

國立交通大學

光電工程研究所
碩士論文

不需偏光片之軟性光電開關

A Polarizer-free Flexible
Electro-Optical Switch

研究生：楊智名

指導教授：林怡欣 助理教授

中華民國九十七年六月

不需偏光片之軟性光電開關
A Polarizer-free Flexible
Electro-Optical Switch

研 究 生：楊智名

Student : Chih-Ming Yang

指 導 教 授：林怡欣

Advisor : Prof. Yi-Hsin Lin

國 立 交 通 大 學
光 電 工 程 研 究 所
碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to Department of Photonics and Institute of Electro-Optical Engineering

College of Electrical Engineering and Computer Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Electro-Optical Engineering

June 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年六月

不需偏光片之軟性光電開關

研究生：楊智名

指導教授：林怡欣 助理教授

國立交通大學光電工程學系暨研究所

摘要

利用摻雜染料之液晶凝膠技術，我們成功地開發出不需偏光片之軟性光電開關，此技術結合了聚合物網絡的光散射作用和染料分子的光吸收作用。本論文中，我們討論光聚合溫度(Curing temperature)、紫外光強度、染料濃度、聚合物單體濃度及液晶盒厚度對摻雜染料之液晶凝膠的電光特性影響。並歸納出最佳化製作條件以達到高對比度、快速響應、低臨界電壓的光電開關。同時，考慮光散射和光吸收效應，我們也對摻雜染料之液晶凝膠作光學特性的理論分析，由計算結果和實驗結果顯示：摻雜染料之液晶凝膠的電光特性主要由聚合物網絡(polymer network)的大小決定。此外，不需偏光片之軟性光電開關具有可撓曲和可剪裁特性，撓曲時的最小曲率半徑約21mm。此摻雜染料之液晶凝膠在光聚合溫度10°C時，可達最大反射率~55%、反射式下的對比度~450:1、反應時間~6.4ms。此不需偏光片之軟性光電開關未來可應用於電子紙、電子標籤、裝飾性顯示器、汽車或大樓的電控式遮陽板等。

A Polarizer-free Flexible Electro-Optical Switch

Student: Chih-Ming Yang

Advisor: Prof. Yi-Hsin Lin

Department of Photonics
and Institute of Electro-Optical Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

A polarizer-free and flexible electro-optical switch using dye-doped liquid crystal (LC) gels is demonstrated. The main mechanisms are light scattering of polymer networks and light absorption of dye molecules. In this thesis, we discussed the effects of the curing temperature, the UV intensity, the dye concentration, the monomer concentration, and the cell gap. In order to achieve an electro-optical switch with a high contrast ratio, a fast response, and a low threshold voltage, the optimal parameters of the fabrication was obtained as well based on the experimental results. In addition, the optical analysis of dye-doped LC gels was executed by combing both of the anomalous diffraction model and the absorption theory. The domain size of polymer networks is the dominant factor to the electro-optical properties of the dye-doped LC gels according to both of the experimental and calculated results. Besides, such a flexible electro-optical switch is not only bendable but also trim-able. The minimal bending curvature is 21 mm. The dye-doped LC gel shows good reflectance ~55%, good contrast ratio~450:1 in reflective mode, and fast response~6.4 ms at curing temperature 10°C. The applications of dye-doped LC gels are electronic papers, electronic tags, decorative displays, and electrically switch-able sun control film for automobiles or commercial buildings.

致謝

轉眼間，兩年的碩士生活即將結束，這一路走來歡笑和淚水不斷，也認識了許多同甘共苦的好夥伴，體驗了不一樣的生活，我的人生因你們而豐富，感謝陪我度過這兩年的所有人。

首先誠摯的感謝指導教授林怡欣老師，老師耐心的教導使我學習到做研究應有的觀念，聰明才智是其次，最重要的是你的努力和態度。每當實驗遇到困難時，與老師不斷的討論讓我獲得正確的方向，除了研究外，老師常和學生聊天，關心我們的生活，提出她自身的經驗供我們參考，建立正確的人生觀，使我在這兩年中獲益匪淺。還要感謝王淑霞老師，您對教育、學術的關心值得我們學習，王老師一有空就會到實驗室關心大家的生活，並分享人生經驗，教導做研究應有的態度。感謝工研院電光所鄭協昌博士、林雁容博士，有你們的協助，讓我的論文更加完整。

兩年的日子，在實驗室共同的生活點滴，有你們的陪伴讓實驗室的氣氛更有活力。感謝弘峻，我們一起見證了實驗室的興起，從兩人的奮鬥時期，然後看著學弟妹陸續進來。我們一起經歷這段艱辛的日子，每當實驗遇挫折，也能互相勉勵加油。感謝雨時、春祥、威志、青樺，與你們一起討論課業，一起做實驗，讓我學了很多，實驗室因你們而活躍了起來。

最後要感謝我的家人，感謝父親、母親對我生活上的照顧，提供我良好的生活環境，一路上支持我度過在外求學的日子。感謝哥、姐，有你們的幫助才能讓我無後顧之憂的拿到碩士學位，謝謝你們。

目錄

摘要	I
Abstract	II
致謝	III
目錄	IV
圖目錄	VII
表目錄	XI
第 1 章 緒言	1
第 2 章 理論	3
2.1 動機	3
2.2 操作原理	4
2.3 理論探討	6
2.3.1 吸收係數	6
2.3.2 散射係數	8
2.3.3 聚合物網絡大小影響散射	11
2.4 高分子分散液晶(PDLC)之動態響應	13
第 3 章 實驗方法及光電特性之量測	18
3.1 液晶盒樣品製作	18
3.2 量測裝置	19

第 4 章	實驗結果與討論	21
4.1	摻雜染料之液晶凝膠的電光特性	21
4.2	製作條件對摻雜染料之液晶凝膠電光特性影響	23
4.2.1	光聚合溫度之影響	23
4.2.2	紫外光照射強度之影響	27
4.3	材料濃度對摻雜染料之液晶凝膠電光特性之影響	29
4.3.1	聚合物單體濃度之影響	29
4.3.2	染料濃度之影響	31
4.4	液晶盒厚度對電光特性之影響	33
4.5	染料種類與顏色的變化	35
4.6	實驗結果討論	37
4.6.1	結果整理	37
4.6.2	結果分析	41
第 5 章	不需偏光片之軟性光電開關	44
5.1	軟性基板	44
5.2	軟性光電開關特性量測	45
第 6 章	裝飾性顯示器應用-梯度分佈的摻雜染料之液晶凝膠	48
6.1	動機	48
6.2	操作原理與樣品製作	49

6.3 實驗結果	50
第 7 章 結論與展望	52
參考文獻	54
附錄 A	56



圖目錄

圖 2-1 偏光顯微鏡下觀察 (a)墨水在白紙上的顯像效果,(b)摻雜染料 之液晶凝膠的形態	3
圖 2-2 二色性染料的吸收特性	4
圖 2-3 不需偏振片之光電開關的工作原理示意圖 (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	5
圖 2-4 液晶轉動之座標軸	6
圖 2-5 以不同偏極光測量染料的吸收參數	7
圖 2-6 光散射參數示意圖	8
圖 2-7 不同入射光偏振方向與反射率的關係	11
圖 2-8 反射率對液晶傾斜角(θ)的變化	12
圖 2-9 液晶的三種形變	13
圖 2-10 液晶球之座標系統	14
圖 3-1 電光特性量測裝置	20
圖 3-2 頻譜量測裝置	20
圖 4-1 液晶盒之電光特性 (光聚合溫度 10°C).....	21
圖 4-2 使用偏光顯微鏡觀察摻雜染料之液晶凝膠的形態	22
圖 4-3 入射光偏振方向與反射率的關係	22

圖 4-4 改變光聚合溫度之電光特性圖	23
圖 4-5 偏光顯微鏡觀察不同光聚合溫度之摻雜染料之液晶凝膠.....	24
圖 4-6 (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.....	25
圖 4-7 (a)光聚合溫度與對比度的關係 (b) 光聚合溫度與反應時間的 關係.....	26
圖 4-8 摻雜染料之液晶凝膠的反應時間 (a)上升時間，(b)衰減時間	26
圖 4-9 改變紫外光照射強度之電光特性圖	27
圖 4-10 (a)紫外光強度與最大反射率的關係 (b)紫外光強度與臨界電 壓的關係.....	28
圖 4-11 紫外光強度與反應時間的關係.....	28
圖 4-12 不同單體濃度的電光特性圖	29
圖 4-13 (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.....	30
圖 4-14 (a)單體濃度與對比度的關係 (b)單體濃度與反應時間的關 係.....	30
圖 4-15 不同染料濃度的液晶盒電光特性圖	31
圖 4-16 (a)染料濃度與最大反射率的關係 (b)染料濃度與臨界電壓 的關係.....	32

圖 4-17 (a)染料濃度與對比度的關係 (b)染料濃度與反應時間的關係.....	32
圖 4-18 不同液晶盒厚度的電光特性圖.....	34
圖 4-19 液晶盒厚度與對比度的關係.....	34
圖 4-20 摻雜染料之液晶凝膠的液晶盒照片.....	36
圖 4-21 染料 B 的分子結構.....	36
圖 4-22 吸收係數隨傾斜角 θ 的變化.....	41
圖 4-23 測量液晶凝膠的散射參數 (a) V_{off} 狀態 (b) V_{on} 狀態.....	42
圖 4-24 散射係數和傾斜角 θ 的關係，在不同 domain size.....	43
圖 5-1 十字型微結構的軟性基板.....	44
圖 5-2 不需偏振片之軟性反射式主客型液晶開關 (a)彎曲狀態電壓 $0 V_{\text{rms}}$ ，(b)彎曲狀態電壓 $30 V_{\text{rms}}$ ，(c)任意彎曲狀態電壓 $0 V_{\text{rms}}$ ，(d)任意彎曲狀態電壓 $30 V_{\text{rms}}$	45
圖 5-3 測量曲率半徑的裝置.....	46
圖 5-4 穿透率在不同曲率半徑的變化.....	46
圖 5-5 不同曲率半徑下的反應時間.....	46
圖 5-6 可剪裁的軟性反射式光電開關.....	47
圖 5-7 剪裁前和剪裁後的電光特性.....	47
圖 6-1 偏光顯微鏡觀察梯度分佈的摻雜染料之液晶凝膠形態.....	48

圖 6-2 梯度分佈的摻雜染料之液晶凝膠工作原理 (a)結構示意圖
(b)電光特性示意圖 (c)不同電壓下的液晶盒樣品50

圖 6-3 不同區域的電光特性51



表目錄

表 3-1 實驗儀器表	19
表 4-1 光聚合溫度對各項參數之影響整理表	37
表 4-2 紫外光強度對各項參數之影響整理表	37
表 4-3 液晶盒厚度對各項參數的影響	38
表 4-4 聚合物單體濃度對各項參數之影響整理表	38
表 4-5 染料濃度對各項參數的影響	38
表 6-1 梯度分佈的摻雜染料之液晶凝膠參數整理表	51



第1章 緒言

奧地利植物學家 Friedrich Reinitzer 於 1888 年首先發現液晶[1]，他觀察加熱膽固醇和甲酸所形成的酯類化合物到某一溫度時，可以由固態變成一種混濁狀態，繼續加熱會變成透明液體。隔年德國物理學家 O. Lehmann 更發現此種物質具有雙折射(birefringence)現象，經過後來的研究，科學家發現此混濁狀物質是介於固態和液態之間的新相態，稱為液晶態。經過一個世紀的發展，主要用途於液晶顯示器或是其它電子顯示元件，而且還繼續成長。

為達到更輕薄、可撓性、收納方便、省電的顯示器，顯示器的發展正朝向軟性顯示電子技術的開發，電子紙不僅可應用電子書、電子標籤、電子鐘，或是戶外看板、告示板。未來電子顯示裝置將成為傳統紙張外的另一選擇。目前電子紙的研究可分為[2]：軟性基板的開發、顯示模態、製程技術開發。其中顯示模態可分成液晶型和非液晶型，液晶型如 Kent Display Inc 的膽固醇(cholesteric)液晶，它具有雙穩態特性及色彩顯示，不需外加背光源，最大好處是節省能源及電力的消耗，但需要複雜的驅動電路且在斜視角會有顏色偏差，雖然可用堆疊方式彩色化，但反射率降至 25% 以下。非液晶型可分為 E-ink 的電泳型(electrophoretic)、Gyricon 的旋轉球(rotating ball)、Bridgestone 的液態電子粉末(liquid powder)。E-ink 利用微膠囊包覆之黑、白色顯示介質達到顯示效果，其產品短小輕薄，不需背光源，因此省電。Gyricon 則是使用雙色之微球體(Bichromal balls)旋轉來產生不同顏色。Bridgestone 採用液態粉末作為顯示元件，其特色介於粒子和液體之間，對電場極靈敏，具備快速響應。各項技術都已經應用於反射式或穿透式的軟性顯示器上。

使用摻雜染料的雙頻液晶[5]可實現不需偏振片的軟性光電開關，其優點為光效率更高，廣視角，而且基板不需配向層，更簡化製程，降低成本。摻雜染料之雙頻液晶在反射式下的對比度達~150:1，由於頻率驅動，故響應速度快~6ms。但雙頻液晶有介電質加熱效應(dielectric heating effect)，在應用上仍需克服。為避免這樣情況，我們選用負型液晶[6]。本論文中，我們使用摻雜染料的負型液晶凝膠實現不需偏振片的軟性光電開關，在光聚合溫度 10°C 和紫外光強度 2.6 mW/cm^2 製作條件下，反射率~55%、反射式對比度~450:1、反應速度~6.4ms。我們討論不同製作條件和材料濃度對電光特性的影響，並在其中找出最佳化條件以達到高對比、快速響應之不需偏振片的光電開關。此軟性光電開關具有可撓曲和可剪裁的特性，這是因為凝膠狀的液晶混合物可增加穩定性，而且垂直基板的聚合物網絡結構和軟性基板的十字型微結構可增加基板抗壓性。此軟性光電開關之反應時間約12~15ms，穿透式對比度約20:1。

本論文的目的是在於研究一種新的不需偏振片之液晶模態，並應用於軟性顯示元件。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章中，討論我們的實驗結果：不同製作條件下對電光特性的影響，並整理出最佳製作條件，接著是理論探討。第5章是軟性光電開關的開發，第6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實現不需偏振片的液晶顯示開關，此想法源自於墨水在紙張的顯像效果，因為墨水對光有強烈的吸收作用，加上紙本身就是很好的散射材質。基於吸收和散射這兩種機制，我們提出利用摻雜染料之液晶凝膠，藉此模仿墨水在紙張上的顯示效果。圖 2-1 分別在偏光顯微鏡下觀察白紙塗上墨水和摻雜染料之液晶凝膠的形態，圖 2-1 (b)上半部顏色較深區域鍍有氧化銦錫(ITO)導電層。當加上頻率 1kHz，電壓 $30V_{rms}$ 的方波時，此區液晶受電場驅動，致使染料的吸收和光散射作用，造成暗態。比較這兩張圖，不論是墨水的顯像或是摻雜染料之液晶凝膠，都是具有吸收和散射效應而形成暗態。圖中可觀察到聚合物網絡的構造及染料造成的顏色。

而且，使用摻雜染料之液晶凝膠的優點之一是不需偏光片，這不但可以提高光效率、廣視角，並且降低成本。本篇論文的目的就是利用摻雜染料之液晶凝膠實現不需偏振片，快速響應、對比度高的軟性光電開關。

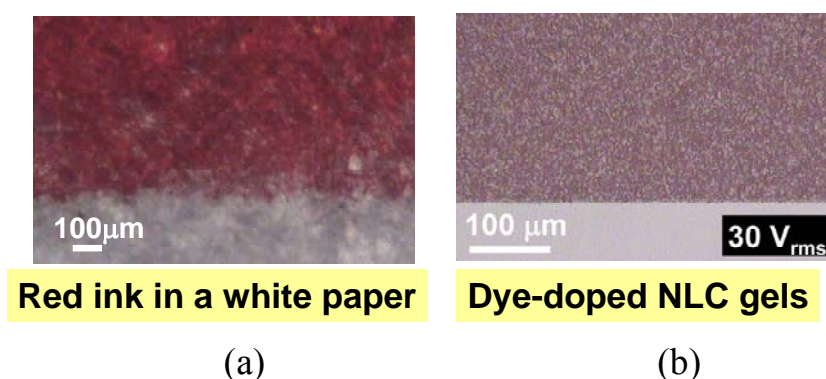


圖 2-1 偏光顯微鏡下觀察 (a)墨水在白紙上的顯像效果，(b)摻雜染料之液晶凝膠的形態

2.2 操作原理

圖 2-3 是液晶盒的基本結構，上下基板是 ITO 導電玻璃組成，其內側鍍有垂直配向層，但不需摩擦(rubbing)處理。液晶混合物包含了負型液晶，聚合物單體和二色性染料(dichroic dye)。我們使用的二色性染料具有下列特性[11]，如圖 2-2：當入射光的偏振方向和染料分子長軸平行時，入射光被強烈吸收，吸收參數為 α_{\parallel} ；反之，當入射光的偏振方向和染料分子長軸垂直時，吸收程度很小，為 α_{\perp} 。兩種偏振態的光被吸收的比例稱為二色比(dichroic ratio)，對一般二色性染料而言，二色比約是 10：1。所以，摻雜染料之液晶凝膠的光吸收作用是由染料決定。聚合物網絡結構是形成散射的主要原因：其一是聚合物網絡大小決定散射的強度；其二是每一聚合物網絡的平均折射率不匹配，因而形成散射。

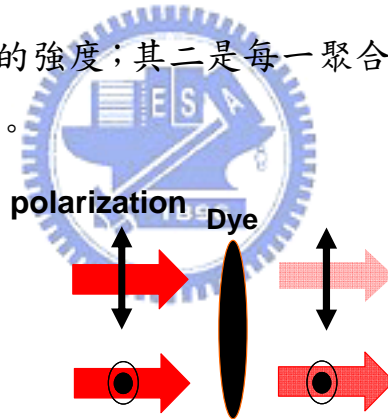


圖 2-2 二色性染料的吸收特性

圖 2-3(a)是液晶盒在不加電壓的狀態，由於配向層提供垂直方向排列，所以液晶分子，染料分子和聚合物網絡沿垂直玻璃基板方向排列。任意偏振態的正向入射光看到的吸收係數都是 α_{\perp} ，此時染料分子吸收率很小；而且，此時液晶的折射率都為 n_0 ，和聚合物網絡的折射率(n_p)匹配，因而沒有光散射。此狀態為摻雜染料之液晶凝膠的亮態，此亮態和光的偏振方向無關。當外加電壓超過臨界電壓(Threshold Voltage)時，負型液晶受電場驅動開始朝垂直電場方向轉動，同時也

帶動染料分子轉動，如圖 2-3(b)。此時摻雜染料之液晶凝膠切換到 multi-domain 模式，因為聚合物網絡造成折射率不匹配，所以光散射增加，更因液晶指向矢帶動染料分子轉動，因而光吸收增加。

加上更高電壓 V_2 時如圖 2-3 (c)，由於配向層沒有摩擦處理，聚合物網絡之間的液晶和染料分子便沿垂直電場方向排列，液晶和染料分子在每一個聚合物網絡的排列方向都不一致，但都在 x-y 平面均勻排列。對不同偏振態之入射光而言，將看到平均的吸收和平均的散射參數，光的吸收和散射強度並不因偏振態改變而變化。此時染料的光吸收作用最大，再加上聚合物網絡之光散射作用，光強度因而大幅衰減，此狀態為摻雜染料之液晶凝膠的暗態。

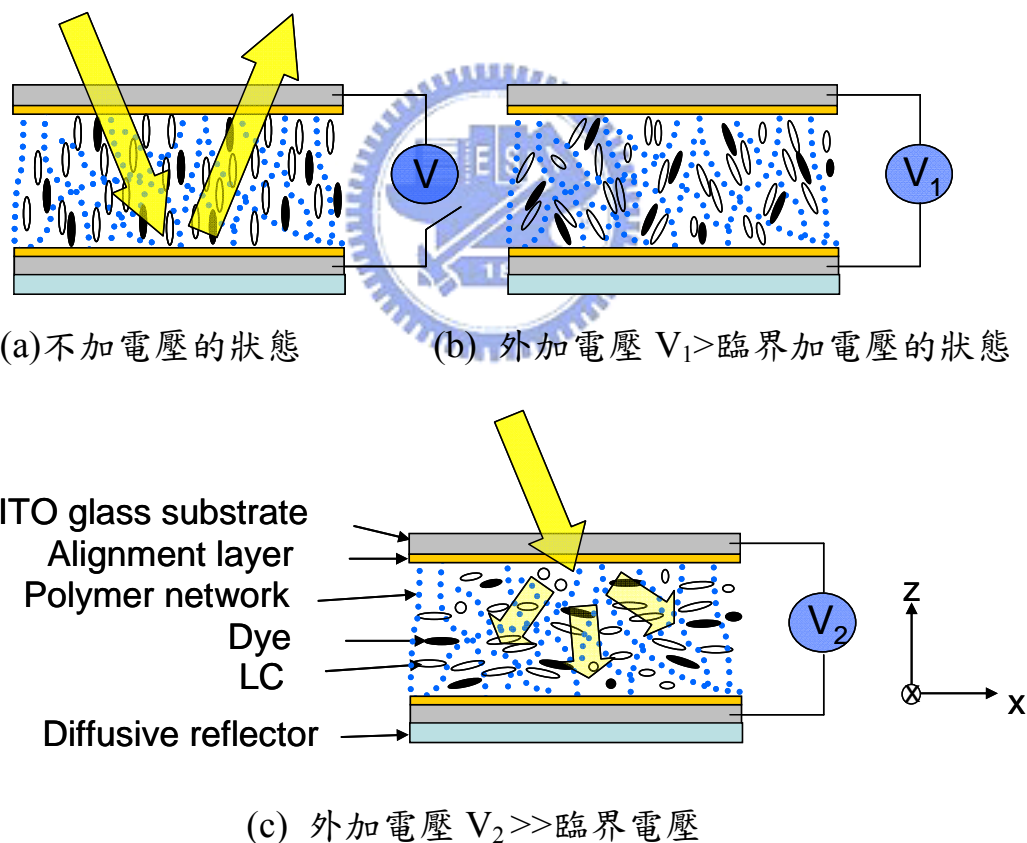


圖 2-3 不需偏振片之光電開關的工作原理示意圖 (a)不加電壓的狀態，(b)外加電壓 $>$ 臨界加電壓的狀態，(c)外加電壓 \gg 臨界電壓

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光散射形成，我們同時考慮吸收和散射的效應，根據 Beer's Law，反射率 R 隨吸收和散射強度增加而降低之表示式寫成[6]：

$$R(\theta) \approx e^{-\alpha_{ave}(\theta) \cdot 2d} \cdot e^{-\beta_{ave}(\theta) \cdot 2d} \quad (2-1)$$

其中 α_{ave} 是平均吸收係數， β_{ave} 是平均散射係數， 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， α_{ave} 和 β_{ave} 同為 θ 的函數。式(2-1)代表反射率與吸收係數 α_{ave} 和散射係數 β_{ave} 呈指數關係， $2d$ 代表光經過液晶盒兩次。衰減係數 α_{ave} 、 β_{ave} 將描述於 2.3.1 與 2.3.2。

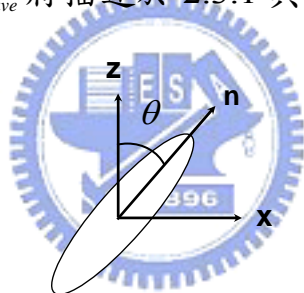


圖 2-4 液晶轉動之座標軸

2.3.1 吸收係數

我們使用的二色性染料對不同偏極光的吸收程度不一，可分成 α_{\parallel} 或 α_{\perp} ，分別代表入射光偏極方向和染料分子長軸平行或垂直時的吸收係數。當 $V=0$ ，染料分子垂直基板排列，此時只有弱吸收($\alpha = \alpha_{\perp}$)且無散射發生。高電壓下，液晶指向矢和染料分子是均勻分佈在 x - y 平面，無特定排列方向，此刻染料的光吸收及光散射最強，因而呈現暗態。此狀況下，任意偏振態的正向入射光看到的染料平均吸收係數為[4]：

$$\alpha = \frac{\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp}}{2} \quad (2-2)$$

我們亦可由實驗計算求得 α_{\parallel} 和 α_{\perp} 的值。我們準備一片垂直配向且平行摩擦處理的液晶空盒，並灌入液晶混合物(ZLI4788: S428= 95 wt%: 5 wt%)，在 $30V_{\text{rms}}$ ，1kHz 電壓下以不同偏極光量反射率，如圖 2-5 所示。 R_{\perp} 和 R_{\parallel} 分別代表入射光偏振方向垂直染料分子和平行染料分子的反射率， c 是染料濃度， z 為液晶盒厚度。所以，由實驗結果推算出 $\alpha_{\parallel} = 11.83\mu\text{m}^{-1}$ ， $\alpha_{\perp} = 0.962\mu\text{m}^{-1}$ 。

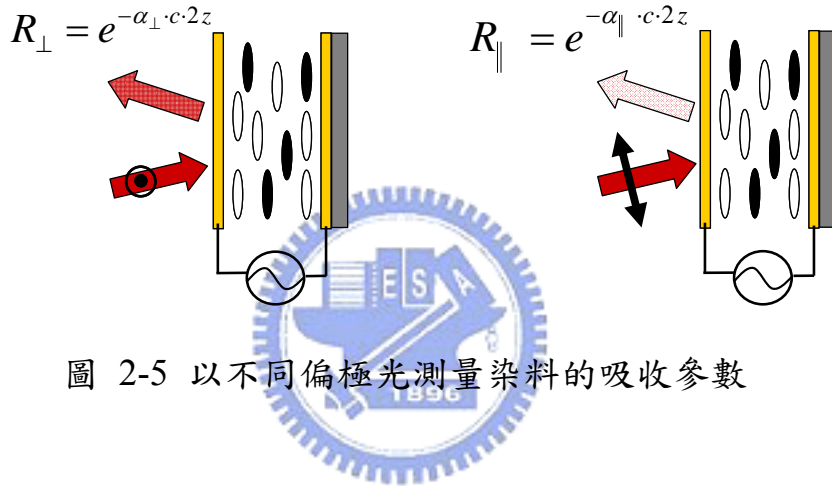


圖 2-5 以不同偏極光測量染料的吸收參數

(2-1)式中的平均吸收係數 α_{ave} 可表示成：

$$\alpha_{\text{ave}}(\theta) = \rho_1 \cdot \frac{\alpha_{\text{eff}}(\theta) + \alpha_{\perp}}{2} \quad (2-3)$$

其中 ρ_1 是染料濃度， $\alpha_{\text{eff}}(\theta)$ 是有效吸收係數，可表示成：

$$\alpha_{\text{eff}}(\theta) = \frac{\alpha_{\parallel} \cdot \alpha_{\perp}}{\sqrt{\alpha_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \theta + \alpha_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \theta}} \quad (2-4)$$

當 $\theta = 90^\circ$ 時，有最大吸收係數 $\alpha_{\parallel} = 11.83\mu\text{m}^{-1}$ ； $\theta = 0^\circ$ 時，吸收係數最小 $\alpha_{\perp} = 0.962\mu\text{m}^{-1}$ 。所以，平均吸收係數 α_{ave} 隨著染料濃度增加而上升，同時也隨 θ 角度增加而上升。

2.3.2 散射係數

計算入射光經過一物體的散射強度，首先推導散射截面公式[12]：

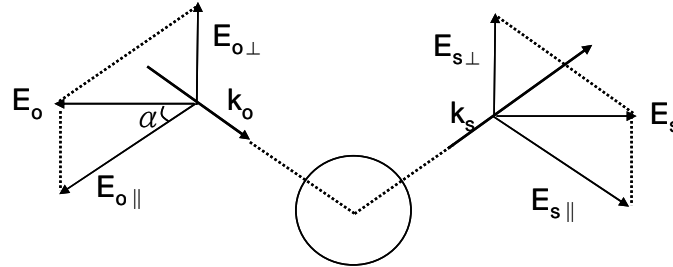


圖 2-6 光散射參數示意圖

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

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。所以出射

光又可寫成：

$$\begin{bmatrix} E_{s\parallel} \\ E_{s\perp} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{\parallel\parallel} & S_{\parallel\perp} \\ S_{\perp\parallel} & S_{\perp\perp} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{o\parallel} \\ E_{o\perp} \end{bmatrix} \frac{e^{-ikr}}{ikr} \quad (2-5)$$

E_{\parallel} 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， $E_{o\parallel} = E_o \cos \alpha$ 且 $E_{o\perp} = E_o \sin \alpha$ 。

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：

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\parallel} &= \frac{1}{k^2} [S_{\parallel\parallel} \cos \alpha + S_{\parallel\perp} \sin \alpha]^2 \\ \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\perp} &= \frac{1}{k^2} [S_{\perp\parallel} \cos \alpha + S_{\perp\perp} \sin \alpha]^2 \end{aligned} \quad (2-6)$$

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遠大於入射光波長，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，散射物體並不改變光傳播方向，而是考慮不同方向的入射光產生的相位移。此相位移由聚合物網絡的大小、形狀和平均折射率決定。

式(2-5)之散射矩陣 S 又可表示成[15]：

$$S = \frac{k_o^2}{2\pi} \int (1-P) e^{ik_s r''} dA \quad (2-7)$$

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，用來描述偏極光經過 r'' 所在的平面所產生的相位移，表示如下：

$$P = \begin{bmatrix} e^{i\Delta_e(\theta, r'')} & 0 \\ 0 & e^{i\Delta_o(r'')} \end{bmatrix} \quad (2-8)$$

產生的相位移 Δ_e 、 Δ_o 和聚合物網絡大小、形狀和平均折射率相關，

$$\Delta_e = 2k\sqrt{R^2 - r''^2} \left(\frac{n_e(\theta)}{n_m} - 1 \right) \quad (2-9)$$

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

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，也就是聚合物的折射率， 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：

$$S = k^2 \int_0^R [1-P] J_o(kr'' \sin \delta) r'' dr'' \quad (2-10)$$

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

所以：

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

$$H(w) = 1 + \frac{2e^{-w}}{w} + 2\frac{e^{-w} - 1}{w^2} \quad (2-11)$$

總共散射截面為 $\sigma_s = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$ ，將式(2-11)代入式(2-6)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：

$$\sigma_s = 2\pi R^2 \{ \cos^2 \alpha_o \cdot H[i2kR[\frac{n_e(\theta)}{n_m} - 1]] + \sin^2 \alpha_o \cdot H[i2kR[\frac{n_o}{n_m} - 1]] \} \quad (2-12)$$

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

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

$$\sigma_s = 2\sigma_o [\cos^2 \alpha_o \cdot H'(v_e) + \sin^2 \alpha_o \cdot H'(v_o)] \quad (2-13)$$

α_o 為偏振角(即入射光偏振方向和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。

式(2.1)的平均散射係數 β_{ave} 可表示成：

$$\beta_{ave}(\theta) = \rho_o \cdot \frac{\sigma_{eff}(\theta)}{V} \quad (2-14)$$

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， $\sigma_{eff}(\theta)$ 是有效散射截面，和液晶指向矢的排列方向有關。由於液晶分子是均勻分佈在 x-y 平面，對任一偏振態入射光而言，都將看到各種角度之 α_o (從 0 到 π)。所以，任意偏振光入射散射物體後之散射截面將是一平均值，此散射截面和 θ 有關，和入射光偏振方向無關。

有效散射截面 $\sigma_{eff}(\theta)$ 可寫成：

$$\sigma_{eff}(\theta) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \sigma_s(\theta, \alpha_o) \cdot d\alpha_o \quad (2-15)$$

2.3.3 聚合物網絡大小影響散射

由式(2-1)，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之光散射，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 計算不同的液晶指向矢角度(θ)時，反射率的變化。相關參數如下：液晶尋常光折射率 $n_o = 1.492$ 、液晶非尋常光折射率 $n_e = 1.6567$ ，聚合物網絡折射率 $n_m = 1.5$ ，染料濃度 $\rho_1 = 0.05$ ，液晶濃度 $\rho_0 = 0.89$ ，染料吸收係數 $\alpha_{\parallel} = 11.83 \mu\text{m}^{-1}$ 、 $\alpha_{\perp} = 0.962 \mu\text{m}^{-1}$ 。

圖 2-7 是反射率在不同偏振角 α_0 時的變化，如結果顯示，不同偏振態之入射光，即使在不同的液晶指向矢傾斜角($\theta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 90^\circ$)，不同偏振態之入射光反射率依然相同。 $\theta = 0^\circ$ 時液晶和染料分子垂直基板排列，為亮態； $\theta = 90^\circ$ 時為暗態。計算結果證明摻雜染料之液晶凝膠的確和光的偏振方向無關。

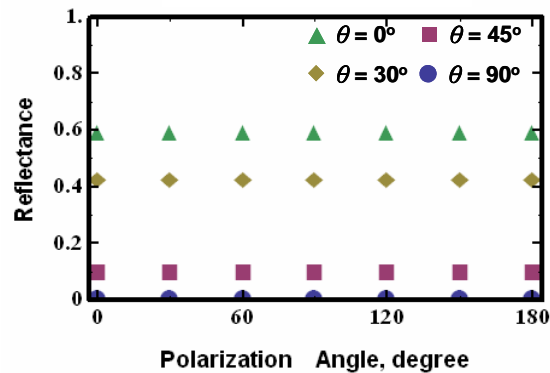


圖 2-7 不同入射光偏振方向與反射率的關係

圖 2-8 為反射率對不同傾斜角度(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，如上節所述之操作原理，當外加電壓愈大，反射率因為染料

的吸收和聚合物網絡的散射作用增加而遞減。此外，改變聚合物網絡大小也可得到不同的 $R-\theta$ 曲線，因為聚合物網絡大小會影響光的散射強度，進而造成電光特性改變。愈密、愈小的聚合物網絡需要愈高的電壓才能達到暗態。為進一步了解聚合物網絡大小對電光特性的影響，接下來的實驗中，我們將探討不同製作條件下，如光聚合溫度、紫外光強度、液晶盒厚度，及液晶混合物濃度等變因對摻雜染料之液晶凝膠的電光特性影響。

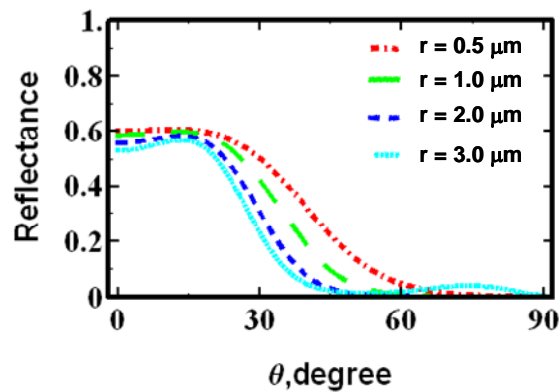


圖 2-8 反射率對液晶傾斜角(θ)的變化

2.4 高分子分散液晶(PDLC)之動態響應

(1) 液晶彈性連續體理論[16]：

液晶的分子軸方向的變化為非常微弱且具有彈性的性質，故 Oseen, Zocher 及 Frank 提出彈性連續體理論。向列型液晶在外加場(電場, 磁場)作用下，會產生形變。此相同分子排列受外力而變形的狀態，可視為受應變的彈性連續體，且形變可用指向矢 \vec{n} 來描述。向列型液晶的形變可分為三種：展曲(Splay)，扭曲(Twist)和彎曲(Bend)，如圖 2-9 所示。

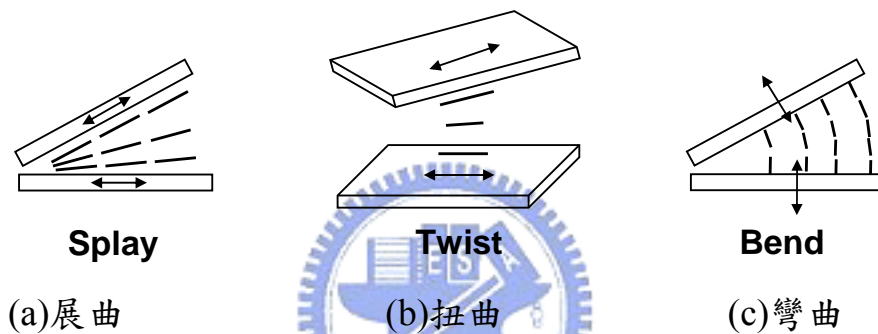


圖 2-9 液晶的三種形變

受某一形變的彈性自由能密度由如下列方程式：

$$f_n = \frac{1}{2} [K_{11} (\nabla \cdot \vec{n})^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + K_{33} (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2] \quad (2-16)$$

其中 K_{11} 、 K_{22} 、 K_{33} 分別代表展曲、扭曲和彎曲的彈性常數。

(2) 液晶球(LC droplet)之彈性自由能密度[13]：

要計算高分子分散液晶在電場作用下的動態響應，需分別考慮液晶球之彈性力矩、外加電場之力矩、黏滯力矩的交互作用。首先計算液晶球之彈性力矩，考慮一延展的液晶球，其不同位置之曲率半徑 r 表示如下：

$$r = a [\cos^2(\phi_2 - \phi) + l^2 \sin^2(\phi_2 - \phi)]^{-1/2} \quad (2-17)$$

其中a、b分別代表液晶球之長軸和短軸的一半長度， $l = \frac{a}{b}$ 為液晶球的長寬比(aspect ratio)，藉以表示液晶橢球的形狀。且液晶球之彈性自由能密度和自身的形狀和大小習習相關。 ϕ_2 是液晶球長軸的轉動角度，n是液晶球之指向矢，E是外加電場方向，N為外加電場時平衡狀態下液晶球指向矢的方向，如圖 2-10。

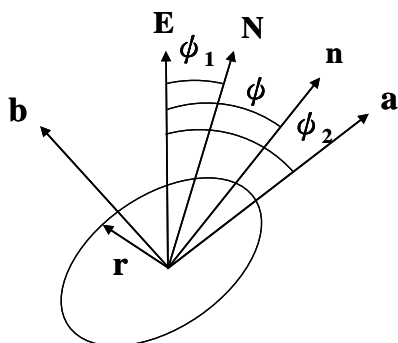


圖 2-10 液晶球之座標系統

此液晶球之彈性自由能密度為：

$$f_d = \frac{1}{2} \frac{K}{r^2} = \frac{1}{2} \frac{K[\cos^2(\phi_2 - \phi) + l^2 \sin^2(\phi_2 - \phi)]}{a^2} \quad (2-18)$$

K為此液晶球之有效彈性常數，故此液晶球之單位體積彈性力矩可表示成：

$$\Gamma_d = \frac{df_d}{d\phi} = -\frac{K(l^2 - 1)}{2a^2} \sin 2(\phi_2 - \phi) \quad (2-19)$$

(3)外加電場對向列型液晶的影響[16]：

外加電場或磁場夠大時，產生Freedericksz遷移，液晶分子因而轉動，而其光學性質也會產生變化。此乃向列型液晶具有介電常數異方向性，沿平行和垂直液晶指向矢的兩個方向所量測到的介電常數 ϵ_{\parallel} 和 ϵ_{\perp} ，數值並不相等。對液晶外加一電場 \vec{E} 時，相對應的電位移

\bar{D} (electric displacement) 為： $\bar{D} = \varepsilon_{\perp} \bar{E} + (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})(\bar{n} \cdot \bar{E})\bar{n}$

上式之相對介電常數(dielectric anisotropy)： $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ ， $\Delta\varepsilon$ 可以是正，也可以是負的，取決於液晶分子的化學結構。此時電場對系統的單位體積勢能貢獻，也就是電場之自由能密度可表示為：

$$\begin{aligned} f_e &= -\int \bar{D} \cdot d\bar{E} = -\frac{\varepsilon_o}{2} (\varepsilon_{\perp} E^2 + \Delta\varepsilon (\bar{n} \cdot \bar{E})^2) \\ &= -\frac{\varepsilon_o}{2} E^2 (\varepsilon_{\parallel} \cos^2 \phi + \varepsilon_{\perp} \sin^2 \phi) \end{aligned} \quad (2-20)$$

因此，單位體積之電場力矩可表示成：

$$\Gamma_e = \frac{df_e}{d\phi} = \frac{1}{2} \varepsilon_o \Delta\varepsilon E^2 \sin 2\phi \quad (2-21)$$

(4) 液晶球之臨界電壓[18]：

N 是外加電場時，平衡狀態下液晶球指向矢的方向。為求得液晶指向矢平衡狀態的分佈，我們藉由電場力矩和液晶球彈性力矩的平衡狀態求得，也就是 $\Gamma_e + \Gamma_d = 0$ ，如下：

$$-\frac{K(l^2 - 1)}{2a^2} \sin 2(\phi_2 - \phi) + \frac{\varepsilon_o \Delta\varepsilon}{2} E^2 \sin 2\phi = 0 \quad (2-22)$$

解此方程式可得到：

$$\phi_1 = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{\sin 2\phi_2}{A + \cos 2\phi_2} \right) \quad (2-23)$$

其中 $A = \frac{\Delta\varepsilon \cdot a^2 E^2}{K(l^2 - 1)}$ 。 ϕ_1 代表的就是外加電場 E 下，液晶球指向矢和電場的夾角。特別注意的是當 $\phi_2 = \pi/2$ 時，液晶分子欲開始轉動，此時的電壓為臨界值。所以將 $\phi_2 = \pi/2$ 代入式(2-22)中，可求出臨界電壓：

$$V_{th} \approx \frac{d}{a} \sqrt{\frac{K(l^2 - 1)}{\varepsilon_o \cdot \Delta\varepsilon}} \quad (2-24)$$

臨界電壓值和液晶盒厚度(d)、液晶球大小(a)、有效彈性常數(K)、

相對介電常數($\Delta\varepsilon$)和液晶球形狀(l)相關[19]。液晶球長寬比愈大，表示液晶球形狀被延展，愈偏離球形。

式(2-24)可推得結論如下：液晶盒厚度(d)愈大則臨界電壓愈大；愈不規則的液晶球形狀(l)則臨界電壓愈大，但液晶球(a)愈大則導致臨界電壓變小。彈性常數也和臨界電壓成正比，選用相對介電常數高的液晶材料可降低臨界電壓。但(2-24)的公式需做進一步修正，因液晶球裡包含聚合物和液晶材料，其介電常數 ε_p 和 ε_{LC} 並不相等，而且和頻率相關。所以外加在液晶盒上的電場大小(E_1)並不等於液晶分子感受

到的電場大小(E_2)，而是有一個比例關係： $E_2 = E_1 \frac{3\varepsilon_p}{2\varepsilon_p + \varepsilon_{LC}}$ [18]。將其

代入式(2-24)修正後可得到新的電壓值：

$$V_c \approx \frac{d}{3a} \left(\frac{\varepsilon_{LC}}{\varepsilon_p} + 2 \right) \sqrt{\frac{K(l^2 - 1)}{\varepsilon_o \cdot \Delta\varepsilon}} \quad (2-25)$$

V_{th} 為液晶實際感受到的電壓。 V_c 則是外加於液晶盒之電壓大小，由於液晶和聚合物的介電常數不一樣，是有一比例關係，類似分壓的觀念，故 $V_c > V_{th}$ 。

(5)液晶球之動態響應[18]：

回復時間(relaxation time)：

當外加電場移除時，液晶球指向矢回復到原來狀態所需的時間為回復時間。考慮彈性力矩、黏滯力矩的平衡狀態： $\Gamma_d + \Gamma_v = 0$ ，其中

$\Gamma_v = \gamma_1 \frac{d\phi}{dt}$ ， γ_1 為液晶的轉動黏滯係數。可求出回復時間之表示式：

$$\tau_{off} \approx \frac{\gamma_1 \cdot a^2}{K(l^2 - 1)} \quad (2-26)$$

此關係式中，若液晶的轉動黏滯係數愈大或液晶球愈大的話，回復時間將變慢。若是彈性常數愈大，或液晶球形狀愈不規則的話，則回復

時間愈快。

反應時間(response time)：

反應時間定義為加電場之後，液晶球指向矢轉動至平衡態所需的時間。考慮液晶球之彈性力矩、電場力矩、黏滯力矩的平衡：

$\Gamma_d + \Gamma_e + \Gamma_v = 0$ 。求得之反應時間為：

$$\tau_{on} \approx \frac{\gamma_1}{\epsilon_o \cdot \Delta\epsilon \cdot E^2 - K(l^2 - 1)/a^2} \quad (2-27)$$

由式(2-27)可得知，外加電場愈大的話，反應時間會愈快；同時，若相對介電常數愈大也會致使反應時間變快。而不規則之液晶球形狀、愈小的液晶球、轉動黏滯係數愈大都將導致反應時間變慢。當外加極

大電場時，反應時間趨近於 $\tau_{on} \approx \frac{\gamma_1}{\epsilon_o \cdot \Delta\epsilon \cdot E^2}$ ，電場是影響反應時間的主

要原因。



第3章 實驗方法及光電特性之量測

3.1 液晶盒樣品製作

本論文使用的液晶空盒是由 EHC 生產製造，然後灌入在實驗室調配好的液晶混合物。液晶空盒是由兩片 ITO 導電玻璃基板組成，玻璃基板上鍍有垂直配向層，使液晶指向矢垂直玻璃基板排列。配向層沒有摩擦處理。準備的液晶盒厚度分別有 $5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 和 $15\mu\text{m}$ 。摻雜染料的液晶凝膠是由負型液晶、聚合物單體、二色性染料以一定比例混合而成。

材料準備：

負型液晶：ZLI-4788 (Merck, $n_e=1.6567$, $n_o=1.492$, $\Delta n=0.1647$ 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、SI426和SI486 (Mitsui, Japan)

將負型液晶、聚合物單體、二色性染料以一定比例調配後，我們將一磁石攪拌棒放入裝有液晶混合物之玻璃瓶，放置加熱台上。設定轉速 280rpm 、溫度 40°C ，加熱攪拌約一小時，目的是確保材料能均勻地混合溶解。

灌液晶混合物：

先將液晶空盒置於溫度 40°C 之加熱台上，預熱 10 分鐘，使液晶空盒受熱均勻。再把液晶混合物灌入液晶空盒，灌好之後，將液晶盒放到已設定溫度之溫控台，放置時間 5 分鐘使之均勻受熱。再照紫外光

(波長為 365nm)聚合，聚合時間為 90 分鐘。製作完成後之樣品結構如圖 2-3(a)。

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
Iris	
White light	Taiwan Fiber Optics/ LSH-150F

表 3-1 實驗儀器表

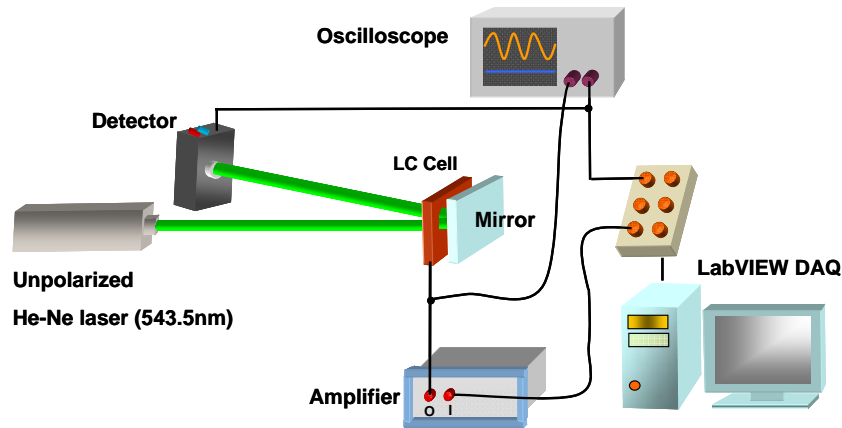


圖 3-1 電光特性量測裝置

圖 3-1 是量測液晶盒電光特性的實驗裝置。入射光源是非極化 (Un-polarized) 的綠光氦氖雷射，其波長為 543.5nm。為了測量樣品的反射率，我們在液晶盒後方放置一面反射鏡，使正向入射液晶盒之光源，經反射鏡反射(反射角度約 5°)，最後由光偵測器接收反射之訊號。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，此輸入電訊號透過 20 倍之電壓放大器，將電壓增益再施加於液晶盒。液晶盒之反應時間由示波器擷取。另一方面，我們也用白光光源測量摻雜染料之液晶凝膠的反射及穿透頻譜，裝置如圖 3-2。白光光源經過液晶盒樣品後由光譜儀接收訊號，並在電腦顯示其頻譜。

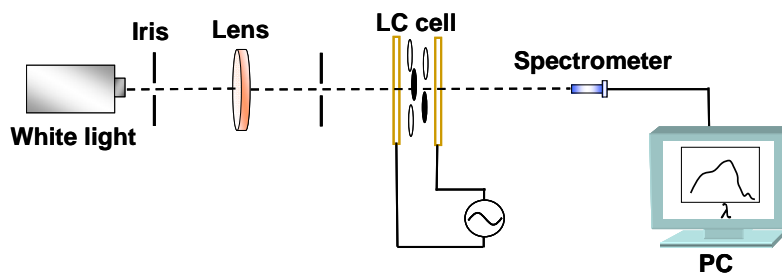


圖 3-2 頻譜量測裝置

第4章 實驗結果與討論

4.1 摻雜染料之液晶凝膠的電光特性

圖 4-1 是液晶盒的電光特性圖，即反射率在不同電壓的變化。實驗中，我們測量的是歸一化之反射率，基板造成的所有反射損耗將被忽略。液晶盒的製作條件 ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5wt%: 5wt%，液晶盒厚度 $5\mu\text{m}$ ，光聚合溫度(Curing temperature): 10°C ，紫外光強度： $2.6\text{ mW}/\text{cm}^2$ 。由圖中可知，反射率會隨著電壓上升而下降。因為 0 V_{rms} 狀態下，液晶分子、染料分子和聚合物網絡都是垂直玻璃基板排列，光吸收程度小且沒有散射作用，因此在 0 V_{rms} 時反射率會最高，呈現亮態。當外加電壓超過臨界電壓時，液晶分子帶動染料分子開始轉動，電壓愈大，則光吸收和光散射作用愈大，造成反射率隨電壓下降。此液晶樣品的最大反射率(R_{max}) $\sim 55\%$ 、臨界電壓(V_{th}) $\sim 5.82\text{V}_{\text{rms}}$ 、對比度(Contrast Ratio) $\sim 450:1$ ，對比度是 0 V_{rms} 和 30 V_{rms} 的反射率比值。為增加實驗結果的準確性，我們重複量測電光特性曲線數遍，以確定每一曲線都具重複性。

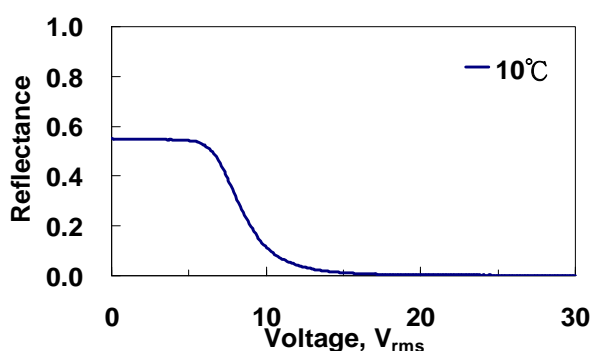


圖 4-1 液晶盒之電光特性 (光聚合溫度 10°C)

摻雜染料之液晶凝膠的優點之一就是不需偏光片。我們將樣品置於只有一片偏振片之顯微鏡下，並轉動樣品角度觀察摻雜染料之液晶凝

膠的形態，其形態並不因入射光偏振態改變而變化，如圖 4-2 所示。為更一步驗證摻雜染料之液晶凝膠和光偏振態無關的特性，我們做了定量的測量：圖 3-1 量測裝置加入一線偏光片於雷射光源和液晶盒之間，轉動偏光片的角度，產生不同偏極化的光並量測液晶盒的反射率，實驗結果如圖 4-3。圖為不同外加電壓時(0V、8V、10V、30V)，由不同線偏光所量到的反射率分佈。0 V_{rms} 時反射率 R ~0.55，實驗結果顯示在不同的線偏光下，量到的反射率值幾乎一致。此結果和理論計算結果(圖 2-7)相符，證明摻雜染料之液晶凝膠的確和光的偏振態無關，也就是不需要偏光片。

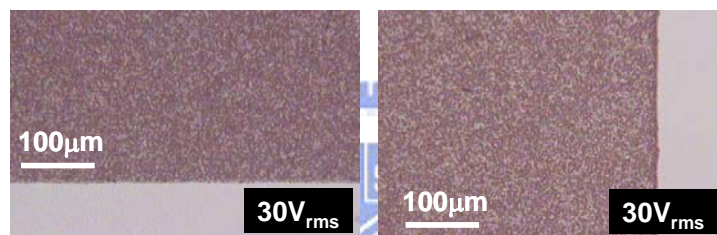


圖 4-2 使用偏光顯微鏡觀察摻雜染料之液晶凝膠的形態

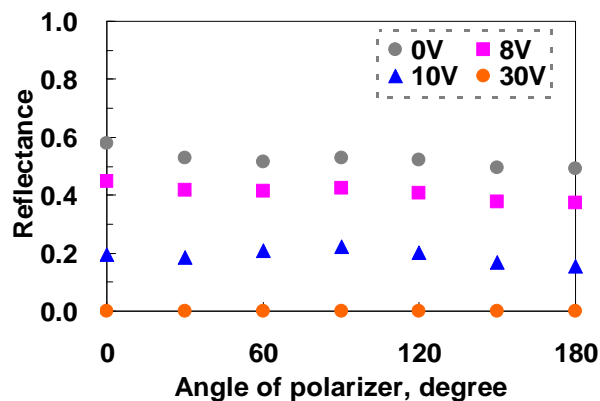


圖 4-3 入射光偏振方向與反射率的關係

4.2 製作條件對摻雜染料之液晶凝膠電光特性影響

4.2.1 光聚合溫度之影響

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電光特性的影響。將已灌好的液晶盒放置設定溫度之溫控台，照紫外光聚合90分鐘。製作條件為：ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5wt%: 5wt%，紫外光強度 2.6 mW/cm^2 ，液晶盒厚度 $5 \mu\text{m}$ ，光聚合溫度分別設定 10°C 、 20°C 、 30°C 和 40°C 。圖 4-4是不同光聚合溫度下的電光特性圖。 0 V_{rms} 時是亮態，反射率最大，且反射率隨電壓上升而下降。此外，光聚合溫度也影響摻雜染料之液晶凝膠的電光特性。隨著光聚合溫度升高，最大反射率值會逐漸減小。因為低溫製作下，除了形成較堅固的聚合物網絡，聚合物網絡也較小、較密，使得液晶和染料分子排列整齊，更垂直基板排列，因而染料吸收係數小，反射率大。我們藉由偏光顯微鏡觀察不同光聚合溫度下的摻雜染料之液晶凝膠的聚合物網絡疏密，如圖 4-5。溫度愈低，則聚合物網絡愈密、愈小，而且暗態效果也較好；溫度愈高，則聚合物網絡愈疏、愈大。

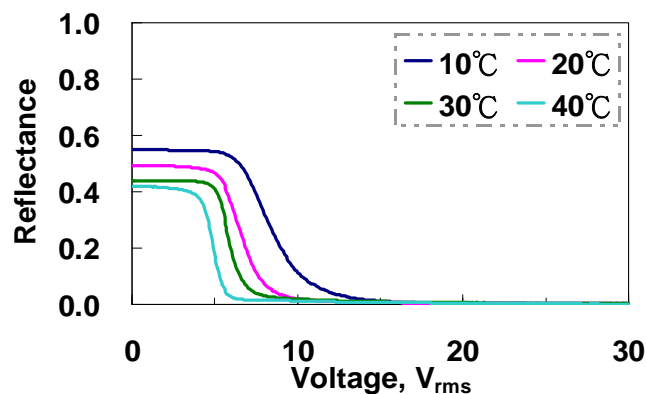


圖 4-4 改變光聚合溫度之電光特性圖

再者，聚合物網絡愈小導致液晶所受之錨定能量大，因此在低溫製作下的液晶盒需要較高的電壓才能驅使液晶轉動，可得知臨界電壓隨著光聚合溫度上升而降低。

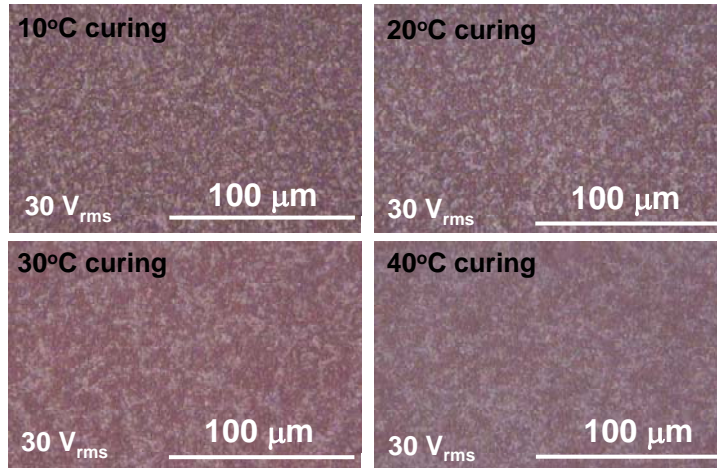


圖 4-5 偏光顯微鏡觀察不同光聚合溫度之摻雜染料之液晶凝膠

圖 4-6 是最大反射率和臨界電壓對光聚合溫度的分佈。當光聚合溫度從 10 °C 上升到 40 °C 時，最大反射率從~ 55% 下降至~ 42%；同時，聚合溫度的上升也導致臨界電壓從 5.82 V_{rms} 下降到 3.72 V_{rms} 。所以，摻雜染料之液晶凝膠的電光特性是和光聚合溫度習習相關。

對比度是液晶顯示元件的重要考量，我們在此定義對比度(Contrast ratio)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 4-7(a) 所示。聚合溫度 10 °C 時，對比度可達~ 450:1；溫度 20 °C 時，對比度~ 240:1；溫度 30 °C 時，對比度~ 200:1。隨著光聚合溫度上升，對比先降後升。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。但是，當光聚合溫度大於 30 °C 時，我們發現有動態散射(dynamic scattering)產生，液晶和染料分子在聚合物網絡中持續擾動，導致暗態值減小，有助於對比度提升。但在高溫製作下，聚合物網絡強度略顯不足，我們試加高電壓或多次驅動後容易損壞。

反應時間也是液晶顯示元件的重要考量之一，一般主客型液晶顯示

器的反應時間約50 ms。由於摻雜染料之液晶凝膠有聚合物網絡結構，可提供液晶指向矢額外的回復力，使液晶回復速度更快，故可降低液晶回復時間。圖 4-7(b) 為光聚合溫度10 °C時，摻雜染料之液晶凝膠的反應時間。我們施加1 kHz的方波，當電壓由0 V_{rms} 切換到30 V_{rms} 時，定義反射率從90%到10%變化的這段時間是上升時間(Rise time)，約0.4 ms，如圖 4-8(a)；電壓從30 V_{rms} 切換到0 V_{rms} 時，定義為衰減時間(Decay time)，約6 ms，如圖 4-8(b)。光聚合溫度對反應時間的影響，上升時間約0.4 ms，改變光聚合溫度對上升時間影響不大，而衰減時間隨溫度上升而從 6.4ms (10 °C)增加到 22.7 ms (40 °C)，反應時間遠比一般主客型液晶顯示器快約7倍。特殊的聚合物網絡結構的確可提供液晶回復力，加快反應時間，而聚合物網絡愈小、愈密，提供的回復力便愈大，這是因為液晶所受之錨定能較大。式(2-26)之回復時間即衰減時間，式(2-27)之反應時間即上升時間，這兩式說明聚合物網絡大小對衰減時間和上升時間的影響，聚合物網絡愈小則衰減時間愈快。且上升時間主要由電場大小決定，和電場平方成反比，電場愈大則上升時間愈快，所以不同聚合溫度下之上升時間幾乎一致，遠快於衰減時間。

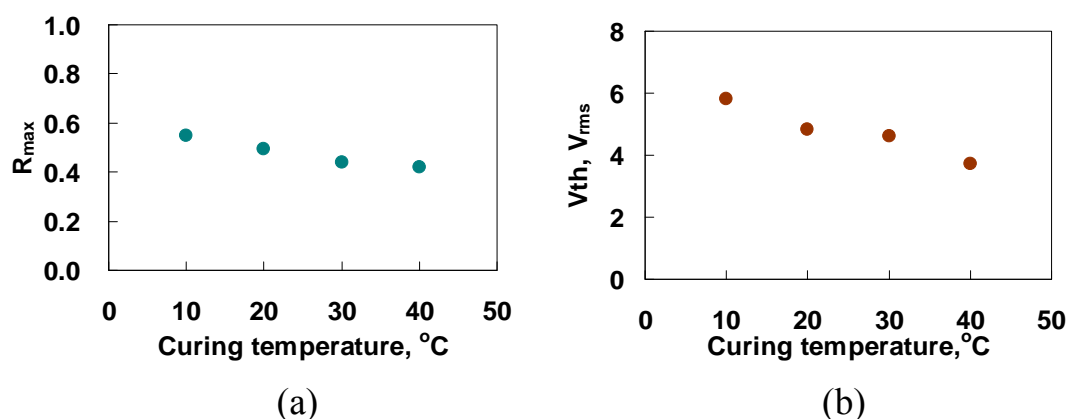


圖 4-6 (a)光聚合溫度與最大反射率的關係 (b)光聚合溫度與臨界電壓的關係

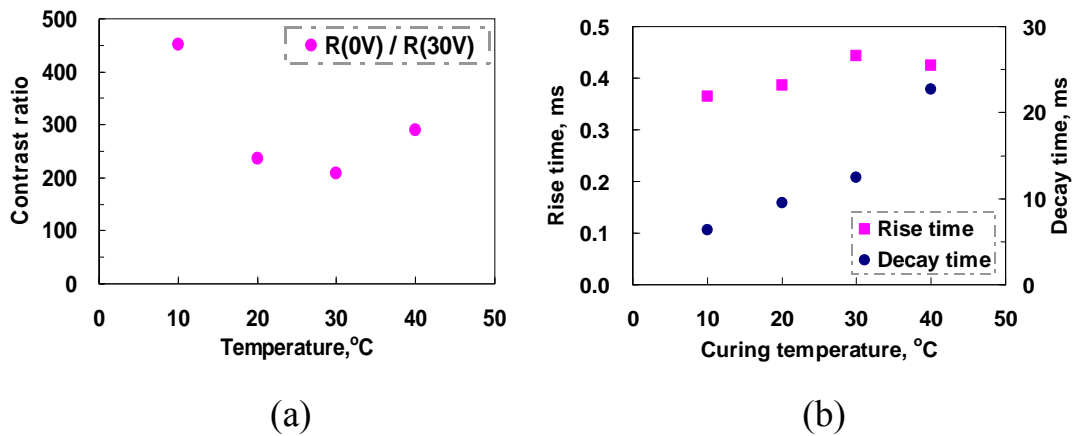
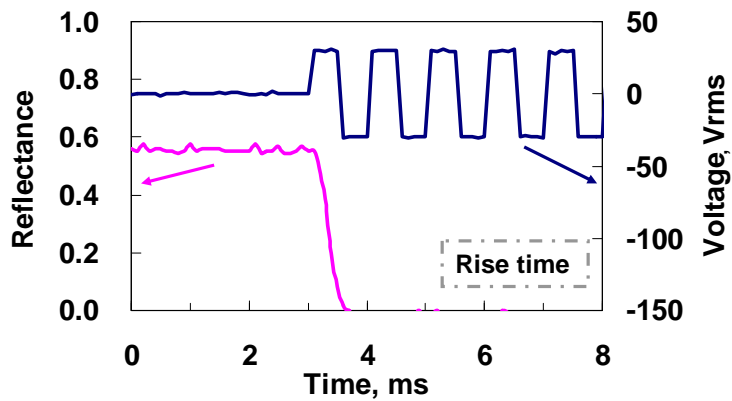
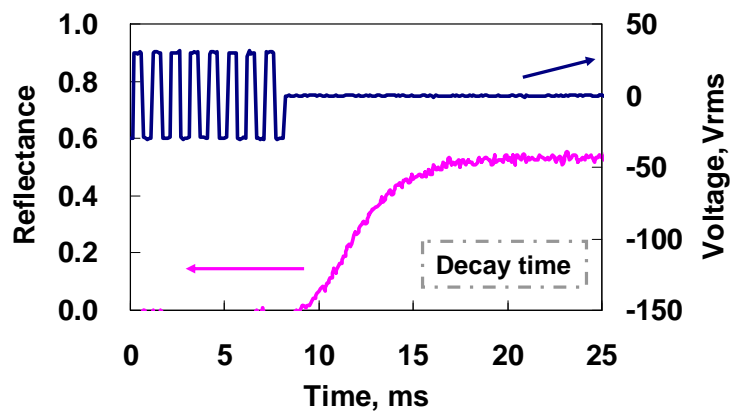


圖 4-7 (a)光聚合溫度與對比度的關係 (b) 光聚合溫度與反應時間的關係



(a) 上升時間



(b) 衰減時間

圖 4-8 摻雜染料之液晶凝膠的反應時間 (a)上升時間，(b)衰減時間

4.2.2 紫外光照射強度之影響

本節討論UV光照射強度對摻雜染料之液晶凝膠的電光特性影響，將已灌好液晶混合物的樣品放置在已設定溫度之溫控台，再照射不同強度紫外光，照光時間90分鐘，我們藉由控制紫外光照射的高度而獲得不同強度的紫外光。製作條件：ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5wt%: 5wt%，光聚合溫度10 °C，紫外光強度分別為2.6 mW/cm²、1.37 mW/cm²、0.73 mW/cm²、0.35 mW/cm²，液晶盒厚度是5 μm。

圖 4-9是不同紫外光強度下的電光特性圖，反射率隨著電壓增加而下降。同時，隨著紫外光強度愈大，最大反射率上升。因為在強紫外光照射下，形成較密的聚合物網絡結構，因此聚合物網絡較小，使得液晶和染料分子所受的邊界作用能量大，此狀況下的染料分子排列較整齊而光吸收係數小。根據式(2-24)，聚合物網絡愈小，需愈高的電壓才能驅使液晶轉動(a 愈小， V_{th} 愈大)，實驗結果亦如此，所以臨界電壓隨著紫外光強度增加而上升。上一節中，改變光聚合溫度會造成電光特性曲線斜率不一，而改變紫外光強度的電光特性曲線，其斜率類似。而且，某一紫外光強度條件下，部分曲線會重疊。

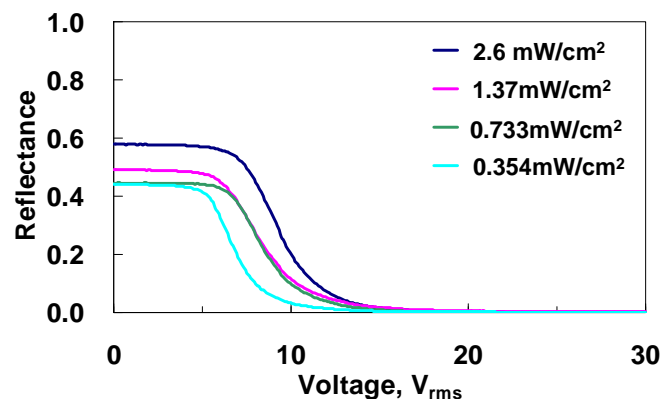


圖 4-9 改變紫外光照射強度之電光特性圖

圖 4-10 分別是最大反射率和臨界電壓對紫外光強度的分佈。最大反射率隨紫外光強度增加而從 0.44 上升至 0.57。臨界電壓隨紫外光強度增加而從 4.82 V_{rms} 至 5.92 V_{rms} 。相較於光聚合溫度效應，紫外光強度改變對參數的影響較不顯著，主要的影響還是取決於光聚合溫度。所以，我們可藉由微調紫外光強度來達到想要的參數。

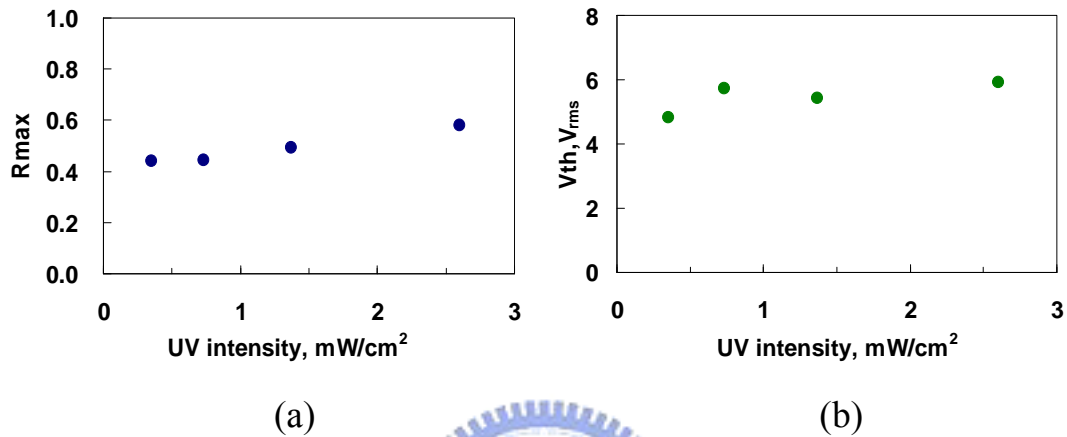


圖 4-10 (a)紫外光強度與最大反射率的關係 (b)紫外光強度與臨界電壓的關係

圖 4-11 為反應時間在不同紫外光強度下的變化，由於聚合物網絡結構提供液晶指向矢額外的回復力，故可降低反應時間。不同紫外光強度的上升時間幾乎一致，約為 0.4 ms；衰減時間隨著紫外光強度而減小，從 9 ms 到 6.88 ms，和我們預測的結果一致：聚合物網絡愈小，反應時間會愈快。

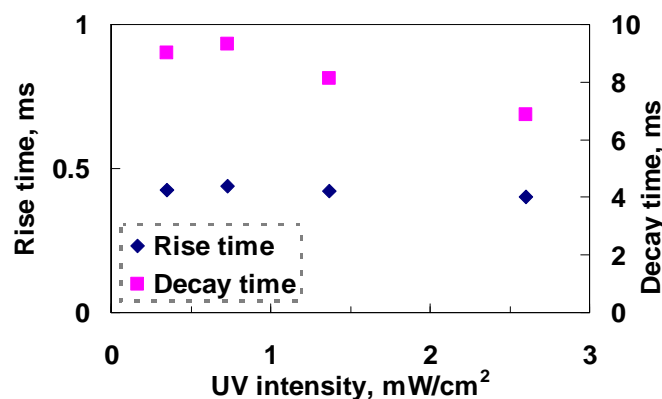


圖 4-11 紫外光強度與反應時間的關係

4.3 材料濃度對摻雜染料之液晶凝膠電光特性之影響

4.3.1 聚合物單體濃度之影響

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=3,5,7)，光聚合溫度：20°C，紫外光強度：2.6 mW/cm²，液晶盒厚度 5μm。在不同聚合物單體濃度下(3wt%、5wt%、7wt%)，摻雜染料之液晶凝膠的電光特性如圖 4-12 所示，電光特性曲線明顯地偏移。

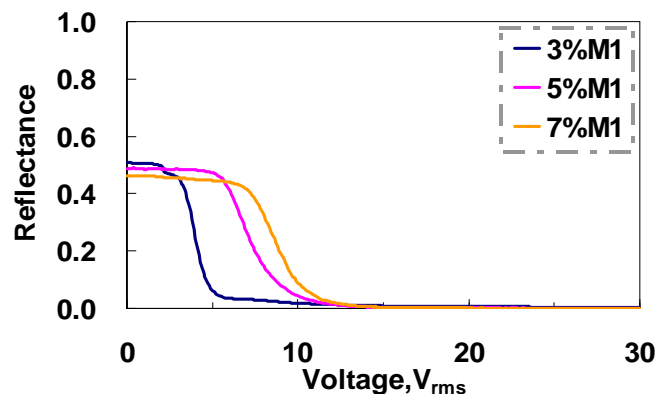


圖 4-12 不同單體濃度的電光特性圖

隨著聚合物單體濃度增加，臨界電壓從 2.1 V_{rms} (at 3%wt M1) 上升到 6.52 V_{rms} (at 7%wt M1)，且最大反射率些微下降 (從~ 51%到~ 46%)，同時，對比度從 222:1 上升到 486:1。因為單體濃度愈大，形成愈密的聚合物網絡結構，液晶需更高電壓才能驅動，因此臨界電壓隨著單體濃度增加而明顯上升，如圖 4-13(b)。單體濃度為 3 wt%、5 wt%、7 wt%時，臨界電壓分別是 2.1 V_{rms}、4.82 V_{rms}、6.52 V_{rms}。而且聚合物網絡愈密，致使光散射更強烈，經由多重散射和吸收作用，暗態將更暗，因而對比度上升，如圖 4-14(a)。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 4-13(a)。

圖 4-14(b)為單體濃度與反應時間的關係，上升時間不因單體濃度增加而變化，介於 0.2~0.4ms，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，衰減時間便愈快，從 52 ms (at 3 wt% M1) 到 7.3 ms (at 7% M1)。實驗結果得知，單體濃度增加明顯降低摻雜染料之液晶凝膠的衰減時間，但卻犧牲低臨界電壓的優點。

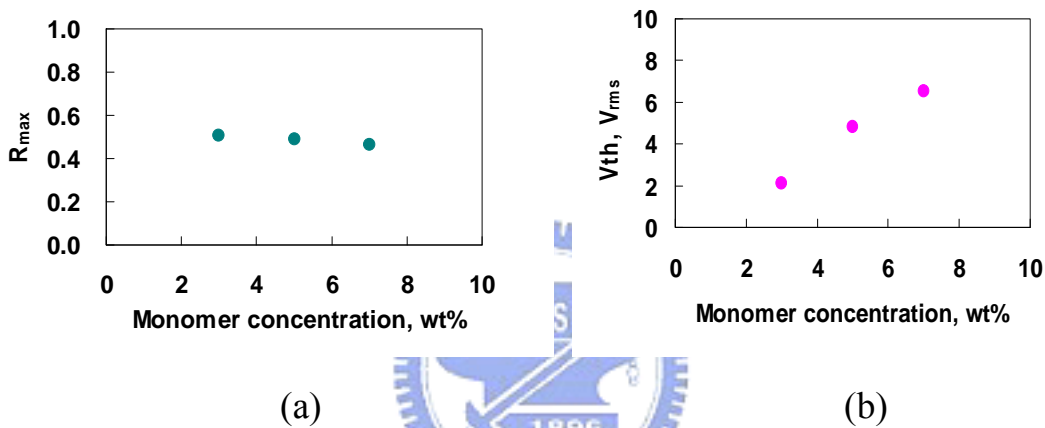


圖 4-13 (a)單體濃度與最大反射率的關係 (b)單體濃度與臨界電壓的關係

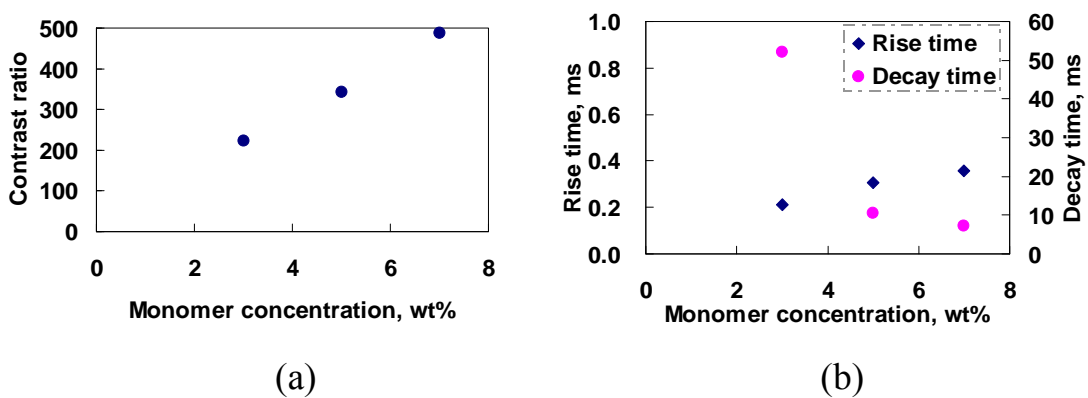


圖 4-14 (a)單體濃度與對比度的關係 (b)單體濃度與反應時間的關係

4.3.2 染料濃度之影響

本節討論染料濃度對電光特性之影響。液晶盒的製作條件：ZLI4788: M1: S428 = (95-Y)wt% : 5 wt% : Y wt% (Y=3,5,7)，光聚合溫度：20 °C，紫外光強度：2.6 mW/cm²，液晶盒厚度 5 μm。在不同染料濃度 (3wt%、5wt%、7wt%) 下，摻雜染料之液晶凝膠的電光特性如圖 4-15 所示，改變染料濃度也導致電光特性曲線變化。

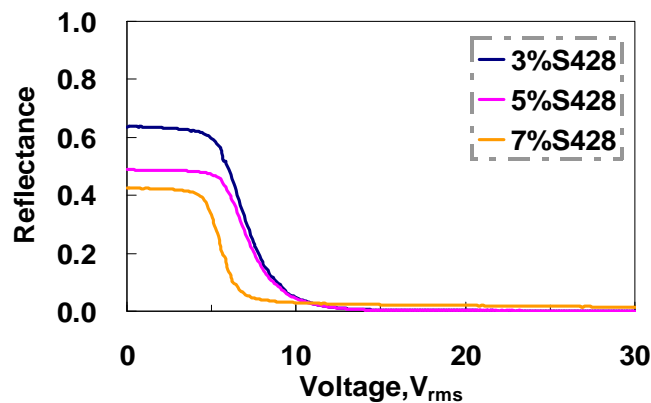


圖 4-15 不同染料濃度的液晶盒電光特性圖

隨著染料濃度的增加，光吸收率會增加，所以最大反射率隨著染料濃度增加而下降，最大反射率從~ 63% (at 3 wt% S428)下降至~ 42.5% (7 wt% S428)，如圖 4-16(a)。臨界電壓變化如圖 4-16(b)，因為臨界電壓由聚合物網絡大小和液晶本身參數決定，改變染料濃度對臨界電壓的影響不大，在 3 wt%、5 wt%、7 wt%染料濃度下分別是 4.62 V_{rms}、4.82 V_{rms}、4.14 V_{rms}。理論上提高染料濃度能增加光吸收效應，使反射率下降，暗態值更低，因而對比度提高。但實驗觀察的對比度變化隨染料濃度增加而降低，如圖 4-17(a)，對比度分別為 CR(3wt% S428)= 668:1、CR(5 wt% S428)=342:1、CR(7 wt% S428)=31:1。高染料濃度時，需更高的操作電壓(>30 V_{rms})才能到達暗態，因為染料分子是跟著液晶轉動，但若染料濃度太高時，黏滯係數太大造成需更大電

壓才能讓染料轉動。同時，染料濃度改變也造成顏色變化，染料濃度愈大導致顏色變深紅。

圖 4-17(b)為染料濃度與反應時間的關係，上升時間都是~ 0.3ms；而衰減時間隨染料隨濃度上升而增加，從 9.8 ms (at 3wt% S428) 上升到 20.96 ms (at 7wt% M1)，因為染料濃度太高致使黏滯係數增加，增加液晶回復到初始狀態的時間。而且，染料濃度再提高的話，混合物可能無法均勻溶解。

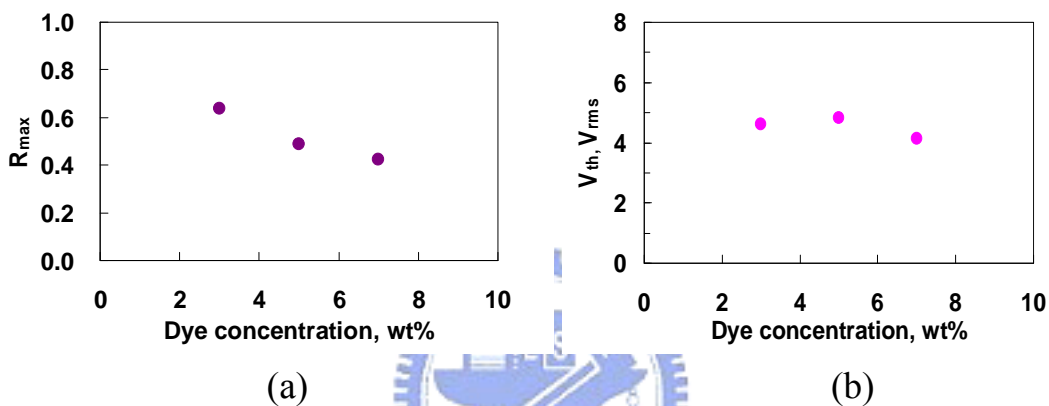


圖 4-16 (a)染料濃度與最大反射率的關係 (b)染料濃度與臨界電壓的關係

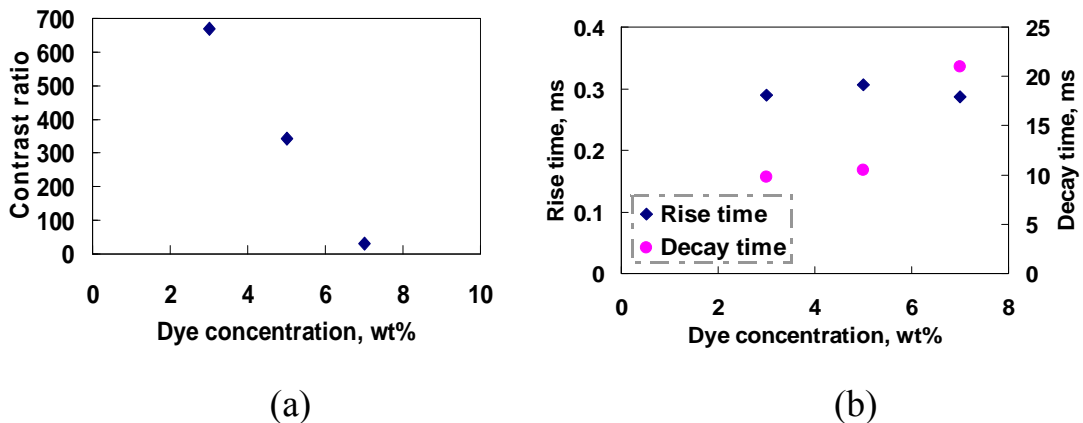


圖 4-17 (a)染料濃度與對比度的關係 (b)染料濃度與反應時間的關係

4.4 液晶盒厚度對電光特性之影響

本節討論液晶盒厚度對電光特性之影響。液晶盒的製作條件：ZLI4788: M1: S428 = 90wt% : 5 wt% : 5wt%，光聚合溫度：30 °C，紫外光強度：2.6 mW/cm²，液晶盒厚度分別為 5 μm 和 8 μm。圖 4-18 為不同液晶盒厚度的電光特性圖，明顯看出液晶盒厚度增加會造成最大反射率下降。原因之一是液晶盒厚度增加使光線行經距離變長，進而吸收和散射交互作用導致反射率衰減；另一原因是厚度增加造成液晶分子和染料分子的排列較不整齊，垂直基板排列的程度不若 5 μm 之液晶盒，因而吸收和散射增加，造成最大反射率下降。圖 4-19 為液晶盒厚度和對比度的關係，定義對比度是 0 V_{rms} 和 30 V_{rms} 的反射率比值。一般而言，我們可藉由增加液晶盒厚度提升對比度，實驗結果中，對比度雖然從 208:1 (厚度 5 μm) 增加到 264:1 (厚度 8 μm)，但卻使最大反射率下降約一半，從 ~ 44% 降至 ~ 25%。臨界電壓也因液晶盒厚度增加而從 4.9 V_{rms} 上升到 5.9 V_{rms}，和一般純液晶系統不一樣，添加聚合物的系統，其臨界電壓值和液晶盒厚度相關。式(2-24)

$$V_{th} = \frac{d}{a} \sqrt{\frac{K(l^2 - 1)}{\epsilon_o \cdot \Delta\epsilon}}$$
 中說明了 d 愈大則 V_{th} 愈大，聚合物網絡的大小一樣。除

此之外，我們也使用 15 μm 厚度的液晶盒，但因厚度太大導致液晶和染料分子排列不均勻，故不考慮使用 15 μm 的液晶盒。反應時間方面，液晶盒厚度增加時，上升時間幾乎相同(0.44 ms 到 0.61 ms)；而衰減時間些微改變，從 12.47 ms 到 14.45 ms。原則上，我們不傾向增加液晶盒厚度來提升對比度，這將犧牲最大反射率值近一半。

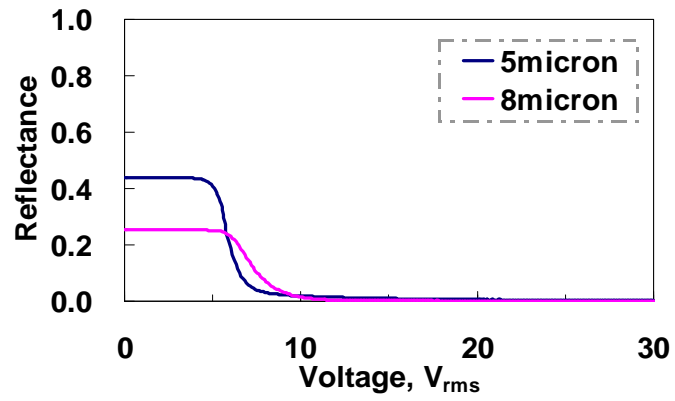


圖 4-18 不同液晶盒厚度的電光特性圖

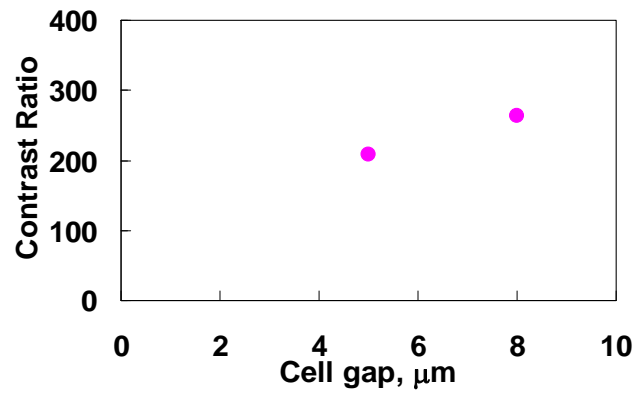


圖 4-19 液晶盒厚度與對比度的關係

4.5 染料種類與顏色的變化

目前我們摻雜 S428 染料的液晶凝膠呈現暗紅色非黑色。S428 原為黑色染料，但摻雜在液晶凝膠中可能跟液晶、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。為了改善顏色而達到黑白顯示器，我們試了幾款染料：SI486、SI426。這三款染料做的液晶凝膠顏色如圖 4-20，S428 呈暗紅色，SI426 是亮紅色，SI486 偏黃色，摻雜不同染料之液晶凝膠呈現不一樣的顯示顏色。除了上述染料外，也感謝交通大學應化系許千樹教授提供兩款染料 (染料 A 和染料 B)，B 染料之化學式如圖 4-21。添加 1wt% 的 A 染料和 4wt% S428 之液晶凝膠顏色較黑，圖 4-20(d)。另外也混合 1wt% 的 B 染料和 3wt% S428，得到的液晶凝膠顏色如圖 4-20(e)。所以挑選穩定性高的黑色染料，或適當地調整染料種類及比例，是可以實現黑白顯示器。各染料之頻譜列於附錄。

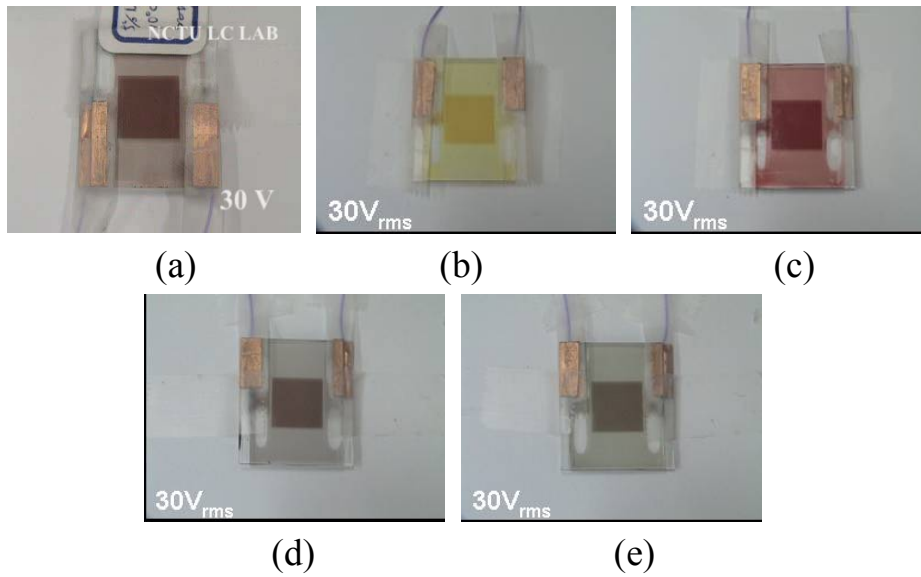


圖 4-20 摻雜染料之液晶凝膠的液晶盒照片

- (a) ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%
- (b) ZLI4788: M1: SI486 = 90wt%: 5 wt%: 5wt%
- (c) ZLI4788: M1: SI426 = 90wt% : 5 wt% : 5wt%
- (d) ZLI4788: M1: Dye A = 95wt%: 4 wt%: 1wt%
- (e) ZLI4788: M1: S428: Dye B = 91wt%: 5 wt%: 3wt%: 1wt%

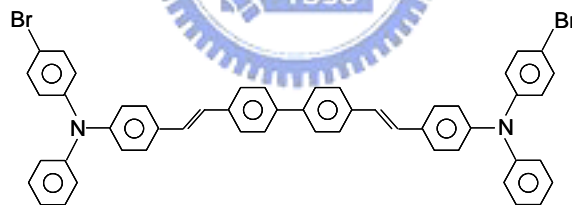


圖 4-21 染料 B 的分子結構

4.6 實驗結果討論

4.6.1 結果整理

根據 4.5 的實驗結果，我們將各項參數，包括光聚合溫度、紫外光強度、液晶盒厚度、染料濃度、聚合物單體濃度對摻雜染料之液晶凝膠的電光特性影響整理如下列各表格：

紫外光強度：2.596 mW/cm²，

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

		CR	R _{max} (%)	V _{th} (voltage)	T _{on} (ms)	T _{off} (ms)
Curing temperature (°C)	10	452:1	55	5.82	0.365	6.362
	20	236:1	50	4.82	0.385	9.534
	30	208:1	44	4.62	0.443	12.47
	40	290:1	42	3.72	0.425	22.7

表 4-1 光聚合溫度對各項參數之影響整理表

光聚合溫度：30°C，

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

		CR	R _{max} (%)	V _{th} (voltage)	T _{on} (ms)	T _{off} (ms)
UV intensity (mW/cm ²)	2.596	208:1	44	4.62	0.443	12.47
	1.371	230:1	38	4.12	0.333	14.24
	0.733	194:1	43	3.92	0.351	11.45
	0.354	134:1	38	3.12	0.324	19.25

表 4-2 紫外光強度對各項參數之影響整理表

光聚合溫度：30°C，紫外光強度：2.596 mW/cm²，

ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5wt%: 5wt%

		CR	R _{max} (%)	V _{th} (voltage)	T _{on} (ms)	T _{off} (ms)
Cell gap (μm)	5	208:1	44	4.62	0.443	12.47
	8	264:1	25	5.92	0.612	15.45

表 4-3 液晶盒厚度對各項參數的影響

光聚合溫度：20°C，紫外光強度：2.596 mW/cm²

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

		CR	R _{max} (%)	V _{th} (voltage)	T _{on} (ms)	T _{off} (ms)
Monomer concentration (X wt %)	3	222:1	50.8	2.1	0.213	52.19
	5	342:1	48.9	4.82	0.306	10.46
	7	486:1	46.4	6.52	0.359	7.33

表 4-4 聚合物單體濃度對各項參數之影響整理表

光聚合溫度：20°C，紫外光強度：2.596 mW/cm²

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

		CR	R _{max} (%)	V _{th} (voltage)	T _{on} (ms)	T _{off} (ms)
Dye concentration (Y wt%)	3	668:1	63.6	4.62	0.29	9.81
	5	342:1	48.9	4.82	0.306	10.46
	7	31:1	42.5	4.14	0.287	20.96

表 4-5 染料濃度對各項參數的影響

論文中我們共研究了光聚合溫度、紫外光強度、液晶盒厚度、單體濃度、染料濃度和染料種類對電光特性的影響。由實驗結果可知，光聚合溫度愈低的話，對比度愈高，反應時間快，但是導致臨界電壓上升。雖然在 40°C 時的臨界電壓小($\sim 3.72 V_{\text{rms}}$)，但反射率較低，反應時間慢($\sim 23 \text{ ms}$)，而且又有動態散射不穩定現象，所以我們傾向低溫光聚合製程而得到高對比度、高反射率及快速響應的特性。

在光聚合溫度 30°C 之紫外光強度效應時，臨界電壓會隨紫外光強度上升：從 $3.12 V_{\text{rms}}$ (0.354 mW/cm^2) 上升到 $4.62 V_{\text{rms}}$ (2.596 mW/cm^2)，響應速度變快：19.5 ms 到 13 ms，對比度也會些微上升。調整紫外光強度對參數的影響程度不若光聚合溫度，但些微的變化有利我們調整適當參數。紫外光愈強可得到高對比度、快速響應、高臨界電壓的特性。

液晶盒厚度的選用也是重要因素之一，增加液晶盒厚度可提升對比度，卻導致最大反射率下降且反應時間變慢。液晶盒厚度太大($> 8 \mu\text{m}$)還會造成液晶、染料分子排列不均勻。故使用 $5 \mu\text{m}$ 厚度的液晶盒可得到較佳效果。

此外，改變聚合物單體濃度或染料濃度也會影響此光電開關的特性。單體濃度增加致使對比度上升，響應時間變快，但臨界電壓升高 ($7 \text{ wt}\%$ 單體濃度時約 $6.52 V_{\text{rms}}$)，最大反射率變化幅度小。若要求高對比度、快速響應的特性，需選用高單體濃度，但會犧牲臨界電壓；若要求低臨界電壓，則選用低濃度單體，但反應時間變慢($\sim 52 \text{ ms}$)。相較之下， $5 \text{ wt}\%$ 或 $7 \text{ wt}\%$ 之單體濃度所表現的效果是我們可接受的。染料濃度的改變明顯反應在最大反射率和對比度的變化，但臨界電壓無明顯變化。選用 $3 \text{ wt}\%$ 或 $5 \text{ wt}\%$ 染料濃度比例都可得到高對比、高反射率和快速響應的效果。而且，調整染料濃度會造成顏色變化，這

是必需注意的一點。

整體而言，要得到高對比的液晶顯示元件，可採低溫光聚合 ($< 30^{\circ}\text{C}$)、增加液晶盒厚度、增加單體濃度或染料濃度。但是增加液晶盒厚度和染料濃度會降低反射率且反應時間變慢，而低溫光聚合、增加單體濃度和染料濃度導致操作電壓上升。除此之外，低溫光聚合、紫外光愈強和增加單體濃度會降低反應時間。依據實驗結果，我們選用液晶盒厚度 $5\ \mu\text{m}$ ，ZLI4788: M1: S428 = 90wt%: 5 wt%: 5wt% 之材料在光聚合溫度 10°C 和紫外光強度 $2.6\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 條件下製作，可得到高對比度($\sim 450:1$)但又不失快速響應($\sim 6.4\ \text{ms}$)，且高反射率($\sim 55\%$)光電開關。若選用液晶盒厚度 $5\ \mu\text{m}$ ，ZLI4788: M1: S428 = 92wt%: 5 wt%: 3wt% 之材料在光聚合溫度 10°C 和紫外光強度 $2.6\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 條件下製作，可得到最大反射率更高、反應時間更快的特性，但顏色會變化。



4.6.2 結果分析

添加 5%wt 濃度之二色性染料之平均吸收係數隨 θ 而變，如圖 4-22，依(2-3)式， θ 愈大則吸收係數愈大。

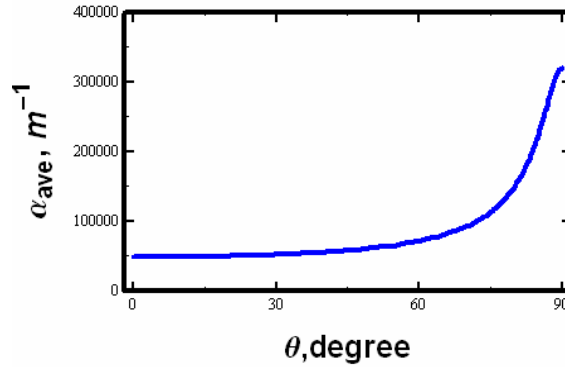


圖 4-22 吸收係數隨傾斜角 θ 的變化

考慮光聚合溫度實驗中，在電壓 $0V_{rms}$ 和 $30V_{rms}$ 下反射率的值。

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

製作條件：紫外光強度： 2.596 mW/cm^2 ，Cell gap: $5 \mu\text{m}$

Curing temperature	10°C	20°C	30°C	40°C
R(0V)	0.55026	0.49287	0.439423	0.419038
R(30V)	0.001217	0.002087	0.002115	0.001154

在高電壓 $30V_{rms}$ 時，液晶指向矢傾斜角度 $\theta \cong 90^\circ$ ，式(2-3)的平均吸收係數 $\alpha_{ave} = 0.3198 \mu\text{m}^{-1}$ 。此狀況下，因染料光吸收造成的衰減為 $e^{-\alpha_{ave}(90^\circ) \cdot 2d} \approx 0.04084$ ，扣掉吸收衰減項可得到平均散射係數 β_{ave} ：

$$R(90^\circ) \approx 0.04084 \cdot e^{-\beta_{ave}(\theta) \cdot 2d} \quad (4-1)$$

式(2-14)之 $\beta_{ave}(\theta)$ 包括了液晶濃度 ρ_o ，將 ρ_o 扣掉得到另一項散射係數：

$$\beta(\theta) = \frac{\sigma_{eff}(\theta)}{V} \quad (4-2)$$

電壓 $30V_{rms}$ 下，各條件之光聚合溫度的平均散射係數整理如下：

Curing temperature	10°C	20°C	30°C	40°C
$\beta_{ave}(90^\circ) [\mu m^{-1}]$	0.351327	0.297393	0.296061	0.356643
$\beta(90^\circ) [\mu m^{-1}]$	0.394745	0.334145	0.332653	0.400722

光聚合溫度愈低，散射係數愈大，但在 40°C 時，因動態散射反造成散射效果增加。此系統摻雜了染料和聚合物，因此入射光源經由不斷地被吸收和散射，衰減程度比一般只加聚合物的系統還強烈，我們相信光散射和光吸收之間還有一些耦合因素，使系統更加複雜。在此，我們只分別考慮吸收和散射項所造成的衰減。

接下來，我們欲單獨考慮散射係數，所以先去除染料成分，再以實驗測量反射率對電壓的變化。液晶盒同樣為垂直配向但沒有摩擦處理，材料是液晶加聚合物單體之混合物(ZLI4788: M1=95wt%:5wt%)，實驗示意如圖 4-23。

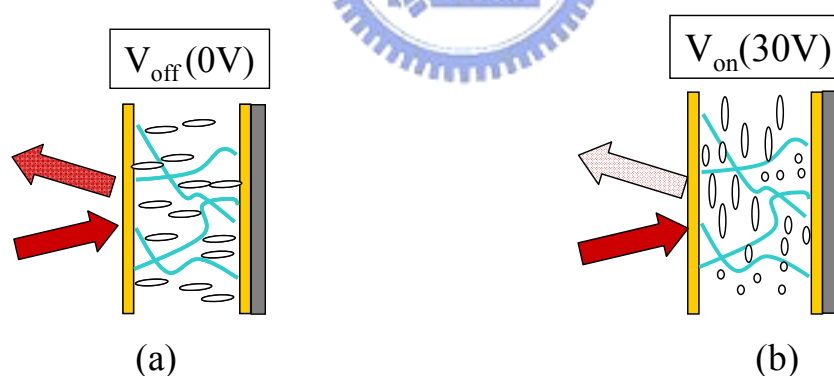


圖 4-23 測量液晶凝膠的散射參數 (a) V_{off} 狀態 (b) V_{on} 狀態

依照所量測的實驗數據，計算各別的平均散射係數。 $R(90^\circ) \approx e^{-\beta_{ave}(\theta) \cdot 2d}$

Curing temperature	10°C	20°C	30°C
R(30V)	0.00417	0.01025	0.02536

$\beta_{ave}(90^\circ) [\mu\text{m}^{-1}]$	0.547984	0.458048	0.367458
$\beta(90^\circ) [\mu\text{m}^{-1}]$	0.582962	0.487285	0.390913

光聚合溫度愈低，則散射係數愈大，這是因為聚合物網絡愈小造成光散射愈強烈。

考慮模擬計算結果： $R(\theta) \approx e^{-\alpha_{ave}(\theta) \cdot 2d} \cdot e^{-\beta_{ave}(\theta) \cdot 2d}$ 。同樣扣掉吸收衰減係數可得到平均散射係數 β_{ave}

Domain size	0.5 μm	1 μm	1.2 μm	2 μm	3 μm
R(90°)	0.0004316	0.00003346	0.000026015	0.0002573	0.0064082
$\beta_{ave}(90^\circ) [\mu\text{m}^{-1}]$	0.455005	0.710724	0.735897	0.506754	0.185229

我們採用散射理論為不規則繞射近似法，假設前提為 $kR \gg 1$ 及 $n_1/n_2 - 1 \ll 1$ ，散射係數的分佈如圖 4-24，不同角度下的散射程度不一，當 domain size $\sim 1.2\mu\text{m}$ 時，其散射強度會最大， $r > 1.2\mu\text{m}$ 時，散射係數隨著 domain size 增大而散射減弱；當 $r \gg 1.2\mu\text{m}$ ，散射係數將趨近定值。

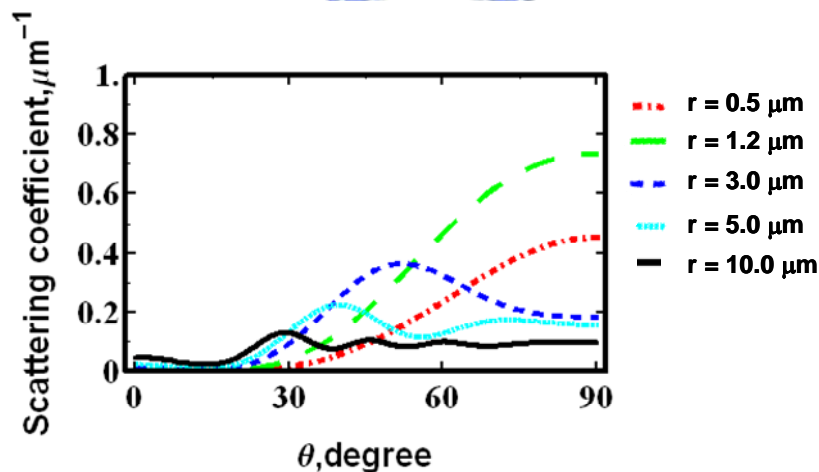


圖 4-24 散射係數和傾斜角 θ 的關係，在不同 domain size.

第5章 不需偏光片之軟性光電開關

5.1 軟性基板

下一代平面顯示器正朝著輕薄、省電、且方便攜帶性之軟性顯示技術的開發。我們遂提出使用摻雜染料之液晶凝膠製作不需偏光片的軟性反射式光電開關，此軟性光電開關具有彎曲和剪裁的特性。軟性基板方面，由工研院電光所提供[22]，此基板材質為聚碳酸酯 PC (polycarbonate)，其上鍍有垂直配向層使液晶指向矢沿垂直基板排列，但配向層沒有摩擦處理。此外，導電層材料使用具高穿透率和高導電特性的銦鋅氧化物 IZO (Indium-Zinc Oxide)，IZO 比起 ITO 更適用於軟性元件。為了維持軟性基板的間隙均勻度並加強軟性基板在撓曲時的穩定性，基板上具有十字微結構的間隙物(spacer)以維持基板厚度，如圖 5-1 所示。十字微結構的高度是 $5\mu\text{m}$ ，寬度約 $10\mu\text{m}$ ，間距約 $430\mu\text{m}$ 。

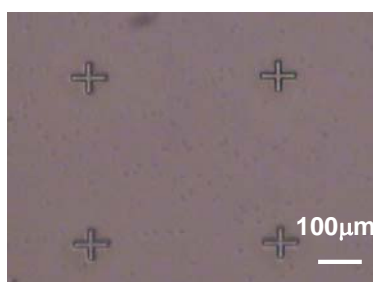


圖 5-1 十字型微結構的軟性基板

5.2 軟性光電開關特性量測

除了軟性基板的十字微結構外，垂直基板排列的聚合物網絡結構也可增加基板撓曲時的穩定性。圖 5-2 是不需偏光片的軟性反射式主客型液晶光電開關，我們在元件背後貼上白紙當做反射板，彎曲測試下施加電壓 $0 V_{rms}$ 與 $30 V_{rms}$ 的亮、暗狀態。也做了任意彎曲測試，軟性基板及摻雜染料之液晶凝膠的特性不變。

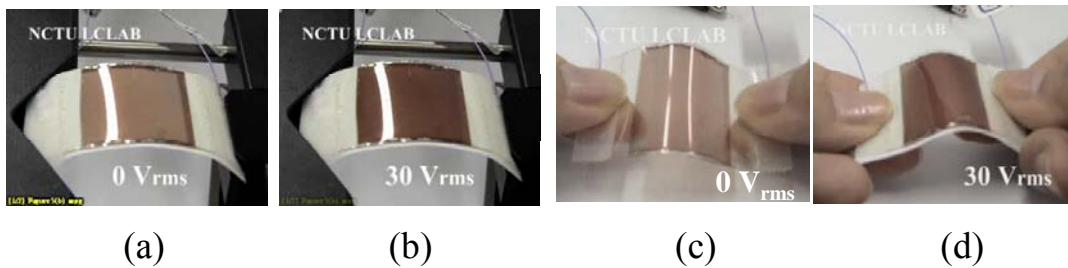


圖 5-2 不需偏振片之軟性反射式主客型液晶開關 (a)彎曲狀態電壓 $0 V_{rms}$ ，(b)彎曲狀態電壓 $30 V_{rms}$ ，(c)任意彎曲狀態電壓 $0 V_{rms}$ ，(d)任意彎曲狀態電壓 $30 V_{rms}$

為了測量軟性基板的彎曲特性，我們自組一實驗裝置測量不同曲率半徑(radius of curvature)下穿透率的變化。圖 5-3 是改變軟性基板曲率半徑的裝置，由支架上下方平均施加壓力而改變曲率。量測系統同圖 3-1 的架設，但將反射鏡拿開，使之成為量測穿透率之系統。圖 5-4 是電壓 $0 V_{rms}$ 和 $30 V_{rms}$ 的穿透率在不同曲率半徑的變化，當曲率半徑小於 30 mm 時， $0 V_{rms}$ 電壓下的穿透率些許下降，而且曲率半徑最小約 21 mm。不同曲率半徑時的反應時間如圖 5-5，反應時間定義是電壓 $0 V_{rms}$ 到 $30 V_{rms}$ 切換，穿透率從 10% \leftrightarrow 90% 變化所需的時間。R=infinity 時，反應時間約 15 ms，對比度約 20:1；R=21 mm 的反應時間約 12 ms，穿透對比度約 14:1。由於穿透率隨曲率半徑變小而降低，圖 5-5 中 R=21 mm 之曲線，其穿透率從 10% 到 90% 的變化所需

的時間會略小於其它曲率條件下。所以示波器量到的反應時間隨曲率半徑變小而變快。



圖 5-3 測量曲率半徑的裝置

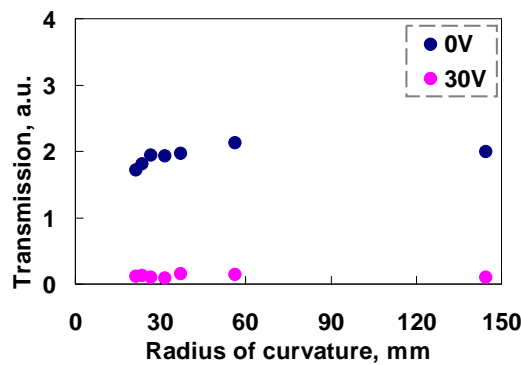


圖 5-4 穿透率在不同曲率半徑的變化

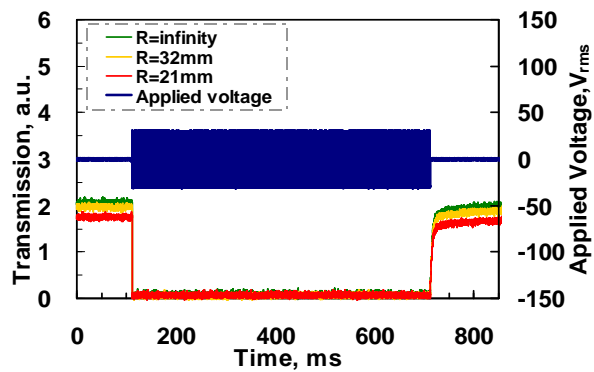


圖 5-5 不同曲率半徑下的反應時間

除了可撓曲特性外，此軟性液晶光電開關還具有可剪裁的特性，如圖 5-6 所示。我們將一片完整的軟性液晶盒樣品裁成兩半，再分別加上電壓測試，依然可以驅動，而且顯示效果跟未剪裁前一樣。而且，剪裁過程中並無液晶滲出，這是因為凝膠狀的液晶混合物防止液晶流

出，增加穩定性。圖 5-7 是剪裁前、後的軟性液晶光電開關的電光特性，曲線僅些微差異。

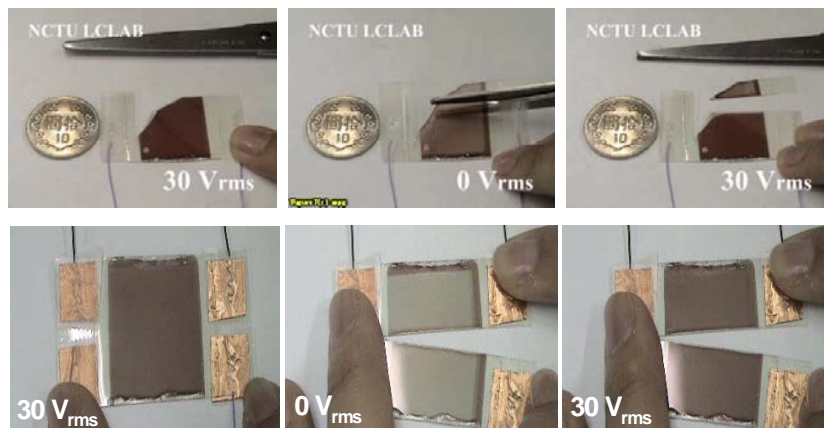


圖 5-6 可剪裁的軟性反射式光電開關

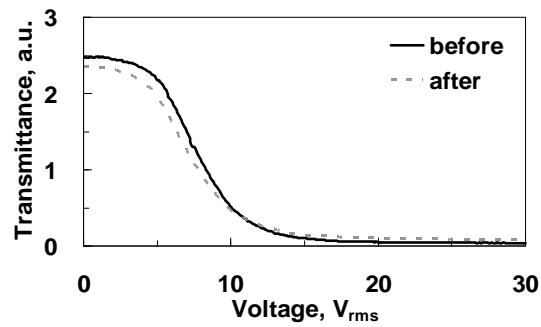


圖 5-7 剪裁前和剪裁後的電光特性

第6章 裝飾性顯示器應用-梯度分佈的摻雜染料之 液晶凝膠

6.1 動機

上述所談到的不需偏光片之液晶光電開關都是單一畫素元件，驅動方式由上、下電極基板產生均勻電場使液晶指向矢排列。由實驗結果得知，摻雜染料之液晶凝膠在不同製作條件下，影響聚合物網絡之大小，而有不同的電光特性曲線。我們遂提出梯度分佈的摻雜染料之液晶凝膠(*gradient dye-doped liquid crystal gels*)實現非單一畫素的顯示元件，操作原理同樣是染料的光吸收和聚合物網絡之光散射作用。圖6-1 為偏光顯微鏡下觀察梯度分佈的摻雜染料之液晶凝膠形態， $0V_{rms}$ 時液晶尚未被驅動，這時觀察到同樣的亮態；但在電壓 $10V_{rms}$ 下明顯有兩區域密度不一的聚合物網絡結構，因而有不同明亮程度；再加更高電壓 $30V_{rms}$ 時，兩區域都呈現暗態。兩區域的交接處存在不連續之邊界。我們目標就是希望設計出不需要圖案電極形狀，也不用複雜的驅動電路，僅以單一電壓驅動，改變外加電場大小即可達到字樣或圖案顯示，此設計之優點為製程簡單，降低成本，更開拓液晶元件的新應用。

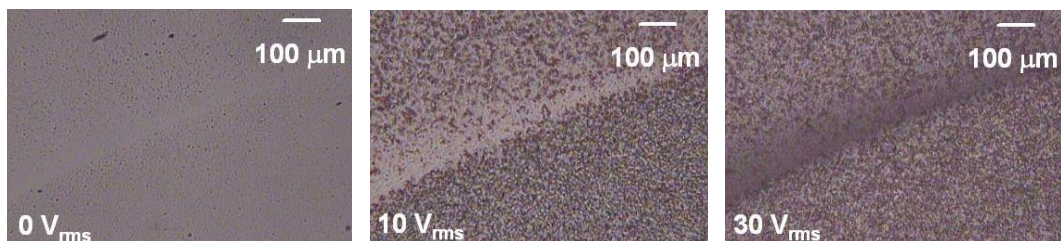


圖 6-1 偏光顯微鏡觀察梯度分佈的摻雜染料之液晶凝膠形態

6.2 操作原理與樣品製作

圖 6-3是梯度分佈的摻雜染料之液晶凝膠的操作原理，形成的聚合物網絡結構有疏密分佈。圖 6-2(b)代表這兩區域有不同的電光特性，紅色代表密度高的聚合物網絡，藍色是密度低的聚合物網絡結構。

電壓 $0V_{rms}$ 時，液晶分子、染料分子和聚合物網絡都是垂直基板排列，此狀態為亮態，如圖 6-2(c)中， $V=0$ 的狀態。當電壓 $V_1 > V_{th}$ 時，密度低之聚合物網絡的液晶和染料分子會率先被電場驅動，如圖 6-2(b)的藍色曲線，因為散射和吸收作用造成反射率先下降。但密度高之聚合物網絡的液晶和染料分子尚未被驅動。此時只有部份區域形成暗態，如圖 6-2(c)中， $V=V_1$ 的狀態。

直到外加更高電壓 $V_2 > V_1$ ，兩區域的液晶和染料分子都受電場驅動，朝垂直電場方向任意排列，強烈地吸收和散射作用造成反射率大幅下降，圖 6-2(b)的紅色曲線。此時所有區域都呈現暗態，情況如同圖 6-2(c)中， $V=V_2$ 的狀態。

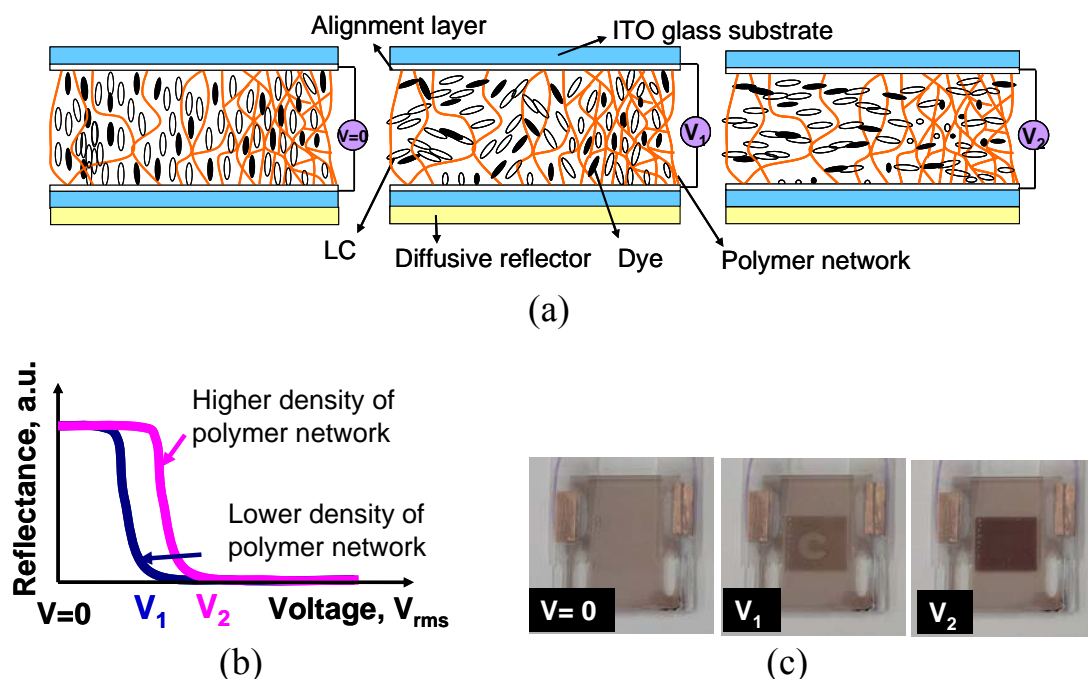


圖 6-2 梯度分佈的摻雜染料之液晶凝膠工作原理 (a)結構示意圖
(b)電光特性示意圖 (c)不同電壓下的液晶盒樣品

為了要在單一畫素的液晶盒形成不同密度的聚合物網路結構，我們設計一個有『C』字樣的光罩，分別採用不同光聚合溫度和不同強度的紫外光照射，製作過程如下：

1. 準備垂直配向但沒有摩擦處理的液晶空盒，再將調配好的液晶混合物(包括液晶、聚合物單體和染料)灌入液晶空盒。製作參數可參照 3.1 節。
2. 將設計好的光罩蓋在液晶盒上，控制光聚合溫度和紫外光強度，藉由光罩使部分區域照紫外光形成高密度聚合物網路結構。
3. 使用另一片光罩，剩餘區域照射不同強度紫外光和光聚合溫度，形成密度低聚合物網路結構。
4. 最後就形成不同密度的聚合物網路結構，完成樣品製作。

6.3 實驗結果

我們設計“C”字樣的光罩，讓聚合物網路有不同密度分佈。圖 6-3 是兩區域不同密度的聚合物網路之電光特性曲線，代表這兩區域有不同的電光特性，紅色代表密度高的聚合物網路，藍色是密度低的聚合物網路結構。電壓 $0V_{\text{rms}}$ 時，液晶分子、染料分子和聚合物網路都是垂直基板排列，此狀態為亮態。電壓 $9 V_{\text{rms}}$ 時，藍色曲線代表的低密

度之聚合物網絡中的液晶和染料分子先被電場驅動而變暗，所以出現『C』字樣。直到外加更高電壓 30 V_{rms} 時，兩區域的液晶和染料分子都受電場驅動，強烈的吸收和散射作用形成暗態。我們只用簡單的設計光罩就能顯示『C』字樣或其它圖案，不需複雜的驅動電路或圖案電極。

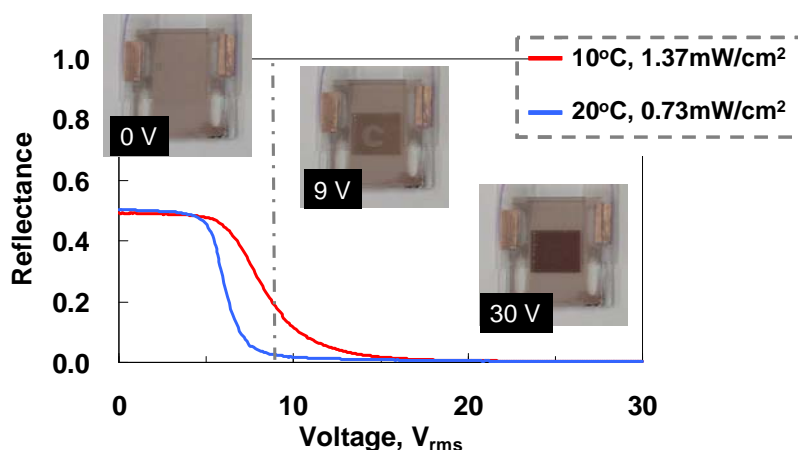


圖 6-3 不同區域的電光特性

兩條電光曲線的參數整理如表 6-1。最大反射率幾乎一致~50%，對比度 ~200:1，反應時間~10ms，臨界電壓因聚合物網絡密度不同，分別為 $5.42\text{ V}_{\text{rms}}$ 和 $4.62\text{ V}_{\text{rms}}$ 。

	CR	R_{max} (%)	V_{th} (voltage)	$T_{\text{on}} + T_{\text{off}}$ (ms)
10°C , $1.37\text{mW}/\text{cm}^2$	166:1	49.2	5.42	8.558
20°C , $0.73\text{mW}/\text{cm}^2$	219:1	50.2	4.62	10.558

表 6-1 梯度分佈的摻雜染料之液晶凝膠參數整理表

第7章 結論與展望

利用摻雜染料之液晶凝膠，我們已開發出一種高對比、快速響應且不需偏振片之反射式液晶光電開關。不需偏振片可增加光效率、廣視角並降低成本。此反射式液晶光電開關的最大反射率 $\sim 55\%$ ，對比度 $\sim 450:1$ ，反應時間快 ~ 6.4 ms，不但如此，製作上是採用低溫製程($< 40^\circ\text{C}$)，更適用於軟性顯示器。

論文中我們研究光聚合溫度、紫外光強度、液晶盒厚度、單體濃度、染料濃度和染料種類等因素對電光特性的影響。要得到高對比的液晶顯示元件，可採低溫光聚合 ($< 40^\circ\text{C}$)、增加液晶盒厚度、增加單體濃度或染料濃度。但是增加液晶盒厚度和染料濃度會降低反射率且反應時間變慢，而低溫光聚合、增加單體濃度和染料濃度導致操作電壓上升。除此之外，低溫光聚合、紫外光愈強和單體濃度增加會加快反應時間。依據實驗結果，為了實現高對比度但又不失快速響應、高反射率和低操作電壓特性之液晶光電開關，我們選用 5%wt 單體濃度加上 3wt%染料濃度或 5%wt 染料濃度之材料在光聚合溫度 10°C 和紫外光強度 2.6 mW/cm^2 條件下製作，可得到最佳顯示效果。

我們也將摻雜染料之液晶凝膠應用於軟性反射式光電開關。因為垂直基板的聚合物網路結構和軟性基板的十字微結構可維持液晶盒厚度並增加軟性基板抗壓性，而且，凝膠狀的液晶混合物可增加穩定性，故此軟性液晶元件具有可撓曲和可剪裁的特性。在光聚合溫度 10°C 和紫外光強度 2.6 mW/cm^2 製作條件下，反應時間約 $12 \sim 15$ ms，穿透式比度約 $20:1$ 。此新開發的軟性顯示技術未來可應用於電子紙、電子標籤、電控式窗簾和電控式隔熱紙等。

實驗過程中，我們也發現一些有趣的現象及問題，需更深入的研究：

- (1) 操作電壓高和顏色偏紅的問題尚待克服，我們可選取相對介電常數高的液晶材料和適合的染料來解決電壓和顏色問題。
- (2) 我們在高溫(40 °C)之光聚合製作條件下觀察到動態散射現象，液晶分子在聚合物網絡中持續擾動，進而提升對比度，但其物理機制需進一步研究。
- (3) 我們使用的光源是綠光氬氙雷射，可進一步使用白光光源測量。
- (4) 散射理論尚需更深入的探討：考慮聚合物網絡邊界造成的多重散射，不同角度下的散射作用。
- (5) 軟性基板會吸收紫外光，在紫外光照射時，透過軟性基板偵測到的紫外光強度比透過玻璃基板時弱。

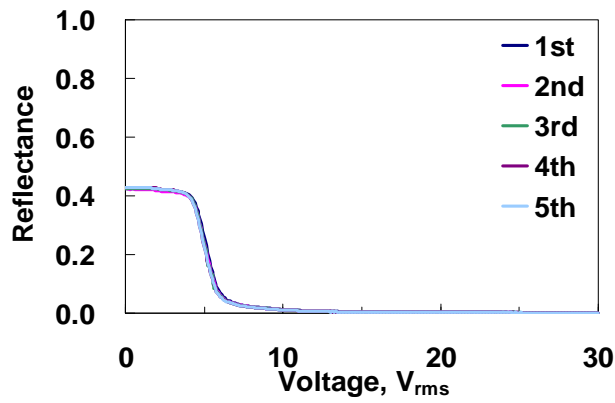
除此之外，我們也提到摻雜染料之液晶凝膠的新應用，利用製作條件的差異形成不同密度之聚合物網路，讓此液晶元件不再只有單一畫素，而是能顯示一些基本的圖案。此優點在於僅需單一電壓源驅動，改變外加電場大小即可造成圖案變化，它不需要設計圖案電極，也不用複雜的驅動電路，因而簡化製程，降低成本，更可應用於裝飾用顯示元件。

參考文獻

- [1] 松本正一與角田正良, *液晶之基礎與應用*, (國立編譯館 1991)
- [2] G. P. Crawford, *Flexible Flat Panel Displays*, (England: Wiley, 2005).
- [3] Y. H. Lin, H. Ren, S. Gauza, Y. H. Wu, X. Liang, and S. T. Wu, “Reflective direct-view displays using a dye-doped dual-frequency liquid crystal gel”, *J. Display Technology* **1**, 230 (2005).
- [4] Y. H. Lin, H. Ren, S. Gauza, Y. H. Wu, Y. Zhou, and S. T. Wu, “High contrast and fast response polarization independent reflective display using a dye-doped dual-frequency liquid crystal gel”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **453**, 371(2006).
- [5] Y. H. Lin, H. Ren, Y. H. Wu, W. Y. Li, X. Liang, and S. T. Wu, “High performance reflective and transflective displays using guest-host liquid crystal gels”, *SID Tech. Digest* **37**, 780 (2006)
- [6] Y. H. Lin, J. M. Yang, Y. R. Lin, S. C. Jeng, and C. C. Liao, “A polarizer-free flexible and reflective display using dye-doped liquid crystal gels”, *Opt. Express* **16**, 1777 (2008)
- [7] Y. H. Lin, J. M. Yang, Y. R. Lin, S. C. Jeng, and C. C. Liao, “Reflective type polarizer-free flexible displays using dye-doped nematic liquid crystal gels”, *SID Tech. Digest* **39**, 1880 (2008)
- [8] Y. H. Lin, J. M. Yang, Y. R. Lin, W. C. Lin, S. C. Jeng, and C. C. Liao “Polarizer-free reflective and flexible liquid crystal displays using dye-doped liquid crystal gels”, *International Symposium for Flexible Electronics and Display (ISFED)*, 33 (2007)
- [9] J. M. Yang, Y. H. Lin, Y. R. Lin, S. C. Jeng, and C. C. Liao, “The optical analysis of polarizer-free flexible displays using dye-doped liquid crystal gels”, *PE57 Poster, PSROC* (2008)
- [10] 楊智名, 林怡欣, 林雁容, 鄭協昌, 廖奇璋, “不需偏振片之軟性反射式主客型液晶顯示器研究,” *Optics and Photonics, Taiwan* (2007)
- [11] S. T. Wu, and D. K. Yang, *Reflective liquid crystal displays* (Wiley: New York, 2001).
- [12] P. S. Drzaic, *Liquid crystal dispersions*, (World Scientific, 1995).
- [13] I. C. Khoo, and S. T. Wu, *Optics and nonlinear optics of liquid crystals*, (World Scientific, 1993).

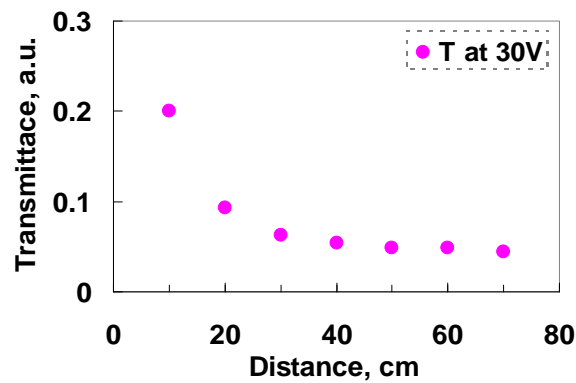
- [14] F. Simoni, *Nonlinear optical properties of liquid crystals and polymer dispersed liquid crystals*, (World Scientific, 1997)
- [15] S. Zumer, "Light scattering from nematic droplets: Anomalous-diffraction approach," *Physical Review A*, **37**, 4006 (1988)
- [16] P.G. de Gennes, and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, (Clarendon Press, Oxford 1993).
- [17] P. Yeh, and C. Gu, *Optics of liquid crystal displays*, (Wiley Interscience, 1999).
- [18] B. G. Wu, J. H. Erdmann, and J. W. Doane, "Response times and voltages for PDLC light shutters", *Liq. Cryst.* **5**, 1453 (1989)
- [19] P. S. Drzaic, "Droplet size and shape effects in nematic droplet/polymer films", *SPIE*, **1257**, 29 (1990)
- [20] P. S. Drzaic, and A. Muller, "Droplet shape and reorientation fields in nematic droplet/polymer films", *Liq. Cryst.* **5**, 1467 (1989)
- [21] J. Kelly and D. Seekola, "Dielectric losses in a polymer-dispersed liquid crystal film", *SPIE*, **1257**, 17 (1990)
- [22] K. H. Liu et al., "Innovative plasma alignment method in flexible liquid crystal display films," *Electrochem. and Solid-state Lett.* **10** , J132(2007)
- [23] K. H. Liu et al., "Microcell liquid crystal film for high-contrast flexible display applications," *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 7761 (2006)

附錄A

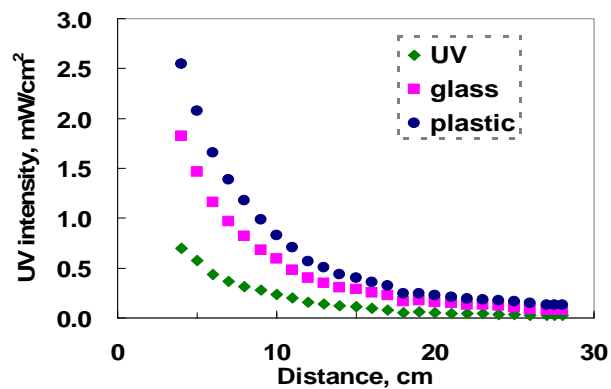


圖表 A-1 摻雜染料之液晶凝膠具有重覆之電光特性

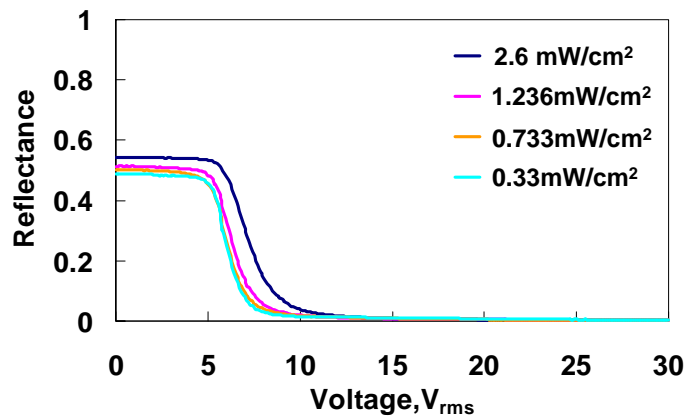
ZLI4788: M1: S428= 90wt%: 5 wt%: 5wt%, 5 μ m, 30°C curing,
UV intensity: 2.6mW/cm²



圖表 A-2 改變液晶盒到光偵測器距離，穿透光強度的變化，
距離愈遠，穿透光愈弱

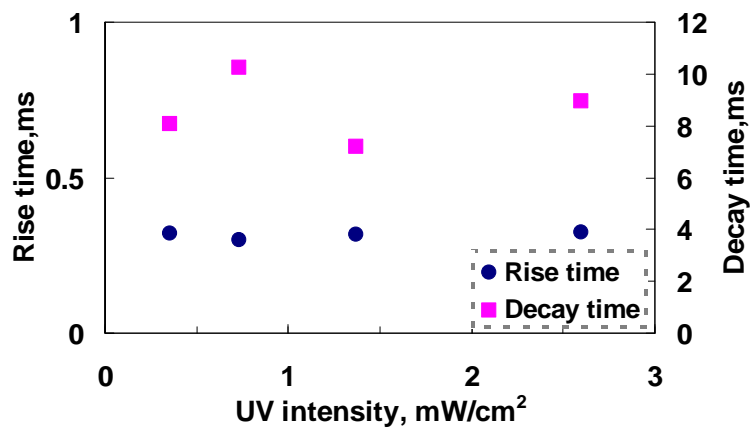


圖表 A-3 不同材質基板對紫外光吸收程度不同。UV 代表直接照紫外光；glass 為玻璃基板；plastic 為軟性塑膠基板



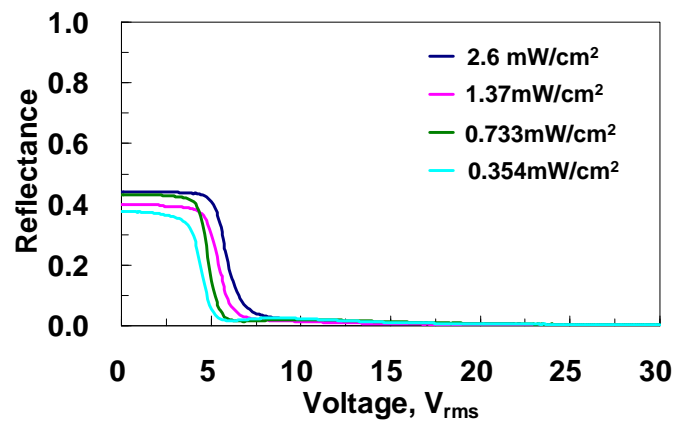
圖表 A-4 改變紫外光照射強度的液晶盒之電光特性圖

ZLI4788: M1: S428= 90wt%: 5 wt%: 5wt%, 5 μ m, 20 $^{\circ}$ C curing



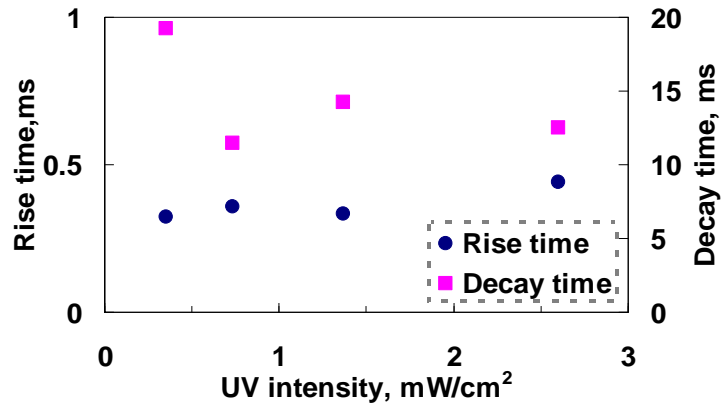
圖表 A-5 紫外光強度與反應時間的關係

ZLI4788: M1: S428= 90wt%: 5 wt%: 5wt%, 5 μ m, 20 $^{\circ}$ C curing



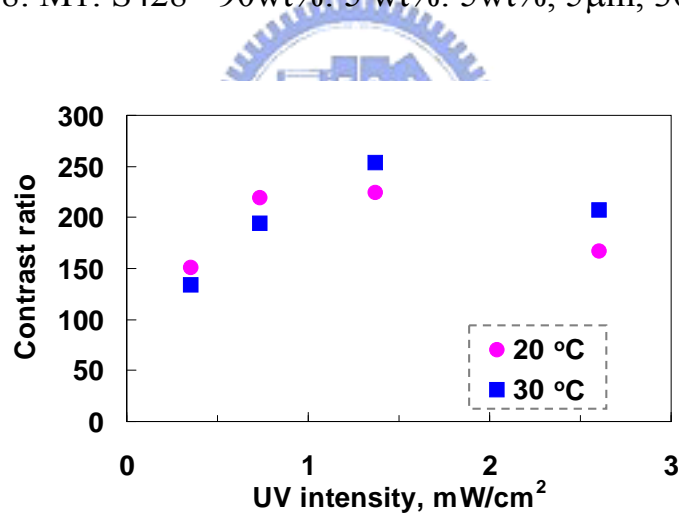
圖表 A-6 改變紫外光照射強度的液晶盒之電光特性圖

ZLI4788: M1: S428= 90wt%: 5 wt%: 5wt%, 5 μ m, 30 $^{\circ}$ C curing



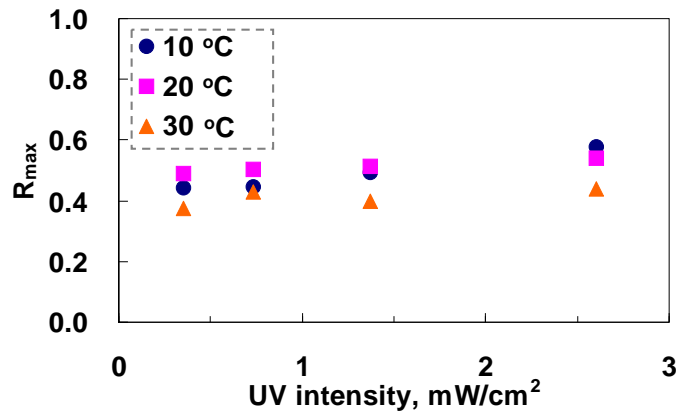
圖表 A-7 紫外光強度與反應時間的關係

ZLI4788: M1: S428= 90wt%: 5 wt%: 5wt%, 5 μ m, 30 $^{\circ}$ C curing



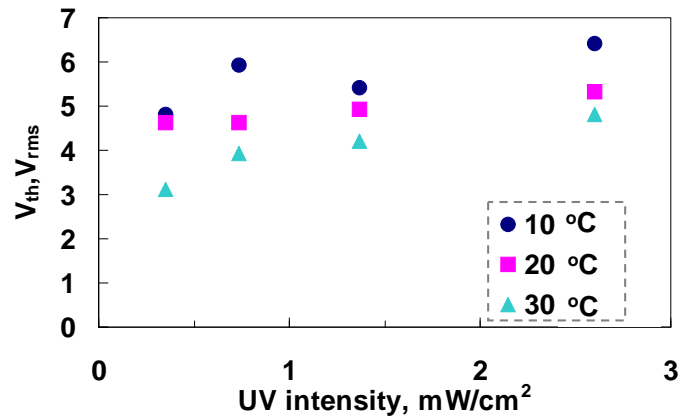
圖表 A-8 紫外光強度與對比度的關係，光聚合溫度 20 $^{\circ}$ C 和 30 $^{\circ}$ C 時

ZLI4788: M1: S428= 90wt%: 5 wt%: 5wt%, 5 μ m



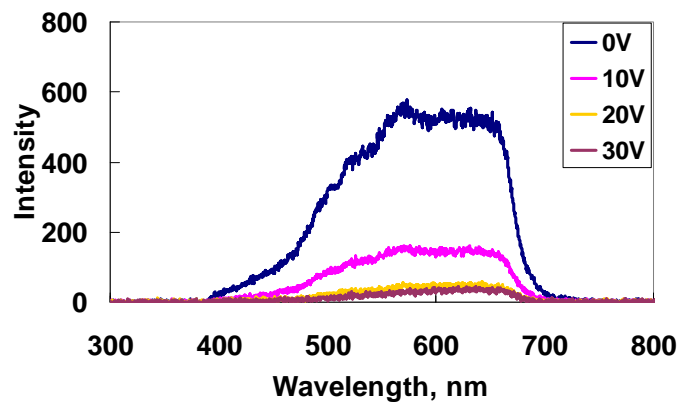
圖表 A-9 光聚合溫度：10°C、20°C、30°C 時，紫外光強度與最大反射率的關係

ZLI4788: M1: S428= 90wt%: 5 wt%: 5wt%, 5μm

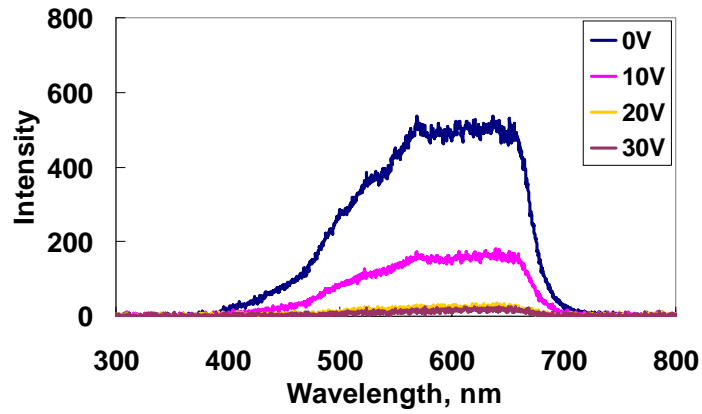


圖表 A-10 光聚合溫度：10°C、20°C、30°C 時，紫外光強度與臨界電壓的關係

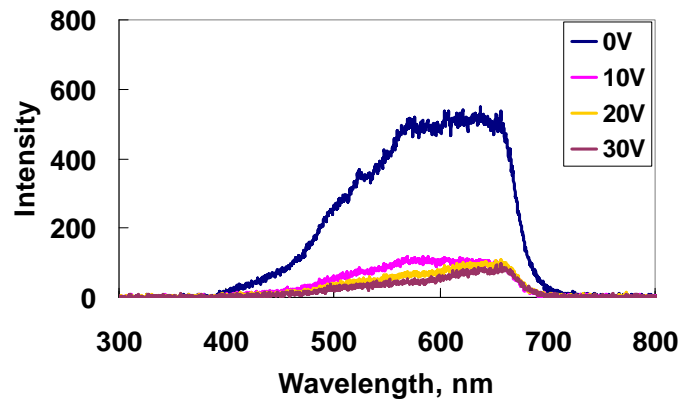
ZLI4788: M1: S428= 90wt%: 5 wt%: 5wt%, 5μm



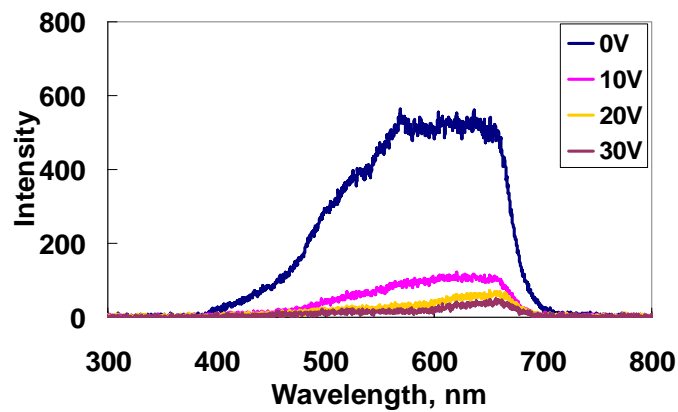
(a) ZLI4788: M1: S428= 92wt%: 5 wt%: 3wt%



(b) ZLI4788: M1: S428= 90wt%: 5 wt%: 5wt%

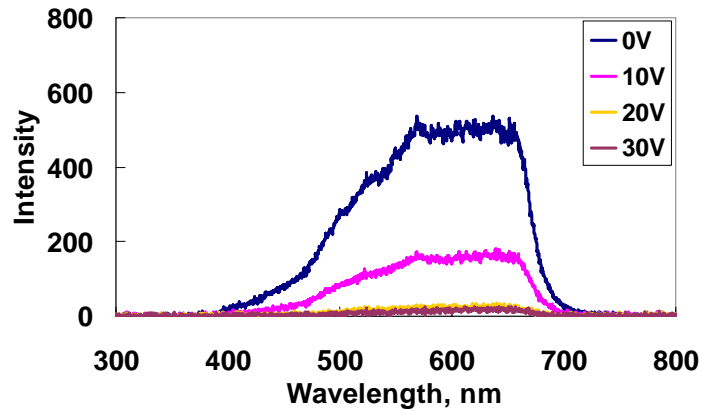


(c) ZLI4788: M1: S428= 88wt%: 5 wt%: 7wt%

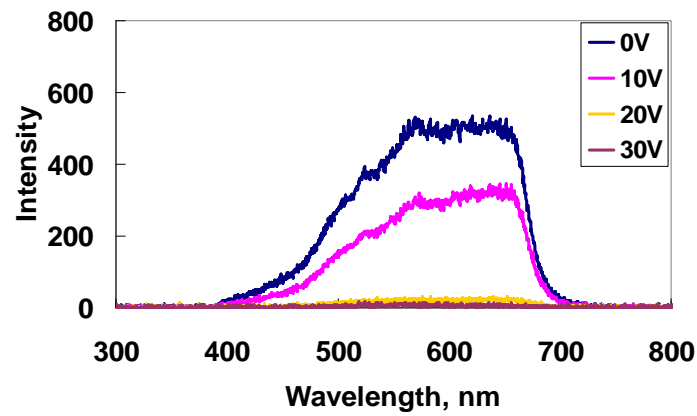


圖表 A-11 不同染料濃度的液晶凝膠頻譜圖 (a) 3wt%S428 (b) 5wt%S428 (c) 7wt%S428

(a) ZLI4788: M1: S428= 92wt%: 3 wt%: 5wt%

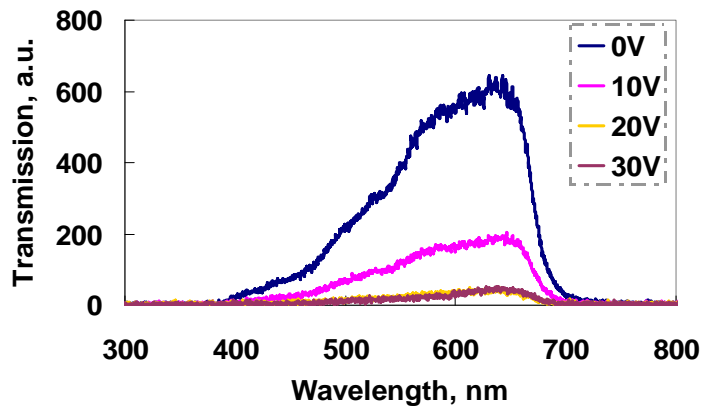


(b) ZLI4788: M1: S428= 90wt%: 5 wt%: 5wt%

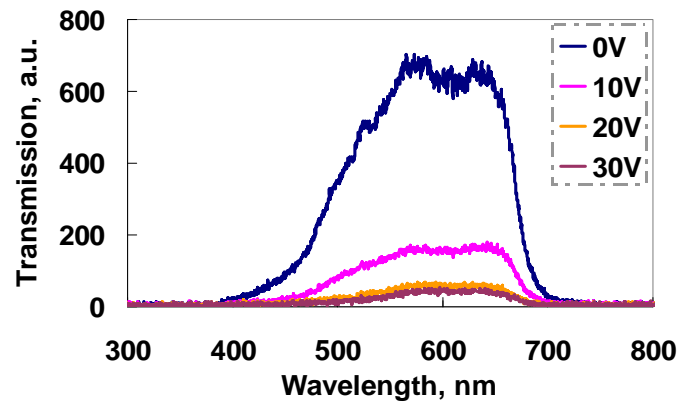


(c) ZLI4788: M1: S428= 88wt%: 7wt%: 5wt%

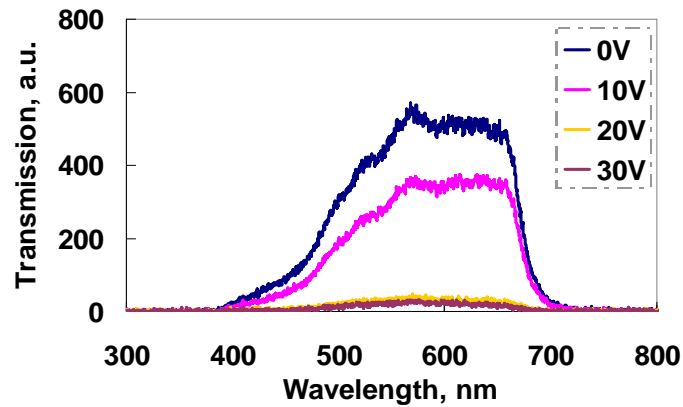
圖表 A-12 不同聚合物單體濃度的液晶凝膠頻譜圖 (a) 3wt%M1 (b) 5wt%M1 (c) 7wt%M1



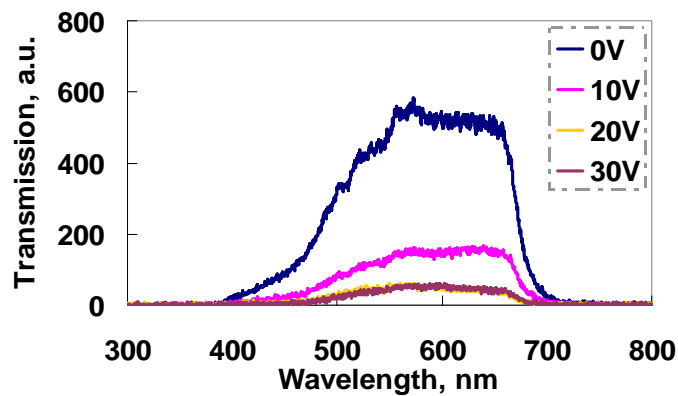
(a) ZLI4788: M1: SI426= 90wt%: 5wt%: 5wt%



(b) ZLI4788: M1: SI486= 90wt%: 5wt%: 5wt%



(c) ZLI4788: M1: S428: Dye A= 90wt%: 5wt%: 4wt%: 1wt%



(d) ZLI4788: M1: S428: Dye B= 91wt%: 5wt%: 3wt%: 1wt%

圖表 A-13 摻雜不同染料之液晶凝膠的頻譜