結構之合成及其應用

Synthesis and Applications of Zinc Oxide Nanostructures

研究生：許守仁

Student: Shou-Jen Hsu

指導教授：林宏洲 博士

Advisor: Dr. Hong-Cheu Lin

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

A Thesis

Submitted Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of The Requirments

For The Degree of Master of Science

In Materials Science and Engineering

Aug 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年八月

誌謝

首先要誠摯的感謝指導教授林宏洲老師悉心的教導，使我得以一窺材料科學領域之堂奧，不時的討論並指引我正確的方向，使我在這短短的兩年中獲益匪淺。另外也要感謝黃華宗博士、呂世源博士、陳煌銘博士在百忙之中能抽空擔任我的口試委員，因為有您的幫忙，使得本論文能夠更臻完整而嚴謹。

兩年裡的日子，實驗室裡共同的生活點滴，學術研究上的討論、言不及義的八卦閒扯…，都需感謝眾位學長姐、同學、學弟妹的共同砥礪，你們的陪伴讓兩年的研究生活變得絢麗多彩。首先要感謝博仁學長對我的細心教導，光潔、宗琦、詠哥、威宏、曉萍學長姊在實驗上的鼎力相助，另外也要感謝阿之學長在 TEM 上的協助，還有陪著我一路走來的同學柏儒、捷茵。此外也要感謝明益、瑜玲、家瑋、秀帆、老魏等學弟妹，有你們的陪伴讓我研究所的生活更加豐富有趣。Nathan、Hari、Sahu、Pilu、Sata 等印度同學，除了實驗上的幫忙外，更是為實驗室帶來了許多歡樂。

兩年的光景匆匆而逝，回想過去，雖然過程是悲喜交加，但結果卻是如此美好。要感謝的人太多了，那不如就謝天吧！

Synthesis and Applications of Zinc Oxide Nanostructures

Graduate student: Shou-Jen Hsu

Advisor: Dr. Hong-Cheu Lin

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Zinc oxide nanoparticles with different sizes and zinc oxide nanorods with various aspect ratios have been synthesized with varying reaction conditions and identified by UV-vis spectroscopy, powder X-ray diffraction, and transmission electron microscopy. The methacrylate-modified ZnO nanoparticles used together with a photocurable monomer in the optically compensated bend (OCB) mode liquid crystal display shows an improving critical voltage. The silane coupling agent with pyridyl group has been synthesized successfully. Pyridyl-modified ZnO nanoparticles and nanorods have been self-assembled to a liquid crystalline homopolymer with smectic C phase through hydrogen bonding. The resulting supramolecular structures were characterized by polarized optical microscopy and X-ray diffraction.

氧化鋅奈米結構之合成及其應用

研究生:許守仁

指導教授:林宏洲

國立交通大學材料科學與工程研究所

摘要

本實驗成功的合成出具有不同粒徑大小之氧化鋅奈米粒子及不同長寬比之氧化鋅奈米棒，並藉由紫外-可見光光譜、X-ray 粉末繞射及穿透式電子顯微鏡鑑定其性質。接著將含有甲基壓克力基的表面改值劑及合成出之含有吡啶基的表面改值劑接上氧化鋅奈米結構之表面。其中將甲基壓克力基改值過後之氧化鋅奈米粒子與光聚合性單體應用於光學彎曲補償液晶顯示模組，若在照光期間施以不同的電壓，可發現其臨界電壓能有效的降低。將吡啶基改值過後之氧化鋅奈米粒子及奈米棒與含有苯酸基之層列相液晶高分子形成氫鍵型分子結構後，經由偏光顯微鏡及 X-ray 粉末繞射得以鑑定其液晶分子之排列行為。

目錄

第一章 序論-----	1
1-1 前言及奈米氧化鋅介紹-----	2
1-1-1 奈米氧化鋅之發光性質-----	3
1-1-2 奈米氧化鋅之應用性-----	4
1-2 文獻回顧-----	6
1-2-1 氧化鋅奈米結構的製備-----	6
1-2-1-1 氧化鋅奈米粒子的製備-----	6
1-2-2 奈米氧化鋅的表面改質-----	16
1-2-3 液晶簡介-----	20
1-2-3-1 液晶分類-----	20
1-2-3-2 液晶性質-----	22
1-2-3-3 液晶相的觀察與鑑定-----	25
1-2-3-4 高分子穩定型液晶 (Polymer Stabilized Liquid Crystal)-----	26
1-3 研究動機-----	29
第二章 實驗部份-----	31
2-1 實驗儀器-----	32
2-2 實驗藥品-----	35
2-3 合成步驟-----	37

2-3-1 合成不同大小之氧化鋅奈米粒子-----	37
2-3-2 合成不同長度之氧化鋅奈米棒-----	37
2-3-3 合成含雙甲基壓克力基之照光聚合單體-----	38
2-3-4 合成含砒啶表面改質劑之氫鍵質子受體-----	39
2-3-5 合成具層列相之液晶高分子氫鍵質子予體-----	44
2-3-4 氧化鋅奈米結構之表面改值-----	46
2-3-4-1 合成甲基壓克力基表面改值之氧化鋅奈米粒子-----	46
2-3-4-2 合成砒啶基表面改值之氧化鋅奈米粒子與奈米棒-----	47
2-4 光電量測方法及裝置-----	47
第三章 結果與討論-----	49
3-1 氧化鋅奈米粒子性質討論-----	50
3-1-1 紫外-可見光光譜及螢光光譜性質結果-----	50
3-1-2 X-ray 粉末繞射結果-----	52
3-1-3 穿透式電子顯微鏡分析-----	54
3-2 氧化鋅奈米棒性質討論-----	55
3-2-1 紫外-可見光光譜及螢光光譜性質結果-----	55
3-2-2 穿透式電子顯微鏡分析-----	56
3-2-3 X-ray 粉末繞射結果-----	59
3-3 氧化鋅奈米粒子應用於光學彎曲補償 (Optically Compensated	

Bend Mode) 液晶顯示模組之探討-----	61
3-3-1 甲基壓克力基表面改質前後之奈米氧化鋅性質討論-----	61
3-3-1-1 紫外-可見光光譜及螢光光譜性質結果-----	61
3-3-1-2 熱重分析-----	62
3-3-1-3 紅外線光譜分析-----	62
3-3-2 照光期間施以不同電壓對光電性質的影響-----	63
3-4 氫鍵型奈米氧化鋅與高分子液晶複合材料性質探討-----	68
3-4-1 層列相液晶高分子 PBBBA 之性質探討-----	68
3-4-1-1 紫外-可見光光譜及螢光光譜性質結果-----	68
3-4-1-1 熱性質結果-----	69
3-4-1-2 X-ray 粉末繞射結果-----	71
3-4-2 砒啶表面改質後之奈米氧化鋅性質討論-----	73
3-4-2-1 熱重分析-----	73
3-4-2-2 紅外線光譜分析-----	75
3-4-3 氫鍵型奈米氧化鋅與高分子液晶複合材料的製備與分析----	76
3-4-3-1 紅外線光譜分析-----	77
3-4-4 氫鍵型奈米氧化鋅與高分子液晶複合材料之性質探討-----	80
3-4-4-1 偏光顯微鏡紋理圖分析-----	80
3-4-4-2 X-ray 粉末繞射結果-----	82

3-5 結論----- 87

參考文獻----- 88



圖目錄

Figure 1-1-1. The wurtzite structure model of ZnO. The tetrahedral coordination of Zn–O is shown.-----	2
Figure 1-1-2. Valence and conduction bands of ZnO in the vicinity of the fundamental bandgap.-----	3
Figure 1-2-1. Controlled photostability by interaction between NH ₂ –ZnO nanocrystals and aldehydes-----	18
Figure 1-2-2. Unidirectional light emitters were synthesized from rod-shaped ZnO microcrystals and TOPO coated CdSe/CdS core/shell nanoparticles.-----	19
Figure 1-2-3. Schematic of the phase-separated composite films (PSCOF) structure.-----	26
Figure 1-2-4. Photographs taken through a microscope with samples between crossed polarizers. From (a) to (d), the UV dosage applied varied from 0.75 to 20 mJ/cm ² .-----	27
Figure 1-2-5. Dependence of critical voltage for splay-to-bend transition on curing voltage (V_{uv}) for monomer-A-doped cells.-----	28
Figure 1-3-1. Construction of a typical OCB-cell-----	29
Figure 1-3-2. Schematic liquid crystal director orientation of splay-to-bend transition in OCB-cell and a calculated Gibbs free energy vs. applied voltage in splay and bend states-----	29
Figure 2-4-1. Experimental setup of the electro-optical property measurement.-----	48
Figure 3-1-1. UV-Vis absorption spectra of ZnO nanoparticles with (a) [LiOH]/[Zn(OAc) ₂] = 1.4 (b) [LiOH]/[Zn(OAc) ₂] = 2.8, and (c)	

[LiOH]/[Zn(OAc)₂] = 3.3----- 50

Figure 3-1-2. Photoluminescence spectra of ZnO nanoparticles with (a) [LiOH]/[Zn(OAc)₂] = 1.4 (b) [LiOH]/[Zn(OAc)₂] = 2.8, and (c) [LiOH]/[Zn(OAc)₂] = 3.3----- 52

Figure 3-1-3. Powder X-ray diffraction spectra of ZnO nanoparticles with (a) [LiOH]/[Zn(OAc)₂] = 1.4 (b) [LiOH]/[Zn(OAc)₂] = 2.8 (c) [LiOH]/[Zn(OAc)₂] = 3.3----- 53

Figure 3-1-4. TEM images of ZnO nanoparticles with (a) [LiOH]/[Zn(OAc)₂] = 1.4 (b) Metharyl-modified ZnO nanoparticles with [LiOH]/[Zn(OAc)₂] = 1.4----- 54

Figure 3-2-1. UV-Vis absorption spectra of ZnO nanostructures prepared under different conditions. (a) 60°C for 5 h; (b) 60°C for 12 h; (c) 60°C for 24 h; (d) 60°C for 48 h; (e) 80°C for 12 h; (f) 60°C for 12 h in ethanol.----- 55

Figure 3-2-2. TEM images of ZnO nanostructures prepared under different conditions. (a) 60°C for 5 h; (b) 60°C for 12 h; (c) 60°C for 24 h; (d) 60°C for 48 h; (e) 80°C for 12 h; (f) 60°C for 12 h in ethanol.----- 58

Figure 3-2-3. Powder X-ray diffraction spectra of ZnO nanorods prepared under different conditions: (a) 60°C for 5 h; (b) 60°C for 12 h; (c) 60°C for 24 h; (d) 60°C for 48 h.----- 60

Figure 3-3-1. UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of (a) ZnO nanoparticles before metharyl-modification and (b) Metharyl-modified ZnO nanoparticles----- 61

Figure 3-3-2. Thermogravimetric analysis curves of (a) ZnO nanoparticles before metharyl-modification (b) Metharyl-modified ZnO nanoparticles----- 62

Figure 3-3-3. FTIR spectra of (a) ZnO nanoparticles before metharyl-modification (b) Metharyl-modified ZnO nanoparticles ----- 63

Figure 3-3-4. Voltage-transmittance curves of OCB cells under UV-exposure at 10Vpp for 50min. : (a) pure E7 LC, (b) doped with 1% monomer, (c) doped with 1% ZnO nanoparticle, and (d) doped with 1% monomer and 1% ZnO nanoparticle----- 64

Figure 3-3-5. Voltage-transmittance curves of OCB cells under UV-exposure at 4Vpp for 50min. : (a) pure E7 LC, (b) doped with 1% monomer, (c) doped with 1% ZnO nanoparticle, and (d) doped with 1% monomer and 1% ZnO nanoparticle ----- 65

Figure 3-3-6. Voltage-transmittance curves of OCB cells doped with 1% ZnO nanoparticle under UV-exposure for 50min at (a) 10Vpp (b) 8Vpp (c) 6Vpp (d) 4Vpp----- 66

Figure 3-3-7. Dependence of critical voltage for splay-to-bend transition on curing voltage----- 67

Figure 3-4-1. UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of liquid crystalline homopolymer PBBBA ----- 68

Figure 3-4-2. Thermogravimetric analysis curves of homopolymer PBBBA. The decomposition temperature (T_d) is obtained from the onset of the heating curve----- 69

Figure 3-4-3. DSC thermogram of homopolymer PBBBA. The data were obtained from the second heating and the first heating processes---- 70

Figure 3-4-4. Polarized optical microscope image of the homopolymer

PBBBA-----	70
Figure 3-4-5. Powder X-ray diffraction spectra of homopolymer PBBBA in the mesogenic phase was obtained at 130°C-----	73
Figure 3-4-6. Thermogravimetric analysis curves of (a) ZnO nanoparticles before Pyridyl-modification (b) Pyridyl-modified ZnO nanoparticles-----	74
Figure 3-4-7. Thermogravimetric analysis curves of (a) ZnO nanorods before Pyridyl-modification (b) Pyridyl-modified ZnO nanorods -----	74
Figure 3-4-8. FTIR spectra of (a) ZnO nanoparticles before Pyridyl-modification (b) Pyridyl-modified ZnO nanoparticles-----	75
Figure 3-4-9. FTIR spectra of (a) ZnO nanorods before Pyridyl-modification (b) Pyridyl-modified ZnO nanorods-----	76
Figure 3-4-10. FTIR spectra of (a) Pyridyl-modified ZnO nanoparticles, (b) Hydrogen bonded complex of pyridyl-modified ZnO nanoparticles and PBBBA with 1:10 mol % and (c) PBBBA-----	77
Figure 3-4-11. FTIR spectra of (a) Pyridyl-modified ZnO nanorods, (b) Hydrogen bonded complex of pyridyl-modified ZnO nanorods and PBBBA with 1:10 mol % and (c) PBBBA-----	78
Figure 3-4-12. FTIR spectra of (a) ZnO nanopaticles , (b) pyridyl-modified ZnO nanopaticles , hydrogen bonded complexes of pyridyl-modified ZnO nanoparticles and PBBBA with (c) 1:1 mol% (d) 1:5 mol% (e) 1:10 mol% (f) 1:50 mol % (g) 1:100 mol % and (h) PBBBA . -----	79
Figure 3-4-13. FTIR spectra of (a) ZnO nanorods , (b) pyridyl-modified	

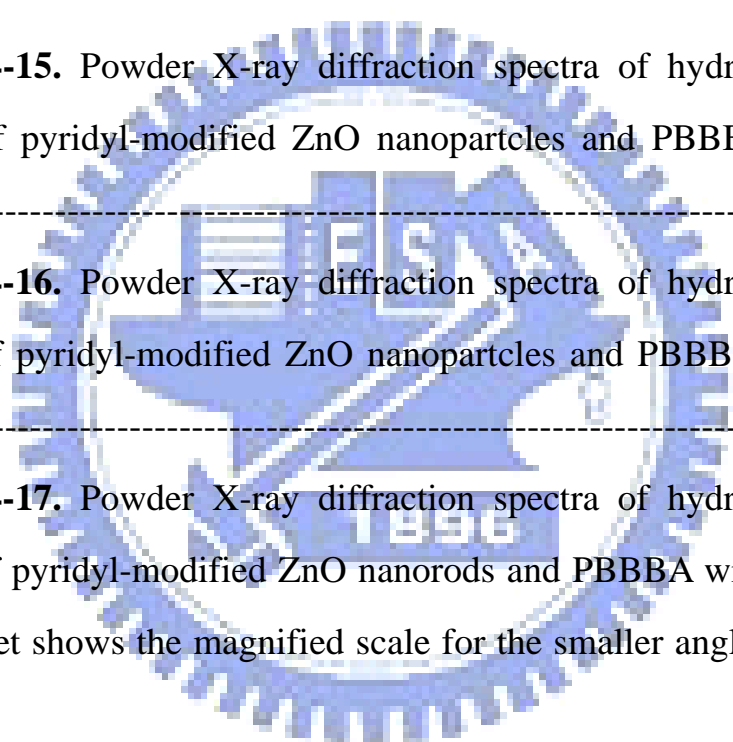
ZnO nanorods , hydrogen bonded complexes of pyridyl-modified ZnO nanorods and **PBBBA** with (c) 1:1 mol% (d) 1:5 mol% (e) 1:10 mol% (f) 1:50 mol % (g) 1:100 mol % and (h) **PBBBA**.----- 80

Figure 3-4-14. Polarized optical microscope image of hydrogen bonded complexes : (a) pyridyl-modified ZnO nanoparticles and PBBBA with 1:50 mol % (b) pyridyl-modified ZnO nanoparticles and PBBBA with 1:100 mol % (c) pyridyl-modified ZnO nanorods and PBBBA with 1:100 mol %----- 82

Figure 3-4-15. Powder X-ray diffraction spectra of hydrogen bonded complex of pyridyl-modified ZnO nanoparticles and PBBBA with 1:50 mol %----- 83

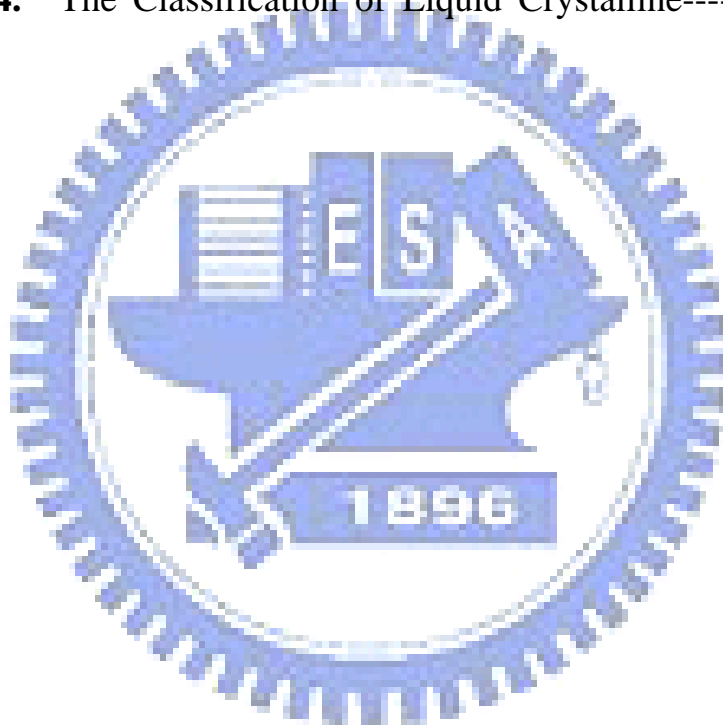
Figure 3-4-16. Powder X-ray diffraction spectra of hydrogen bonded complex of pyridyl-modified ZnO nanoparticles and PBBBA with 1:100 mol %----- 85

Figure 3-4-17. Powder X-ray diffraction spectra of hydrogen bonded complex of pyridyl-modified ZnO nanorods and PBBBA with 1:100 mol %. The inset shows the magnified scale for the smaller angle area.---- 86



表目錄

Table 1-2-1. Agglomerated ZnO Particles Prepared in the Absence of Ligand-----	14
Table 1-2-2. Nanoparticles Prepared in the Presence of a Ligand and a Solvent-----	15
Table 1-2-3. Nanoparticles Prepared in the Presence of a Ligand without any Other Solvent-----	15
Table 1-2-4. The Classification of Liquid Crystalline-----	22





1-1 前言及奈米氧化鋅介紹

在無機發光材料中，以量子發光元件最常見，發光性的奈米粒子亦被稱為量子點 (quantum dot)，當 III-V 族與 II-VI 族的半導體粒子達到奈米等級時，會因為量子侷限效應 (quantum-confinement effect)，隨著晶體粒子大小改變，有著不同的發光特性產生。氧化鋅為 II-VI 族半導體材料，其具有寬能隙 (wide band gap)、發光性 (light-emitting)、壓電性 (piezoelectric)、價格低等特性。純氧化鋅外觀為白色之粉體，屬於六方晶系之纖鋅礦 (wurtzite) 構造，空間群 (space group) 為 $P6_3mc$ 或稱 C_{6v} ，鋅與氧皆為六方最密堆積的方式交錯組成整個晶體，晶格常數 a 軸為 0.32495 nm、c 軸為 0.52065 nm，如 **Figure 1-1-1** 所示。

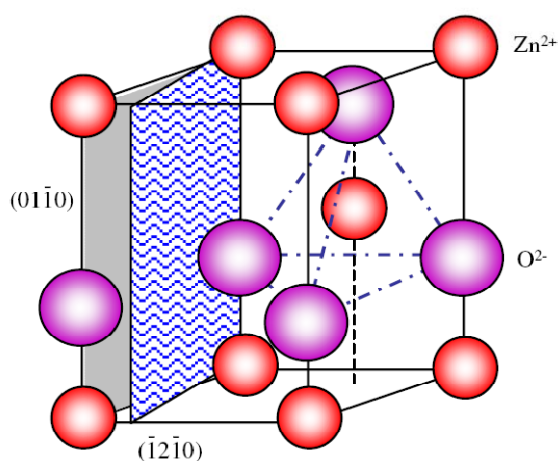


Figure 1-1-1. The wurtzite structure model of ZnO. The tetrahedral coordination of Zn–O is shown.^[1]

在能階上，LUMO 來自於 Zn^{2+} 之 4s 軌域；HOMO 來自於 O^{2-} 的 2p 軌域，具直接能隙（direct band gap）大小為 3.37 eV，激子結合能（exciton binding energy）於室溫下高達 60 meV，如 **Figure 1-1-2.** 所示。

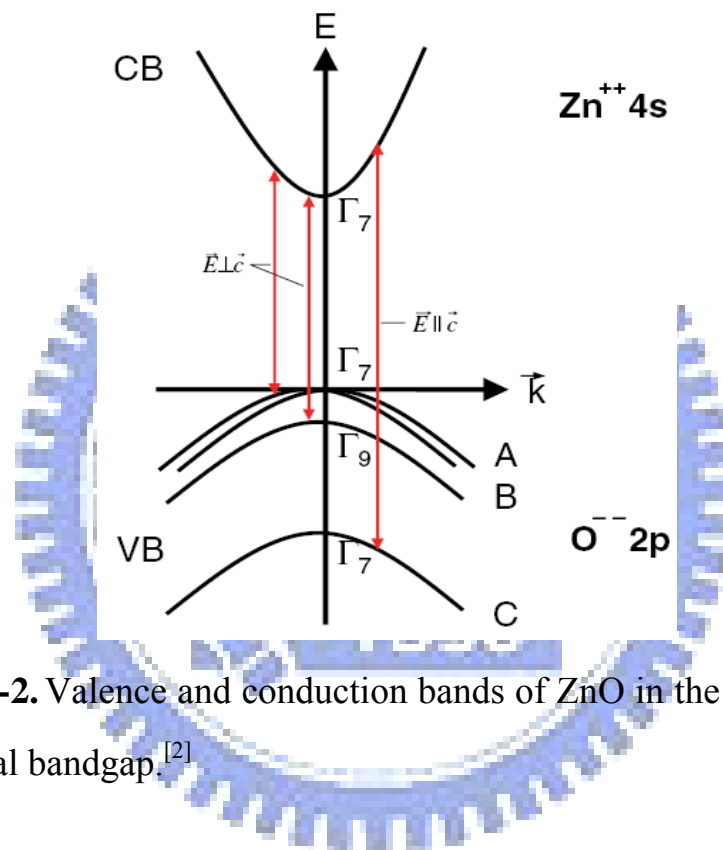


Figure 1-1-2. Valence and conduction bands of ZnO in the vicinity of the fundamental bandgap.^[2]

1-1-1 奈米氧化鋅之發光性質

1996 年 Vanheusden^[3] 等人發表了對於氧化鋅發光機制探討的文獻。文獻中說明氧化鋅之可見光範圍的發光來自於氧化鋅表面具有

多種缺陷（例如：氧空缺（vacancy）或是插入型（interstitial）鋅原子）產生的深層能階發射（deep level emission）。氧空缺形式有下列三種：（1）中性氧空缺（neutral oxygen vacancy, V_O^0 ），（2）單游離氧空缺（singly ionized oxygen vacancy, V_O^* ），（3）雙游離氧空缺（doubly ionized oxygen vacancy, V_O^{**} ）。

1-1-2 奈米氧化鋅之應用性

奈米氧化鋅高激子結合能之特性使氧化鋅於室溫具有高激子放射效率，因此目前氧化鋅被認為是非常具潛力的紫外-藍光光電材料。另外，氧化鋅可吸收較本身能隙波長短之紫外線，若在氧化鋅中摻入鋁或鎵等 IIIA 族元素，可降低電阻率以利製作透明導電膜^[4]，用作透明電極的應用，另可用在場發射（field-emission）顯示器上。氧化鋅通電後電壓與電流間有相當高的非線性關係，可用來製作可變電阻^[5]。於工業上可作為橡膠加速劑、顏料及陶瓷添加劑，其他還有化妝品、紫外線吸收劑、奈米光觸媒、鋰電池、太陽能電池、和氣體感測器等光電之運用等多方面用途。奈米氧化鋅具有半導體催化劑的電子結構，在光照射下，當具有一定能量的光子或者具有超過這個能隙的光子射入半導體時，一個電子從價帶（valence band）激發到傳導帶（conduction band），而留下了一個空穴。激發態的傳導帶電子

和價帶空穴能夠重新結合消除輸入的能量和熱，電子在材料的表面態被捕捉，價態電子躍遷到傳導帶，價帶的孔穴把周圍環境中的羰基電子搶奪過來使羰基變成自由基，作為強氧化劑而完成對有機物（或含氯）的降解，殺死病菌和病毒。在薄膜電晶體（thin film transistor, TFT）上^[6-8]，利用氧化鋅奈米棒可製作出高 ON/OFF ratio、高移動率（mobility）、低臨界電壓（threshold voltage）之高效率薄膜電晶體元件。在有機太陽能電池（organic solar cell）方面^[9]，氧化鋅可用於取代 C₆₁-butyric acid methyl ester（PCBM）做為電子受體物質（electron accepting material），具有非毒性、價格較低廉等好處。



1-2 文獻回顧

1-2-1 氧化鋅奈米結構的製備

1-2-1-1 氧化鋅奈米粒子的製備

氧化鋅奈米粒子的製備方法有很多種，可大致區分為物理法與化學法。物理法包括有機金屬化學氣相沉積 (MOCVD)、氣液固相製程 (vapor liquid solid growth process, VLS)、脈衝雷射沉積 (pulse laser deposition)、以及鋅粉蒸發反應等方式合成。化學法如化學沉澱法、水熱合成法 (solvothermal)、溶膠凝膠法 (sol-gel) 及乳化法 (emulsion) 等，在此僅介紹化學法為主。

Bahnemann^[10] 等人以醋酸鋅 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 在 50 °C 下，劇烈攪拌溶解在異丙醇 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) 後，將全部溶液之體積以異丙醇稀釋至十倍，再於 0 °C 一邊持續攪拌一邊快速加入氫氧化鈉之異丙醇溶液，於 65 °C 水浴下加熱 2 小時後，再置於室溫下 3 天，旋轉濃縮後即可製備出於異丙醇中之氧化鋅分散液，於 TEM 可見其粒子大小約 5 nm。Searson^[11] 等人進一步利用此方法，研究氧化鋅結晶之成長機制與不同條件下成長的速率，除了時間與溫度的關係外，還研究了不同前驅物 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ 與 ZnBr_2 的影響。如鹵素等陰離子對氧化鋅表面吸附力較強，較能防止粒子變大或聚集。此外文獻中還探討溶解度對晶體成長的影響。當溶

解度愈大時，晶體成長速率就愈快，卻會造成晶體成長難以控制。而影響溶解度的因素包括溫度、溶劑與陰離子種類。氧化鋅在水中的溶解度約 5×10^{-5} M，在異丙醇中約 3×10^{-10} M，所以在水中晶體成長與聚集的速率比在異丙醇中要快許多，反之卻難以控制其晶體成長。

Searson^[12] 之團隊另於上述反應過程中加入有機覆蓋配位基 (capping ligand) 控制氧化鋅奈米粒子的成長。在加熱的過程中加入帶有硫醇 (thiol) 或磷酸基 (phosphonic acid) 的長碳鏈配位基，由於硫醇基與磷酸基可吸附粒子表面，使粒子原本隨著時間而變大的結晶停止成長，並且可以由計算完全包覆所需配位基的量，與加入配位基的時間，得到想要的粒子大小。

Kaneko^[14] 等人所用之逆微胞法，將二丁醇基鋅 (zinc di-*n*-butoxide) 在氨水催化下使其在 polyoxyethylene(6)nonylphenyl ether(NP-6)/cyclohexane 溶液中水解，不同濃度的氨水與界面活性劑的比例會形成不同類型的微胞，可以由此控制逆微胞的大小，進一步控制粒子的大小，且不需加熱即可得到氧化鋅結晶。

Feldmann^[15] 使用 polyol (指多個 OH 基且高沸點之醇類) 做為溶劑，用來製備多種奈米粒子。是將金屬之醋酸化合物、醇類化合物或鹵化物以加熱方式溶於高沸點之醇類 (DEG, diethylene glycol) 中，此文獻中製備的是摻雜有銦的氧化鋅 ($\text{ZnO}:\text{In}^{3+}$) 做為 n 型透

明導電氧化物 (n-type transparent oxide)。首先，將醋酸鋅與醋酸鈷 (5 mol%) 溶於 80 °C 之 DEG 中，在劇烈攪拌下加入 2 mL 水，然後快速加熱至 180 °C 持續 2 小時，經過離心清洗後以超音波震盪可再分散於乙醇中。產生之粒子為大小均一之球形粒子，粒徑大小為 80-90 nm。

Spanhel 與 Anderson^[16] 等人則是先將醋酸鋅溶解於乙醇 (C₂H₅OH) 中，配成 0.1 M 之 Zn²⁺ 溶液，在附有冷凝裝置下，於 80 °C 加熱 180 分鐘，蒸餾出 60% 體積的乙醇，剩下 40% 體積之 Zn²⁺ 乙醇溶液。將此母液再以乙醇稀釋至原體積，分別加入 0.1 M、0.14 M、0.2 M 氫氧化鋰 (LiOH) 乙醇溶液，最後在置於 0 °C 下超音波震盪 10 分鐘。若在室溫度下則會使粒子變大，使用氫氧化鈉 (NaOH)、氫氧化鉀 (KOH) 或是氫氧化鎂 (Mg(OH)₂) 取代氫氧化鋰，均會使溶液產生混濁之沈澱物，若用其他醇類溶劑如甲醇 (methanol)、異丙醇 (2-propanol) 或鋅鹽如蟻酸鋅 (zinc formate)、草酸鋅 (zinc citrate)，均會得到較差的結果。此外將三種不同氫氧化鋰濃度之溶液取出數滴溶入純水中，測量其 pH 值，顯示 0.14 M 之氫氧化鋰溶液其 pH 值大致與等電點 (zero point of charge) (pH = 9) 相近，因此粒子表面略呈電中性。0.1 M 之氫氧化鋰溶液其 pH 值約為 6.5，使粒子表面帶正電；0.2 M 之

氫氧化鋰溶液其 pH 值約為 8.2，則使粒子表面帶負電，影響粒子的形狀與大小。

Xiong^[17-19] 等人進一步以將醋酸鋅以其他鋅鹽取代。首先將 poly(ethylene glycol) methyl ether (PEGME)、高錳酸鉀 (KMnO₄)，以及氫氧化鈉 (NaOH) 溶於水中，在室溫下反應24小時之後再將所產生之二氧化錳 (MnO₂) 沈澱過濾出，形成一無色透明溶液。利用鹽酸將此溶液之 pH 值調至 2.0 後，再將溶劑抽乾，於真空烘箱下以 100 °C 乾燥之，PEGME 之衍生物 [CH₃O(CH₂CH₂O)_nCH₂COO]₂ 於是可以利用甲苯 (toluene) 在所得固體中萃取出。氫氧化鋅 (Zn(OH)₂) 可由氯化鋅 (ZnCl₂) 與氫氧化鈉製得後再的去離子水清洗。[CH₃O(CH₂CH₂O)_nCH₂COO]₂ 與氫氧化鋅在熱水下反應後可得 [CH₃O(CH₂CH₂O)_nCH₂COO]₂Zn 之水溶液，將溶劑蒸出後在於真空烘箱下以 100 °C 乾燥之。所得知產物溶於乙醇後加熱迴流三小時，再加入一定濃度之氫氧化鋰溶液，形成表面帶有 PEGME 官能基之氧化鋅奈米粒子。經由改變不同的氫氧化鋰濃度，可以獲得不同大小之奈米粒子，PL放光波長範圍可由 450 nm至 575 nm，分別可產生由藍光至黃光的光色。此外其螢光效率 (quantum efficiency) 也可由之前文獻所提及之 1-16%，提高至 18-31%。此團隊進一步於 70 °C 將甲基壓克力酸 (methacrylic acid,

MAA) 之水溶液與氧化鋅之粉末反應，形成甲基壓克力酸鋅鹽 (zinc methacrylate)，將水抽乾之後再置於真空烘箱乾燥。將 0.1 M 甲基壓克力酸鋅之乙醇溶液與 0.2 M 氫氧化鋰之乙醇溶液混合後於室溫下反應一天，再於 40 °C 下旋轉濃縮至產生白色沉澱。此方式得到之氧化鋅奈米粒子表面上具有甲基壓克力基，所以可以進一步與單體 MMA 或 styrene 反應，以產生氧化鋅與高分子的有機無機複合材料，其 PL 放光波長在 420-464 nm 之間。

Liu^[20-21] 等人則是進一步將鋅鹽前驅物做了更多的改變，以達到所需之高發光效率、高材料熱穩定性、高加工性 (processability)。首先將氯化鋅與氫氧化鈉之水溶液混合以得到氫氧化鋅，接著加入溴醋酸 (bromoacetic acid) 水溶液，將此溶液於 70 °C 加熱至 pH 值達到 6 左右，將未反應之氫氧化鋅過濾掉後取其濾液，此濾液旋轉濃縮以除去大部分水後，再置於真空烘箱以 100 °C 乾燥之，得到溴醋酸鋅 (zinc bromoacetate)。將 *N,N*-dimethyloctadecylamine 與溴醋酸鋅溶於乙醇後，在劇烈攪拌下加熱迴流 24 小時。再把此溶液旋轉濃縮至剩下少量溶劑，於 -12 °C 下以無水乙醚 (diethyl ether) 將白色固體沈澱出，得到 *N,N*-dimethyloctadecylammonium bromide acetate zinc salt (C₁₈-Zn)。接著將 C₁₈-Zn 與 lithium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide(LiN(Tf)₂) 在 70 °C 水溶液中反應

數分鐘，將溴離子以 $N^-(Tf)_2$ 取代，形成 *N,N*-dimethyloctadecylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl) amide acetate zinc salt (IL-Zn)。最後在室溫下將 IL-Zn 與氫氧化鋰以不同的濃度比在乙醇下反應，以得到不同大小之氧化鋅奈米粒子。

Fu^[22] 等人則是將二乙醇胺 (diethanolamine, DEA)、硝酸鋅 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 的水溶液以及油酸 (oleic acid, OA) 一起放入反應器中，先於室溫攪拌 30 分鐘後，再於 80 °C 反應兩小時。比較之前文獻所合成出之氧化鋅奈米粒子，此方式不但較簡便，其螢光效率更可達到 76%。

Demir^[23] 等人以酸催化的方式以降低所需之反應時間、增加粒子分佈之再現性，並增加粒子之結晶性，首先將對甲苯磺酸 (p-toluene sulfonic acid monohydrate, *p*-TSA) 溶於 1-戊醇 (1-pentanol) 與對-二甲苯 (*m*-xylene) 以 2:1 體積比混合之溶液裡，加入醋酸鋅後於 140 °C 迴流，產生之白色沈澱經離心後再以去離子水與乙醇潤洗。於 40 °C 減壓濃縮下抽乾溶劑後，可得到粒徑大小大約在 25-50 nm 之氧化鋅奈米粒子。

1-2-1-2 其他氧化鋅奈米結構的製備

除了奈米粒子之外，其他奈米結構如奈米棒 (rod)、線 (wire)、平板 (plate)、針 (needle) 等等結構亦被許多研究團隊所發表。

Chen^[24] 等人則是利用水熱法，並探討不同的反應溫度時間與有機添加物來改變晶體形狀與大小，得到高結晶度、粒徑分布窄的氧化鋅結晶。先將氯化鋅 (ZnCl_2) 與氫氧化鈉以莫耳比 1:2 之比例溶於去離子水，形成白色的氫氧化鋅 (Zn(OH)_2) 沉澱，過濾後以去離子水清洗，再將白色沉澱重新分散於水中，以鹽酸將 pH 值調至 5-8 之間，攪拌 3 小時後在以壓力釜中不同的溫度與時間反應，產物過濾後以去離子水清洗，並在室溫下乾燥。反應時添加銨類或二醇類會使晶體之大小與形狀改變，所形成的棒狀、絲狀或片狀結構大小約在 20-500 nm。

Peng^[25] 等人使用硝酸鋅 ($\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 製備出六角形之奈米環 (nanoring) 與奈米碟 (nanodisk)。使用硝酸鋅與六甲基四胺 (hexamethylenetetramine, HMT) 水溶液混合後，加入少量之高分子 (polyacrylamide, PAM, $M_w = 10\ 000$; carboxyl - modified PAM, PAM - COOH, $M_w = 200\ 000$)，加熱到 $70\ ^\circ\text{C}$ 迴流 30 分鐘後停止攪拌在繼續反應 5 小時。接著冷卻至室溫以水清洗後，於 $60\ ^\circ\text{C}$ 在真空烘箱乾燥之。由於所加入之高分子能選擇性吸附至氧化鋅晶體之基面 (basal plane) 上，使得沿著 [001] 上得晶體成長受到抑制，而使晶體沿著側向成長。

Cheng與Samulski^[26-27] 等人也是使用水熱法以產生具有不同長

寬比 (aspect ratio) 之一維奈米棒。首先將醋酸鋅以及氫氧化鈉，分別溶於甲醇溶液後，混合後將產生之澄清溶液置入壓力釜中。加熱至 150 °C 後反應 24 小時。收集白色沈澱後以水和乙醇清洗，乾燥後即為氧化鋅之奈米棒。此外還比較不同的反應溶劑對於生成之奈米棒造成的影響，結果顯示使用乙醇比起使用甲醇可產生較大長寬比之氧化鋅奈米棒。另外此團隊更於另一文獻中將氫氧化鈉以有機鹼四甲基氫氧化銨 (Me₄NOH) 取代，探討不同溫度、鹼濃度、反應時間、水含量，對於氧化鋅奈米結構之影響。

Yin 與 O'Brien^[28] 等人則是利用在有機溶劑中將醋酸鋅熱分解的方式合成氧化鋅奈米棒。首先在室溫下將醋酸鋅溶於三辛氫 (trioctylamine) 與油酸之混合液中。10-15 分鐘內快速加熱至 286 °C 變為黃色之溶液，持續加熱一小時會產生混濁物，回到室溫後加入適量乙醇，在加入正己烷使其其產生沈澱。產生之氧化鋅奈米棒寬度平均約 2.2 nm，長度約為 43 nm。

Andelman 與 O'Brien^[29] 等人則是在反應過程中加入不同包覆劑 (capping agent)，使得氧化鋅的形態學結構 (morphology) 能夠得以控制，三種包覆劑分別為三辛氫 (trioctylamine, TOA)、十六醇 (1-hexadecanol, HD) 及 1-十八烯 (1-octadecene, OD)。首先將醋酸鋅與包覆劑以 1:1 比例混合後，攪拌加熱至 180 °C 除氣 (degas)

一小時後，於氮氣下加熱至 286-300 °C，直至溶液變為霧狀或白色停止加熱。結果顯示 TOA 能產生奈米棒，HD 能產生奈米三角形 (nanotriangle)，OD 能得到球形奈米粒子。在晶體成長中不同的晶面會有不同之成長速率，因此當不同之包覆劑結合到不同晶面時，造成表面能 (surface energy) 的差異，所以形態學結構也因而改變。

Kahn^[30] 等人利用有機金屬合成法，改變不同反應條件下製備出可控制大小與形狀之氧化鋅奈米結構，合成出之奈米粒子粒徑大小約為 3-6 nm，奈米棒之寬約 3-4 nm，長可達 120 nm。實驗中所使用之前驅物為 $Zn(c-C_6H_{11})_2$ ，在改變不同的濃度、時間、溶劑、配位基 (ligand)、溫度下可得到不同之奈米結構，如 Table 1-2-1、Table 1-2-2、Table 1-2-3. 所示。

Table 1-2-1. Agglomerated ZnO Particles Prepared in the Absence of Ligand

Coll n ^o	Ligand (per ZnCy ₂)	Solvent	Time [a]	Overall concentration	Temp	Size [nm]	Morphology
Coll1	-	THF	17 hours/4 days	0.042 M	RT	-	Agglomerated nanoparticles
Coll2	-	toluene	17 hours/4 days	0.042 M	RT	-	Agglomerated nanoparticles
Coll3	-	pentane	17 hours/4 days	0.042 M	RT	-	Agglomerated nanoparticles
Coll4	-	diethyl ether	17 hours/4 days	0.042 M	RT	-	Agglomerated nanoparticles

Table 1-2-2. Nanoparticles Prepared in the Presence of a Ligand and a Solvent

Coll n ^a	Ligand (per ZrC ₂)	Solvent	Time [a]	Overall concentration	Temp	Size [b] [nm]	Morphology
Coll5	HDA	THF	17 hours/4 days	0.042 M	RT	8.1 ± 3.3 × 2.6 ± 0.8 nm	Nanorods
Coll6	DDA	THF	17 hours/4 days	0.042 M	RT	3.0 ± 1.1 nm	Nanoparticles
Coll7	OA	THF	17 hours/4 days	0.042 M	RT	4.0 ± 1.5 nm	Nanoparticles
Coll11	HDA	Toluene	17 hours/4 days	0.042 M	RT	4.5 ± 1.8 nm	Nanoparticles
Coll12	HDA	Heptane	17 hours/4 days	0.042 M	RT	2.4 ± 1.1 nm	Nanoparticles
Coll13	HDA	Anisole	17 hours/4 days	0.042 M	RT	3.0 ± 1.2 nm	Nanoparticles
Coll14	HDA	Diethyl ether	17 hours/4 days	0.042 M	RT	3.7 ± 1.2 nm	Nanoparticles
Coll15	DDA	Toluene	17 hours/4 days	0.042 M	RT	5.5 ± 1.6 nm	Nanoparticles
Coll16	DDA	Heptane	17 hours/4 days	0.042 M	RT	4.3 ± 2.0 nm	Nanoparticles
Coll17	DDA	Anisole	17 hours/4 days	0.042 M	RT	3.7 ± 1.2 nm	Nanoparticles
Coll18	DDA	Diethyl ether	17 hours/4 days	0.042 M	RT	3.5 ± 1.9 nm	Nanoparticles
Coll19	OA	Toluene	17 hours/4 days	0.042 M	RT	5.7 ± 3.2 nm	Nanoparticles
Coll20	OA	Heptane	17 hours/4 days	0.042 M	RT	3.5 ± 1.5 nm	Nanoparticles
Coll21	OA	Anisole	17 hours/4 days	0.042 M	RT	3.1 ± 1.7 nm	Nanoparticles
Coll22	OA	Diethyl ether	17 hours/4 days	0.042 M	RT	3.2 ± 1.2 nm	Nanoparticles
Coll23	HDA	THF	17 hours/4 days	0.125 M	RT	11.4 ± 5.7 × 2.8 ± 0.7 nm	Nanorods
Coll24	HDA	THF	17 hours/4 days	0.250 M	RT	Mixture of disks and medium size rods	Nanorods
Coll25	HDA	THF	17 hours/4 days	0.01 M	RT	< 3.0 nm after 1 day 4.3 ± 1.1 nm after 4 days	Nanoparticles
Coll29	HDA	THF	5 mins/4 days	0.042 M	RT	5.3 ± 2.7 × 2.7 ± 0.6 nm	Nanorods
Coll30	HDA	THF	2 weeks/4 days	0.042 M	RT	4.1 ± 1.7 nm	Nanoparticles
Coll31	HDA	THF	17 hours/24 hours	0.042 M	RT	2.5 ± 0.6 nm	Nanoparticles
Coll32	HDA	Toluene	17 hours/24 hours	0.042 M	RT	4.1 ± 1.2 nm	Nanoparticles
Coll33	HDA	Heptane	17 hours/24 hours	0.042 M	RT	2.4 ± 1.6 nm	Nanoparticles
Coll34	HDA	Anisole	17 hours/24 hours	0.042 M	RT	2.4 ± 1.2 nm	Nanoparticles
Coll35	DDA	THF	17 hours/24 hours	0.042 M	RT	2.5 ± 1.1 nm	Nanoparticles
Coll36	DDA	Toluene	17 hours/24 hours	0.042 M	RT	4.3 ± 1.6 nm	Nanoparticles
Coll37	DDA	Heptane	17 hours/24 hours	0.042 M	RT	2.3 ± 0.6 nm	Nanoparticles
Coll38	DDA	Anisole	17 hours/24 hours	0.042 M	RT	3.0 ± 1.0 nm	Nanoparticles
Coll39	OA	THF	17 hours/24 hours	0.042 M	RT	2.3 ± 1.1 nm	Nanoparticles
Coll40	OA	Toluene	17 hours/24 hours	0.042 M	RT	3.1 ± 1.6 nm	Nanoparticles
Coll41	OA	Heptane	17 hours/24 hours	0.042 M	RT	2.5 ± 1.1 nm	Nanoparticles
Coll42	OA	Anisole	17 hours/24 hours	0.042 M	RT	3.1 ± 1.2 nm	Nanoparticles
Coll45	HDA	THF	17 hours/4 days	0.042 M	45 °C	3.7 ± 1.6 nm (24 h) 4.3 ± 0.7 nm (4 days)	Nanoparticles

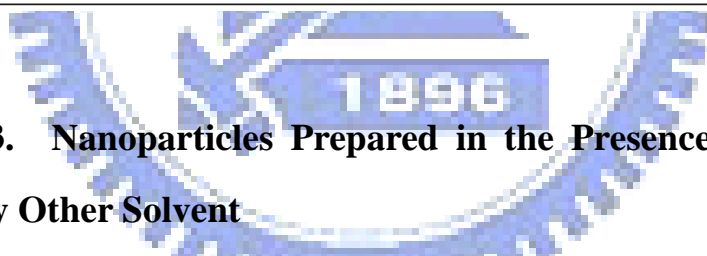


Table 1-2-3. Nanoparticles Prepared in the Presence of a Ligand without any Other Solvent

Coll n ^a	Ligand (per ZnC ₂)	Solvent	Time [a]	Overall concentration	Temp	Size [b] [nm]	Morphology
Coll8	HDA	No	17 hours/4 days	-	RT	10.7 ± 3.7 × 1.6 ± 0.7 nm	Nanorods
Coll9	DDA	No	17 hours/4 days	-	RT	9.2 ± 4.0 × 3.7 ± 0.7 nm	Nanorods
Coll10	OA	No	17 hours/4 days	-	RT	7.4 ± 2.7 × 2.8 ± 1.2 nm	Nanorods
Coll26	2 DDA	No	17 hours/4 days	-	RT	17.1 ± 3.4 × 3.0 ± 0.9 nm	Nanorods
Coll27	2 OA	No	17 hours/4 days	-	RT	2.8 ± 0.3 nm width (24h)	Nanorods 20–60 nm (24 h)
Coll28	5 OA	No	17 hours/4 days	-	RT	3.7 ± 0.3 nm width (4 days)	Nanorods 20–120 nm (4 days)
						3.8 ± 1.3 nm width (24 h)	Nanorods 30–60 nm (24 h)
						4.1 ± 1.4 nm width (4 days)	Nanorods 30–80 nm (4 days)
Coll43	2 OA	No	no/4 days	-	RT	2.2 ± 0.3 nm width	Nanorods 30–120 nm (4 days)
Coll47	HDA	No	17 hours/4 days	-	45 °C	Mixture	Nanoparticles + Nanorods
Coll48	2 OA	No/O ₂	17 hours/4 days	-	RT	-	No particle
Coll49	2 OA	No/H ₂ O	17 hours/4 days	-	RT	-	Nanorods

Sun 與 Sirringhaus^[6-8] 則是改進 Pacholski 在先前所報導之方法，將製備出之氧化鋅奈米棒利用在薄膜電晶體元件上。首先將醋酸

鋅及極少量的水溶於甲醇中，將此溶液在攪拌下加熱至 60 °C，接著將氫氧化鉀的甲醇溶液滴入反應瓶中，於恆溫 60 °C 下反應兩小時又 15 分鐘，以形成大小約在 6 nm 之奈米粒子。為了降低所需之反應時間，將溶液濃縮至原本之六分之一左右，再繼續於 60 °C 反應五小時，以形成長度約在 65 nm 之氧化鋅奈米棒。

1-2-2 奈米氧化鋅的表面改質

表面改質是在無機奈米粒子的表面形成新的化學鍵或者物理包覆上一層有機或無機化合物的方法。利用溶液中金屬離子、陰離子和修飾劑的相互作用，與奈米粒子中的金屬離子或非金屬離子表面相互作用以形成表面改質。通過對奈米粒子表面的修飾，可以達到：1) 改善奈米粒子的分散性，防止粒子產生聚集（aggregation）而降低量子效應；2) 提高粒子表面活性；3) 使粒子表面產生所需的物理、化學、機械性質；4) 改善奈米粒子與其它物質之間的相容性。奈米氧化鋅的表面修飾就是通過物理方法或化學方法對粒子表面進行處理，以達到所需的粒子表面性質。

Norberg^[31] 等人探討在不同的晶體成長期間，加入十二烷銨（dodecylamine, DDA）與三正辛基氧磷（trioctylphosphine oxide, TOPO）等，包覆劑對於氧化鋅奈米粒子發光性質所造成的影響。

加入 DDA 後，能減少氧化鋅奈米粒子的表面缺陷，紫外光部份的放光強度因而增加。

Guo 與 Yang^[32] 等人則是在未加入氫氧化鈉使其水解之前，加入不同量之聚乙烯吡咯烷酮 (poly(vinylpyrrolidone), PVP)，結果顯示隨著 Zn^{2+}/PVP 之莫耳比降低，得到之奈米結構能由球形轉變為棒狀。在發光性質方面，隨著 PVP 的比例增加，near band edge 的紫外光放光強度會增加，而 defect-induced 的綠光放光強度會隨之減少。

Demir^[32-33] 在製作氧化鋅與 PMMA 的複合物的過程中，加入 *tert*-butylphosphonic acid (*t*-BuPO₃H₂)，此包覆劑具有以下作用：1) 表面被 *t*-BuPO₃H₂ 附著後，能夠阻止 oswald ripening，以降低晶體成長速度；2) 增加奈米粒子於厭水性單體 MMA 的溶解度，以利聚合過程。

修飾劑是一種同時具有與無機物和有機物分別反應的官能基之化合物。在氧化鋅奈米結構之表面修飾上，其中一端與氧化鋅表面結合，另一端可與分散介質有強的相互作用，或是進一步可與其他化合物反應。因此，修飾劑可以實現對表面修飾的目的。常用的修飾劑有矽烷 (silane) 修飾劑、鈦酸酯 (titanate) 修飾劑等。

Jana^[34] 等人使用 *N*-(2-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilane (AEAPS)，使氧化鋅外層帶有胺基，可與醛基反應之後形成亞胺鍵

(imine)，在紫外光的照射下，其可見光的發光會發生淬熄 (quenching) 效應，得以辨識生物體中帶有醛基 (aldehyde) 的生物分子或是環境中帶有醛基之化合物，如 **Figure 1-2-1.** 所示。

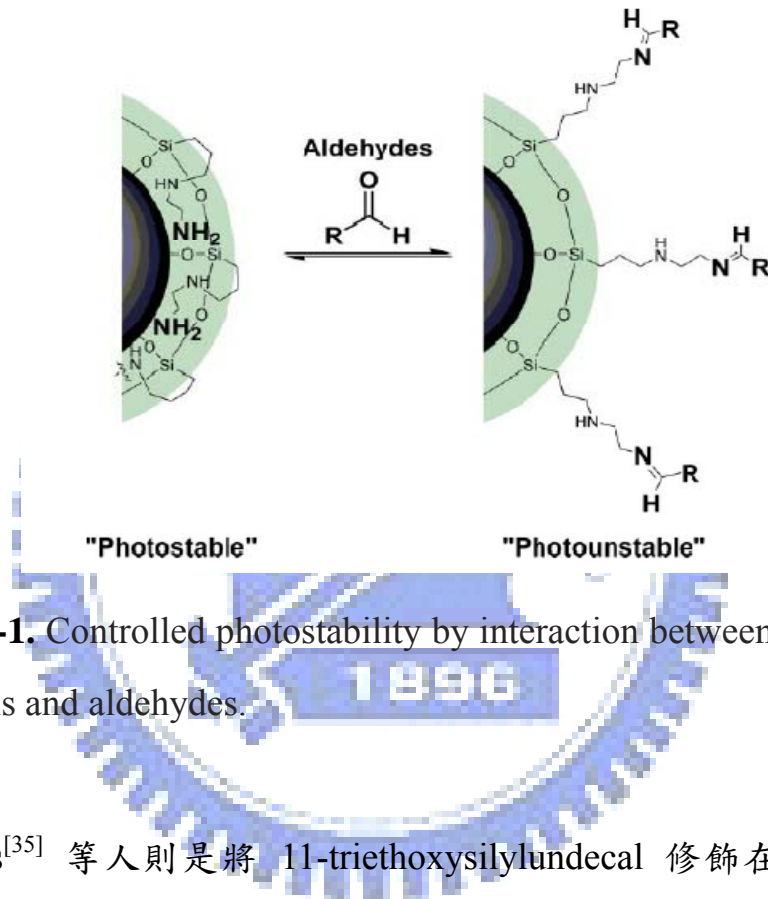


Figure 1-2-1. Controlled photostability by interaction between NH₂-ZnO nanocrystals and aldehydes.

Soares^[35] 等人則是將 11-triethoxysilylundecal 修飾在氧化鋅奈米棒上，在紫外光的放光的強度能增加，且保持可見光範圍的放光強度。

Hung 與 Whang^[36] 利用 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TPM) 使氧化鋅奈米粒子外層修飾上壓克力基，再與 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) 進行聚合，形成 ZnO/PHEMA 之奈米複合材料。除了表面官能基的改質之外，修飾

後的氧化鋅奈米粒子還可防止奈米粒子產生自身聚集，穩定奈米粒子的粒徑大小。

Bourlinos^[37] 等人則是在鹼性溶液下以 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{Cl}^-$ 修飾氧化鋅奈米粒子，再以 $\text{C}_9\text{H}_{19}^-\text{C}_6\text{H}_4^-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-\text{K}^+$ 將氯離子交換，可使再室溫下原本未進行離子交換前的固體粉末態轉變為液態。

Kim 與 Osterloh^[38] 則是先將 3-aminopropyltrimethoxysilane (APS) 修飾在氧化鋅奈米棒之後，再與修飾上 trioctylphosphineoxide (TOPO) 之 CdSe 奈米粒子反應，以 $-\text{NH}_2$ 取代 CdSe 上鍵結力較弱的 TOPO，做為具有方向性的奈米發光體，如 **Figure 1-2-2** 所示。



Figure 1-2-2. Unidirectional light emitters were synthesized from rod-shaped ZnO microcrystals and TOPO coated CdSe/CdS core/shell nanoparticles.

1-2-3 液晶簡介

對於一般常見的物質由結晶狀的固體 (crystalline solid) 相變為各同向性的液體 (isotropic liquid)，通常是經由單一過程的相變。但有很多有機物由結晶固體到同向性液體間卻需要經過多個步驟的相變。因此當中存在一個或多個介於結晶固體與各向同性液體間的中間相 (mesophases)。由於這些中間相的分子次序是介於結晶固體與同向性液體間，所以這些相的力學、光學性質和對稱性也介於結晶固體與液體之間。

到目前為止，已被發現的這些中間相大致可被區分成兩大類別：

(1) disordered crystal mesophases：一般稱之為「塑性晶體」 (plastic crystals)。其分子形狀常為圓球狀 (globular)，故易形成分子位置有次序性，但方向無次序性的相。因其分子位置仍保留三維晶格排列，故不具流動性；(2) ordered fluid mesophases：通常稱為「液態晶體」 (liquid crystals) 即一般簡稱液晶。由於此相常由長條狀 (rod-like) 或圓盤狀 (disc-like) 的分子所組成。故易形成一分子重心位置無次序性，但方向有次序性的相。由於此相分子重心位置不受限於晶格，故具有一定程度的流動性。

1-2-3-1 液晶分類

液晶的狀態被喻為自然界中的第四種狀態，它有別於固態、液態

與氣態的三種基本物質狀態。液晶是長棒狀分子末端有強極性基的化學材料，擁有下列特殊性質，為現今平面顯示元件基礎：

- (1) 液晶的流動性與結晶體的晶體特性
- (2) 從低溫加熱固體融解，會溶化呈現白色混濁液體；再升溫，最後成為等方向性的透明液體
- (3) 施加電場、光、熱等外部刺激，分子的排列會被改變

液晶依形成方式、分子排列方式、分子量大小...與以分門別類。依形成方式的不同而分為熱向型液晶 (thermotropic liquid crystal)、液向型液晶 (lyotropic liquid crystal) 二大類。熱向型液晶為在不同溫度範圍下有不同液晶相，此種液晶多應用於電氣-光學效果及溫度-光學效果上；而液向型液晶乃在適當的溶濟中，當達到臨界濃度時所形成液晶相，此類型液晶多存於生物體的物質中。再者，因液晶分子排列狀態不同，分別命名為向列型 (nematic) 液晶相、層列型 (smectic) 液晶相、膽固醇型 (cholesteric) 液晶相。向列型液晶是由希臘語而來，為絲狀的意思，以偏光顯微鏡觀察時，可見到如多數絲帶的光學形態；層列型液晶則為希臘語黏土的意思，故此類型液晶一般如油脂般的黏稠，在偏光顯微鏡下具有獨特的紋理；第三種膽固醇型液晶則是基於，大部份的膽固型液晶是由膽固醇 ($C_{27}H_{46}O$) 所衍生出的化合物而得名。

將液晶其他分類歸納整理，如 Table 1-2-4. 所示：

Table 1-2-4. The Classification of Liquid Crystalline

形成方式區分	熱向型液晶 (thermotropic liquid crystal)	
	液向型液晶 (lyotropic liquid crystal)	
分子排列方式區分	向列型 (nematic) 液晶	
	層列型 (smectic) 液晶	
	膽固醇型 (cholesteric) 液晶	
	圓盤狀 (discotic) 液晶	
分子量大小區分	高分子液晶	主鏈型高分子液晶
		側鏈型高分子液晶
	低分子液晶	
其他	重複型液晶 (reentrant liquid crystal)	
	鐵電性液晶 (ferroelectric liquid crystal)	

1-2-3-2 液晶性質

依據液晶分子結構之特性及液晶相時所具有基本現象，液晶具有以下數種性質。

(1) 介電異向性 (dielectric anisotropy)：液晶分子中一般皆含有極性較大之末端基部份 (如：CN、F、Cl)，加上液晶分子的電子結構上，

都是 σ 鍵或 π 鍵互相鍵結，使分子之電子有高效率及長距離移動能力，故分子在外加電場下易受誘導而產生感應偶極矩(induced dipole)。表示方法為： $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$ 。意即液晶分子之介電異向性定義為平行與垂直方向介電常數之差。 $\Delta\varepsilon$ 對起始電壓有決定性影響： $\Delta\varepsilon$ 愈大，所需起始電壓愈低。 $\Delta\varepsilon$ 的正負號也決定該分子排列之方向： $\Delta\varepsilon > 0$ 的液晶，分子主軸會與感應偶極矩平行，可用在平行配向； $\Delta\varepsilon < 0$ ，則運用於垂直配向之電子元件。

(2) 電磁場效應：液晶排列之方向除了受電場影響外，也受磁場影響。在電場或磁場除去後，液晶會逐漸回復原有之排列方向，此段時間稱為應答時間(response time)。此時間之長短會影響顯示器明暗對比之程度，此數值也與液晶分子結構及液晶之厚度有關，故一般顯示器 cell gap 控制在 $15\ \mu\text{m}$ 左右。

(3) 黏滯性：液晶分子在外加作用力下分子轉動的反應速度與黏滯性之大小有關：黏性小，反應快。黏滯性取決於分子活化能、溫度及分子間吸引力。一般而言，液晶分子結構大或分子量大黏滯性相對變大。故此亦是判斷液晶利用價值之重要指標之一，由於盤狀液晶分子於形狀上的限制，故黏滯性相當可觀。

(4) 曲彈性 (curvature elastic property)：彈性係數對液晶顯像主要影響有二：起始電壓與反應時間。彈性係數愈大，則起始電壓相對變大，

不過反應時間也加快。液晶之彈性常數取決於分子結構、形狀及操作溫度：溫度增加，彈性常數迅速降低。

(5) 折射率 (refractive index): 當一束非極化光通過一單軸晶體時，會形成二束折射光，此種現象稱為雙折射 (birefringence)。液晶就像是一種單光軸材料，具有二種折射率，當光進入一液晶材料時，光的電場振動方向與液晶光軸垂直時，稱為 ordinary ray，其折射率為 n_o ；與液晶光軸平行都稱為 extraordinary ray，其折射率為 n_e 。其雙折射率之定義由以下說明：

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = n_e - n_o$$

$$\Delta n = 0 \rightarrow \text{liquid}$$

$$\Delta n \neq 0 \rightarrow \text{crystal or liquid crystal (birefringence)}$$

液晶之所以具有光學異向性，乃因分子有極化異向 (anisotropic polarizability) 所造成，此現象與介電異向性之原因類似。液晶基於下列的折射率異向性，而顯現出有用的光學性質：

- a) 入射光的進行方向會向分子長軸 (director, n) 方向偏向 (入射於液晶的光會偏向主軸方向進行，此乃因液晶中 $n_{//} > n_{\perp}$ ，且光速與折射率成反比，故與主軸平行的速率 $v_{//}$ 應比垂直方向速率 v_{\perp} 為慢所致)
- b) 可改變入射光的偏光狀態 (直線、橢圓、圓偏光) 及偏光方向

c) 可將入射偏光依左右的旋光性而反射或使透過液晶之雙折性質是使其液晶相具有鮮明色澤之原因，亦是辨別何種液晶相使用識別技巧，後續會有詳細說明。

(6) 流變性質：此乃針對液晶高分子而言特殊性質。由於在液晶相時分子具有規則性之排列，可減少分子間之糾纏，故液晶高分子較一般高分子材料黏度低，流變性質高有利於模型之製成。

1-2-3-3 液晶相的觀察與鑑定

液晶亦被稱之為異方性液體，具有單一光軸特性。液晶分子之光軸與分子軸方向一致，其液晶的光學性質為正，如：層列型或向列型液晶；反之，如膽固醇型液晶之光軸則與螺旋軸方向一致，故其光學性質為負。而液晶正負光學特性，最常見的觀察方法，乃利用偏光顯微鏡觀察液晶所特有的雙折射性的光學紋理。將液晶分子置於二薄玻璃片間，並架設好加熱裝置，通常在垂直偏光板下觀察。此手法可初略識別液晶種類及決定液晶相的轉移溫度。即使是同名稱的光學紋理，若液晶相不同則所觀測的光學紋理也會呈微妙的不同。而且，同一液晶其所生成的紋理也會因所夾液晶分子玻璃片的表面狀態、液晶分子狀態及液晶相的生成過程等不同而有顯著的不同。

一般而言，由等方向性液體行冷卻過程做觀察。向列型液晶於冷

卻過程中，在等方向性液體的暗視域上先有多數的光輝小球狀紋理（droplet texture）生成，其次這些小球會生長，集合而成纖維狀紋理（threaded texture）及 schlieren texture。層列型液晶在等方向性液體的暗視野中，先有多數的短棒狀紋理（batonet texture）及星狀紋理（star texture）出現，這些將會交錯，集合而成種種的扇狀紋理（fan-shaped texture）及 mosaic texture。尤其是，微細狀帶線扇狀組織為 chiral smectic C（強介電性）液晶所特有。此扇狀組織於膽固醇型液晶中亦可被發現，但在膽固醇型液晶下，若將二片玻璃性稍微挪動時，則可轉移至特徵性的呈珍珠光的 planer texture。表各種液晶之特徵性雙折射光學。

1-2-3-4 高分子穩定型液晶 (Polymer Stabilized Liquid Crystal)

Vorflusev 與 Kumar^[39-40] 等人報導，在照光聚合後，高分子和液晶小分子會產生相分離。高分子聚集在靠近 UV 光源的上玻璃基板，而液晶小分子則會被排擠到下玻璃基板，如 **Figure 1-2-3** 所示。

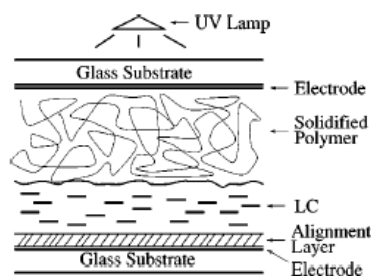


Figure 1-2-3. Schematic of the phase-separated composite films (PSCOF) structure.

而在相分離機制上，該團隊也有做些探討。首先是 UV 光源的強度對高分子的影響，從圖九，作者發現到當 UV 光源越弱，所形成的薄膜越均勻，而當光源強度慢慢增強時，高分子就較易形成為水滴狀。

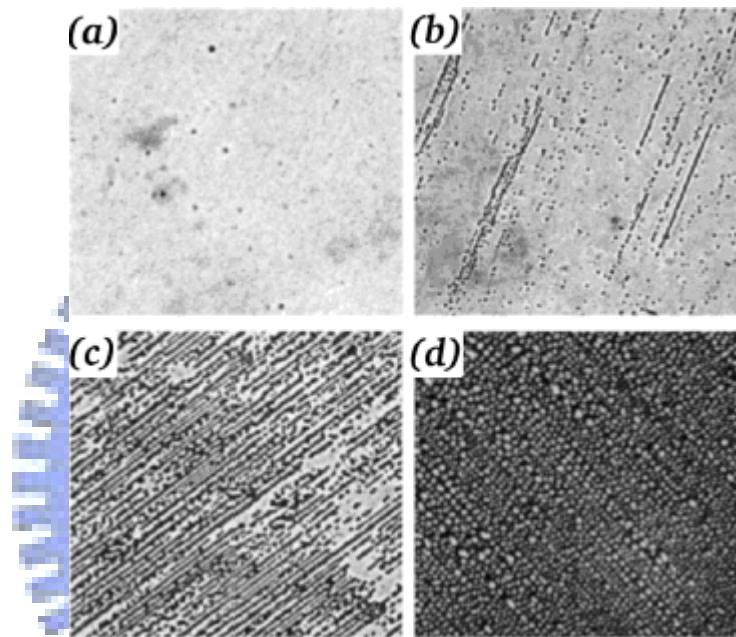


Figure 1-2-4. Photographs taken through a microscope with samples between crossed polarizers. From (a) to (d), the UV dosage applied varied from 0.75 to 20 mJ/cm².

此外，對於其他影響單體聚合的因素，可由下公式來說明。

$$J_{\phi} = D \left(-\psi \frac{\partial \phi}{\partial z} + \phi \frac{\partial \psi}{\partial z} - \chi_1 \phi \psi \frac{\partial \psi}{\partial z} \right),$$

ψ 為液晶小分子的體積分率， ϕ 為單體的體積分率， z 為 cell

厚度，而 χ_1 為 Flory-Huggins theory 的交互作用參數 (interaction parameter)， J_ψ 單體擴散流率 (diffusion current)。

Chen^[41] 等人於 2006 年 Japanese Journal of Applied Physics 中，發表了利用高分子光配向技術在 polymer-aligned liquid-crystal Pi Cell 中，splay-to-bend transition 之臨界電壓 (critical voltage) 會隨著不同 curing 電壓而改變，如 **Figure 1-2-5** 所示，增加 curing voltage 可看見 critical voltage 先降後升。

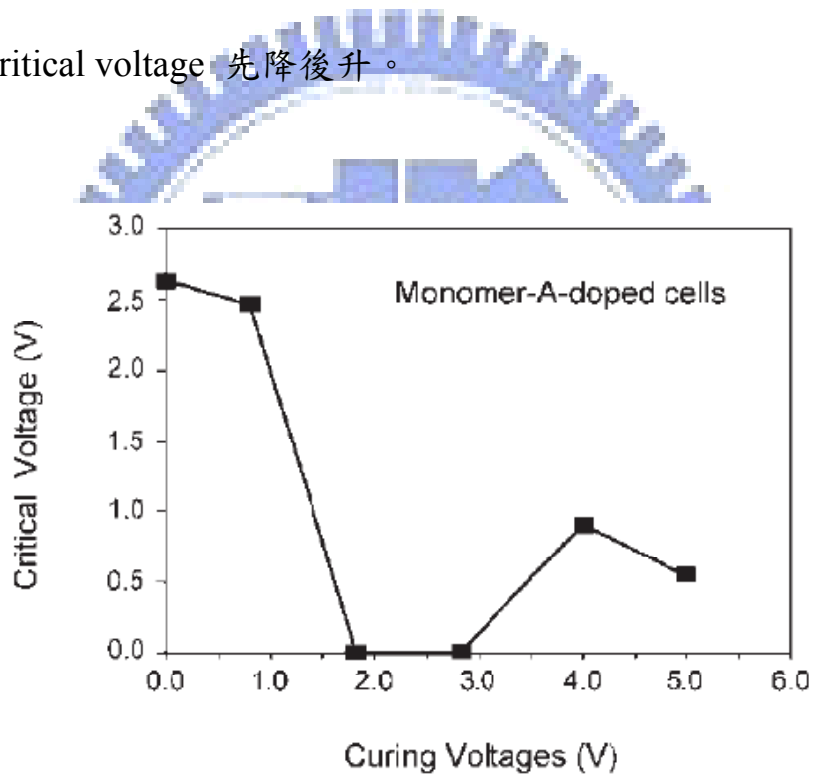


Figure 1-2-5. Dependence of critical voltage for splay-to-bend transition on curing voltage (V_{uv}) for monomer-A-doped cells.

1-3 研究動機

光學彎曲補償 (Optically Compensated Bend (OCB) Mode) 液晶顯示模組為一種液晶分子呈現上下對稱排列方式，有光學自我補償特性之液晶顯示模組，如 **Figure 1-3-1.**所示，

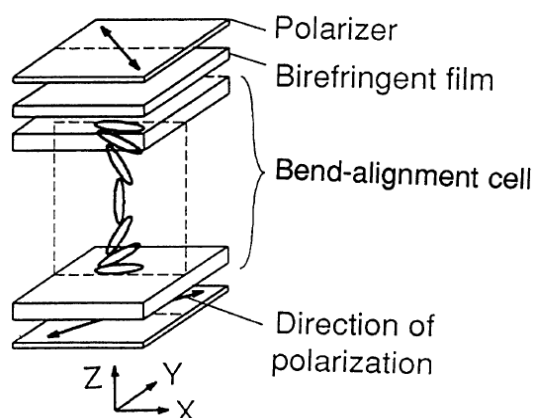


Figure 1-3-1. Construction of a typical OCB-cell^[44]

具有廣視角 (wide viewing angle) 以及快速應答 (fast response) 等好處。

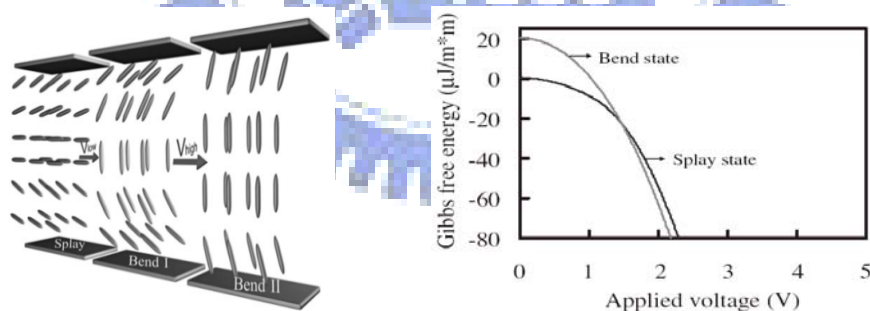


Figure 1-3-2. Schematic liquid crystal director orientation of splay-to-bend transition in OCB-cell and a calculated Gibbs free energy vs. applied voltage in splay and bend states.^[45-46]

摻雜光聚合性單體 (photocurable monomer) 於液晶盒，在照光聚合後會形成相分離複合薄膜 (phase-separated composite film (PSCOF))，產生高分子穩定型液晶 (polymer-stablized liquid crystal

(PSLC))。另一方面由於氧化鋅具有高介電常數，摻雜入高分子穩定型液晶盒中，能補足高分子之低介電常數。且氧化鋅的寬能隙 (wide band gap) 特性，使吸光範圍在可見光以外，因此具有良好的透明性，將其應用於液晶顯示器，預期能減少穿透度的下降。本實驗利用雙壓克力基的光聚合性單體，以及在氧化鋅奈米粒子表面改質為甲基壓克力基，將兩者摻雜於 E7 液晶後再進行照光聚合，進一步探討其光電性質。

氫鍵型超分子結構液晶材料一直是本實驗室所研究方向之一，然而再將氧化鋅之奈米結構進行表面改質後，即可與另一有機分子形成超分子結構。本實驗合成出其中一端具有苯酸基的層列相液晶高分子，另一方面合成出氧化鋅奈米粒子及奈米棒，並修飾為具有吡啶基的官能基，使兩者間可以形成氫鍵作用力，進而探討其性質。



第二章. 實驗部份

2-1 實驗儀器

1. 真空系統 (Vacuum Line & Schlenk line)

2. 偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope)

型號：LEICA DMLP

偏光顯微鏡以兩片偏光片加上 Mettler FP900 與 FP82HT 組合之加熱裝置，觀察樣品在加熱或冷卻過程中光學條紋之變化。可初步判斷樣品是否具有液晶性質及其液晶相種類與溫度範圍。一般下偏光片稱為 polarizer，上偏光片稱為 analyzer，上下偏光片交角為 90° 。

3. 超導核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance)

型號：Varian Unity-300

檢驗方法：將樣品溶於 *d*-solvent 中，利用所測得之 ^1H 與 ^{13}C 光譜判斷化合物之結構與純度。化學位移單位為 ppm (δ)，偶合常數單位 Hz，使用之 *d*-solvent 分別為 CDCl_3 、 $\text{DMSO-}d_6$ 、 D_2O 。

<i>d</i> -solvent	^1H (ppm, δ)
CDCl_3	7.26
$\text{DMSO-}d_6$	2.49
D_2O	4.72

4. 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis)

型號：TA TGA Q500

5. 紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer)

型號：Perkin-Elmer Spectrum 100 型

6. 元素分析儀 (Elemental Analyzer)

型號：Perkin-Elmer 240C

由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

7. 示差掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

型號：Perkin Elmer Pyris 7

8. X 光粉末繞射儀 (Powder X-ray Diffractometer)

國家同步輻射研究中心 BL01C 及 BL17A

9. 紫外光曝光機

型號：CL-1000L

燈源為 5 支 8 瓦特的雙燈管，輸入規格為交流電 115 伏特/60 赫茲/0.7 安培，主要波長為 365 nm，有效照射範圍 12.7×30.5×25.4 cm。

10. 光功率檢測計 (Optical Power Meter)

型號：Newport 1830-c

11. 任意波形產生器 (Function Generation)

型號：GW GFG-813

12. 數位示波器 (Digital Oscilloscope)

型號：Tektronix TDS 301213

13. 氦氖雷射 (He-Ne Laser)

型號：Unipgase，10 mW，波長 633 nm

14. 高速電源輸出放大器 (High Speed Power Amplifier)

型號：HPA20H10M

15. 穿透式電子顯微鏡

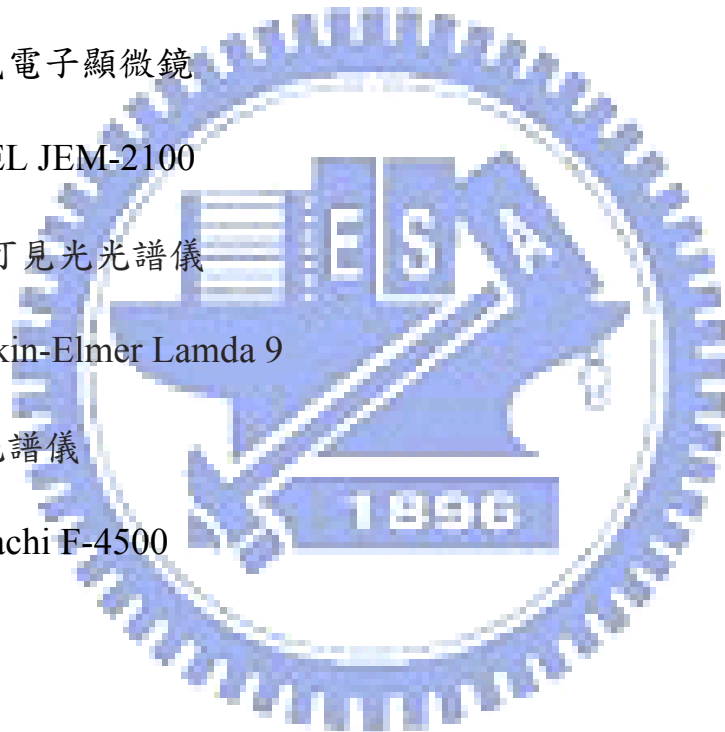
型號：JOEL JEM-2100

16. 紫外-可見光光譜儀

型號：Perkin-Elmer Lamda 9

17. 螢光光譜儀

型號：Hitachi F-4500



2-2 實驗藥品

溶劑	廠商
Acetone	ECHO
Dichloromethane	Seechem
Ethyl Acetate	ECHO
n-Hexane	ECHO
Tetrahydrofuran	Mallinckrodt
Ethanol	Showa
Diethyl Ether	TEDIA
Toluene	TEDIA
Triethylamine	TEDIA
Chloroform	TEDIA
Methanol	ECHO
Heptane	ECHO

**無水的 THF 是以金屬鈉乾燥，煮沸蒸餾而得；無水的 CH_2Cl_2 是以 CaH_2 乾燥，煮沸蒸餾而得；無水的 Et_3N 是以 CaH_2 乾燥，煮沸蒸餾而得。

試劑	廠商
Potassium carbonate	SHOWA
Potassium iodide	SHOWA

Tert-butylchlorodimethylsilane	ACROS
n-Butyllithium	ACROS
Imidazole	ACROS
2-Isopropoxy-4,4,5,5-teramethyl-1,3,2-dioxaborolane	Aldrich
4-Iodopyridine	ACROS
Tetrakis(triphenylphosphine)palladium	Ultra Fine
Tetra- <i>n</i> -butylammonium floride	Alfa Aesar
3-(Triethoxysilyl)propyl isocyanate	TCI
Dibutyltin dilaurate	TCI
Lithium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide	ACROS
Magnesium sulfate, anhydrous	SHOWA
Potassium hydroxide	SHOWA
Sodium hydroxide	SHOWA
Zinc Acetate	SHOWA
Zinc Chloride	RDH
4,4'-biphenol	ACROS
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	Lancaster
Methacryloyl chloride	Lancaster
Ammonium chloride	SHOWA
3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylate	Aldrich

2-3 合成步驟

2-3-1. 合成不同大小之氧化鋅奈米粒子^[36]

將 3.29 g (15.0 mmol) 之 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶於 150 mL 之 ethanol 中，在氮氣下加熱至 80 °C 迴流。迴流 2 小時後，開始藉由 Dean-Stark 裝置移除 90 mL 之 ethanol，繼續回流 1 小時後，再加入同體積 (90 mL) 的新鮮 ethanol，並冷卻至 0 °C，形成前驅物溶液。

分別將 0.87 g (20.7 mmol)、1.74 g (41.4 mmol)、2.10 g (50.0 mmol) 之 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶於 90 mL 之 ethanol 中，在 0 °C 兩小時內緩慢加入前驅物溶液中，回至室溫後反應兩小時。待溶液變為澄清，使用 0.2 μm 之 glass fiber filter 過濾。以 3:1 的體積比加入 heptane 將濾液中的氧化鋅奈米粒子沈澱出來，再使用 6000 rpm 的速度將奈米粒子分離。最後將之溶回 ethanol 保存。

2-3-2. 合成不同長度之氧化鋅奈米棒

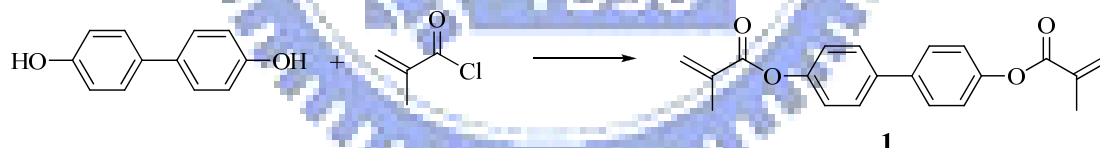
將 4.89 g $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶於 210 mL 的 CH_3OH 中，攪拌下加熱至 60 °C。將 2.43 g 的 KOH 溶於 115 mL 的 CH_3OH 中，再緩慢滴入 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中。於 60 °C 持溫 2 個小時後，降至室溫並使用旋轉濃縮儀抽掉溶劑，最後大約剩下 30 mL 的溶

液。

接著分別再於 60 °C 加熱 5 小時、12 小時、24 小時、48 小時後，停止加熱並靜置 2 小時。移除上層溶液，保留下層的白色固體。再加入 150 mL 的 CH₃OH，攪拌 1 小時後再靜置 10 小時。移除上層溶液，下層再加入 50 mL 的 CH₃OH，攪拌 30 分鐘。最後先用 1500 rpm 的轉速離心，抽掉上層溶液，再用 6000 rpm 的轉速離心，抽掉上層溶液，最後將所得之白色固體分散於 chloroform 中。

2-3-3. 合成含雙甲基壓克力基之照光聚合單體

Biphenyl-4,4'-diyl bis(2-methylacrylate) (1).

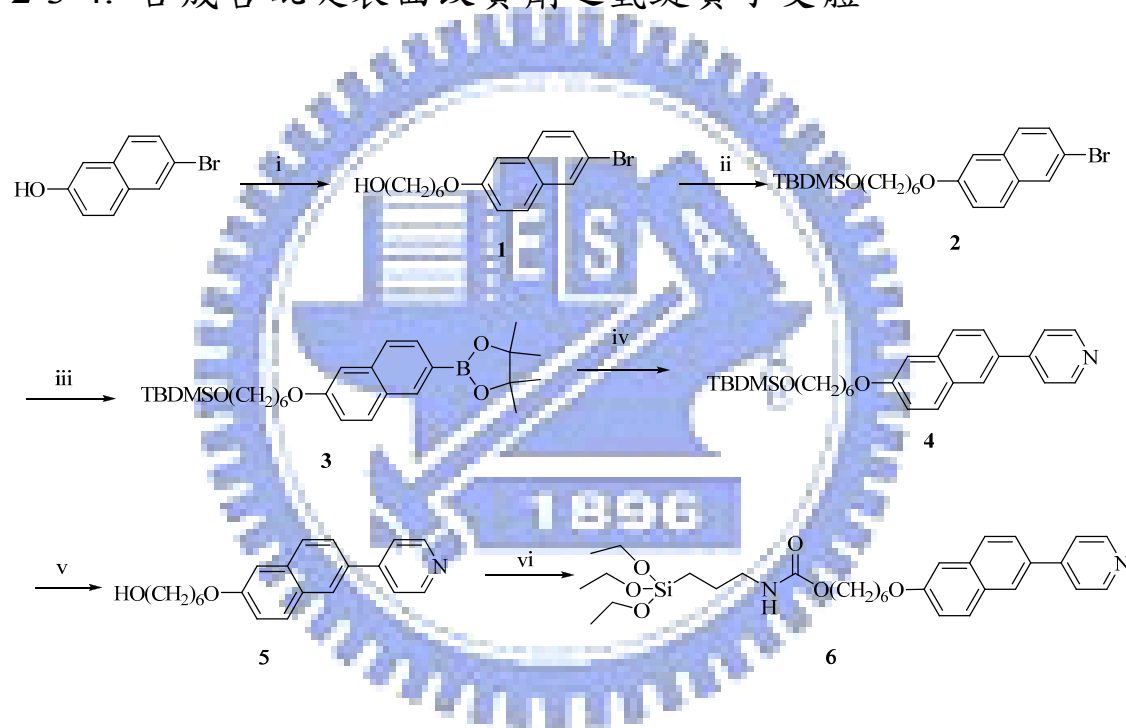


將 3.0 g (16.0 mmol) 4,4'-biphenol 與 70.0 mg (0.3 mmol) 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol 置入反應瓶中，抽真空 30 分鐘，在氮氣下加入 THF 150 mL。再於冰浴下加入 5.0 g (48.0 mmol) methacryloyl chloride，最後再慢慢加入 15.6 mL (112.0 mmol) 的 Et₃N。在室溫下反應 6 小時。抽乾溶劑，以飽和 NH₄Cl 水溶液與

CH₂Cl₂ 萃取，收取下層 CH₂Cl₂ 溶液。抽乾溶劑後再以 silica gel 管柱層析純化，沖提液為 hexane/ethyl acetate = 15:1, v/v，得到產物 0.9 g (產率 17%)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.57 (dd, 4 H), 7.20 (dd, 4 H), 6.37 (d, 2 H), 5.77 (d, 2 H), 2.08 (s, 6 H)。

2-3-4. 合成含吡啶表面改質劑之氫鍵質子受體



反應試劑與條件：(i) 6-bromohexanol, K₂CO₃, KI, acetone, reflux, 48 h; (ii) TBDMSCl, imidazole, CH₂Cl₂, r.t., overnight; (iii) n-BuLi, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, THF, -78 °C, 1.5 h; (iv) 4-iodopyridine, K₂CO₃, Pd(PPh₃)₄, toluene/ethanol (3:1, v/v), 90 °C, 5 h; (v) tetra-*n*-butylammonium fluoride, THF, r.t., overnight; (vi) 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate, dibutyltin dilaurate, THF, reflux, 24 h.

6-(6-Bromonaphthalen-2-yloxy)hexan-1-ol (1).

將 6-bromonaphthalen-2-ol (7.0 g, 23.1 mmol), 6-bromohexanol (6.6 g, 27.7 mmol), potassium carbonate (9.6 g, 69.3 mmol) 以及少量 potassium iodide (c.a. 15 mg) 置入反應瓶中，再加入 250 mL 的 acetone，攪拌後加熱至迴流，在氮氣下反應 48 小時。降至室溫後，旋轉濃縮抽乾溶劑，以 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 萃取。收取有機層以 Na_2SO_4 除水，將溶劑抽乾，最後再以 silica gel 管柱層析純化，沖提液為 hexane/ethyl acetate = 3:1 (v/v)，得到產物 6.1 g (產率 85%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.90 (d, 1 H), 7.65-7.56 (m, 2 H), 7.48 (dd, 1H), 7.15 (dd, 1 H), 7.08 (d, 1 H), 4.06 (t, 2 H), 3.67 (d, 2H), 1.87 (quint, 2 H), 1.67-1.43 (m, 6 H).

(6-(6-Bromonaphthalen-2-yloxy)hexyloxy)(tert-butyl)dimethylsilane (2).

將化合物 1 (6.0 g, 18.6 mmol) 與 imidazole (1.9 g, 27.9 mmol) 溶於 200 mL 無水 CH_2Cl_2 ，再將 *tert*-Butyldimethylsilyl chloride (TBDMSCl) (3.4 g, 22.3 mmol) 於 0 °C 氮氣下加入，回至室溫後反應隔夜。將溶液加入水中後萃取，先移除有機層，剩餘之水層再以 CH_2Cl_2 萃取一次。將兩次萃取後之有機層以 Na_2SO_4 除水後，再旋轉濃縮抽乾溶劑。最後再藉由 silica gel 快速管柱層析 (flash column chromatography) 純化，沖提液為 hexane/ethyl acetate = 20:1, v/v，得

到產物為白色固體 7.3 g (產率 90%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.90 (d, 1 H), 7.65-7.56 (m, 2 H), 7.48 (dd, 1H), 7.15 (dd, 1 H), 7.07 (d, 1 H), 4.05 (t, 2 H), 3.63(t, 2H), 1.85 (quint, 2 H), 1.61-1.41 (m, 6 H), 0.91-0.88 (m, 9H), 0.07-0.04 (m, 6H).

tert-Butyldimethyl(6-(6-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)naphthalen-2-yloxy)hexyloxy)silane (3).

將化合物 2 (6.0 g, 13.7 mmol) 溶於無水 150 mL 之 THF 中，在於 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 氮氣下慢慢加入 *n*-butyllithium (2.5 M in hexane) 8.2 mL (20.55 mmol)。持續於 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 反應 1.5 小時後，再加入 2-isopropoxy-4,4,5,5-teramethyl-1,3,2-dioxaborolane (5.1 g, 27.4 mmol)，回至室溫後反應隔夜。加水終止反應後以 CH_2Cl_2 萃取，取有機層加入無水 Na_2SO_4 除水，並移去溶劑。最後再藉由 silica gel 快速管柱層析 (flash column chromatography) 純化，沖提液為 hexane/ethyl acetate = 20:1, v/v，得到產物為白色固體 5.1 g (產率 80%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.28 (s, 1H), 7.80-7.75 (m, 2H), 7.69 (d, 1 H), 7.14-7.104 (m, 2H), 4.07 (t, 2 H), 3.63 (t, 2H), 1.86 (quint, 2H), 1.59-1.41 (m, 6H), 1.38 (s, 12H), 0.91-0.86 (m, 9H), 0.07-0.04 (m, 6H).

4-(6-(6-(tert-Butyldimethylsilyloxy)hexyloxy)naphthalen-2-yl)pyridine (4).

將化合物 **3** (5.0 g, 10.3 mmol)、4-iodopyridine (2.54 g, 12.4 mmol)、anhydrous potassium carbonate (1.89 g, 13.7 mmol) 溶於 160 mL 之 toluene/ethanol (3:1, v/v) 溶劑中，在室溫下通氮氣 10 分鐘。接著加入 Pd(PPh₃)₄ (0.12 g, 0.103 mmol)，於氮氣下 90 °C 反應 5 小時。冷卻至室溫後以旋轉溶縮抽乾溶劑，以 CH₂Cl₂/H₂O 萃取。收取有機層以 Na₂SO₄ 除水，將溶劑抽乾，最後再以 silica gel 管柱層析純化，沖提液為 CH₂Cl₂，得到產物 3.5 g (產率 78%)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.68 (dd, 2H), 8.05 (d, *J* = 1 H), 7.82 (dd, 2H), 7.71 (dd, 1H), 7.62 (dd, 2 H), 7.22-7.16 (m, 2 H), 4.10 (t, 2 H), 3.64 (t, 2H), 1.88 (quint, 2 H), 1.67-1.44 (m, 6 H), 0.91-0.88 (m, 9H), 0.07-0.04 (m, 6H).

6-(6-(Pyridin-4-yl)naphthalen-2-yloxy)hexan-1-ol (5).

將化合物 **4** (3.0 g, 6.88 mmol) 溶於 50 mL 之 THF 中，加入 13.76 mL (13.76 mmol) 的 tetra-*n*-butylammonium fluoride (1M solution in THF)。反應隔夜之後，加水終止反應，並以 CH₂Cl₂ 萃取，使用 Na₂SO₄ 除水再抽乾溶劑。最後再以 silica gel 管柱層析純化，沖提液為 CH₂Cl₂/THF = 10:1, v/v，得到產物為白色固體 2.2 g (產率 86%)。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.67 (dd, 2H), 8.05 (d, 1H), 7.82 (dd, 2H), 7.71 (dd, 1H), 7.62 (dd, 2 H), 7.22-7.16 (m, 2 H), 4.11 (t, 2 H),

3.69 (t, 2H), 1.89 (quint, 2 H), 1.66-1.44 (m, 6 H).

6-(6-(Pyridin-4-yl)naphthalen-2-yloxy)hexyl

3-(triethoxysilyl)propylcarbamate (6).

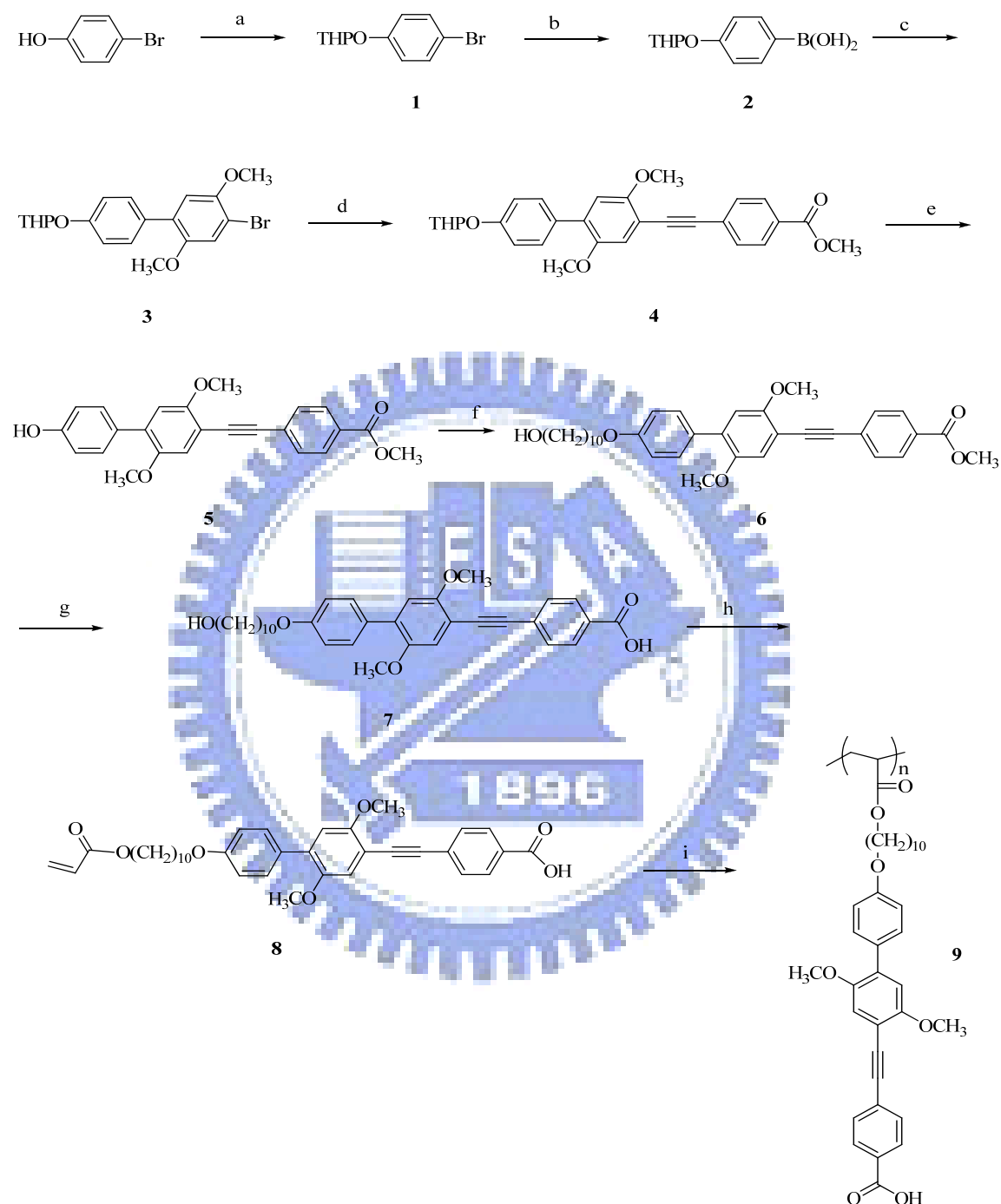
將化合物 **5** (2.0 g, 5.76 mmol) 溶於 40 mL 的 THF 中，在室溫、通氮氣下將 2.84 g (11.48 mmol) 的 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate 與 36 mg (0.058 mmol) 的 dibutyltin dilaurate 慢慢滴入。加熱至迴流後反應 24 小時後，抽乾溶劑再以 silica gel 快速管柱層析 (flash column chromatography) 純化，沖提液為 hexane/ethyl acetate = 1:2, v/v，得到產物為白色蠟狀固體 1.84 g (產率 56%)。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.68 (dd, 2H), 8.05(d, 1H), 7.82 (dd, 2H), 7.72 (dd, 2H), 7.62 (dd, 2H), 7.22-7.16 (m, 2H), 4.89 (s, 1 H), 4.13-4.05 (m, 4H), 3.82 (quart, 6 H), 3.18-3.13 (m, 2 H), 1.87 (quint, 2 H), 1.67-1.43 (m, 2H), 1.22 (t, 9 H), 0.63 (t, 2 H).

HRMS (EI): calcd. for $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}$, 568.2962; found 568.2968. Anal.

Calcd. for $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}$: N, 4.93; C, 65.46; H, 7.80. Found: N, 4.90; C, 65.94; H, 7.81.

2-3-5. 合成具層列相之液晶高分子氫鍵質子予體



反應試劑與條件：(a) DHP, PPTS, CH_2Cl_2 , rt, 24 h; (b) (i) *n*-BuLi, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 h; (ii) 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ to rt, overnight; (c) 1,4-dibromo-2,5-dimethoxy-benzene, K_2CO_3 ,

Pd(PPh₃)₄, toluene/ethanol (3:1, v/v), 90 °C, 6 h; (d) 4-ethynylbenzoic acid methyl ester, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, PPh₃, Et₃N/THF (2:1, v/v), 70 °C, overnight; (e) TsOH·H₂O, methanol/CH₂Cl₂ (1:1, v/v), rt, overnight; (f) 10-bromodecanol, K₂CO₃, KI, acetone, reflux, 48 h; (g) KOH, ethanol/THF (1:1, v/v), reflux, overnight; (h) acryloyl chloride, *N,N*-dimethylaniline, 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol, dioxane, 50 °C, 4 h; (i) AIBN, THF, 65 °C, 48 h.

4-((4'-(10-(acryloyloxy)decyloxy)-2,5-dimethoxybiphenyl-4-yl)ethynyl)benzoic acid, monomer (8).

Yield: 1.15 g (70%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.09 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.66 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.10 (s, 1H), 6.96 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.89 (s, 1H), 6.40 (dd, *J* = 17.4 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1H), 6.12 (dd, *J* = 17.4 Hz, *J* = 10.5 Hz, 1H), 5.82 (dd, *J* = 10.2 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1H), 4.16 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 4.00 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.92 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 1.81 (quint, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.67 (quint, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.58–1.32 (m, 12H). HRMS (EI): calcd for C₃₆H₄₀O₇, 584.2774; found 581.3146. Anal. Calcd for C₃₆H₄₀O₇: C, 73.95; H, 6.90. Found: C, 73.96; H, 7.00.

PBBBA, homopolymer (9).

Yield: 0.4 g (40%). Anal. Calcd. for C₃₆H₄₀O₇: C, 73.95; H, 6.90. Found: C, 73.48; H, 6.99.

GPC Results

	SampleName	Retention Time	% Area	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity
1	PBBBA	14.957	100.00	7319	8634	7448	9976	11207	1.179696

2-3-4 氧化鋅奈米結構之表面改值

2-3-4-1 合成甲基壓克力基表面改值之氧化鋅奈米粒子

將 3.29 g (15mmol) 之 $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 溶於 150mL 之 ethanol 中，在氮氣下加熱至 80 °C 迴流 3 小時。在迴流 2 小時後，開始藉由 Dean-Stark 裝置移除 90 mL 之 ethanol，接著再加入同體積 (90 mL) 的新鮮 ethanol，並冷卻至 0 °C，形成前驅物溶液。

分別將 0.87 g (20.7 mmol) 之 $LiOH \cdot H_2O$ 溶於 90 mL 之 ethanol 中，在 0 °C 兩小時內緩慢加入前驅物溶液中，回至室溫後反應兩小時，待溶液變為澄清，停止加熱。

將 6.0 g 的 3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate 溶於 10 mL 的 ethanol，在 0 °C 下緩慢加入上述溶液中，加完後保持在室溫反應 12 小時。反應結束後使用 0.2 μm 之 glass fiber filter 過濾，並以 3:1 的體積比加入 heptane 將濾液中的氧化鋅奈米粒子沈澱出來，使用 6000 rpm 的速度，將奈米粒子分離。最後將之溶回 ethanol 保存。

2-3-4-2 合成吡啶基表面改值之氧化鋅奈米粒子與奈米棒

將步驟 2-3-1 與 2-3-2 合成出之奈米粒子與奈米棒以 purge 氮氣的方式除去溶劑後 (200 mg) 置入反應瓶，在氮氣下加入 10 mL 的 toluene，並快速攪拌。另外將 1 g 的 6-(6-(pyridin-4-yl)naphthalen-2-yloxy)hexyl 3-(triethoxysilyl)propylcarbamate 溶於 5 mL 的 toluene 中，再將之緩慢加入上述溶液中。接著加熱至 110 °C 反應 12 小時，冷卻後再用 4000 rpm 的速度離心，並用 toluene 離心清洗多次後，將之保存於 CH₂Cl₂ 中。

2-4 光電量測方法及裝置

利用液晶 E7 ($\Delta \epsilon = 13.8$, $\Delta n = 0.2246$, 購自 Merck) 分別溶入不同比例之單體 (含雙甲基壓克力基) 以及表面改值過後 (含單甲基壓克力基) 之 ZnO 奈米粒子，藉由毛細現象填入 optical compensated bend (OCB) 之液晶 cell (cell gap = 4.25 μm , active area = 1 cm^2 , 購自美相) 中，接著平放置 UV 曝光機平台上，以特定 UV 波長與外加電壓進行照光聚合。光電性質測量的儀器架設如 **Figure 2-4-1** 所示。

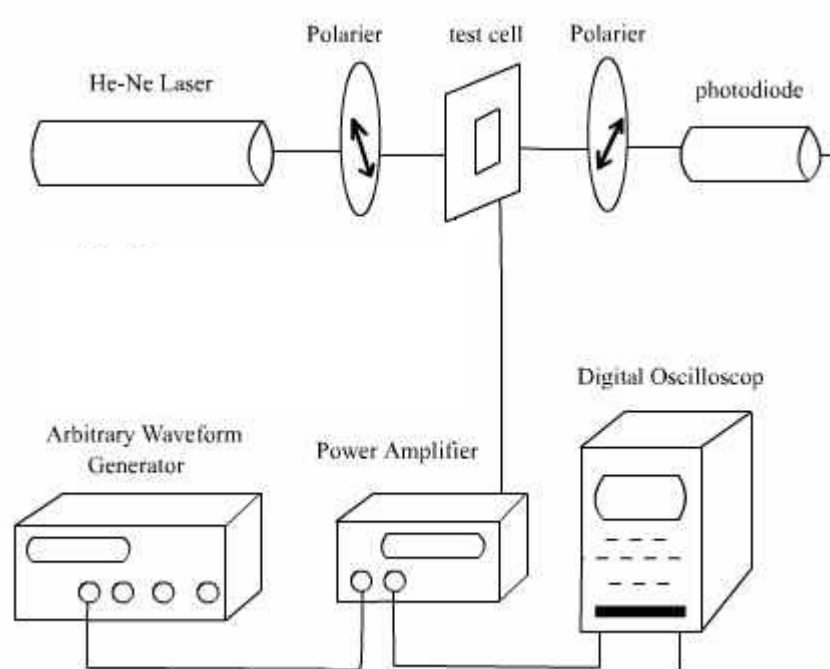


Figure 2-4-1. Experimental setup of the electro-optical property measurement.





第三章. 結果與討論

3-1 氧化鋅奈米粒子性質討論

本實驗利用改變不同 LiOH 與 $Zn(OAc)_2$ 相對濃度的方式，來調控不同粒徑大小之氧化鋅奈米粒子，濃度比分別為 $[LiOH]/[Zn(OAc)_2] = 1.4, 2.8, 3.3$ 。再利用紫外-可見光光譜儀、螢光光譜儀、X-ray 粉末繞射儀及穿透式電子顯微鏡，以鑑定其結構和性質。

3-1-1 紫外-可見光光譜及螢光光譜性質結果

將 ZnO 奈米粒子溶於 ethanol 測得的紫外-可見光光譜數據，如

Figure 3-1-1. 下所示：

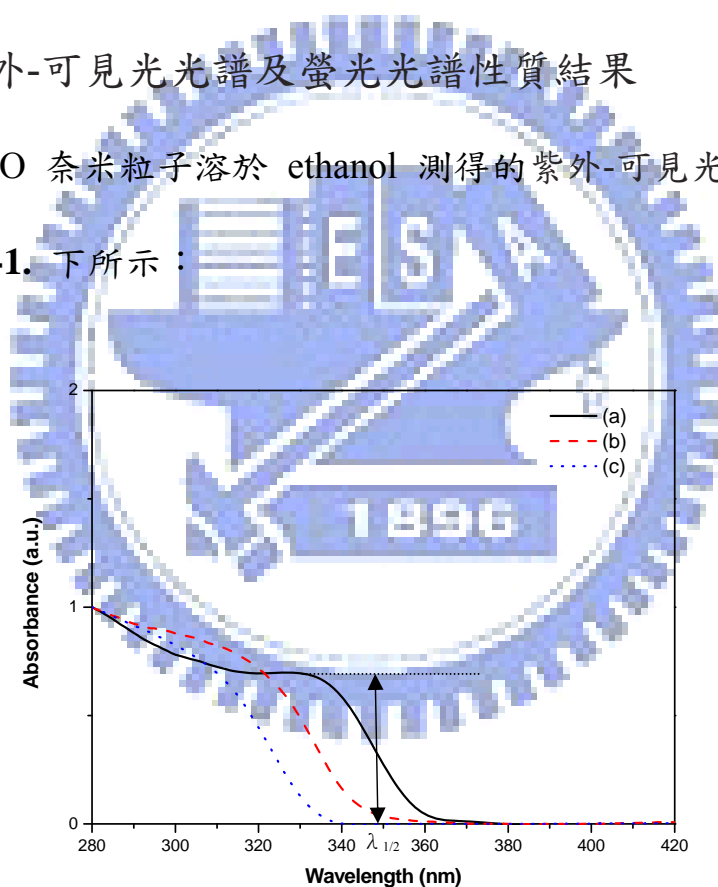


Figure 3-1-1. UV-Vis absorption spectra of ZnO nanoparticles with (a) $[LiOH]/[Zn(OAc)_2] = 1.4$ (b) $[LiOH]/[Zn(OAc)_2] = 2.8$, and (c) $[LiOH]/[Zn(OAc)_2] = 3.3$.

由紫外-可見光光譜數據我們可知道，吸收光譜大致會在一個特

定波長處呈現出一 shoulder 形式的氧化鋅特性吸收峰。文獻中指出，由 Meulenkamp^[42] 之經驗式，可以估計氧化鋅奈米粒子的粒徑大小：

$$\frac{1240}{\lambda_{1/2}} = 3.301 + \frac{294.0}{D^2} + \frac{1.09}{D}$$

其中， $\lambda_{1/2}$ 為 absorption shoulder，D 為粒子平均粒徑。

將測得的數據代入以上經驗式，以得到的粒子平均粒徑整理於下表：

[LiOH]/[Zn(OAc) ₂]	$\lambda_{1/2}$ (nm)	Diameter (nm)
1.4	347	3.5
2.7	331	2.7
3.3	320	2.3

由結果得知，當隨著 [LiOH]/[Zn(OAc)₂] 濃度比例的增加，此 shoulder 的 onset 波長 ($\lambda_{1/2}$) 會隨之降低，計算出之粒子平均粒徑大小也隨之遞減。

將氧化鋅奈米粒子溶於 ethanol 測得的螢光光譜數據如 **Figure 3-1-2** 所示，可發現放光波長隨著粒子平均粒徑的變小而愈往藍位移。

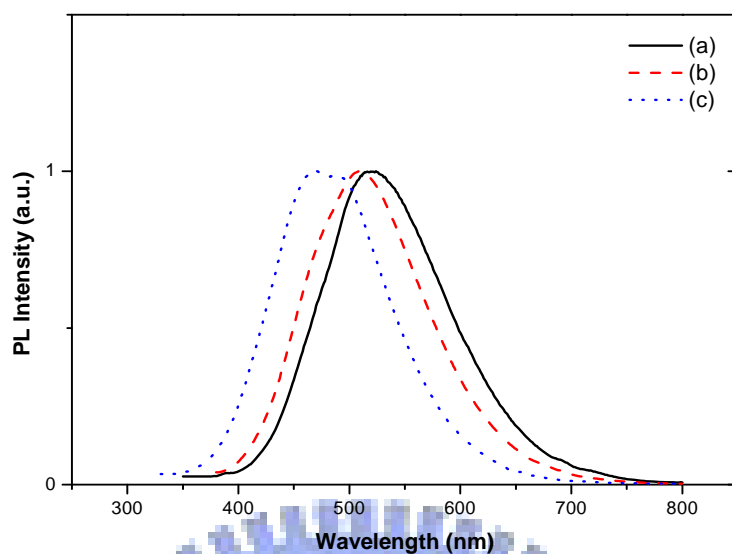


Figure 3-1-2. Photoluminescence spectra of ZnO nanoparticles with (a) $[\text{LiOH}]/[\text{Zn}(\text{OAc})_2] = 1.4$, (b) $[\text{LiOH}]/[\text{Zn}(\text{OAc})_2] = 2.8$, and (c) $[\text{LiOH}]/[\text{Zn}(\text{OAc})_2] = 3.3$

3-1-2 X-ray 粉末繞射結果

Figure 3-1-3. 為 X-ray 粉末繞射的結果，與 JCPDS card 的 wurtzite (JCPDS 36-1451) 結構相吻合。比較不同 $[\text{LiOH}]/[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ 比例所製備得之氧化鋅奈米粒子之 X-ray 粉末繞射圖可知，隨著 $[\text{LiOH}]/[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ 比例的增加，繞射峰的寬度會隨之變大。根據此結果，可使用 Scherrer's equation 來估計奈米粒子的粒徑大小：

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$$

其中， λ 為 X-ray 波長 (0.775 \AA)， β 為繞射峰的半高寬 (full

width at half maximum, FWHM), θ 為 Bragg 繞射角度。根據 (110) 晶面的繞射峰，計算出奈米粒子的粒徑大小依序為 3.9 nm、2.6 nm 及 2.3 nm，此結果與由紫外-可見光吸收光譜所得到之趨勢相同。

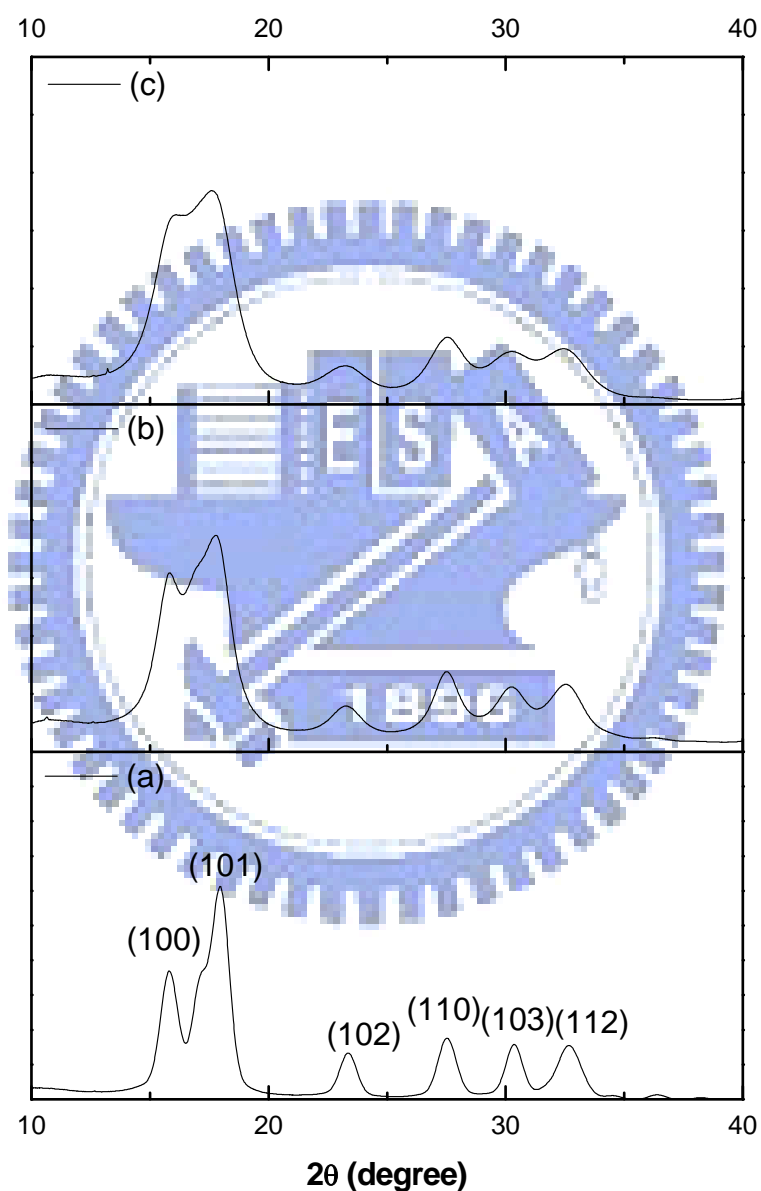
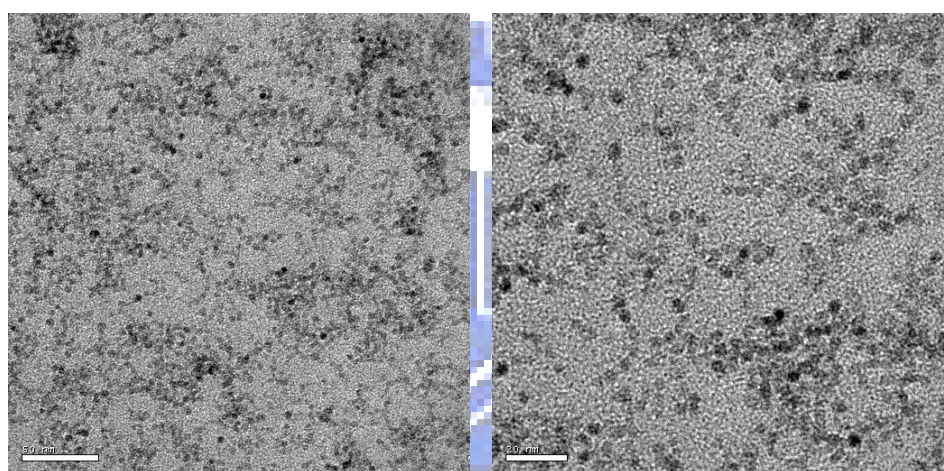


Figure 3-1-3. Powder X-ray diffraction spectra of ZnO nanoparticles with (a) $[\text{LiOH}]/[\text{Zn}(\text{OAc})_2] = 1.4$ (b) $[\text{LiOH}]/[\text{Zn}(\text{OAc})_2] = 2.8$ (c) $[\text{LiOH}]/[\text{Zn}(\text{OAc})_2] = 3.3$.

3-1-3 穿透式電子顯微鏡分析

Figure 3-1-4. 為 TEM 之圖片，圖 (a) 為改值甲基壓克力基前氧化鋅奈米粒子之分佈情形；圖 (b) 則為改值後氧化鋅奈米粒子之分佈情形。由圖可看出奈米粒子的粒徑大小大約都在 3–5 nm 之間，改值後之氧化鋅奈米粒子較為分散。

(a)



(b)

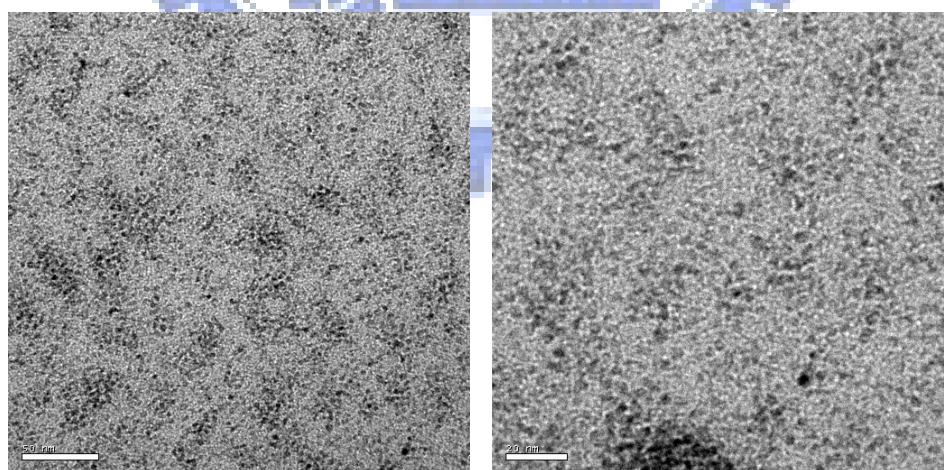


Figure 3-1-4. TEM images of ZnO nanoparticles with (a) $[\text{LiOH}]/[\text{Zn}(\text{OAc})_2] = 1.4$ and (b) Methacryl-modified ZnO nanoparticles with $[\text{LiOH}]/[\text{Zn}(\text{OAc})_2] = 1.4$.

3-2 氧化鋅奈米棒性質討論

本實驗利用改變不同的持溫時間，合成出不同長度之氧化鋅奈米棒，並探討在不同的反應溶劑與持溫溫度下，會對形成之氧化鋅奈米結構造成何種影響。利用紫外-可見光光譜儀、X-ray 粉末繞射儀及穿透式電子顯微鏡，以鑑定其性質。

3-2-1 紫外-可見光光譜性質結果

由 **Figure 3-2-1** 之紫外-可見光光譜圖可看到改變不同之持溫（60°C）時間以及不同的與持溫溫度（80°C）與反應溶劑（ethanol），其吸收波長約在 375 nm，且在不同的反應條件下並無明顯差異。但相對奈米粒子來說，此吸收波長已有明顯的紅位移。

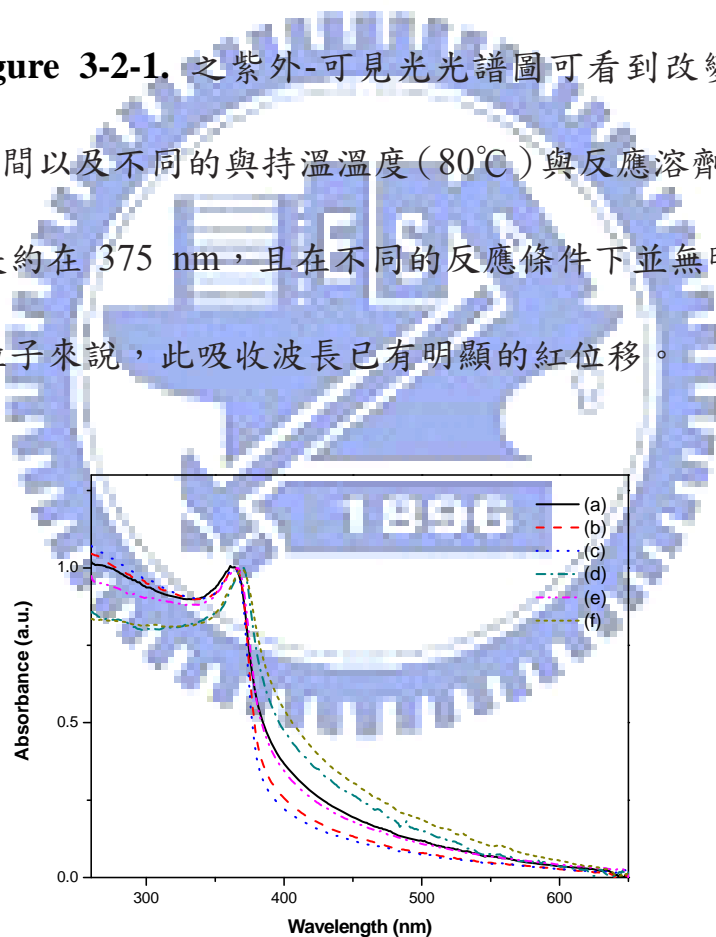
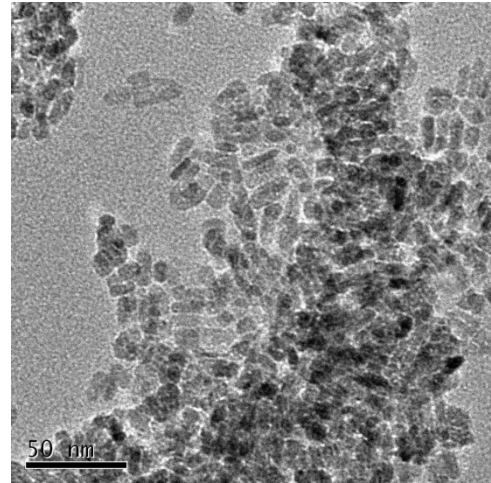
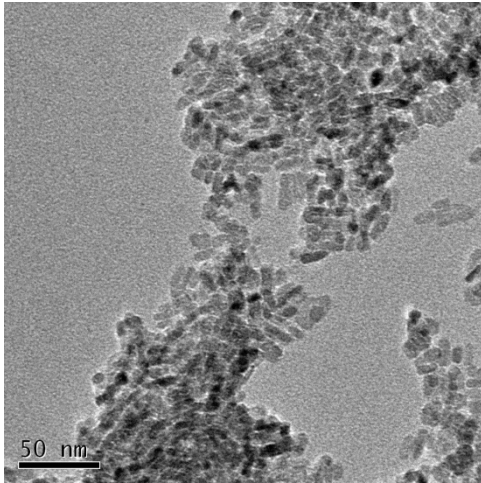


Figure 3-2-1. UV-Vis absorption spectra of ZnO nanostructures prepared under different conditions. (a) 60°C for 5 h; (b) 60°C for 12 h; (c) 60°C for 24 h; (d) 60°C for 48 h; (e) 80°C for 12 h; (f) 60°C for 12 h in ethanol.

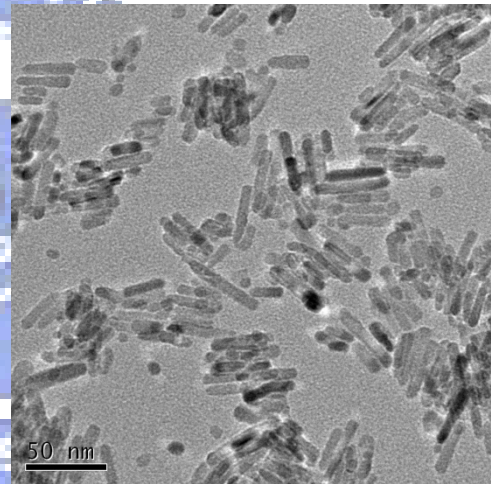
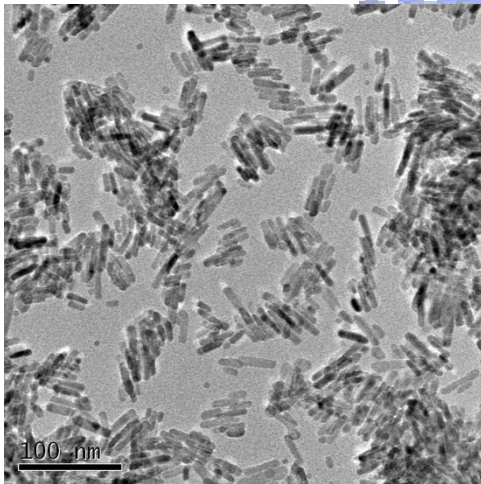
3-2-2 穿透式電子顯微鏡分析

Figure 3-2-2. 為 TEM 之圖片，圖 (a) 為於 60 °C 持溫 5 小時的結果，可看出為短棒狀結構，寬度約在 5 - 10 nm，長度則約為 10 - 20 nm。圖 (b) 為於 60 °C 持溫 12 小時的結果，可看出棒狀結構已增長至 30 - 50 nm，但仍可看出還有一些球狀的粒子在其中。圖 (c) 為於 60 °C 持溫 24 小時的結果，可看出為棒狀結構長度已可達到 80 - 100 nm 左右，已經沒有看見球狀的奈米粒子。圖 (d) 為於 60 °C 持溫 48 小時的結果，可看出為棒狀結構長度已達 100 - 120 nm 左右。圖 (e) 為於 80 °C 持溫 12 小時的結果，可看出為棒狀結構長度仍為 30 - 50 nm 左右。圖 (f) 為將甲醇改變為乙醇作為反應溶劑，於 60 °C 持溫 12 小時的結果，可看到沒有形成棒狀結構反而形成大小不一且球狀的奈米粒子，粒徑大小為 10 - 30 nm 左右，此現象則與文獻中^[27]所提及乙醇比起甲醇有利於棒狀晶體成長的結果則相反。

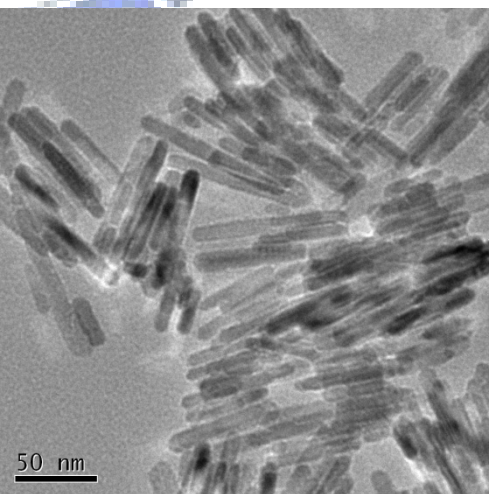
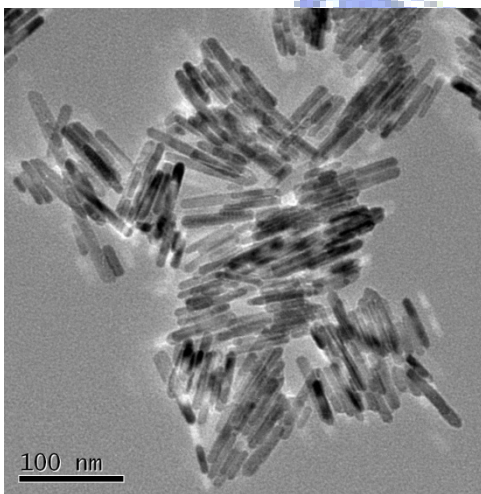
(a)



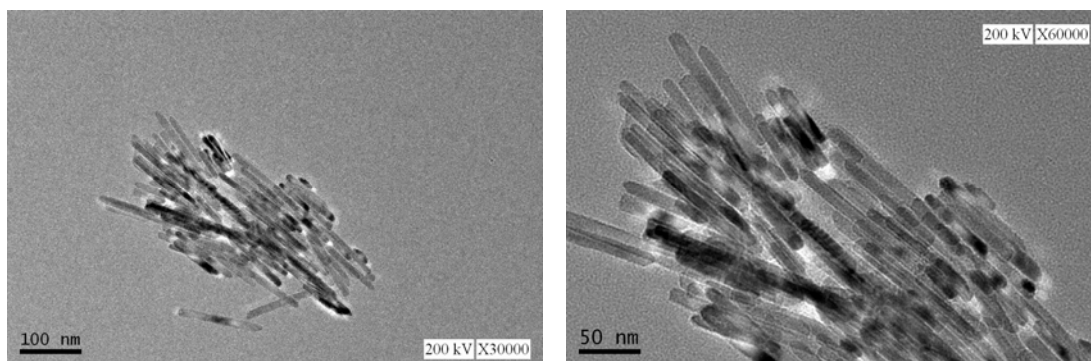
(b)



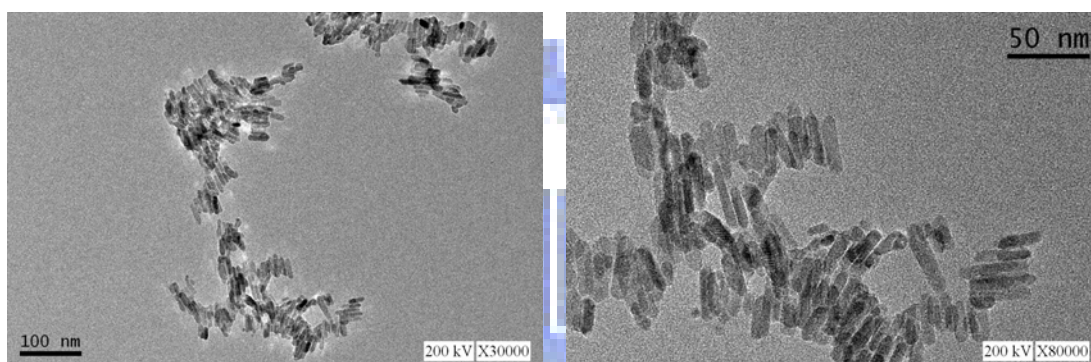
(c)



(d)



(e)



(f)

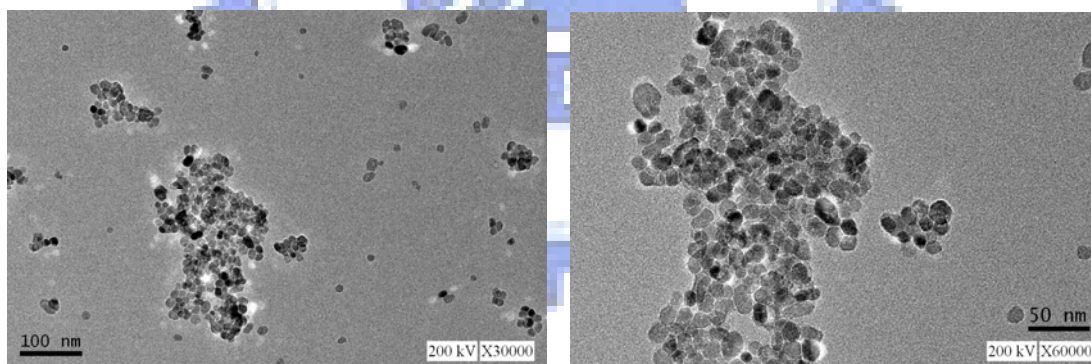


Figure 3-2-2. TEM images of ZnO nanostructures prepared under different conditions. (a) 60°C for 5 h; (b) 60°C for 12 h; (c) 60°C for 24 h; (d) 60°C for 48 h; (e) 80°C for 12 h; (f) 60°C for 12 h in ethanol.

3-2-3 X-ray 粉末繞射結果

Figure 3-2-3. 為針對不同的持溫時間所形成之氧化鋅奈米棒所得到之 X-ray 粉末繞射圖，與 JCPDS card 的 wurtzite (JCPDS 36-1451) 結構相吻合。由圖中可以發現 (002) 晶面的半高寬相對於 (100) 或 (101) 晶面的高度隨著持溫時間的增長而變高，表示沿著 c 軸的晶體成長隨著持溫時間而增加。與 TEM 的圖片氧化鋅奈米棒的長度相比較也可發現此氧化鋅奈米棒的異方向性成長中，奈米棒的長度增加是沿著 c 軸成長。



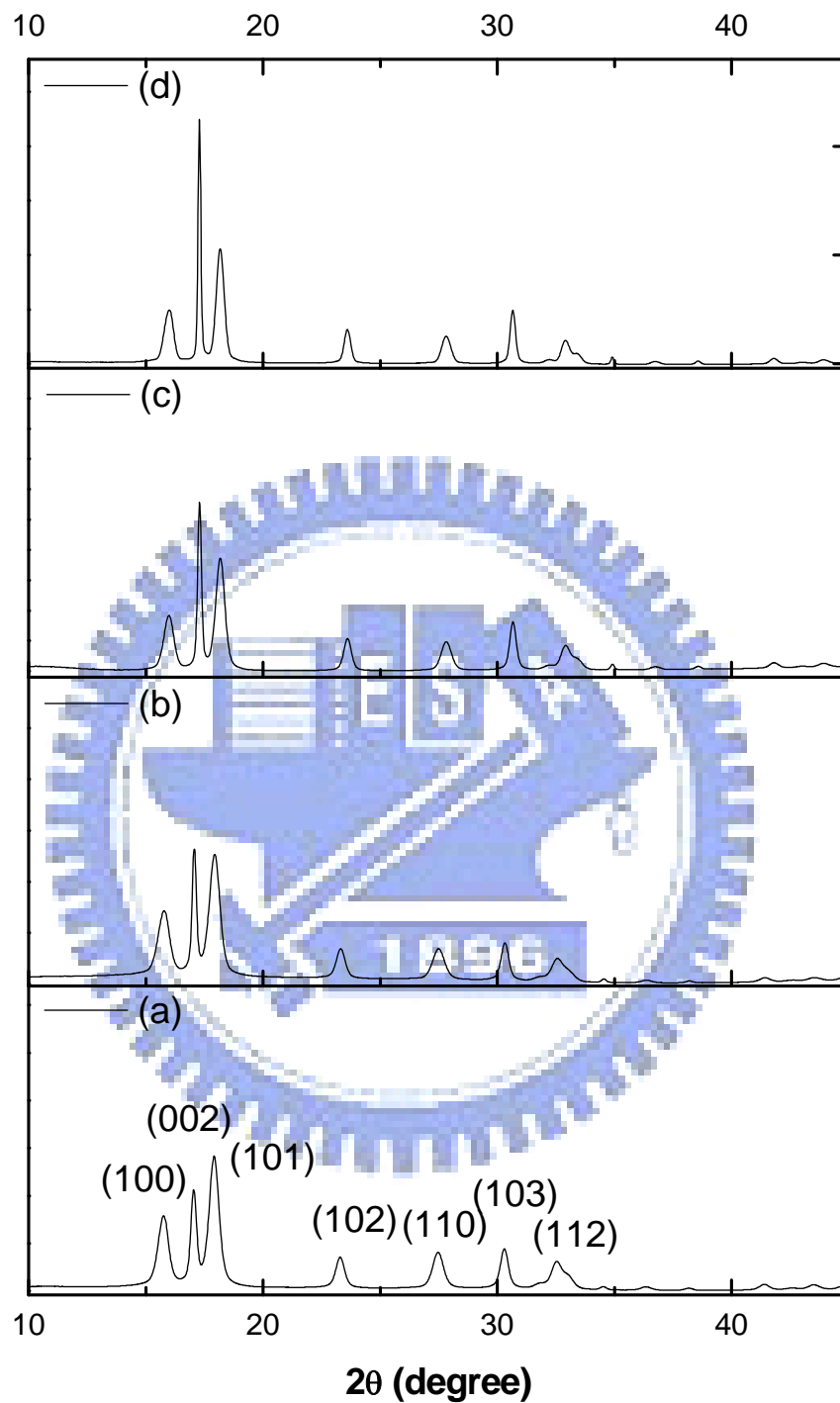


Figure 3-2-3. Powder X-ray diffraction spectra of ZnO nanorods prepared under different conditions: (a) 60°C for 5 h; (b) 60°C for 12 h; (c) 60°C for 24 h; (d) 60°C for 48 h.

3-3 氧化鋅奈米粒子應用於光學彎曲補償 (Optically Compensated Bend Mode) 液晶顯示模組之探討

3-3-1 甲基壓克力基表面改質前後之奈米氧化鋅性質討論

3-3-1-1 紫外-可見光光譜及螢光光譜性質結果

Figure 3-3-1. 為氧化鋅表面改質前後的紫外-可見光以及螢光光譜，其吸收與放光波長並無明顯改變，根據文獻^[36]中指出，氧化鋅表面改質可以阻止氧化鋅自身的成長 (ripening)，以增加其穩定性。

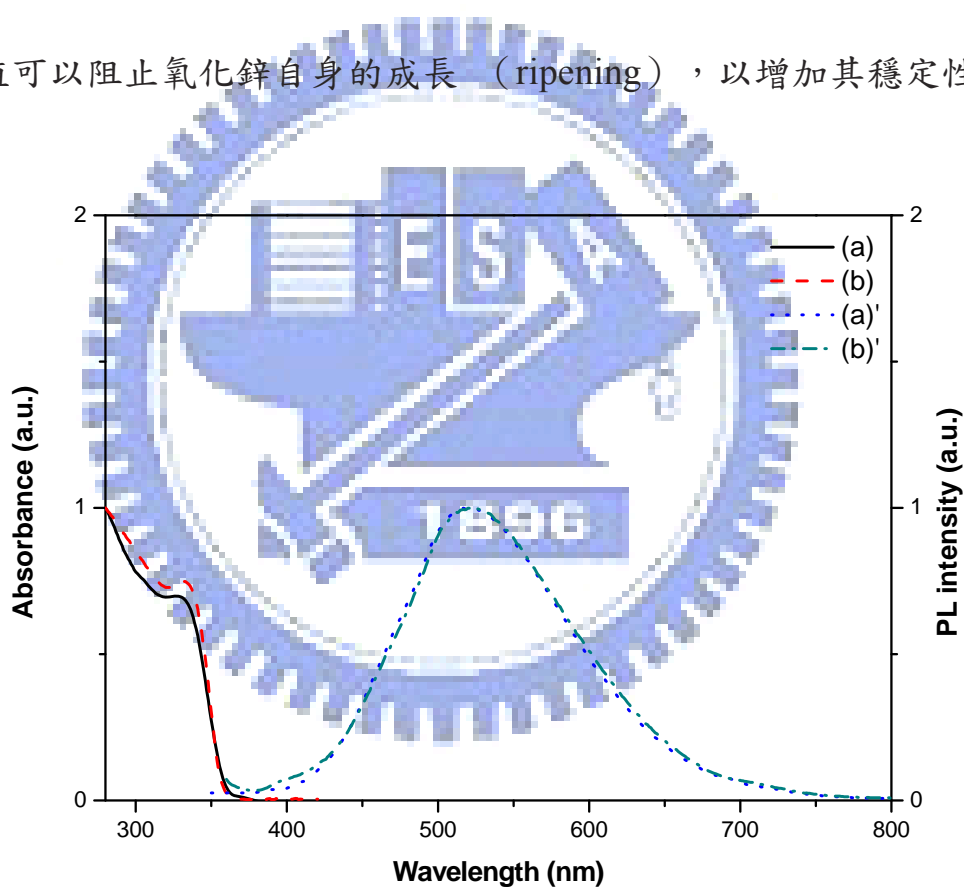


Figure 3-3-1. UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of (a) ZnO nanoparticles before methacryl-modification and (b) methacryl-modified ZnO nanoparticles.

3-3-1-2 熱重分析

由 **Figure 3-3-2.** 之熱重分析結果可知氧化鋅表面改值後，外層的甲基壓克力基改值劑的含量大概占 15% 左右。

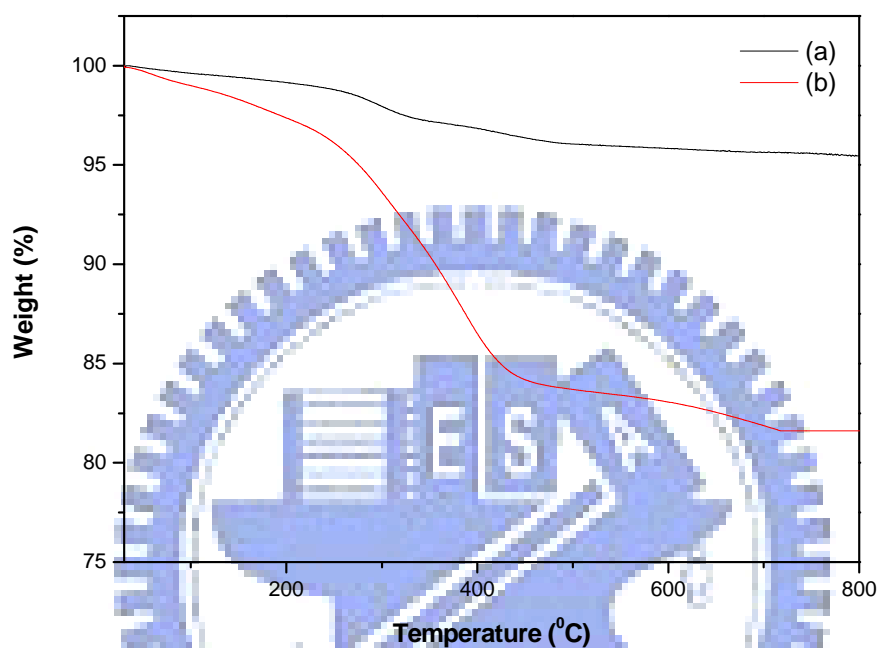


Figure 3-3-2. Thermogravimetric analysis curves of (a) ZnO nanoparticles before methacryl-modification and (b) methacryl-modified ZnO nanoparticles.

3-3-1-3 紅外線光譜分析

比較 **Figure 3-3-3.** 表面改值前後紅外線光譜之可知氧化鋅表面改值後，在 1702 cm^{-1} 出現壓克力基中 C=O 的 stretching 譜峰，而在 1178 cm^{-1} 、 880 cm^{-1} 出現 Si-O-Si 及 Si-OH 的 stretching 譜峰。

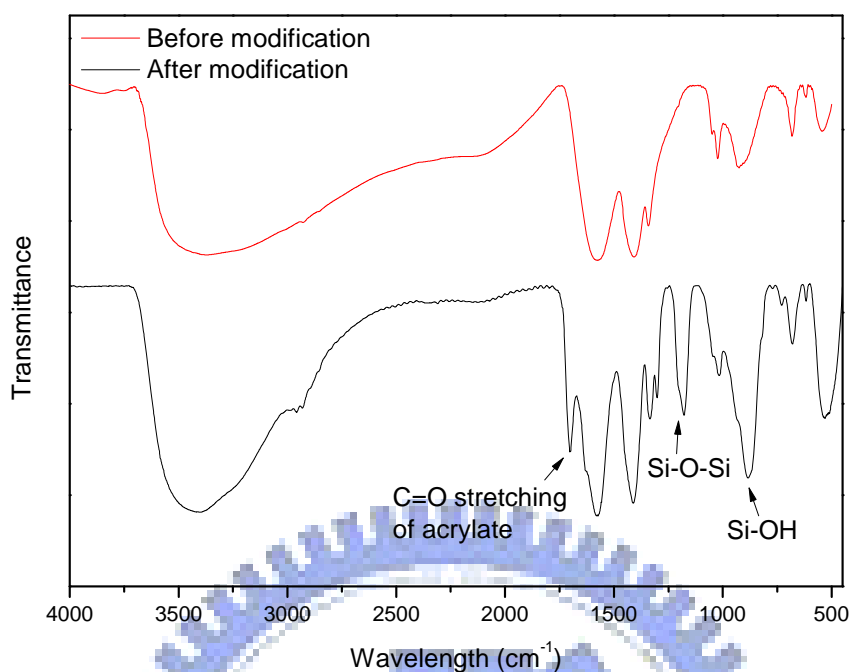


Figure 3-3-3. FTIR spectra of (a) ZnO nanoparticles before methacryl-modification and (b) methacryl-modified ZnO nanoparticles.

3-3-2 照光期間施以不同電壓對光電性質的影響

將液晶 E7 溶入 (i) 1 wt% 光聚合性單體，(ii) 1 wt% 甲基壓克力基表面改值過後之氧化鋅奈米粒子，或 (iii) 1 wt% 光聚合性單體和 1 wt% 甲基壓克力基表面改值過後之氧化鋅奈米粒子之後，藉由毛細現象填入液晶cell中，接著平放置 UV 曝光機平台上曝光 50 分鐘，之後再進行光電性質的量測。**Figure 3-3-4.** 為在 10 V_{pp} 的電壓下進行曝光的光電性質結果，可看出僅加入單體進行曝光時，其臨界電壓為 1.66 V_{pp}，相較於純 E7 所測得的 4.24 V_{pp} 下降了一些；但是若僅加入表面改值過後之氧化鋅奈米粒子進行曝光時，其臨界電壓

為 $4.28V_{pp}$ ，相較於純 E7 所測得的 $4.24 V_{pp}$ 反而增加了一些；當同時加入單體及表面改值過後之氧化鋅奈米粒子進行曝光時，其臨界電壓可以接近 $0 V_{pp}$ (no-bias-bend)，代表著液晶分子的預傾角 (pretilt angle) 已有效的提高，再者由於氧化鋅奈米粒子具有高介電常數，所以能有效改善僅摻雜高分子 (低介電常數) 造成的電容值下降，進而降低所需的驅動電壓。然而在穿透度方面，雖同時加入奈米粒子以及單體可使臨界電壓大幅降低，但穿透度卻大幅下降了，推測是由於預傾角變高後，所造成的漏光現象。

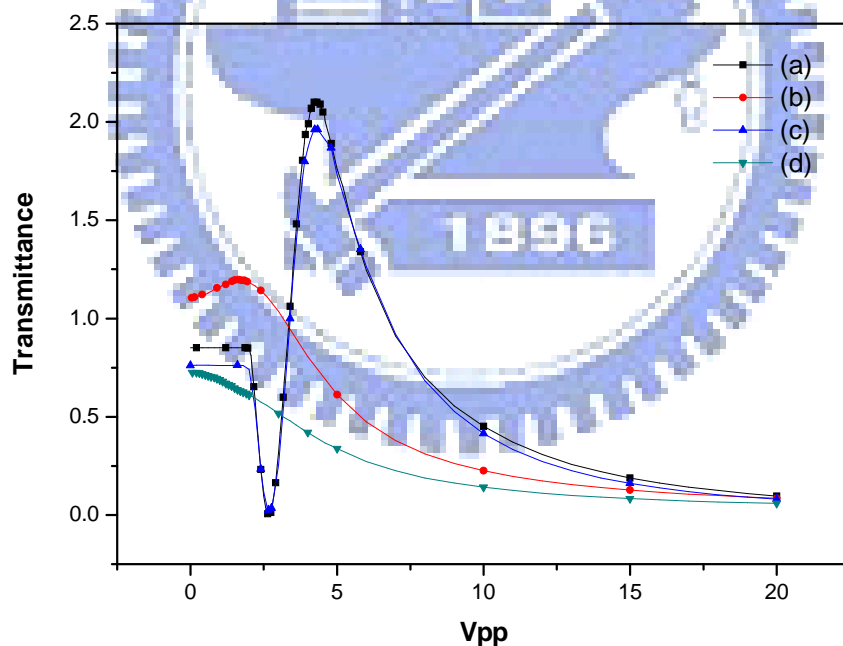


Figure 3-3-4. Voltage-transmittance curves of OCB cells under UV-exposure at $10V_{pp}$ for 50 min. : (a) pure E7 LC, (b) doped with 1 wt% monomer, (c) doped with 1 wt% ZnO nanoparticle, and (d) doped with 1 wt% monomer and 1 wt% ZnO nanoparticle.

Figure 3-3-5. 為在 $4 V_{pp}$ 的電壓下進行曝光的光電性質結果，可看出僅加入單體進行曝光時，其臨界電壓為 $2.92 V_{pp}$ ，相較於純 E7 所測得的 $4.24 V_{pp}$ 下降了一些；但是當僅加入表面改值過後之氧化鋅奈米粒子進行曝光時，其臨界電壓為 $4.10 V_{pp}$ ，相較於純 E7 所測得的 $4.24 V_{pp}$ 則是降了一些；當同時加入單體及表面改值過後之氧化鋅奈米粒子進行曝光時，其臨界電壓為 $2.68 V_{pp}$ 。

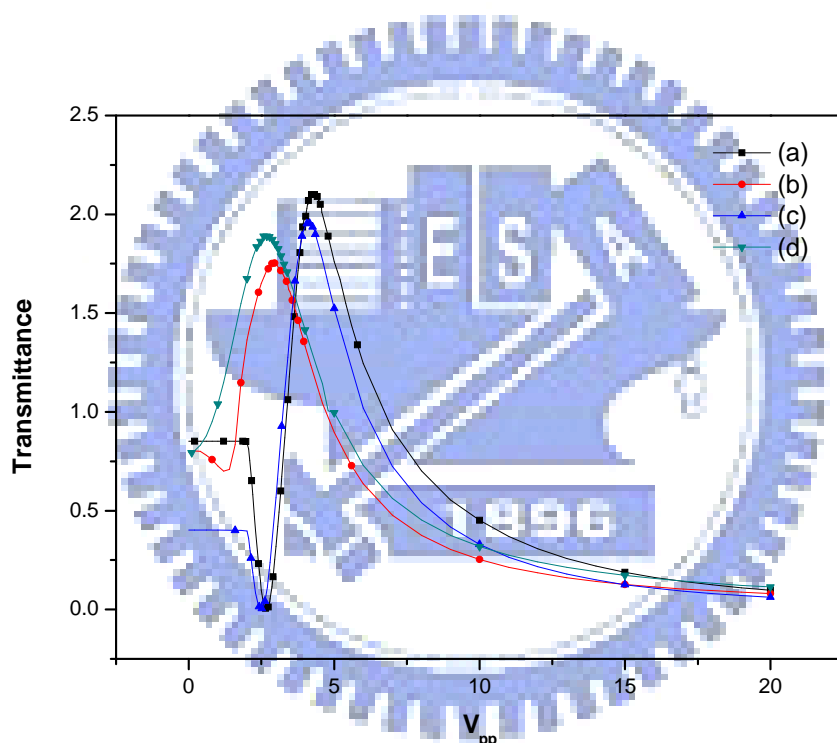


Figure 3-3-5. Voltage-transmittance curves of OCB cells under UV-exposure at $4V_{pp}$ for 50min. : (a) pure E7 LC, (b) doped with 1 wt% monomer, (c) doped with 1 wt% ZnO nanoparticle, and (d) doped with 1 wt% monomer and 1 wt% ZnO nanoparticle.

Figure 3-3-6. 及 **Figure 3-3-7.** 為進一步針對在不同的電壓 ($4 V_{pp}$ 、 $6 V_{pp}$ 、 $8 V_{pp}$ 、 $10 V_{pp}$) 下進行曝光所得到的光電性質結果。可以看到在大於純 E7 液晶的臨界電壓 ($4.24 V_{pp}$) 下進行曝光時，外加

的交流電壓越大，測得之臨界電壓越小，但是穿透度也會隨之下降。
但是在小於純 E7 液晶的臨界電壓 ($4.24V_{pp}$) 下進行曝光時，可看到臨界電壓只比在 $6V_{pp}$ 下進行曝光時稍降了一些，穿透度也不會比起純 E7 液晶下降的太多。綜合此結果，可知若在稍大於純 E7 的臨界電壓下進行曝光，應可在臨界電壓及穿透度之間取得平衡，達其最佳化狀態。

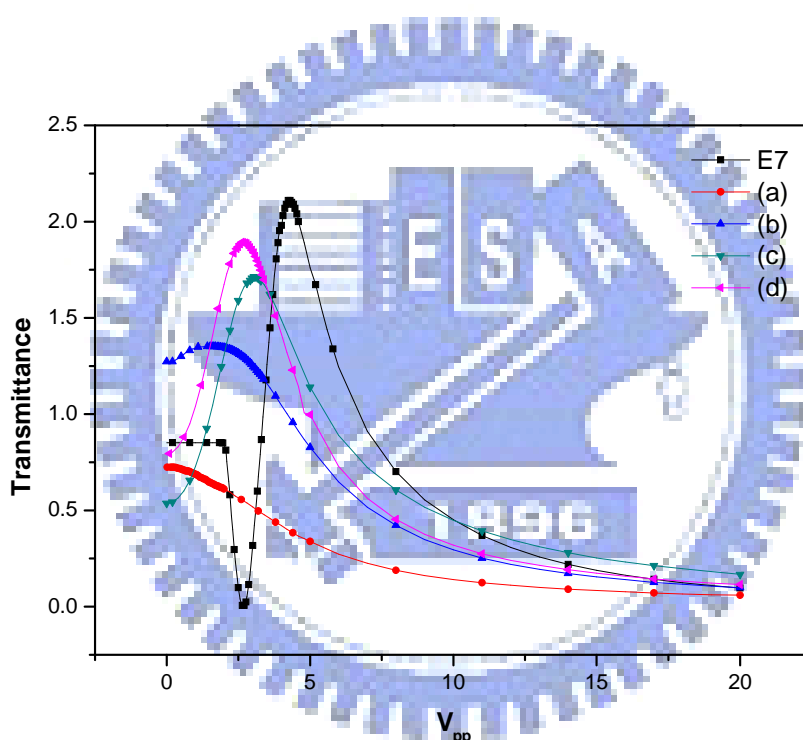


Figure 3-3-6. Voltage-transmittance curves of OCB cells doped with 1 wt% monomer and 1 wt% ZnO nanoparticle under UV-exposure for 50min at (a) $10V_{pp}$, (b) $8V_{pp}$, (c) $6V_{pp}$, and (d) $4V_{pp}$.

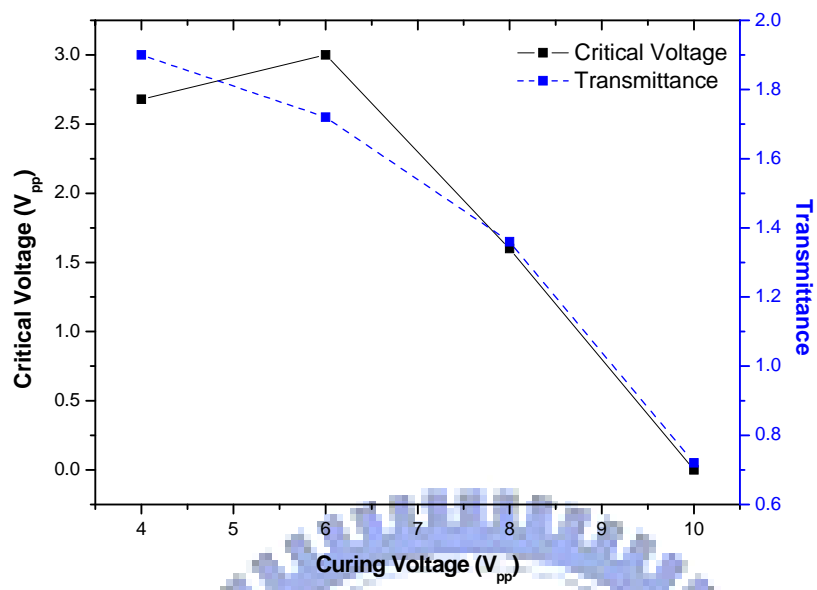
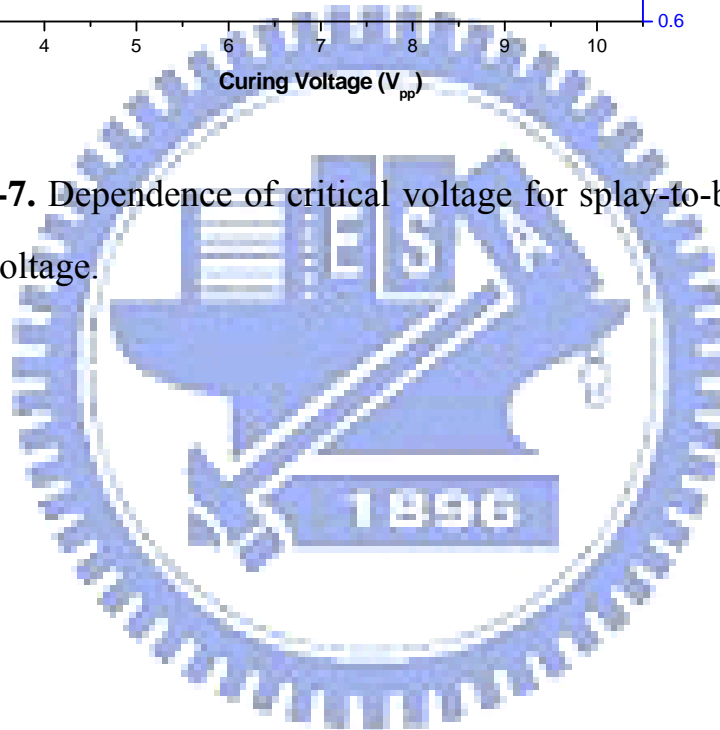


Figure 3-3-7. Dependence of critical voltage for splay-to-bend transition on curing voltage.



3-4 氮鍵型奈米氧化鋅與高分子液晶複合材料性質探討

3-4-1 層列相液晶高分子 **PBBBA** 之性質探討

3-4-1-1 紫外-可見光光譜及螢光光譜性質結果

Figure 3-4-1. 為層列相液晶高分子 **PBBBA** 之紫外-可見光光譜及螢光光譜，選擇 9,10-Diphenylanthracene 作為標準品，可計算出其光致發光量子產率 (quantum yield) 為 96%。

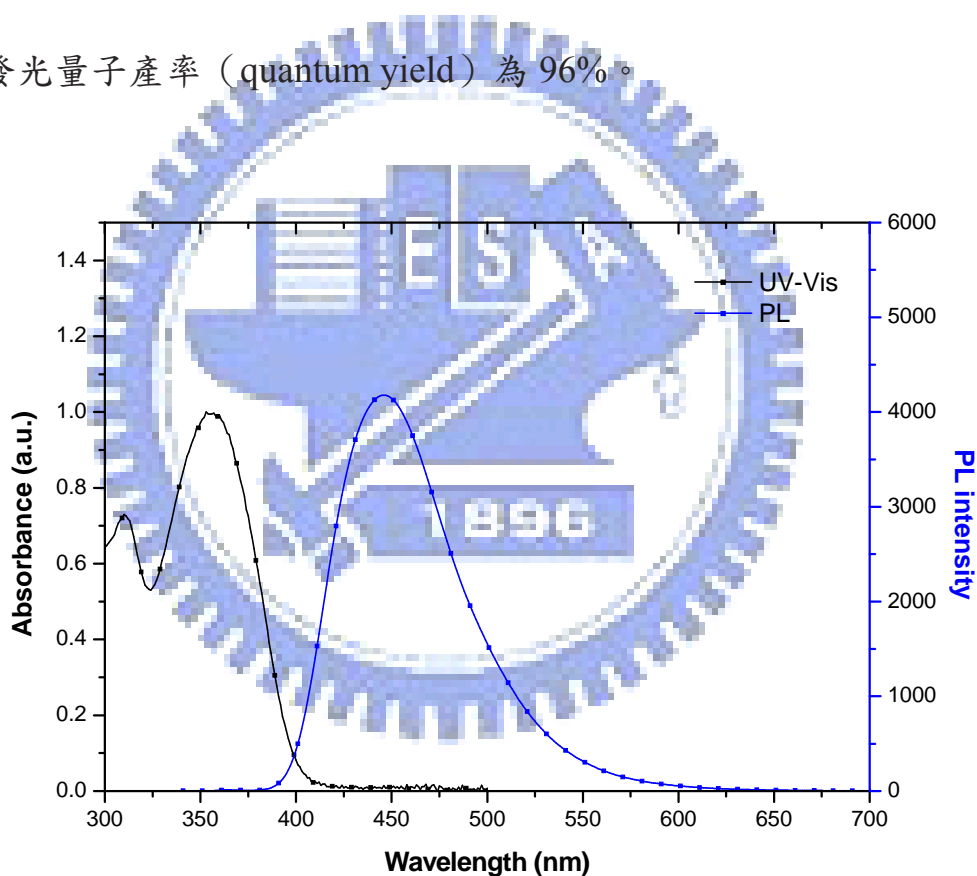


Figure 3-4-1. UV-Vis absorption and photoluminescence spectra of liquid crystalline homopolymer **PBBBA**

3-4-1-1 熱性質結果

高分子的熱穩定性可由 TGA 來判斷，由 **Figure 3-4-1** 可知其熱分解溫度 (T_d) 在 389.72°C 。液晶之熱性質可由 DSC 來量測其相變化溫度與熱焓值，並經由偏光顯微鏡 (POM) 輔助其判斷液晶相。

Figure 3-4-2 為兩次升降溫過程中取用第一次降溫及第二次升溫所得到之 DSC 曲線圖，可得到升溫及降溫的 T_g 分別在 91.27°C 及 88.16°C ， T_m 分別在 189.52°C 及 187.94°C 。

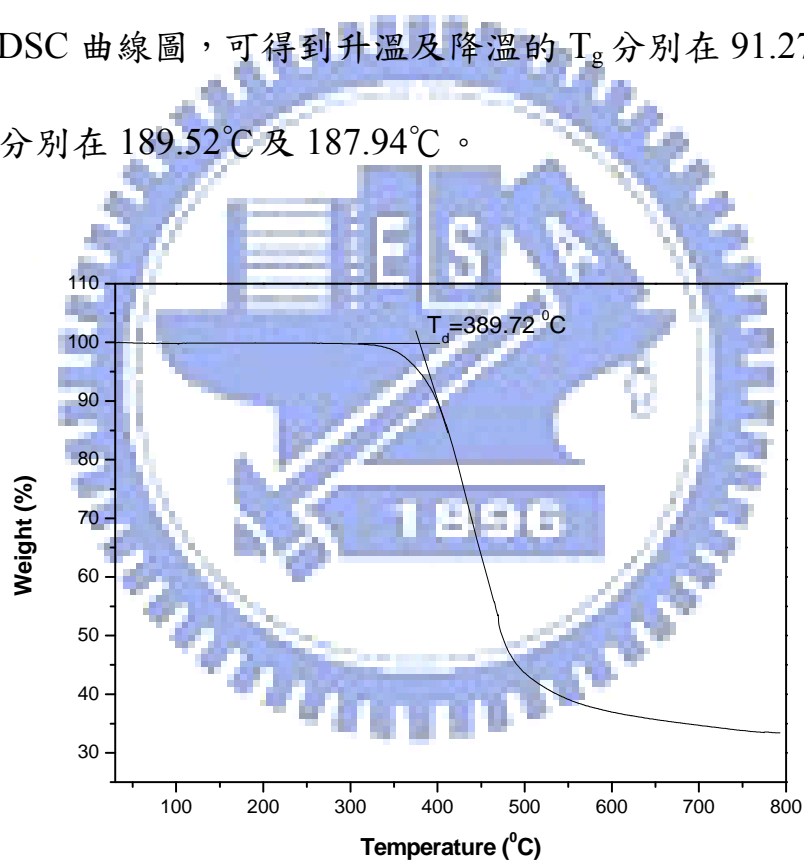


Figure 3-4-2. Thermogravimetric analysis curves of homopolymer PBBBA. The decomposition temperature (T_d) is obtained from the onset of the heating curve.

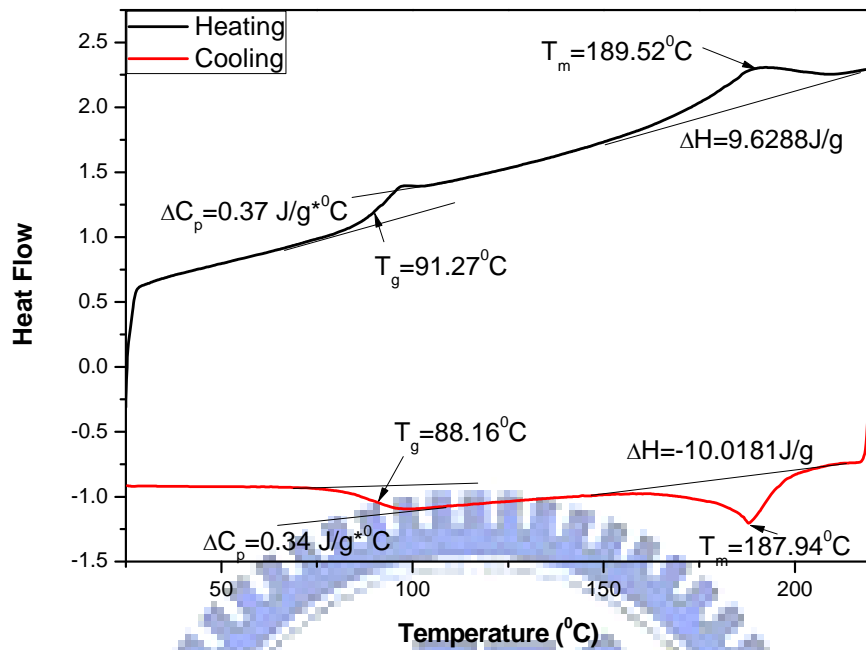


Figure 3-4-3. DSC thermogram of homopolymer **PBBBA**. The data were obtained from the second heating and the first heating processes.

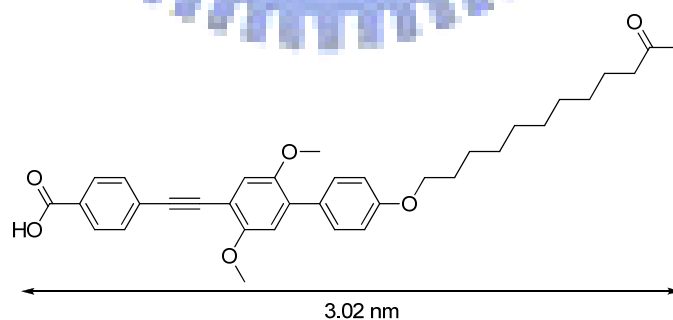
Figure 3-4-3. 則為液晶高分子在 130°C 所得到之偏光顯微鏡紋理圖，可知具有雙折射現象，但尚須由 X-ray 粉末繞射判斷其液晶相。



Figure 3-4-4. Polarized optical microscope image of the homopolymer **PBBBA**.

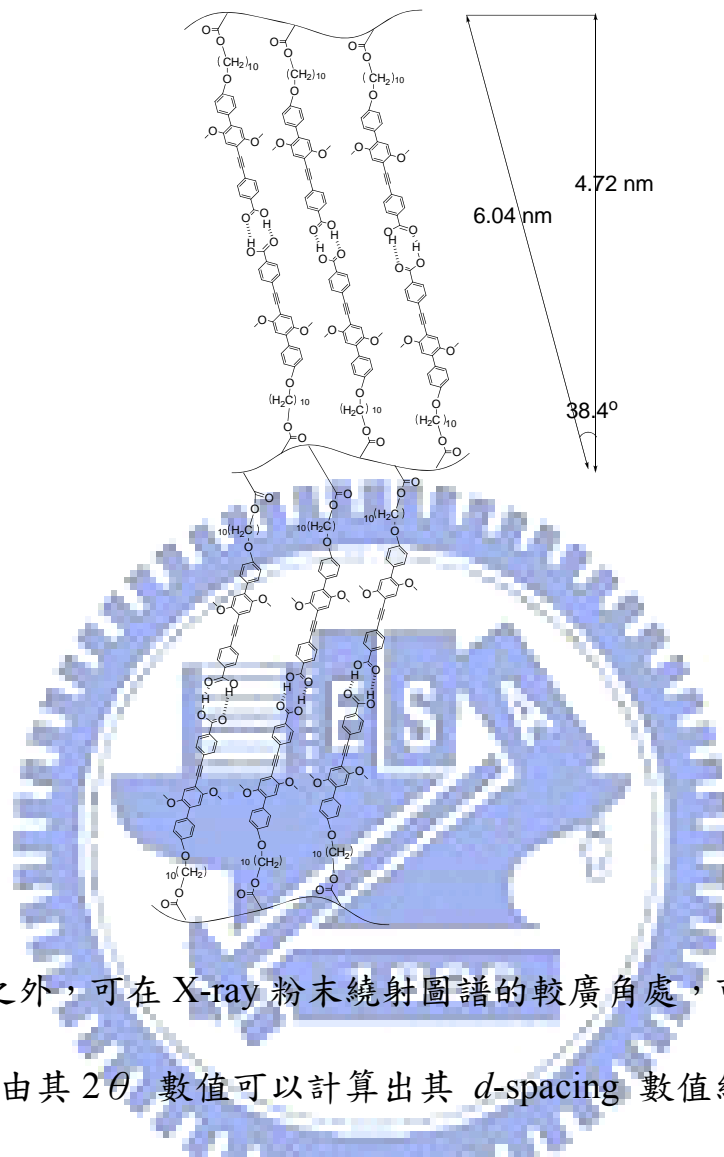
3-4-1-2 X-ray 粉末繞射結果

除了由偏光顯微鏡之紋理圖可粗略判斷其液晶相之外，尚須由 X-ray 粉末繞射推論其液晶相結構。由 X-ray 粉末繞射圖譜之 2θ 數值，經由布拉格公式 (Bragg's equation, $n\lambda = 2d\sin\theta$) 可以計算出其 d -spacing 數值。 **Figure 3-4-4.** 為在 130°C 所得到之 X-ray 粉末繞射圖譜，其中在小角的部份可發現二個繞射峰，分別對應 2θ 數值為 1.62° (first order reflection) 和 3.24° (second order reflection)，計算出其 d -spacing 數值在 (10) 繞射晶面為 4.72 nm ，在 (20) 繞射晶面則為 2.35 nm ，可知層間距為 4.72 nm 。進一步利用分子模擬軟體，可模擬出分子理論投影長度；首先假設整個分子結構為共平面，長碳鏈部份全為 *trans* 構型，模擬出一個分子的理論投影長度為 3.02 nm ，且考慮到兩個苯酸基之間會形成二聚體 (dimer)，故在此理論投影長度應視為 6.04 nm 。



綜合 X-ray 粉末繞射所得到之層間距則為 4.72 nm 以及分子理論投影長度為 6.04 nm ，可推論出液晶分子為傾斜之雙層層狀排列

(bilayer smectic C), 傾斜角為 38.4° 。



除此之外，可在 X-ray 粉末繞射圖譜的較廣角處，可看到一較寬廣的譜峰，由其 2θ 數值可以計算出其 d -spacing 數值約為 0.46 nm ，可推估出兩液晶基之間的側向間距為 0.46 nm 。

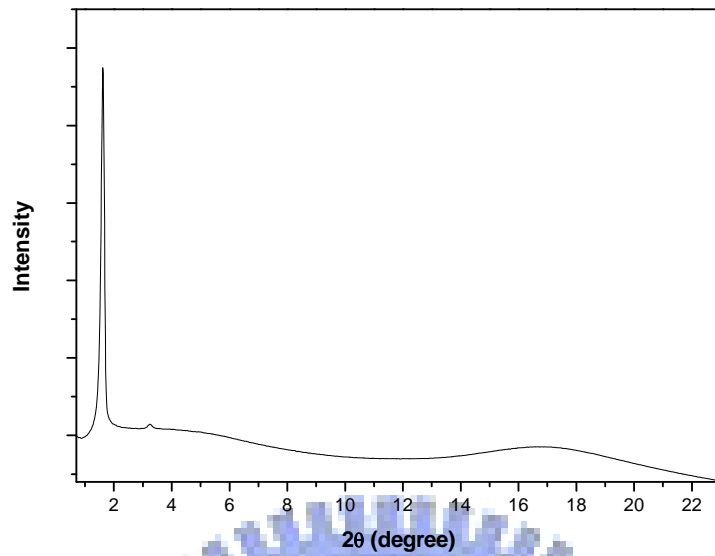


Figure 3-4-5. Powder X-ray diffraction spectra of homopolymer **PBBBA** in the mesogenic phase was obtained at 130°C.

3-4-2 砒啶表面改質後之奈米氧化鋅性質討論

3-4-2-1 熱重分析

由 **Figure 3-4-5.** 及 **Figure 3-4-6.** 之熱重分析結果可知氧化鋅奈米粒子及奈米棒表面改質後，外層的砒啶改質劑的含量大概占 15 wt% 及 10 wt% 左右。

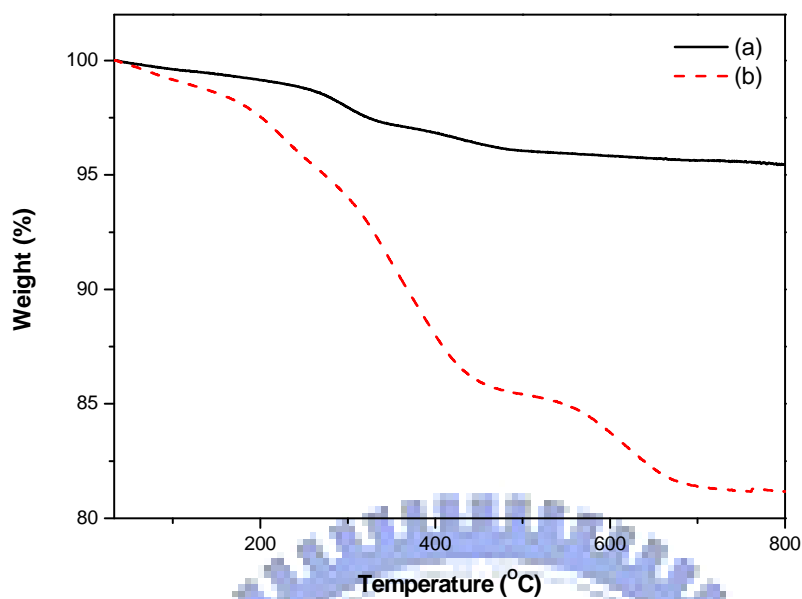


Figure 3-4-6. Thermogravimetric analysis curves of (a) ZnO nanoparticles before pyridyl-modification and (b) pyridyl-modified ZnO nanoparticles.

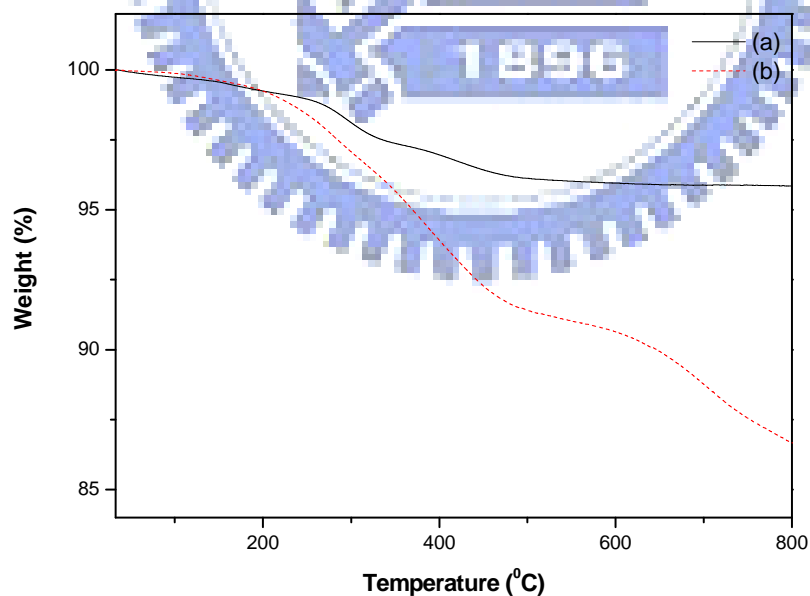


Figure 3-4-7. Thermogravimetric analysis curves of (a) ZnO nanorods before pyridyl-modification and (b) pyridyl-modified ZnO nanorods.

3-4-2-2 紅外線光譜分析

由 **Figure 3-4-7.** 及 **Figure 3-4-8.** 之紅外線光譜所示，在氧化鋅表面改值後，可在 1700 cm^{-1} 左右看到 urethane 的 C=O stretching， 1204 cm^{-1} 、 873 cm^{-1} 則出現 Si-O-Si 及 Si-OH 的 stretching 譜峰。

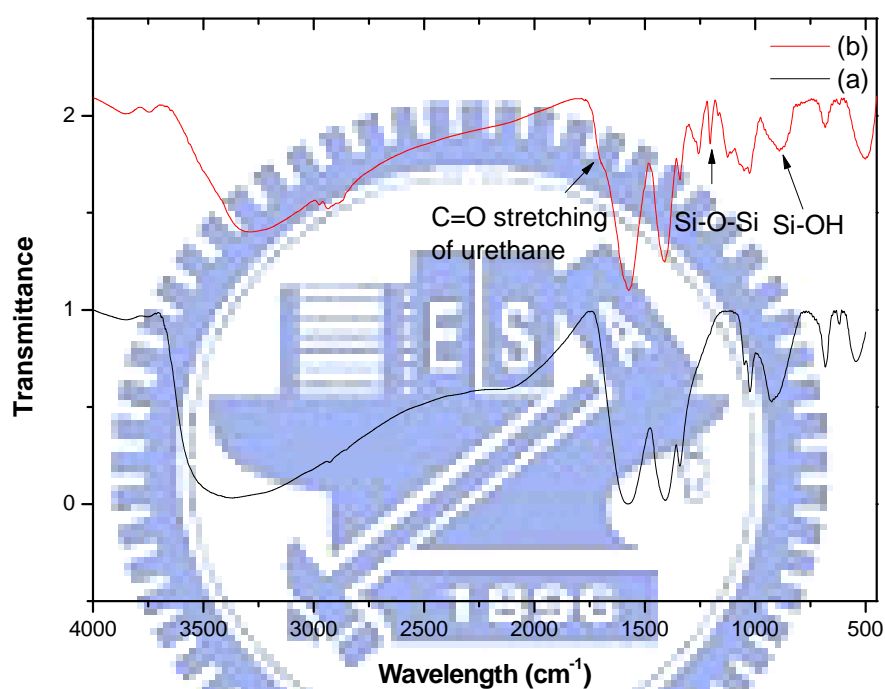


Figure 3-4-8. FTIR spectra of (a) ZnO nanoparticles before pyridyl-modification and (b) pyridyl-modified ZnO nanoparticles.

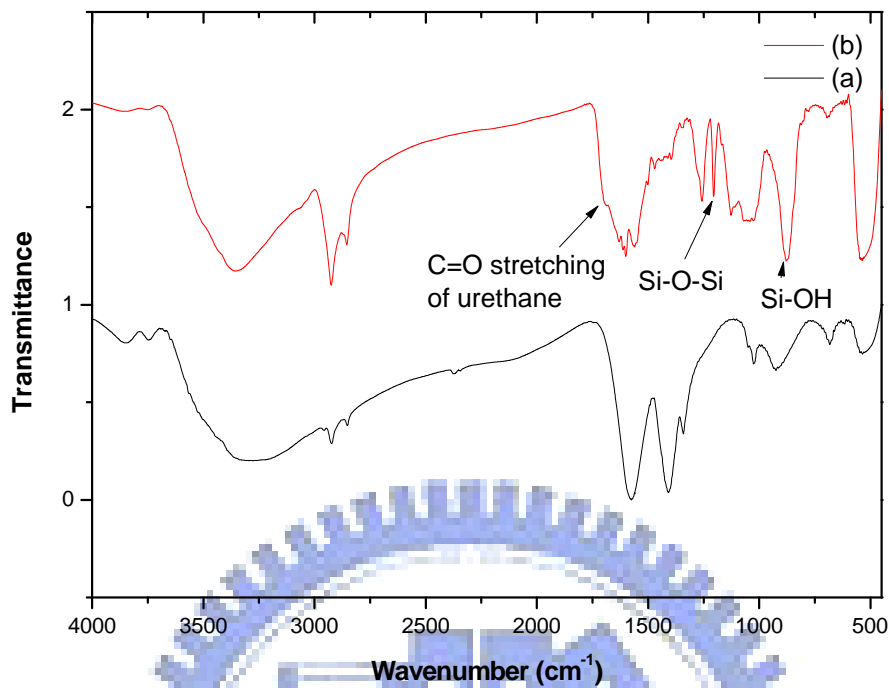


Figure 3-4-9. FTIR spectra of (a) ZnO nanorods before pyridyl-modification and (b) pyridyl-modified ZnO nanorods.

3-4-3 氫鍵型奈米氧化鋅與高分子液晶複合材料的製備與分析

由 TGA 的分析得到氧化鋅奈米結構的表面改值劑含量大概約為 10 wt%，藉此可以估計其莫耳數來進行配氫鍵的過程。先將一定量之表面改值劑莫耳數之氧化鋅奈米粒子溶於 THF 中，再加入一定量之液晶高分子，超音波震盪後再置於通風櫥中使溶劑自然風乾，以進行下一步的量測。本實驗中總共配置出 ZnO-Py/PBBBA 莫耳比分別為 1 : 1、1 : 5、1 : 10、1:50 與 1:100。

3-4-3-1 紅外線光譜分析

由 **Figure 3-4-9.** 及 **Figure 3-4-10.** 可以說明苯酸基與吡啶基之間氫鍵的形成。首先含有苯酸之高分子液晶的圖譜可看到在 2539cm^{-1} 及 2660cm^{-1} 具有 O-H 的費米共振 (Fermi Resonance) 譜峰，其來自於兩個苯酸之間形成二聚體 (dimer) 所致，但此費米共振的譜峰會因為苯酸與吡啶之間形成氫鍵之後而消失。另外原本羧酸基中 C=O 的 stretching 在 1689cm^{-1} 會因為氫鍵形成之後而位移到較大的波數 (wavenumber)，在圖中可看見其已經合併至酯基中 C=O 的 stretching 的位置。**Figure 3-4-11.** 及 **Figure 3-4-12.** 則為比較不同的莫耳比所測得的比較圖譜。

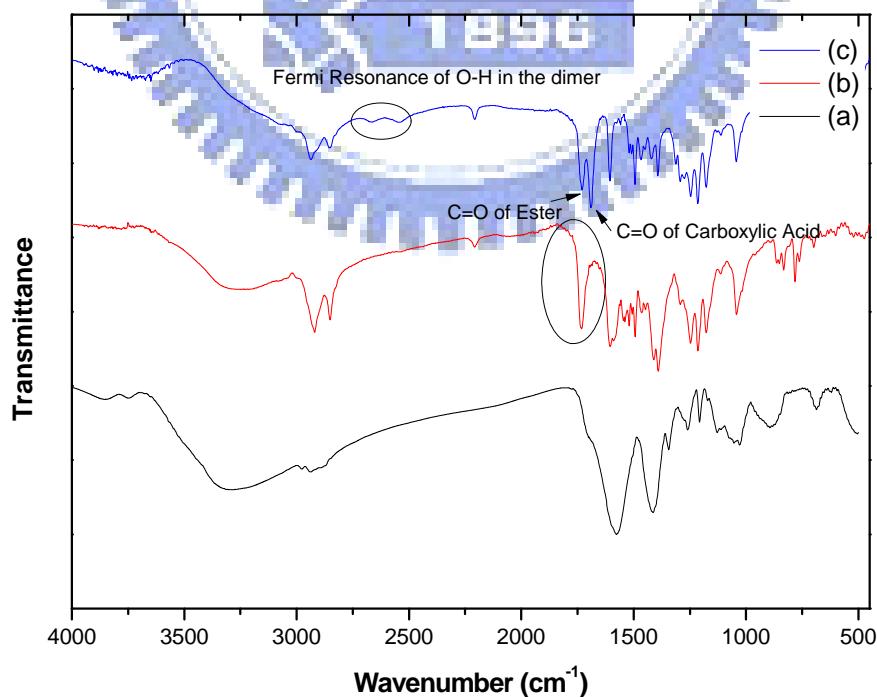


Figure 3-4-10. FTIR spectra of (a) pyridyl-modified ZnO nanoparticles,

(b) hydrogen bonded complex of pyridyl-modified ZnO nanoparticles and **PBBBA** with 1:10 mol % and (c) **PBBBA**

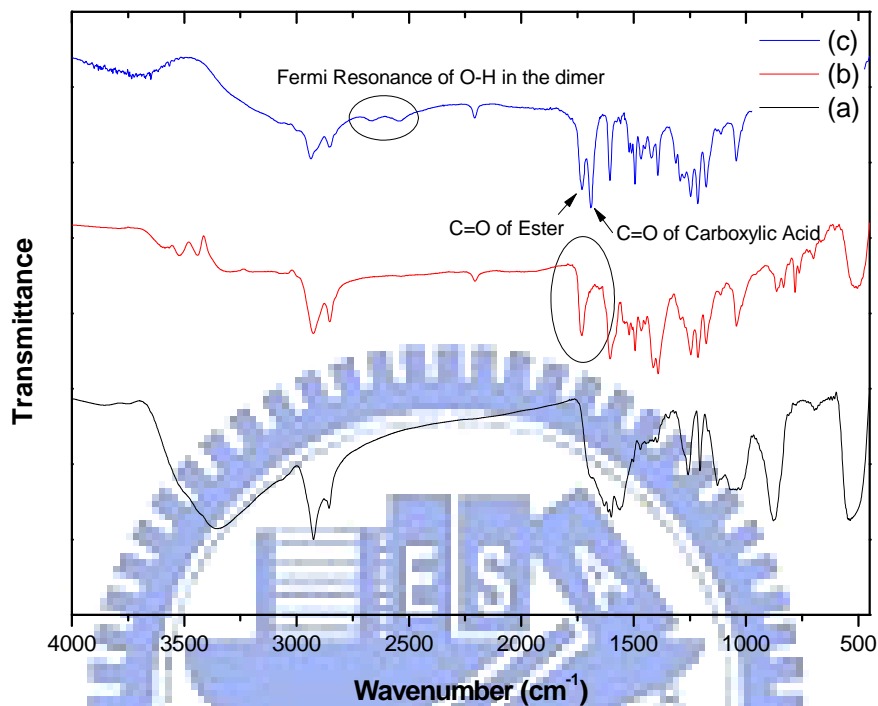


Figure 3-4-11. FTIR spectra of (a) pyridyl-modified ZnO nanorods, (b) Hydrogen bonded complex of pyridyl-modified ZnO nanorods and **PBBBA** with 1:10 mol % and (c) **PBBBA**.

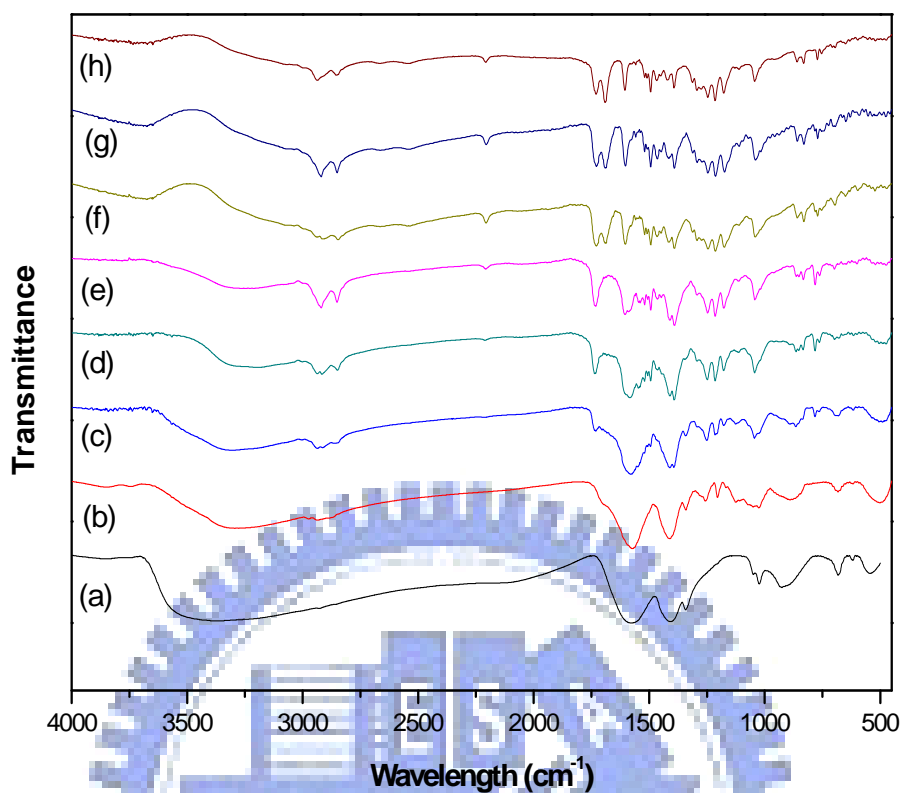


Figure 3-4-12. FTIR spectra of (a) ZnO nanoparticles , (b) pyridyl-modified ZnO nanoparticles , hydrogen bonded complexes of pyridyl-modified ZnO nanoparticles and **PBBBA** with (c) 1:1 mol% (d) 1:5 mol% (e) 1:10 mol% (f) 1:50 mol % (g) 1:100 mol % and (h) **PBBBA**.

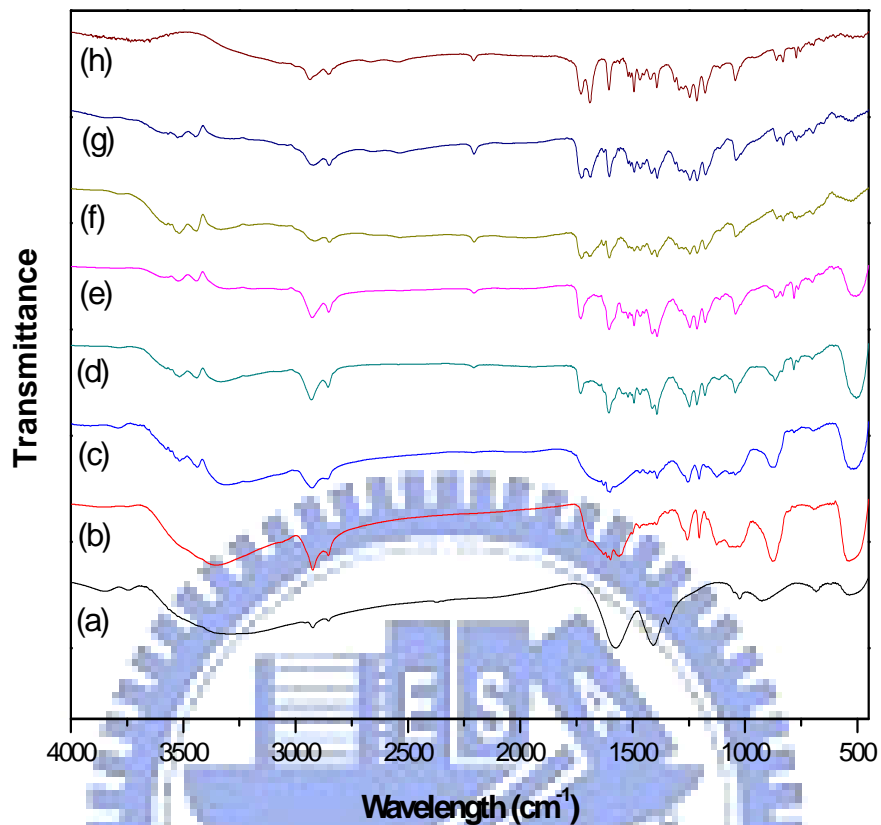


Figure 3-4-13. FTIR spectra of (a) ZnO nanorods , (b) pyridyl-modified ZnO nanorods , hydrogen bonded complexes of pyridyl-modified ZnO nanorods and **PBBBA** with (c) 1:1 mol% (d) 1:5 mol% (e) 1:10 mol% (f) 1:50 mol % (g) 1:100 mol % and (h) **PBBBA**.

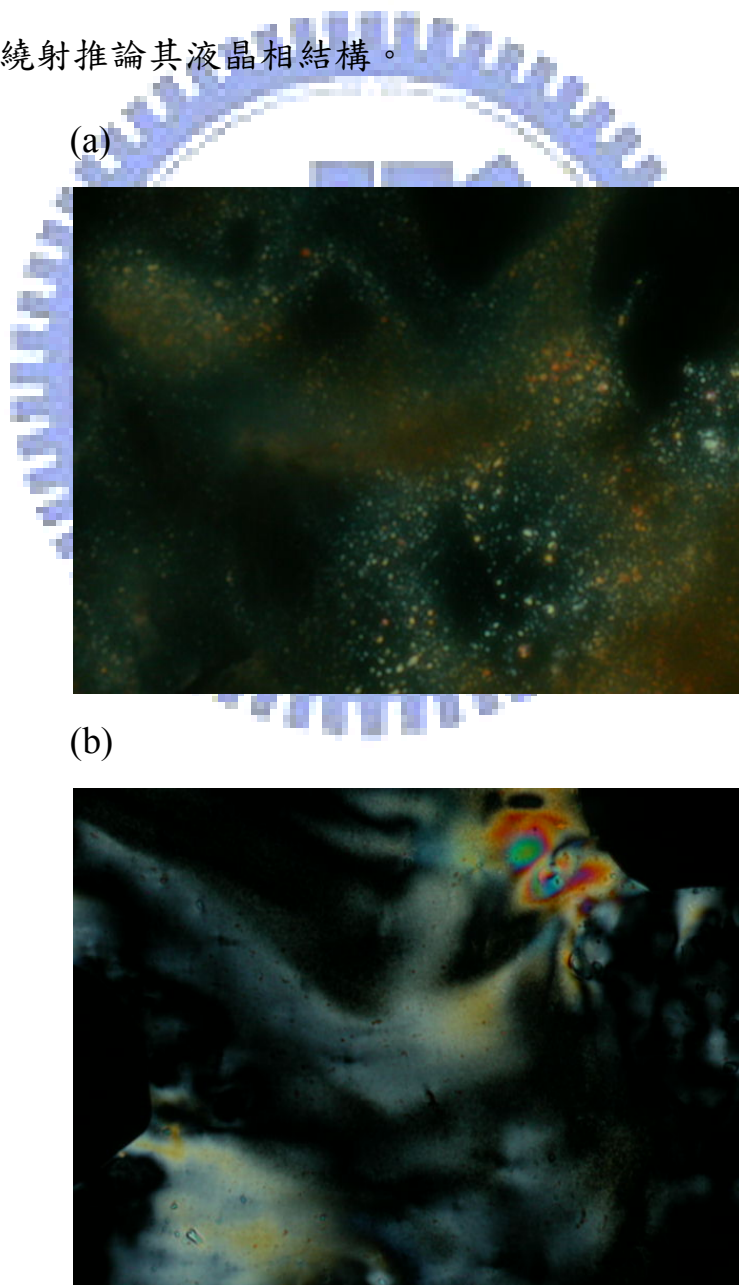
3-4-4 氫鍵型奈米氧化鋅與高分子液晶複合材料之性質探討

3-4-4-1 偏光顯微鏡紋理圖分析

以 ZnO-Py/PBBBA 莫耳比分別為 1 : 1、1 : 5、1 : 10、1:50 與 1:100 配氫鍵後之樣品在偏光顯微鏡下觀察，結果顯示僅有部份之樣品具有液晶的雙折射性質，結果如下表所示：

ZnO-Py/PBBBA	1:1	1:5	1:10	1:50	1:100
Nanoparticles	×	×	×	○	○
Nanorods	×	×	×	×	○

Figure 3-4-13.則為此三組比例的樣品所得到之偏光紋理圖，雖具有液晶的雙折射現象，但仍無法判定其為何種液晶相，進一步需經由 X-ray 粉末繞射推論其液晶相結構。



(c)

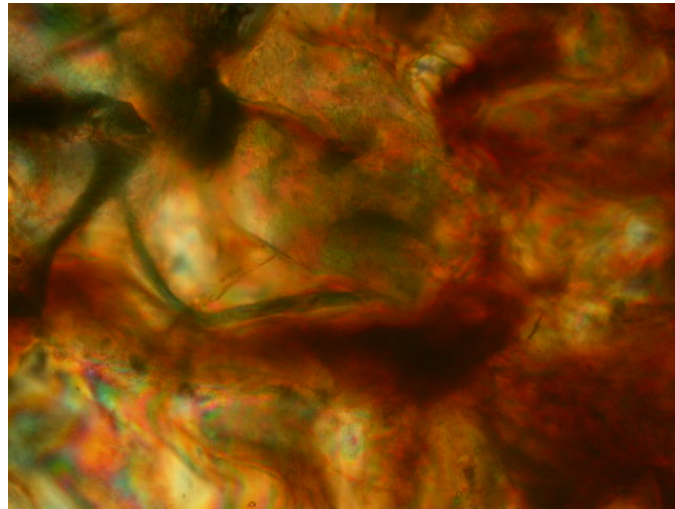


Figure 3-4-14. Polarized optical microscope image of hydrogen bonded complexes at 90°C: (a) pyridyl-modified ZnO nanoparticles and **PBBBA** with 1:50 mol % (b) pyridyl-modified ZnO nanoparticles and **PBBBA** with 1:100 mol % (c) pyridyl-modified ZnO nanorods and **PBBBA** with 1:100 mol %.

3-4-4-2 X-ray 粉末繞射結果

將 X-ray 粉末繞射之結果，將 2θ 數值經由布拉格公式(Bragg's equation, $n\lambda = 2d\sin\theta$) 可以計算出其 d -spacing 數值。**Figure 3-4-15.** 為加入的氧化鋅奈米粒子與 **PBBBA** 之莫耳比為 1:50 所得到的繞射圖譜，雖在偏光顯微鏡下可看見雙折射現象，但是由此圖卻只在 2θ 為 1.18° 處有一寬廣的譜峰，推斷可能由於加入的奈米粒子過多反而打亂了液晶分子的排列，故無法看見明顯排列的規則性。

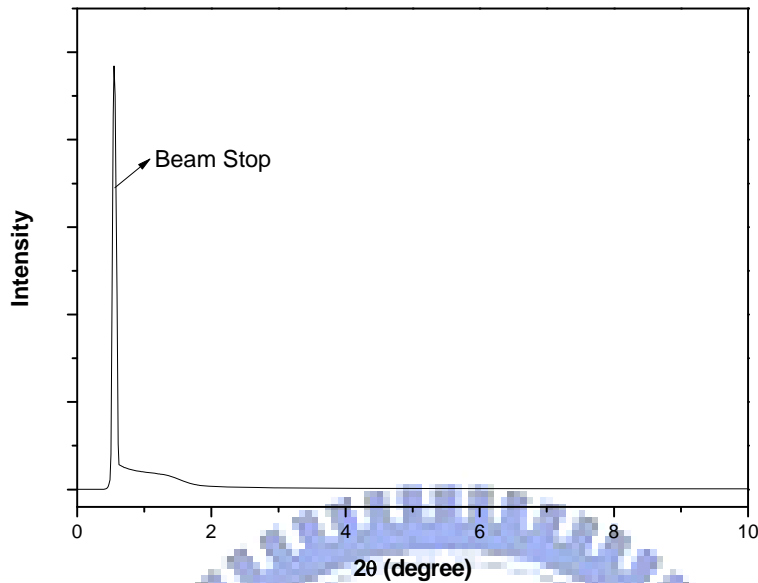
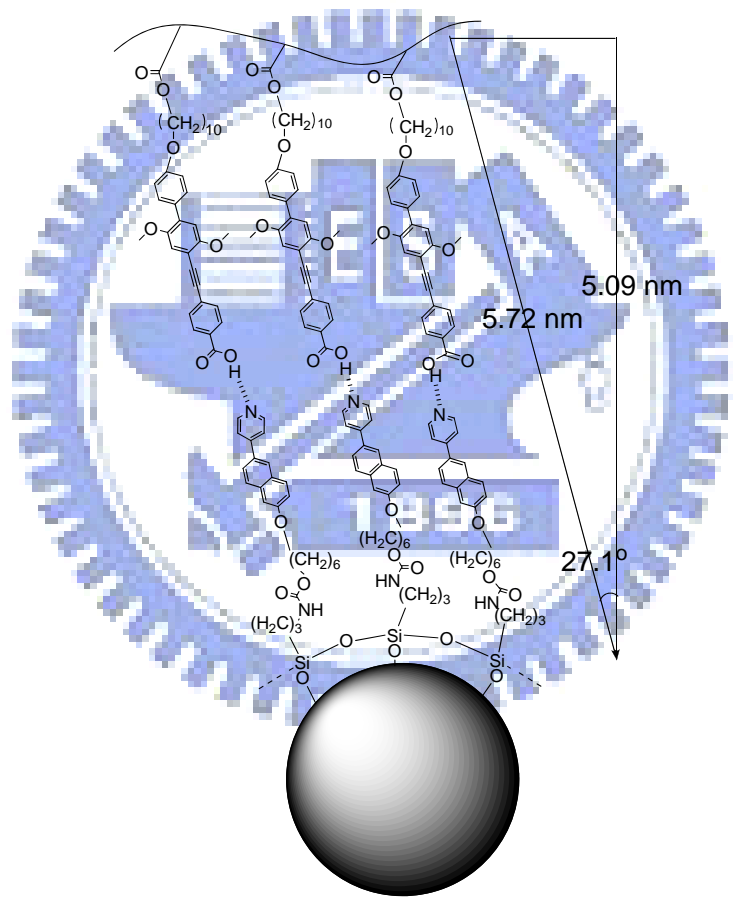
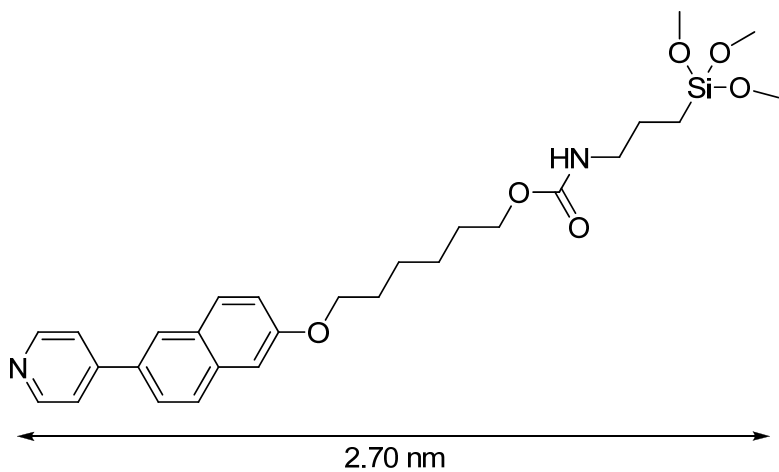


Figure 3-4-15. Powder X-ray diffraction spectra of hydrogen bonded complex of pyridyl-modified ZnO nanoparticles and **PBBBA** with 1:50 mol %.

由 **Figure 3-4-16** 可知在加入之氧化鋅奈米粒子比例減少（氧化鋅奈米粒子與 **PBBBA** 之莫耳比為 1:50）後，可在 2θ 為 1.5° 處有一明顯譜峰，計算其 *d*-spacing 數值為 5.09 nm。進一步利用分子模擬軟體，假設位於奈米粒子表面上之吡啶基修飾劑整個分子結構為共平面，碳鏈部份全為 trans 構型，可模擬出分子之理論投影長度為 2.70 nm，當氫鍵形成之後，液晶基分子與吡啶基修飾劑的總長（3.02 nm + 2.70 nm）應為 5.72 nm，故表示液晶分子為傾斜之層狀排列（Smectic C），傾斜角為 27.1° 。



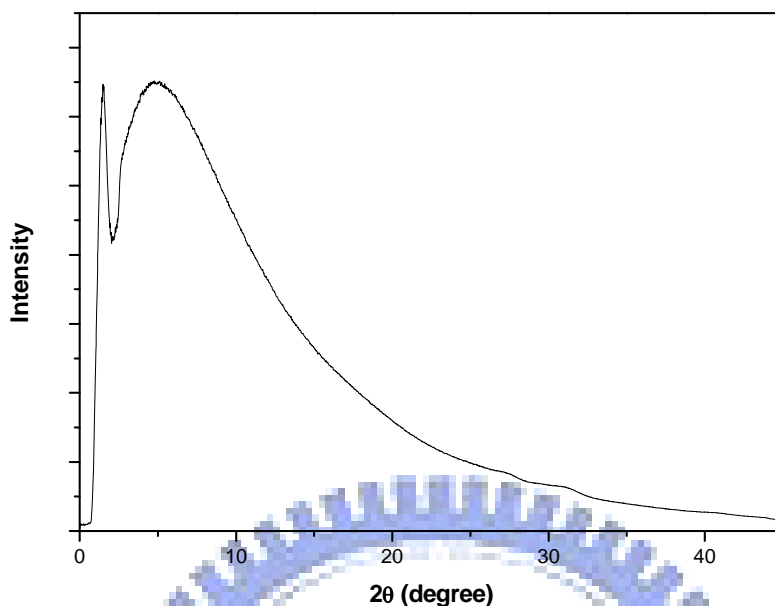


Figure 3-4-16. Powder X-ray diffraction spectra of hydrogen bonded complex of pyridyl-modified ZnO nanoparticles and **PBBBA** with 1:100 mol %.

Figure 3-4-17. 則為加入的氧化鋅奈米棒與 **PBBBA** 之莫耳比為 1:100 所得到的繞射圖譜，由放大圖可知仍可看見原有 **PBBBA** 中兩個苯酸基之間形成二聚體 (dimer) 的層列相繞射譜峰 (1.62° 及 3.24°)，代表仍未被配到氫鍵的苯酸基形成二聚體 (dimer)，另外可在 2θ 為 3.18° 的地方看見另一譜峰，算出其 d -spacing 數值為 2.40 nm，推測有另一層列相存在，若假設此譜峰為此層列相的 second order 位置，應該在更小的 2θ 位置有其 first order 譜峰，但在圖中與仍未被配到氫鍵的苯酸基之 first order 譜峰重疊，故實際的層間距為 4.80 nm，傾斜角為 32.9° 。

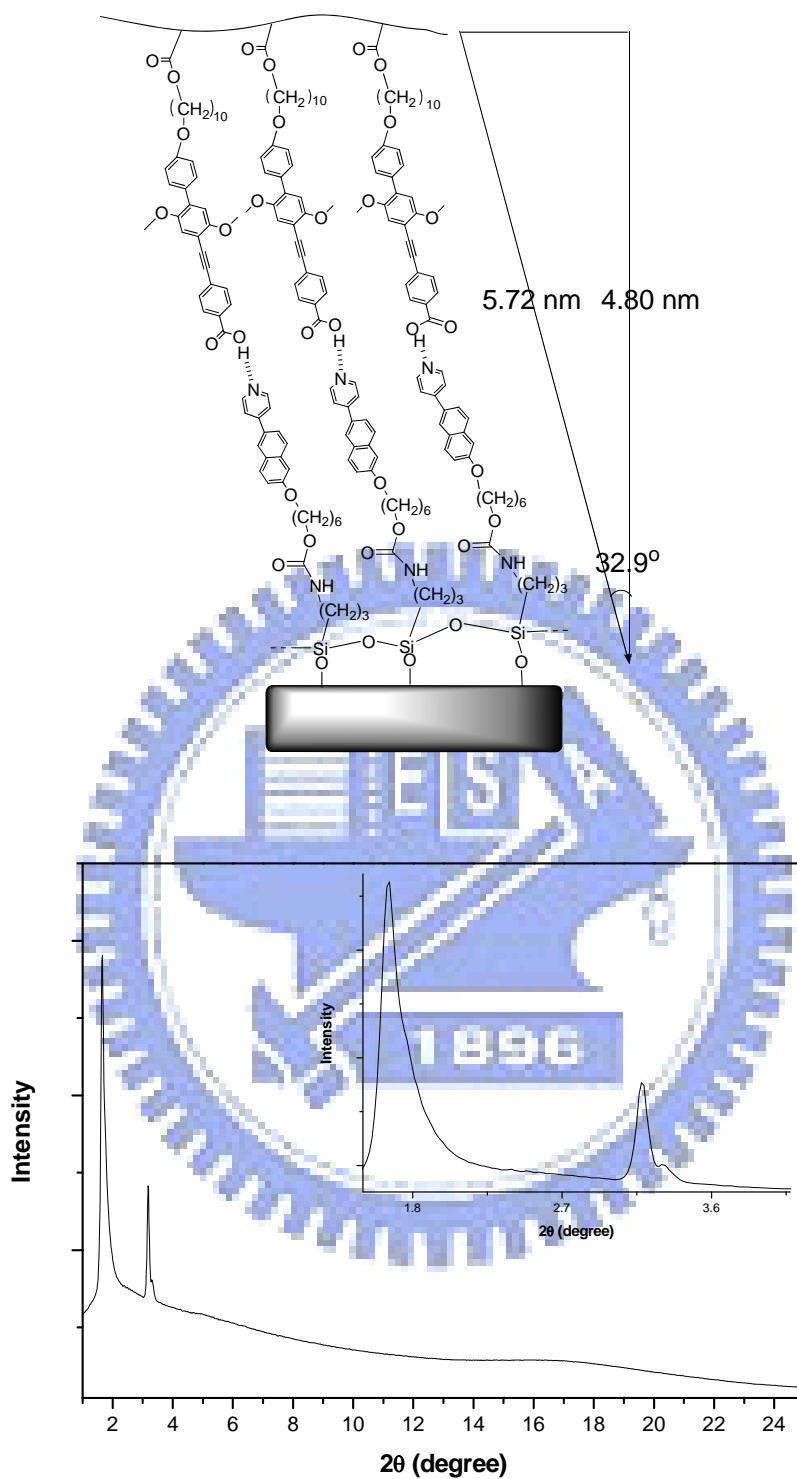


Figure 3-4-17. Powder X-ray diffraction spectra of hydrogen bonded complex of pyridyl-modified ZnO nanorods and PBBBA with 1:100 mol %. The inset shows the magnified scale for the smaller angle area.

3-5 結論

1. 透過改變不同 LiOH 與 Zn(OAc)₂ 相對濃度的方式可以合成出不同粒徑大小之氧化鋅奈米粒子。另外透過改變不同的反應條件(溫度、時間、溶劑) 下可以合成出不同長寬比之氧化鋅奈米棒。
2. 摻雜1 wt% 光聚合性單體和 1 wt% 甲基壓克力基表面改值過後之氧化鋅奈米粒子在光學彎曲補償液晶顯示模組中，在照光期間施以不同電壓，經光電性質量測後，發現在照光期間施加的電壓越大，越能有效降低其臨界電壓；進一步可知若在稍大於純 E7 的臨界電壓下進行曝光，應可在臨界電壓及穿透度之間取得平衡，達其最佳化狀態。
3. 本實驗成功合成出具有砒啶基之表面改值劑。將砒啶基表面改值過後之氧化鋅奈米粒子或奈米棒與具有苯酸基之液晶高分子配氫鍵後，可以形成超分子結構，進一步利用偏光顯微鏡及X-ray粉末繞射可研究其排列行為。

參考文獻

- [1] Wang, Z. L., Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2004**, 16, (25), R829-R858.
- [2] Klingshirn, C., ZnO: Material, physics and applications. *Chemphyschem* **2007**, 8, (6), 782-803.
- [3] Vanheusden, K.; Warren, W. L.; Seager, C. H.; Tallant, D. R.; Voigt, J. A.; Gnade, B. E., Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of Applied Physics* **1996**, 79, (10), 7983-7990.
- [4] Schuler, T.; Aegerter, M. A., Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO : Al coatings. *Thin Solid Films* **1999**, 351, (1-2), 125-131.
- [5] Wu, J.; Xie, C. S.; Bai, Z. K.; Zhu, B. L.; Huang, K. J.; Wu, R., Preparation of ZnO-glass varistor from tetrapod ZnO nanopowders. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2002**, 95, (2), 157-161.
- [6] Sun, B.; Sirringhaus, H., Solution-processed zinc oxide field-effect transistors based on self-assembly of colloidal nanorods. *Nano Letters* **2005**, 5, (12), 2408-2413.
- [7] Sun, B. Q.; Peterson, R. L.; Sirringhaus, H.; Mori, K., Low-temperature sintering of in-plane self-assembled ZnO nanorods for solution-processed high-performance thin film transistors. *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (51), 18831-18835.
- [8] Sun, B. Q.; Sirringhaus, H., Surface tension and fluid flow driven self-assembly of ordered ZnO nanorod films for high-performance field effect transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (50), 16231-16237.
- [9] Beek, W. J. E.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J., Hybrid polymer

solar cells based on zinc oxide. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, (29), 2985-2988.

- [10] Bahnemann, Preparation and Characterization of Quantum Size Zinc Oxide: A Detailed Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem* **1987**, 91, 3789-3798.
- [11] Oskam, G.; Poot, F. D. P., Synthesis of ZnO and TiO₂ nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2006**, 37, (3), 157-160.
- [12] Wong, E. M.; Bonevich, J. E.; Searson, P. C., Growth kinetics of nanocrystalline ZnO particles from colloidal suspensions. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, (40), 7770-7775.
- [13] Wang, Y. S.; Thomas, P. J.; O'Brien, P., Nanocrystalline ZnO with ultraviolet luminescence. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (9), 4099-4104.
- [14] Kaneko, D.; Shouji, H.; Kawai, T.; Kon-No, K., Synthesis of ZnO particles by ammonia-catalyzed hydrolysis of zinc dibutoxide in nonionic reversed micelles. *Langmuir* **2000**, 16, (9), 4086-4089.
- [15] Feldmann, C., Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials. *Advanced Functional Materials* **2003**, 13, (2), 101-107.
- [16] Spanhel, L.; Anderson, M. A., Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process - Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal-Growth in Concentrated ZnO Colloids. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, (8), 2826-2833.
- [17] Xiong, H. M.; Wang, Z. D.; Liu, D. P.; Chen, J. S.; Wang, Y. G.; Xia, Y. Y., Bonding polyether onto ZnO nanoparticles: An effective method for preparing polymer nanocomposites with tunable luminescence and stable conductivity. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, (11), 1751-1756.
- [18] Xiong, H. M.; Liu, D. P.; Xia, Y. Y.; Chen, J. S., Polyether-grafted

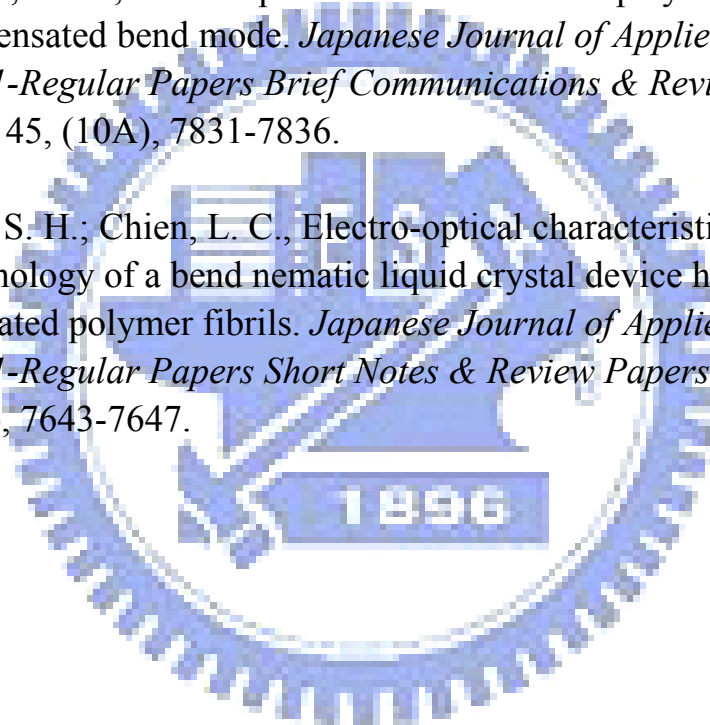
- ZnO nanoparticles with tunable and stable photoluminescence at room temperature. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (12), 3062-3064.
- [19] Xiong, H. M.; Xie, D. P.; Guan, X. Y.; Tan, Y. J.; Xia, Y. Y., Water-stable blue-emitting ZnO@polymer core-shell microspheres. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, (24), 2490-2496.
- [20] Liu, D. P.; Li, G. D.; Su, Y.; Chen, J. S., Highly luminescent ZnO nanocrystals stabilized by ionic-liquid components. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, 45, (44), 7370-7373.
- [21] Liu, D. P.; Li, G. D.; Li, J. X.; Li, X. H.; Chen, J. S., Spontaneous superlattice formation of ZnO nanocrystals capped with ionic liquid molecules. *Chemical Communications* **2007**, (40), 4131-4133.
- [22] Fu, Y. S.; Du, X. W.; Kulinich, S. A.; Qiu, J. S.; Qin, W. J.; Li, R.; Sun, J.; Liu, J., Stable aqueous dispersion of ZnO quantum dots with strong blue emission via simple solution route. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (51), 16029-16033.
- [23] Demir, M. M.; Munoz-Espi, R.; Lieberwirth, I.; Wegner, G., Precipitation of monodisperse ZnO nanocrystals via acid-catalyzed esterification of zinc acetate. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, (28), 2940-2947.
- [24] Chen, D. R.; Jiao, X. L.; Cheng, G., Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies. *Solid State Communications* **1999**, 113, (6), 363-366.
- [25] Peng, Y.; Xu, A. W.; Deng, B.; Antonietti, M.; Colfen, H., Polymer-controlled crystallization of zinc oxide hexagonal nanorings and disks. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (7), 2988-2993.
- [26] Cheng, B.; Shi, W. S.; Russell-Tanner, J. M.; Zhang, L.; Samulski, E. T., Synthesis of variable-aspect-ratio, single-crystalline ZnO nanostructures. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (3), 1208-1214.

- [27] Cheng, B.; Samulski, E. T., Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios. *Chemical Communications* **2004**, (8), 986-987.
- [28] Yin, M.; Gu, Y.; Kuskovsky, I. L.; Andelman, T.; Zhu, Y.; Neumark, G. F.; O'Brien, S., Zinc oxide quantum rods. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (20), 6206-6207.
- [29] Andelman, T.; Gong, Y. Y.; Polking, M.; Yin, M.; Kuskovsky, I.; Neumark, G.; O'Brien, S., Morphological control and photoluminescence of zinc oxide nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (30), 14314-14318.
- [30] Kahn, M. L.; Monge, M.; Colliere, V.; Senocq, F.; Maisonnat, A.; Chaudret, B., Size- and shape-control of crystalline zinc oxide nanoparticles: A new organometallic synthetic method. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15, (3), 458-468.
- [31] Norberg, N. S.; Gamelin, D. R., Influence of surface modification on the luminescence of colloidal ZnO nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (44), 20810-20816.
- [32] Guo, L.; Yang, S. H.; Yang, C. L.; Yu, P.; Wang, J. N.; Ge, W. K.; Wong, G. K. L., Synthesis and characterization of poly(vinylpyrrolidone)-modified zinc oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2000**, 12, (8), 2268-2274.
- [32] Demir, M. M.; Castignolles, P.; Akbey, U.; Wegner, G., In-situ bulk polymerization of dilute Particle/MMA dispersions. *Macromolecules* **2007**, 40, (12), 4190-4198.
- [33] Demir, M. M.; Koynov, K.; Akbey, U.; Bubeck, C.; Park, I.; Lieberwirth, I.; Wegner, G., Optical properties of composites of PMMA and surface-modified zincite nanoparticles. *Macromolecules* **2007**, 40, (4), 1089-1100.
- [34] Jana, N. R.; Yu, H. H.; Ali, E. M.; Zheng, Y. G.; Ying, J. Y.,

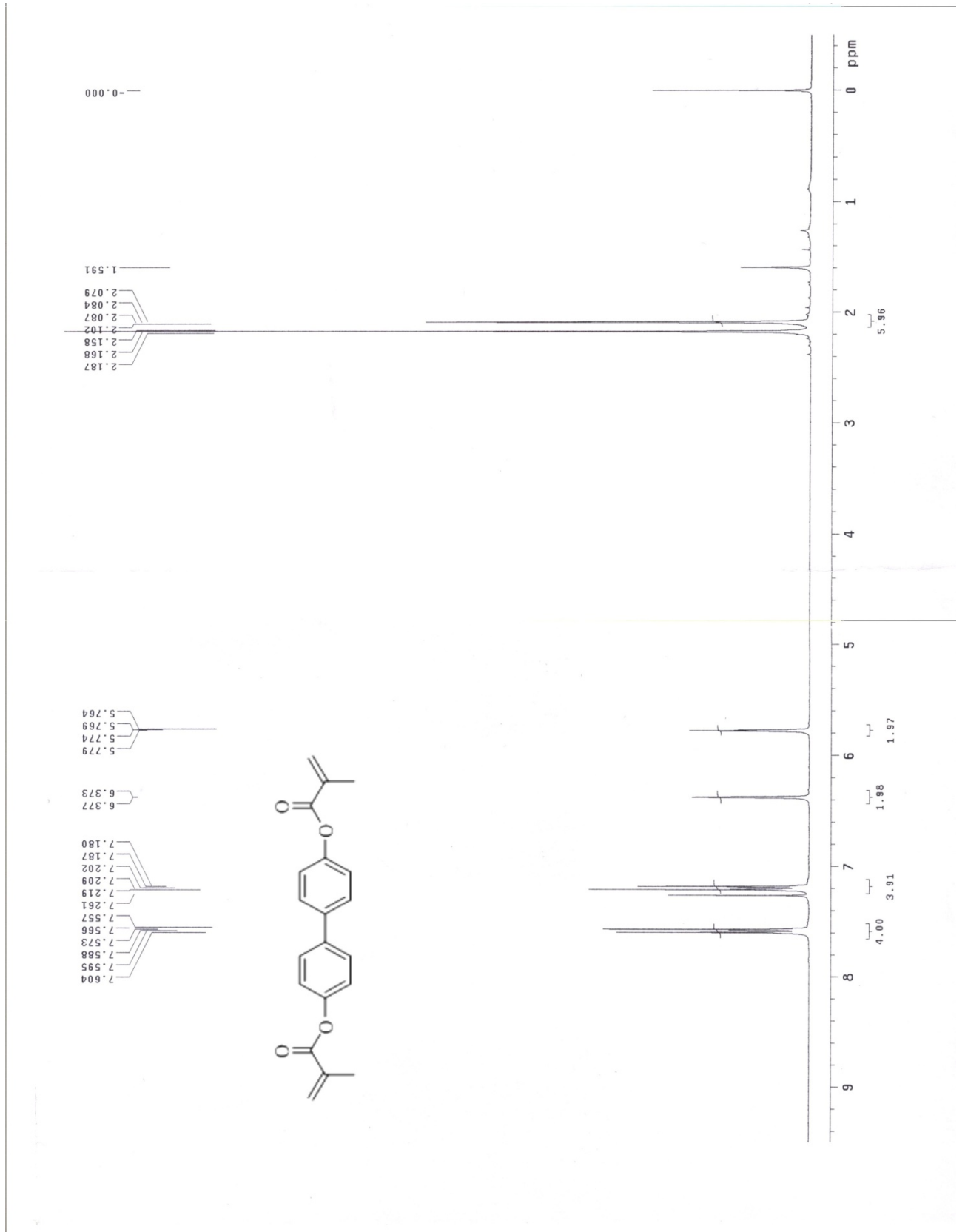
Controlled photostability of luminescent nanocrystalline ZnO solution for selective detection of aldehydes. *Chemical Communications* **2007**, (14), 1406-1408.

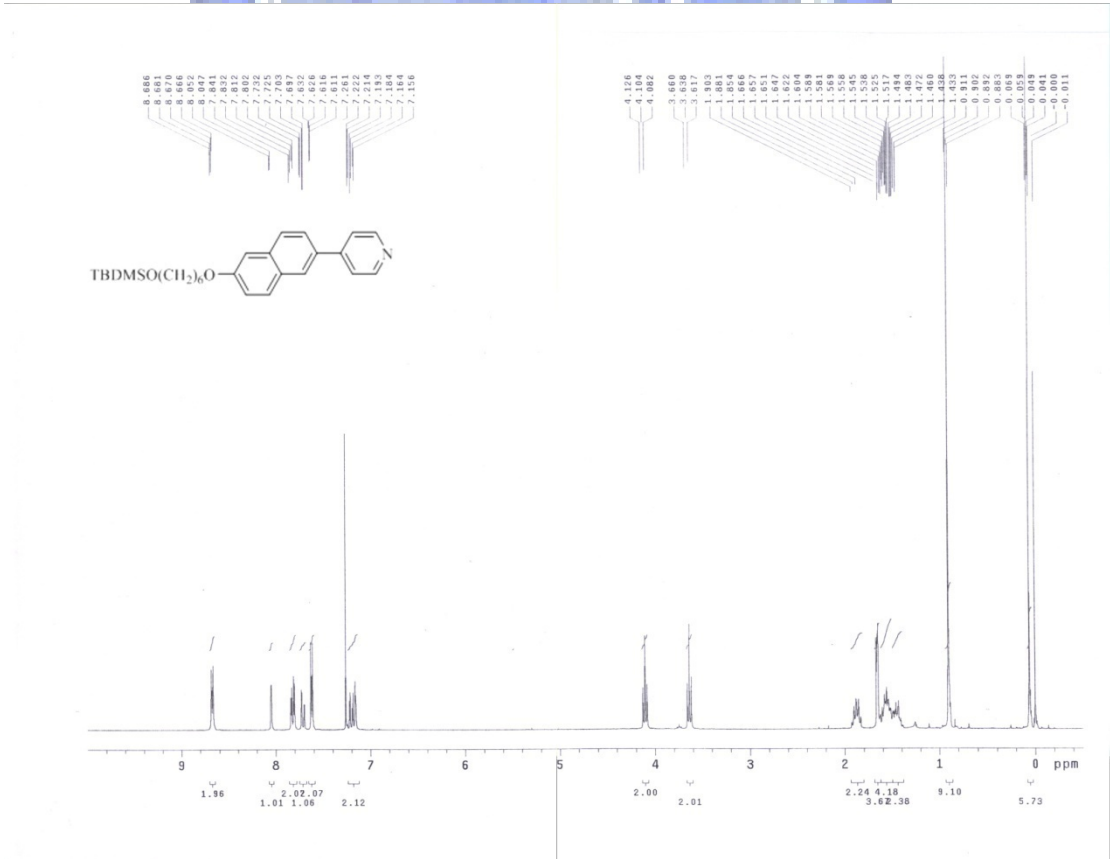
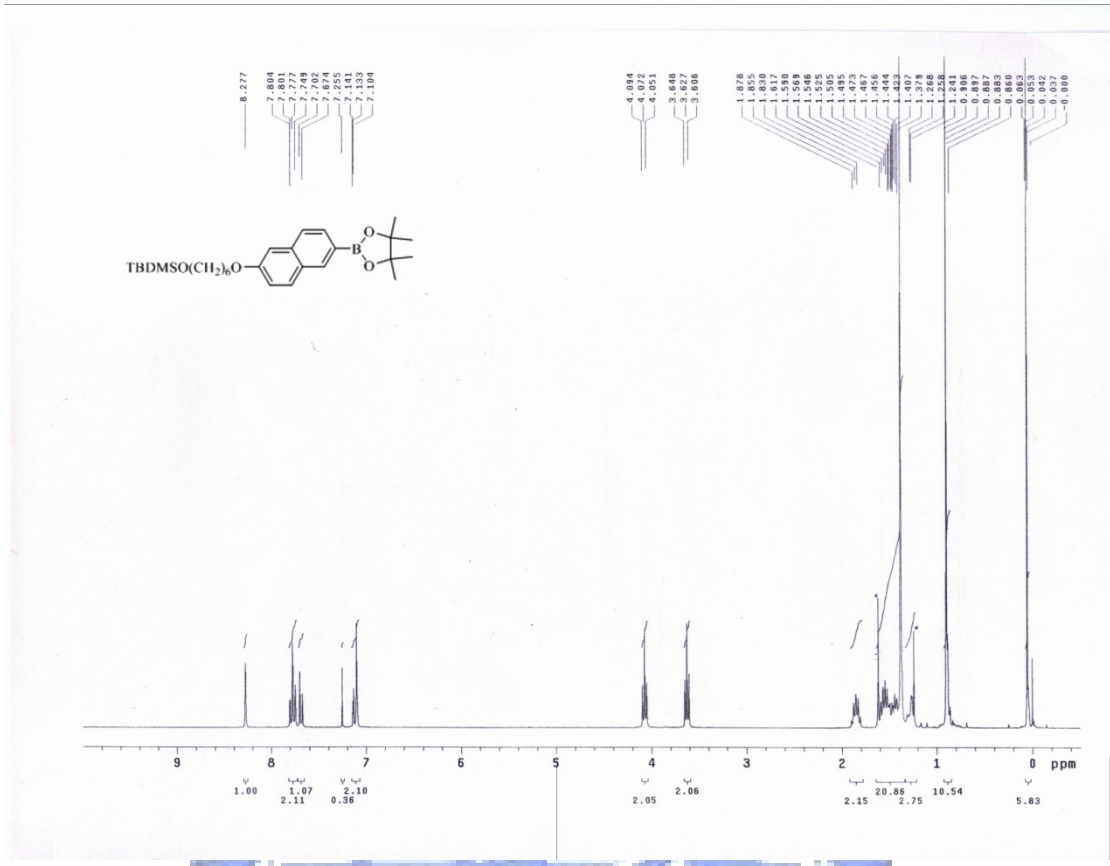
- [35] Soares, J. W.; Whitten, J. E.; Oblas, D. W.; Steeves, D. M., Novel photoluminescence properties of surface-modified nanocrystalline zinc oxide: Toward a reactive scaffold. *Langmuir* **2008**, 24, (2), 371-374.
- [36] Hung, C. H.; Whang, W. T., Effect of surface stabilization of nanoparticles on luminescent characteristics in ZnO/poly(hydroxyethyl methacrylate) nanohybrid films. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, (2), 267-274.
- [37] Bourlinos, A. B.; Stassinopoulos, A.; Anglos, D.; Herrera, R.; Anastasiadis, S. H.; Petridis, D.; Giannelis, E. P., Functionalized ZnO nanoparticles with liquidlike behavior and their photoluminescence properties. *Small* **2006**, 2, (4), 513-516.
- [38] Kim, J. Y.; Osterloh, F. E., ZnO-CdSe nanoparticle clusters as directional photoemitters with tunable wavelength. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (29), 10152-10153.
- [39] Vorflusev, V.; Kumar, S., Phase-separated composite films for liquid crystal displays. *Science* **1999**, 283, (5409), 1903-1905.
- [40] Qian, T. Z.; Kim, J. H.; Kumar, S.; Taylor, P. L., Phase-separated composite films: Experiment and theory. *Physical Review E* **2000**, 61, (4), 4007-4010.
- [41] Chen, T. J.; Kuo, Y. P.; Wu, J. J.; Sun, C. H., Effect of curing voltage on formation of polymer-aligned liquid-crystal pi cells. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **2006**, 45, (4A), 2702-2704.
- [42] Meulenkamp, E. A., Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, (29), 5566-5572.

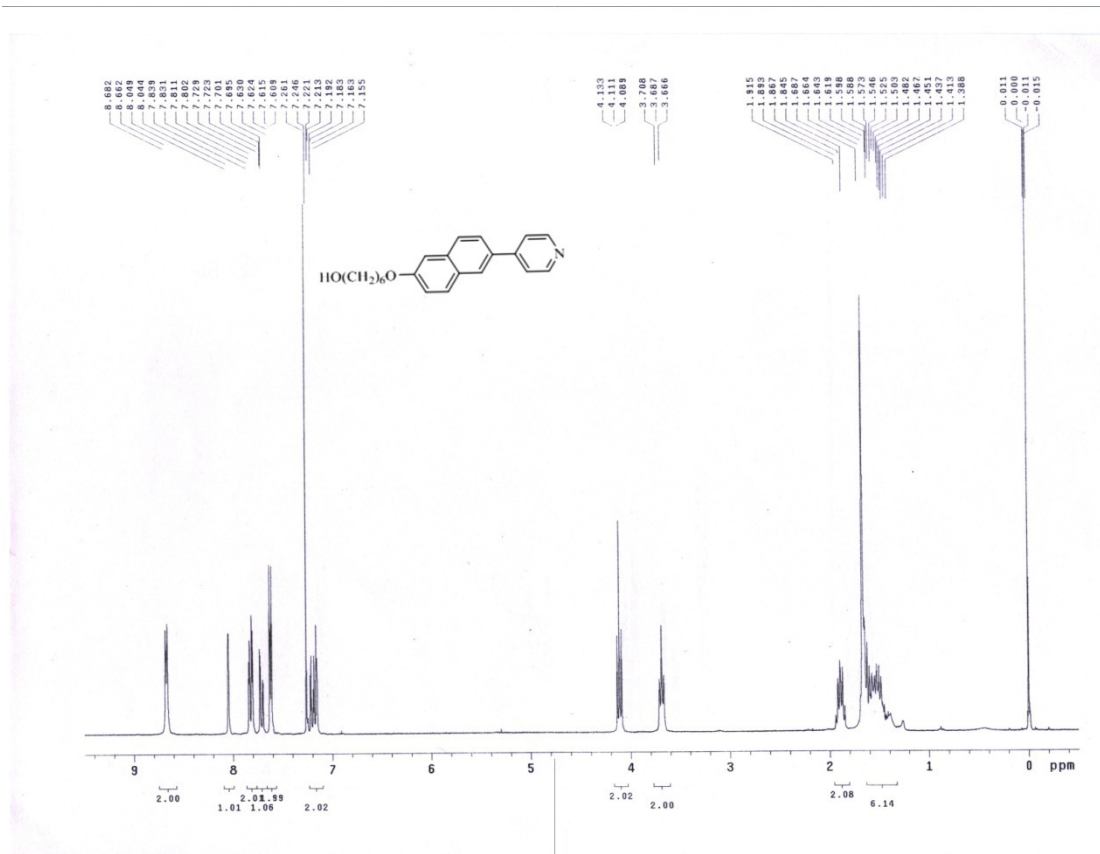
- [43] Cao, H. L.; Qian, X. F.; Gong, Q.; Du, W. M.; Ma, X. D.; Zhu, Z. K., Shape- and size-controlled synthesis of nanometre ZnO from a simple solution route at room temperature. *Nanotechnology* **2006**, 17, (15), 3632-3636.
- [44] Miyashita, T.; Yamaguchi, Y.; Uchida, T., Wide-Viewing-Angle Display Mode Using Bend-Alignment Liquid-Crystal Cell. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **1995**, 34, (2A), L177-L179.
- [45] Yao, I. A.; Ke, H. L.; Yang, C. L.; Chen, C. J.; Pang, J. P.; Chen, T. J.; Wu, J. J., Electrooptics of transfective displays with optically compensated bend mode. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **2006**, 45, (10A), 7831-7836.
- [46] Kim, S. H.; Chien, L. C., Electro-optical characteristics and morphology of a bend nematic liquid crystal device having templated polymer fibrils. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **2004**, 43, (11A), 7643-7647.

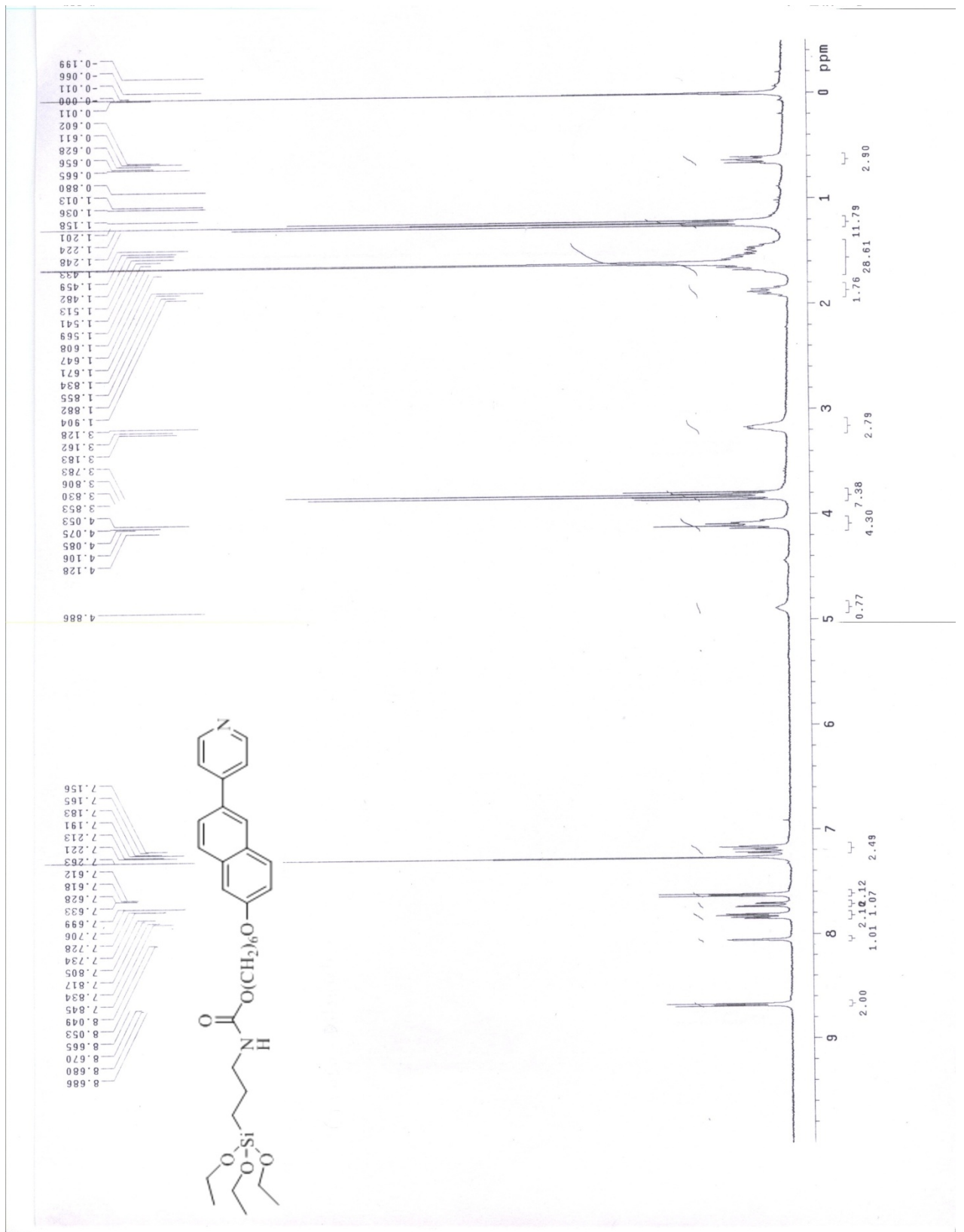


附圖









國立交通大學應用化學系

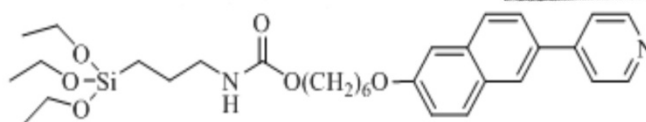
元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：李光潔		中心編號：970735	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：pyn			
收件日期：97年7月15日		完成日期：97年7月15日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	4.89	64.74	7.74
2.	4.90	64.94	7.81
3.			
4.			
推測值：	4.93	65.46	7.80
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.32	70.88	6.75
建議：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：97年7月16日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：

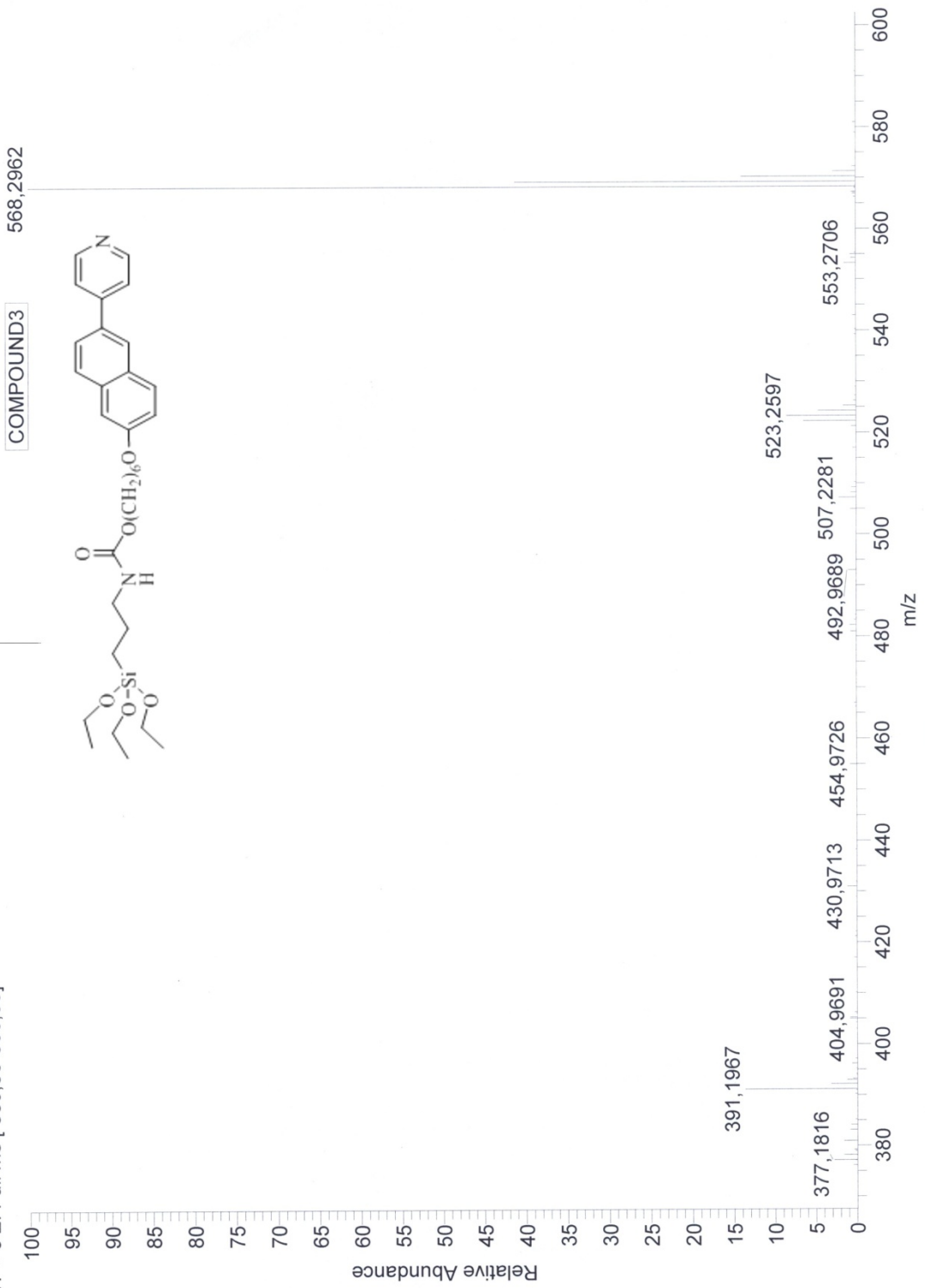
技士李蘊明

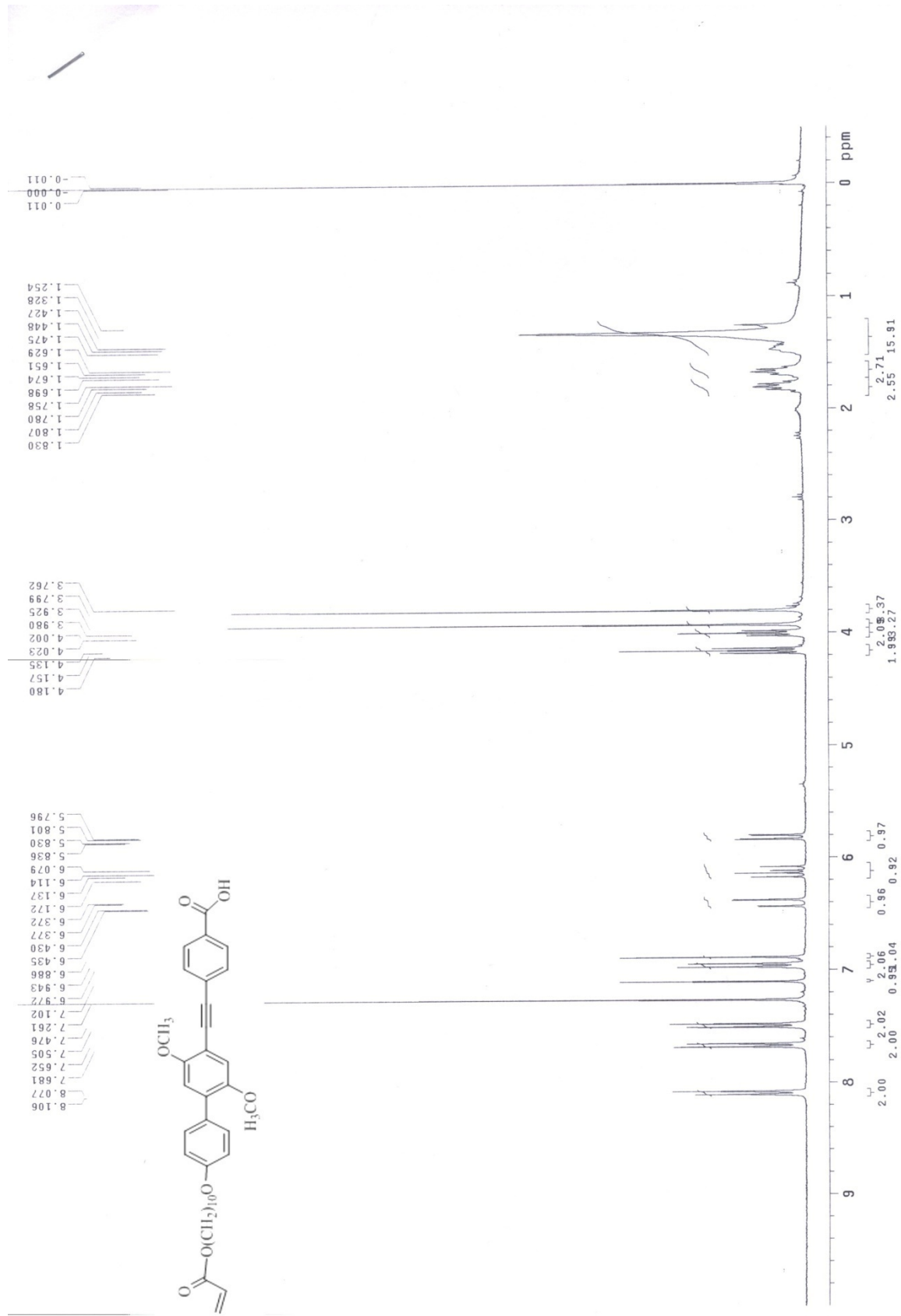


D:\Xcalibur\...LIN-08-07\157eihr-43-c1

15.07.2008 16:05:07

7eihr-43-c1 #5 RT: 0.74 AV: 1 NL: 3,44E6
T: + c EI Full ms [369,50-600,50]





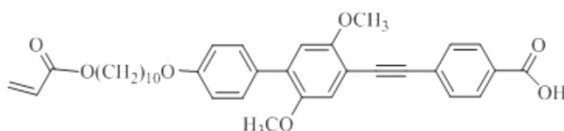
國立交通大學應用化學系

元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：李光潔	中心編號：970736
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：BBBA-1	
收件日期：97年7月15日 完成日期：97年7月15日	
分析結果：	
實驗值：	N% C% H%
1.	— 73.96 7.00
2.	— 73.82 7.10
3.	
4.	
推測值：	— 73.95 6.90
本日所使用之 Standard：A	
(A)Acetanilide (B)Atropin ©N-Anilin	
	N% C% H%
理論值：	10.36 71.09 6.71
測出值：	10.32 70.88 6.75
建議：	
費用核算：NCH：800元	
報告日期：97年7月16日	

儀器負責人簽章：謝有容

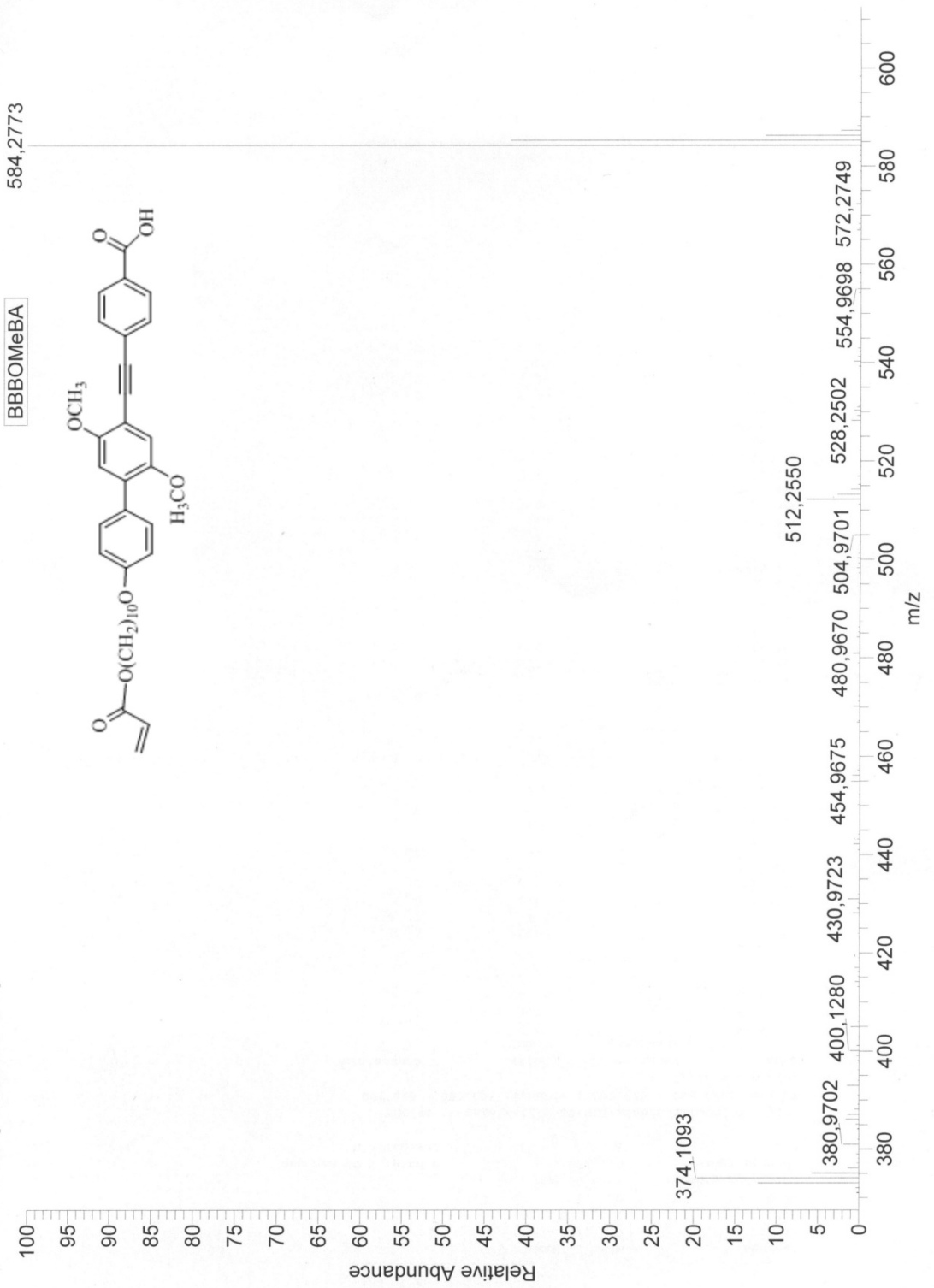
技術員簽章：技士李蘊明



D:\Xcalibur\...LIN-08-07\15\7eihr-44-c1

15.07.2008 16:17:16

7eihr-44-c1 #5 RT: 0,61 AV: 1 NL: 4,18E6
T: + c EI Full ms [369,50-610,50]



BBBOMeBA

