

# 國立交通大學

平面顯示技術碩士學位學程

碩士論文

以摻雜奈米材料及表面奈米配向技術改進VA液晶顯示器

Improvement of Vertical Alignment (VA) Mode  
Liquid Crystal Displays by Nano-alignment  
Technique

學生：莊雲景

指導教授：林宏洲 教授

民國九十九年四月

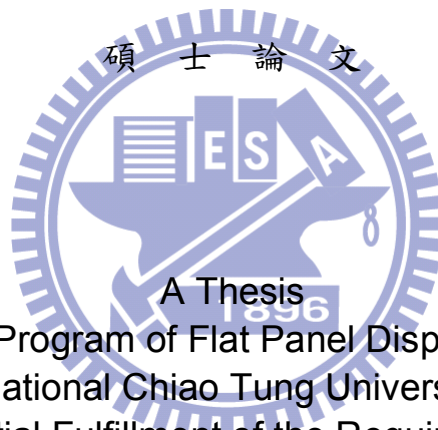
以摻雜奈米材料及表面奈米配向技術改進 VA 液晶顯示器  
Improvement of Vertical Alignment (VA) Mode Liquid Crystal  
Displays by Nano-alignment Technique

研究生：莊雲景  
指導教授：林宏洲

Student : Yun-Ching Chuang  
Advisor : Hong-Cheu Lin

國立交通大學

平面顯示技術碩士學位學程



A Thesis  
Submitted to Program of Flat Panel Display Technology  
National Chiao Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in

Program of Flat Panel Display Technology  
March 2010  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年四月

# 以摻雜奈米材料及表面奈米配向技術改進 VA 液晶顯示器

學生：莊雲景

指導教授：林宏洲 教授

國立交通大學 平面顯示技術碩士學位學程



本實驗是利用表面胺官能化的二氧化矽奈米粒子與 PI 進行熱交聯，測試是否能改善 VA 模組的驅動電壓與應答時間。

先合成二氧化矽奈米粒子使其表面具有胺官能基。再用旋轉塗佈的方式將表面胺官能化的二氧化矽奈米粒子塗佈於 ITO 玻璃上的 PI 層，利用熱製程使奈米粒子具胺官能基的部份與 PI 進行交聯，讓 PI 表面具有奈米粒子。並利用 SEM 觀察奈米粒子在 PI 表面的分布情形。

實驗結果顯示，利用不同條件，如各種粒徑和濃度，應用在 VA 模組，可以降低驅動電壓、縮短應答時間。

# Improvement of Vertical Alignment (VA) Mode Liquid Crystal Displays by Nano-alignment Technique

Student : Yun-Ching Chuang

Advisors : Dr. Hong-Cheu Lin

National Chiao Tung University

## ABSTRACT

A procedure is surface modified silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ) nanoparticles containing surfactants with amino end-groups were synthesized. By spin-coating reactive surface modified  $\text{SiO}_2$  nanoparticle on the pre-cured polyimide (PI), amino end-groups of the surfactants can be further reacted with pre-cured PI layer over the ITO surface by thermo-curing.

Moreover, the distribution of post-cured nanoparticles in the vertical alignment (VA) cells have been investigated by scanning electron microscope (SEM). As a result, the newly developed nano-alignment technique with different process conditions, such as various particle size and concentration, can be applied to improve the threshold voltage and response time in the VA mode liquid crystal display (LCD) cell.

## 誌 謝

在研究所求學階段裡，首先要感謝的是指導教授林宏洲老師，不但使我學習到有關液晶方面的相關知識，也教導我在研究上所需的態度與應有的嚴謹，並且當實驗遇到瓶頸時，老師也會給予指導與建議，使我能順利完成本實驗，同時，也要感謝陳皇銘老師的協助，使本論文有更廣的思考角度。

另外，感謝實驗室的陳威宏學長，謝謝你在實驗上的幫助與指導。晉邦、純菁、一原，謝謝你們不斷地督促我，並從旁給我協助。謝謝華映的同事與我的朋友，在我遇到困難與問題時給我幫助與鼓勵。

最後，感謝我的爸媽，謝謝你們從小到大對我的付出與照顧，謝謝家人的鼓勵與支持，謝謝您們！



# 目 錄

中文提要	.....	i
英文提要	.....	ii
誌謝	.....	iii
目錄	.....	iv
表目錄	.....	v
圖目錄	.....	vi
一、	緒論.....	1
1.1	研究背景.....	2
1.2	研究內容.....	3
二、	文獻.....	4
2.1	液晶.....	4
2.2	液晶顯示器.....	16
2.3	廣視角技術.....	19
2.4	液晶的配向.....	26
三、	實驗方法.....	34
3.1	實驗儀器.....	34
3.2	實驗藥品.....	34
3.3	實驗材料配置.....	35
3.4	量測項目與方法.....	38
四、	實驗結果與討論.....	41
4.1	V-T Results.....	41
4.2	R-T Results.....	44
4.3	SEM Results.....	48
五、	結論與建議.....	52
5.1	結論.....	52
5.2	建議.....	53
參考文獻	.....	54

## 表目錄

表 1	向列型 (nematic) 液晶 MBBA 之代表物性值.....	10
表 2	VA Cell - PI 表面摻雜 nano-particle 的濃度條件.....	41
表 3	Threshold voltage ( $V_{th}$ )、cell gaps and transmittance (T%) of nano-particle size 10~20nm.....	42
表 4	Threshold voltage ( $V_{th}$ )、cell gaps and transmittance (T%) of nano-particle size 40~50nm.....	43
表 5	The field-on response time ( $\tau_{on}$ ), field-off response time ( $\tau_{off}$ ) and total response time ( $\tau_{total}$ ) of Nano-particle size 10~20nm.....	45
表 6	The field-on response time ( $\tau_{on}$ ), field-off response time ( $\tau_{off}$ ) and total response time ( $\tau_{total}$ ) of Nano-particle size 40~50nm.....	46

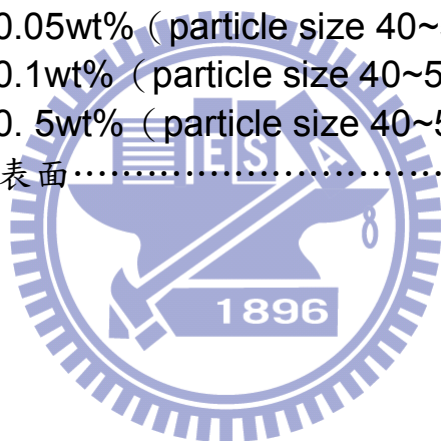


## 圖目錄

圖 1	液晶顯示器的結構	2
圖 2	SiO <sub>2</sub> nano-particles reach with pre-cured PI surface via thermo-curing	3
圖 3	VA Cell 暗/亮態液晶排列示意圖	3
圖 4	安息香酸膽固醇酯之化學結構	4
圖 5	向列型液晶分子排列結構	5
圖 6	膽固醇型液晶分子排列	6
圖 7	各類層列液晶的分子結構	7
圖 8	層列 A 相的分子結構	7
圖 9	層列 C 相的分子結構	8
圖 10	層列 B 相的分子結構	8
圖 11	層列 G 相的分子結構	9
圖 12	碟狀分子結構	9
圖 13	向列型液晶之物理性值異方性	10
圖 14	共熔混合物之相圖	11
圖 15	液晶分子之軸向 <b>a</b> 與主長軸方向 (director) <b>n</b> 之空間位置圖	12
圖 16	向列型液晶的三種基本彈性變形	14
圖 17	Miesowicz 黏度示意圖	15
圖 18	液晶顯示器結構	16
圖 19	配向膜位置圖	18
圖 20	TN Mode LCD 側視圖	20
圖 21	相位延遲效應	21
圖 22	IPS mode LCD 基本操作概念	22
圖 23	使用負型液晶之 IPS mode LCD 光穿透率隨電壓變化的關係	23
圖 24	兩個 domain 的電極結構圖	24
圖 25	液晶分子在 two domain 結構中，於電場控制下旋轉的情形	24
圖 26	傳統 VA Mode 動作原理	25
圖 27	Domain VA Mode 的補償原理	26
圖 28	標準 Domain divided VA LCD 結構	26
圖 29	液晶分子排列方式	27
圖 30	控制步進馬達轉動時方位角與角速度的關係圖	29
圖 31	光配向方式中偏極化的 UV 光斜向入射於 PI 層示意圖	30
圖 32	以 PI 混合方式形成的奈米結構表面圖	31



圖 33	混合 MAP 與 OTS 材料的濃度與預傾角關係圖.....	32
圖 34	Synthesis SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> Nano-particles .....	36
圖 35	Cell 的組立.....	38
圖 36	光學量測儀簡圖.....	39
圖 37	V-T measurements of Nano-particle size 10~20nm.....	42
圖 38	V-T measurements of Nano-particle size 40~50nm.....	44
圖 39	R-T profile of PI surface without Nano-particle.....	46
圖 40	R-T profile of PI surface with 0.5wt% Nano-particle (10~20nm) .....	47
圖 41	R-T profile of PI surface with 0.5wt% Nano-particle (40~50nm) .....	47
圖 42	nano-particle 0.01wt% - 1 (particle size 10~20nm) .....	48
圖 43	nano-particle 0.01wt% - 2 (particle size 10~20nm) .....	49
圖 44	nano-particle 0.05wt% (particle size 10~20nm) .....	49
圖 45	nano-particle 0.5wt% (particle size 10~20nm) .....	50
圖 46	nano-particle 0.05wt% (particle size 40~50nm) .....	50
圖 47	nano-particle 0.1wt% (particle size 40~50nm) .....	51
圖 48	nano-particle 0.5wt% (particle size 40~50nm) .....	51
圖 49	被破壞的 ITO 表面.....	53



## 一、緒論

自 1927 年第一台以陰極射線管為工作模式的黑白電視發明以來，顯示技術便快速的發展，而以陰極射線管為工作模式的顯示器具有體積大、重量重、輻射量高、畫質較差等缺點，因此各種平面顯示技術便不斷地被開發出來，如液晶顯示器（LCDs, Liquid Crystal Displays）、場發射顯器（FEDs, Field Emission Displays）、電漿電視（PDPs, Plasma Displays）...等。其中，以液晶平面顯示器的技術為最純熟且普及化的一項產品。

近年來由於液晶顯示器(LCD)具有薄型化、輕量化以及無輻射污染的特性，且能與半導體製程技術相容等優點，故已大幅地取代一般傳統的陰極射線管顯示器（Cathode Ray Tube：CRT），使其在短時間內，被應用在各種產品上且產品之應用更呈飛躍性成長。而隨著廣泛地應用，人們對於顯示器的要求也越來越高，顯示器需具快速的應答時間、廣視角、高對比...等特性。加上環保意識抬頭，也被要求需具備低耗電量的特性。

LCD 屬於被動式驅動技術，必須透過內部的背光模組（穿透型 LCD）或由外部環境入射光（反射或半穿透型 LCD）提供光源；藉由外部電壓驅動液晶分子（當外部電壓大於液晶的臨界電壓時，可使液晶分子旋轉，產生明暗對比）；再以驅動 IC 搭配液晶控制形成黑、白兩色的灰階，透過彩色濾光片的紅、藍、綠三種彩色層提供色彩，形成彩色顯示畫面。

液晶顯示器的結構如下圖所示，上下由兩塊透光的玻璃基板包覆，內部包含背光源、偏光板、透明導電層、配向膜、液晶、彩色濾光片與間隔材等，而液晶為顯示器的主要材料。

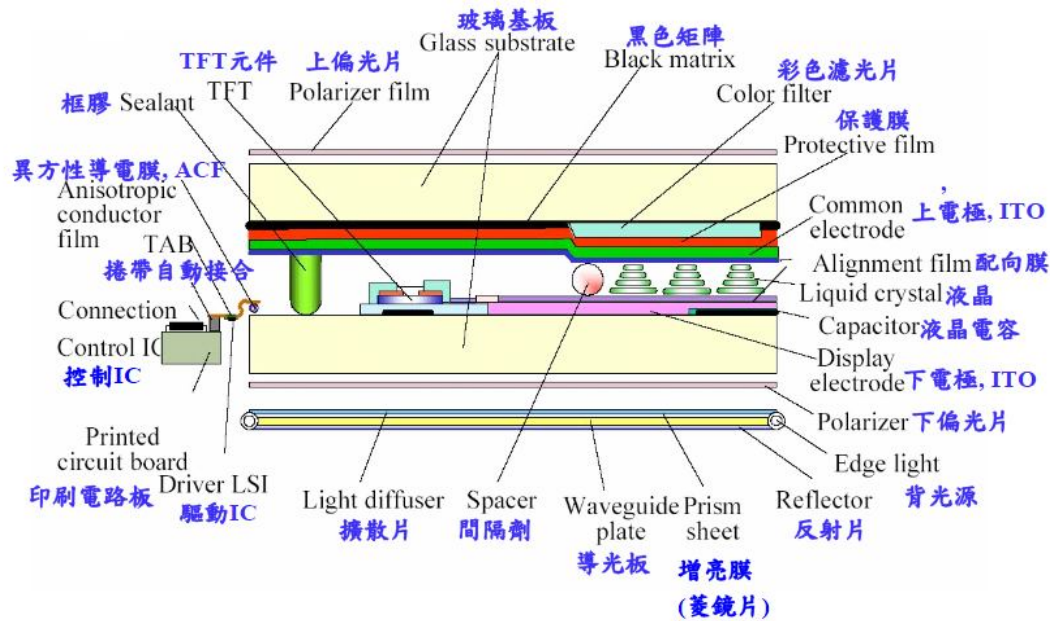


圖 1 液晶顯示器的結構

當液晶分子注入 Cell 後，會呈現不規則的排列狀態，為使液晶分子能夠呈同一方向排列，會提供一預傾角給液晶分子。預傾角關係著液晶分子在電場中是否會產生一致性的轉動，也顯影 LCD 的視角。而預傾角的高與低對於液晶的臨界電壓也有影響，預傾角越高，則液晶臨界電壓越低，反之，預傾角越低則液晶臨界電壓越高。故，為降低趨動電壓，需提供液晶良好的預傾角。

### 1.1 研究背景

近期，多域垂直配向（MVA）模式液晶顯示技術已被廣泛使用，其具有快速的反應時間（Response time, RT）並且可觀看角度較大。為了達到快速的反應時間與廣視角，多會在 ITO 的表面作特殊的處理，在以前的報告裡，有使用許不同的方法以改進反應時間並且使液晶分子在未通電時有一傾斜角度，如於 ITO 表面製作特殊結構和缺陷，包括間隔材、高預傾斜角表面、表面配置固定的聚合物與多域配向。

在本次研究中，我們以  $\text{SiO}_2$  nano-paritcle 進行表面特殊處理。將  $\text{SiO}_2$  奈米粒子塗佈於 ITO 層上的 PI 層，使  $\text{SiO}_2$  nano-paritcles 均勻散佈 PI 表面上，再藉

由熱交聯使 SiO<sub>2</sub> 末端的氨基可穩定地固定在 PI 表面（如圖 2 所示），以達到表面特殊處理的目的。

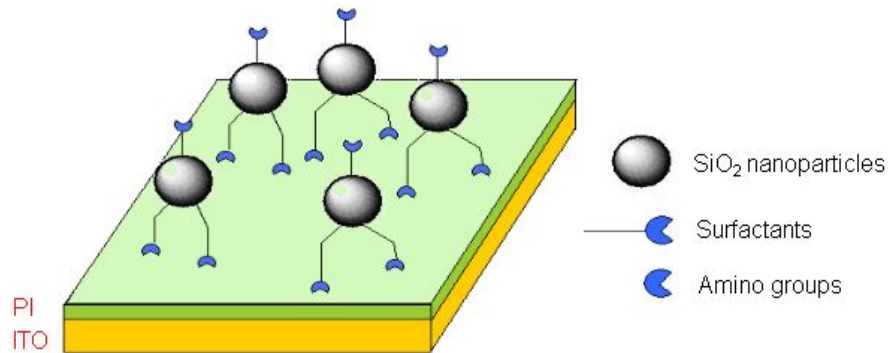


圖 2 SiO<sub>2</sub> nano-particles reach with pre-cured PI surface via thermo-curing

## 1.2 研究內容

本實驗的 Cell 採用垂直配向液晶（Vertical Alignment Liquid Crystal）以 ITO 玻璃基板為 base，在 ITO 上塗佈一層 PI，再利用表面 amine 官能化的 SiO<sub>2</sub> nano-particle 與 PI 進行熱交聯，測試兩種 SiO<sub>2</sub> nano-particle size，並配合不同重量百分濃度與製作 VA cell，能否改善趨動電壓與應答時間。下為 VA Cell 內液晶轉態的簡圖，VA Cell 在未施加電壓時為暗態，而當外加一電壓超過臨界電壓時，液晶會開始作旋轉，而穿透光的強度就會隨著液晶旋轉而有強度變化。

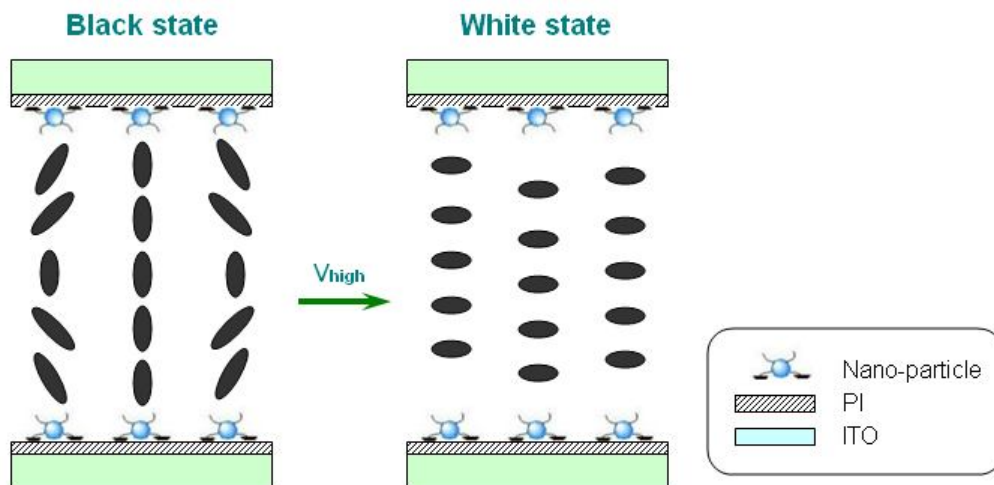
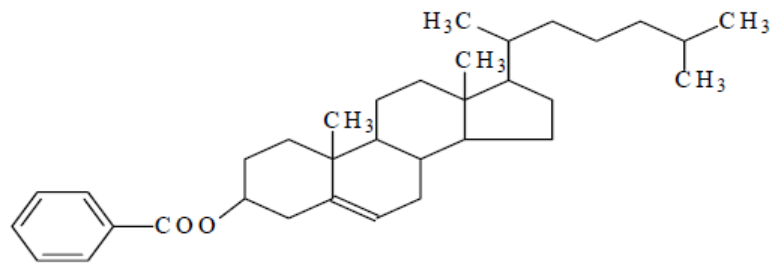


圖 3 VA Cell 暗/亮態液晶排列示意圖

## 二、文獻

### 2.1 液晶[1]

液晶的發現可回溯到 1888 年，當時奧地利植物學者 F. Reinitzer 研究他合成的安息香酸膽固醇酯（cholesteryl benzoate）之熔解行為時，發現此化合物在 145°C 時熔解，但卻呈混濁的狀態，加熱到 179°C 時突然成為透明的液體。後來德國物理學者 O. Lehmann 以偏光顯微鏡確認這混濁的狀態是具有組織方向性的液體，而且具有光學雙折射的現象<sup>[2]</sup>，乃稱此狀態為 Flüssige Kristalle，亦即今日的 liquid crystal。又因其是介於等方向性液體及固體之間的中間狀態，亦稱之為中間相（mesophase）。



固相 → 145°C 膽固醇液晶相 → 179°C 液相

圖 4 安息香酸膽固醇酯之化學結構

資料來源：液晶顯示器技術手冊

#### 2.1.1 液晶的分類

液晶就其形成原因可分為液向性液晶（lyotropic liquid crystal）和熱向性液晶（thermotropic liquid crystal）兩類。前者是將化合物溶入適當溶劑，因濃度條件而形成液晶狀態，此類大部分為生體的構成物質。而熱向性液晶是由於溫度效應而呈現不同的液晶相，此類液晶之電氣—光學效果、溫度—光學效果顯著，故其在基礎研究及應用分野上均令人矚目。

##### 1. 向列型液晶（Nematic Liquid Crystal）

向列型液晶的分子排列如圖5所示，此類液晶通常為長型棒狀分子，其結



構主要特徵為：在單一晶狀（monodomain）時，其分子排列方向大致平行且方向一致，有時亦稱為one dimensional crystal；無論是在靜止狀態或是在流動的過程，分子永遠維持著互相平行和同向的基本排列關係，分子質心為像水一般地任意分佈，而其分子的平均方向即為光軸的方向，一般皆為單光軸，具有正的光學異向性，大部分顯示器所使用的便是此類小分子液晶。

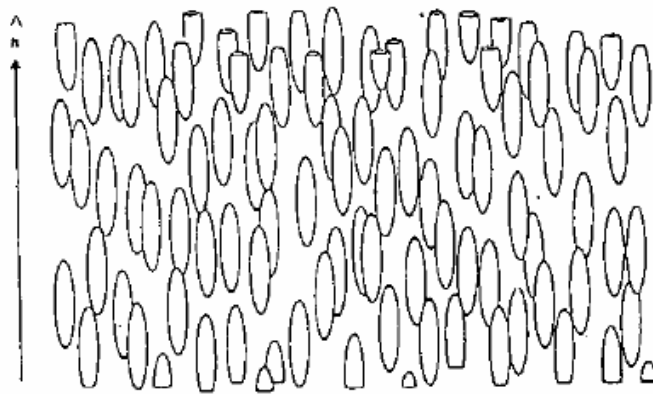


圖5 向列型液晶分子排列結構

資料來源：液晶顯示器技術手冊

## 2. 膽固醇型液晶（Cholesteric Liquid Crystal）

這類液晶和向列型液晶有點相似，分子的分子軸與鄰近分子的分子軸之間，除了互相平行之外，每一層之間各分子的分子軸還逐漸繞著垂直於分子軸的方向旋轉，形成一種旋光性（chirality）的結構，所以，有時候膽固醇型液晶也被稱為旋光向列型液晶（chiralnematic liquid crystal），而且這個名稱似乎更恰當，因為直至現在，膽固醇型液晶與向列型液晶間的相狀態互變熱力學現象從未被發現，即在兩者互變的過程中，沒有非連續性的現象（singularity）的存在。最初被發現的螺旋結構液晶，都是膽固醇的衍生物質，所以，具有螺旋結構的液晶物質，開始就被稱為膽固醇型液晶。其實在非膽固醇基體的液晶分子中，如存在著一個不對稱中心，即可顯出與膽固醇型液晶完全相同的特性。

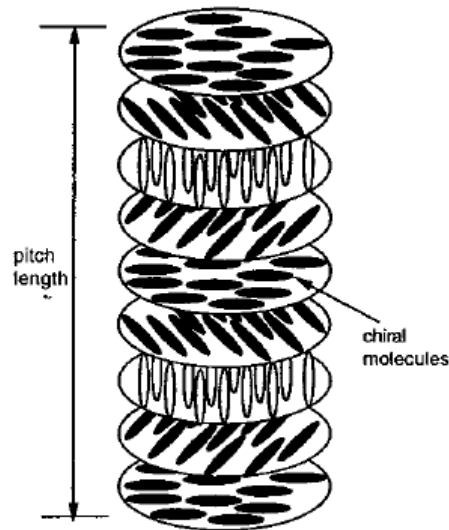


圖6 膽固醇型液晶分子排列

當此類液晶分子順著螺旋體結構依分子配向軸（director）旋轉 $360^\circ$ 時，此兩個平面之間的距離即稱為節距（pitch），其易受溫度、壓力、電場和磁場而敏感變化，色彩也會隨之而變化。這種性質使這一類液晶可應用於一些溫度顯示器和非破壞檢測上。

### 3. 層列型液晶（Smectic Liquid Crystal）

此類液晶的分子排列規則性更為明顯，除了分子之間均互相平行且朝向同一方向之外，也具有層與層之間的規則性，因此，此類分子的流動自由度受到了更多的限制，其黏度也遠比向列型液晶和膽固醇液晶為高。此類液晶又因其各層之間的分子排列或傾斜方式的不同而將之區分為SA、SB、SC...Sk等十一種不同的液晶相種類，除了SA、SB和SE三種液晶相的分子軸垂直於層面外，其餘八種液晶相的分子軸均傾斜於分子層面。圖7為根據分子層內的分子排列方式、傾斜方式以及層與層之間的相關性等而將層狀液晶區分為各種不同的種類，茲將幾種常見的液晶相排列方式略述於下：

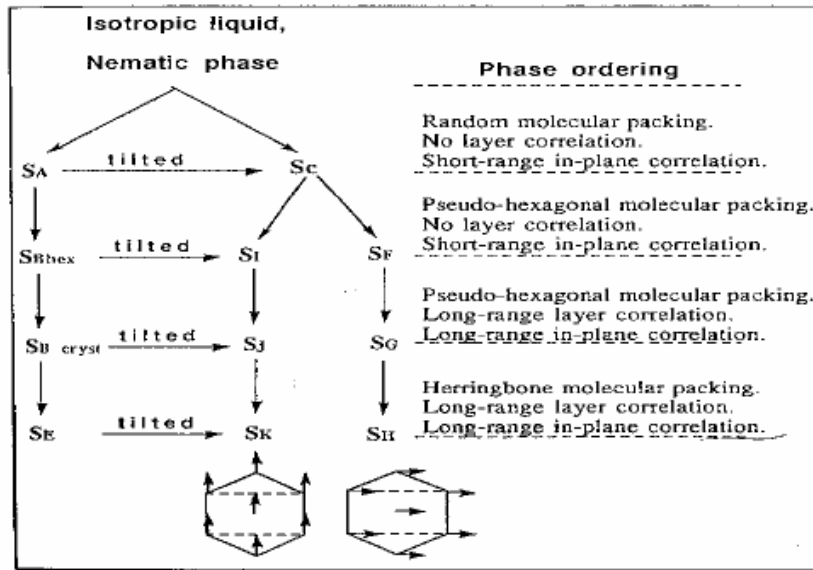


圖7 各類層列液晶的分子結構相依性

資料來源：液晶顯示器技術手冊

(1) 層列A相 (Smectic A)

此類液晶的分子排列方式如圖8所示，每一層的分  
子主軸均是朝同一方向排列，且垂直於分子層面，但是其層內分子質心並無一定的規律性，而且層與層之間也無一定的相依性，是屬於規則度最低的層列液晶相，較接近於向列型液晶。

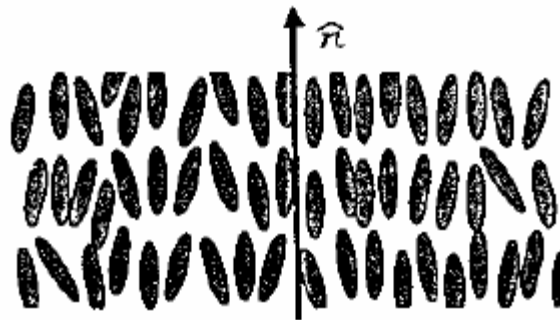


圖8 層列A相的分子結構

資料來源：液晶顯示器技術手冊

(2) 層列C相 (Smectic C)

此類液晶的分子排列方式如圖9所示，此類液晶的分子排列似於層列A相，所不同的是分子軸並未垂直於分子層面，而是與分子層面的法線方



向呈一傾斜角度。



圖9 層列C相的分子結構

資料來源：液晶顯示器技術手冊

### (3) 層列B相 (Smectic B)

此類液晶的分子排列方式如圖10所示，此類液晶的分子排列方式類似於層列A相，所不同的是每一層內的分子軸排列更為規則，層內分子具有六方最密堆積 (hexagonal) 方式的小區域規則性。

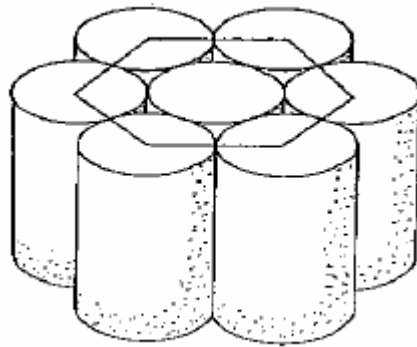


圖10 層列B相的分子結構

資料來源：液晶顯示器技術手冊

### (4) 層列G相 (Smectic G)

此類液晶的分子排列方式如圖11所示，其結構類似於層列B相，所不同的是分子軸方向與分子層法線方向呈一傾斜角度。

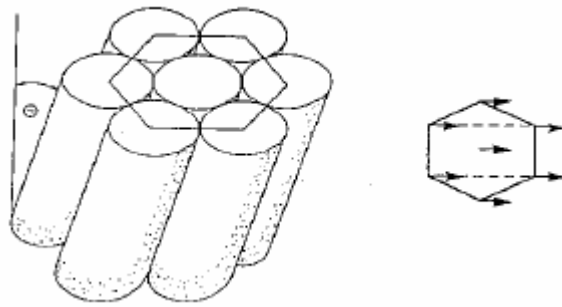


圖11 層列G相的分子結構

資料來源：液晶顯示器技術手冊

#### 4. 碟狀液晶 (Discotic LC) 與碗狀液晶 (Bowlic LC)

前述三類液晶的分子均是屬於棒狀 (rod-like) 的分子外形，事實上，碟狀外形的分子在液體狀態下亦有規則排列的可能性，碟狀分子 (如圖12) 所形成的液晶現象在光學的特性上與棒狀分子所形成的液晶沒有分別，除了向列型結構外，還有柱形 (columnar) 和斜柱形 (tilted columnar) 等不同的分子排列方式；而碗狀外形的分子亦可具有液晶相的規則性排列，其液晶相類似碟狀液晶的columnar mesophase，或稱為pyrimidic mesophase。

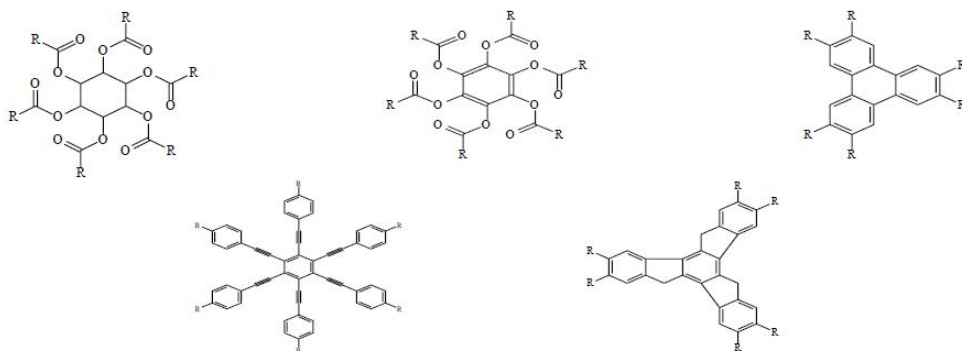


圖12 碟狀分子結構

資料來源：液晶顯示器技術手冊

#### 2.1.2 液晶的應用物性

一般顯示器所用的液晶是向列型 (nematic) 液晶，向列型液晶大致上分子

的長軸互相平行排列，由於具有此特徵性的分子排列，液晶的折射率（ $n$ ）、介電常數（ $\epsilon$ ）、磁化率（ $\chi$ ）、導電度（ $\sigma$ ）、黏性係數（ $\eta$ ）等物性質，如圖13所示，與分子長軸平行方向及垂直方向上的值各為不同，具有異方性。由於此物理性質的異方性的存在，液晶亦稱之為異方性液體。

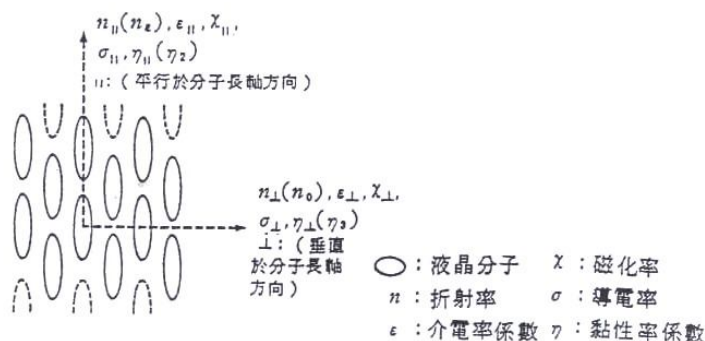


圖13 向列型液晶之物理性值異方性

資料來源：液晶顯示器技術手冊

茲以最早發現的常溫向列型液晶MBBA（p-methoxybenzylidene-p-butylaniline）為例，將其應用物性列於表1中。

表1 向列型（nematic）液晶MBBA之代表物性值

$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
分子量	267
C-N轉換點	21°C
N-I轉換點	47°C
秩序度（20°C）	$S = 0.618$
黏性率（25°C）	$\eta_1 = 121 \text{ cP} (10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})$ $\eta_2 = 23.8 \text{ cP}$ $\eta_3 = 41.6 \text{ cP}$
折射率（20°C）	$n_e = n_{\perp} = 1.543$ $n_o = n_{\parallel} = 1.798$ $\Delta n (= n_{\parallel} - n_{\perp}) = 0.255$
介電率（25°C）	$\epsilon_{\parallel} = 4.7$ $\epsilon_{\perp} = 5.2$ $\Delta \epsilon (= \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) = -0.5$
磁化率	$\chi_{\parallel} = -5.8 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ $\chi_{\perp} = -7.0 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ $\Delta \chi (= \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) = 1.2 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$
彈性係數（22°C）	$k_{11} = 5.3 \times 10^{-7} \text{ dyne}$ $k_{22} = 2.2 \times 10^{-7} \text{ dyne}$ $k_{33} = 7.45 \times 10^{-7} \text{ dyne}$
導電度（25°C）	$\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} = 1.5$ $\rho_a > 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$

資料來源：液晶顯示器技術手冊

### 1. 向列型液晶相溫度範圍與共熔混合物

通常顯示器所用的液晶其向列型液晶相溫度範圍至少需從 -10 °C至60

°C，一些高溫用的液晶甚至需從  $-10^{\circ}\text{C}$  至  $100^{\circ}\text{C}$ ，化學家利用共熔混合物 (eutectic mixture) 的方法來達成此目標。

當兩種液晶互相混合時，其熔點 ( $T_{mp}$ ) 及澄清點 (clearing temperature, TC) 之變化相圖如圖14所示，在相圖中熔點最低那一點之組成即為共熔混合物之組成。

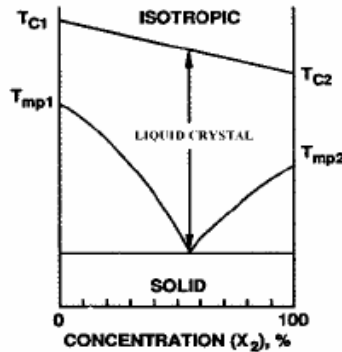


圖14 共熔混合物之相圖

資料來源：液晶顯示器技術手冊

## 2. 液晶排列的秩序參數 (Order parameter S)

液晶分子本身受熱運動，其排列之整齊度不會如圖13所示，而且分子一直在動，其主軸會隨時間改變，這種分子排列的整齊程度，可以下式的分子排列的秩序參數 (order parameter, S) 來定義。

$$s = \frac{1}{2} (3 \cos^2\theta - 1) \quad (1)$$

由巨觀看全體液晶分子時，可以將其長軸方向定義為  $n$ ，而各液晶分子的長軸向  $a$  與  $n$  的夾角即為  $\theta$  (見圖15)，一般液體之  $S = 0$ ，理想狀態下的液晶，若所有液晶分子長軸皆指向  $n$ ，則  $S = 1$ ，一般向列型液晶其  $S$  在  $0.5 - 0.75$  間。

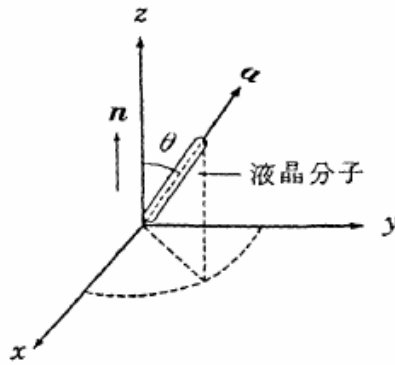


圖15 液晶分子之軸向 $a$ 與主長軸方向 (director)  $n$ 之空間位置圖

資料來源：液晶顯示器技術手冊

### 3. 介電異方性 (Dielectric anisotropy, $\Delta\epsilon$ )

電場外加時與磁場外加時相同，會生成Freedericksz 遷移，使液晶分子排列發生轉移，並使其光學性質產生變化。此乃因為液晶分子軸方向的介電率 $\epsilon_{\parallel}$ 與垂直方向的介電率 $\epsilon_{\perp}$ 不同所致。此介電率異方性  $\Delta\epsilon$  ( $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ )，對於液晶的各種光電效應，以及液晶材料的各種應用，均佔著重要的地位。

液晶的 $\Delta\epsilon$ 有正、有負，會與液晶的分子構造相關連。其正負值乃取決於液晶分子的極化率 $\alpha$ 及永久偶極矩 $\mu$ 相對於分子長軸的方向及大小。 $W$ .

Maier 和G. Meier (1961) 導出直流電場下的 $\Delta\epsilon$ ，可近似的以下式表示：

$$\Delta\epsilon \propto S [\Delta\alpha - C\mu^2 (1 - 3 \cos^2\beta)] \quad (2)$$

其中 $\Delta\alpha$ 為polarization anisotropy， $\mu$ 為dipole moment， $\beta$ 為分子長軸與dipole moment 之夾角， $C$ 為常數。

$\Delta\epsilon > 0$  之液晶稱為正型液晶，若外加大於某一程度的電壓 ( $E > E_c$ ) 時，液晶分子長軸會與電場方向平行排列；相反的， $\Delta\epsilon < 0$  之液晶稱為負型液晶，若外加大於某一程度的電壓 ( $E > E_c$ ) 時，液晶分子長軸方向會與電場方向垂直。

$\Delta\epsilon$  是一重要液晶參數，其值的正與負，會影響到應用於顯示器時之顯示模式 (display mode)，其值大小會影響臨界電壓。

$$V_{th} = \pi \left( \frac{k_{ii}}{\Delta\epsilon} \right)^2 \quad (3)$$

其中， $k_{ii}$  為液晶之彈性係數

#### 4. 雙折射率 (Birefringence, $\Delta n$ )

液晶具有光學異方性，向列型液晶就像是一種單光軸材料，其具有兩種折射率，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，與液晶光軸平行者稱為extraordinary ray， $n_o$ 和 $n_e$  分別為液晶分子對ordinary ray 和extraordinary ray 之折射率。故 $n_o = n_{\perp}$ ， $n_e = n_{\parallel}$ ；而雙折射率之定義為  $\Delta n = n_e - n_o = n_{\parallel} - n_{\perp}$ 。

液晶基於下列的折射率異方性，而顯現出有用的光學性質：

- (1) 入射光的進行方向會向分子長軸 (director  $n$ ) 方向偏向。
- (2) 可改變入射光的偏光狀態 (直線、橢圓、圓偏光) 及偏光方向。
- (3) 可將入射偏光依左右的旋光性而反射或使透過。上述光學性質，在液晶顯示材料等的液晶應用上的動作原理，佔非常重要特性。

入射於液晶的光會偏向主軸向director  $n$ 的方向進行，此乃因液晶中 $n_{\parallel} > n_{\perp}$ 且光速 $u$ 與折射率 $n$ 成反比例，故與主軸向 ( $n$ ) 平行的 $u_{\parallel}$ 應比垂直方向的 $u_{\perp}$ 為慢所致。

#### 5. 液晶的彈性係數 (elastic constant)

由於液晶的分子軸方向的變化為非常微弱且具彈性的性質，故C. W. Oseen (1933)、H. Zocher (1933) 及F. Frank (1958) 等將其視為適用彈性連續理論。由此理論來看，液晶的相同分子排列受外力而變形的狀態，可被視為受某種程度應變的彈性連續體。此種液晶的變形，如圖16所示，液晶分子受外力擴張狀態的splay，受扭轉狀態的twist及彎曲狀態的bend等存在有三種基本的應變。而表示這些應變與應力關係的模式，各被稱之為splay、twist、bend模式，其以三個常數表示， $k_{11}$ ：展曲彈性常數 (splay elastic constant)、 $k_{22}$ ：扭曲彈性常數 (twist elastic



constant)、 $k_{33}$ ：彎曲彈性常數 (bend elastic constant)。液晶的這些係數為 $10^{-6} \sim 10^{-7}$  dyne，與一般的彈性體相比較時顯著的為很小值。因此，液晶分子的排列易受電場、磁場、應力等外界的影響而變形。

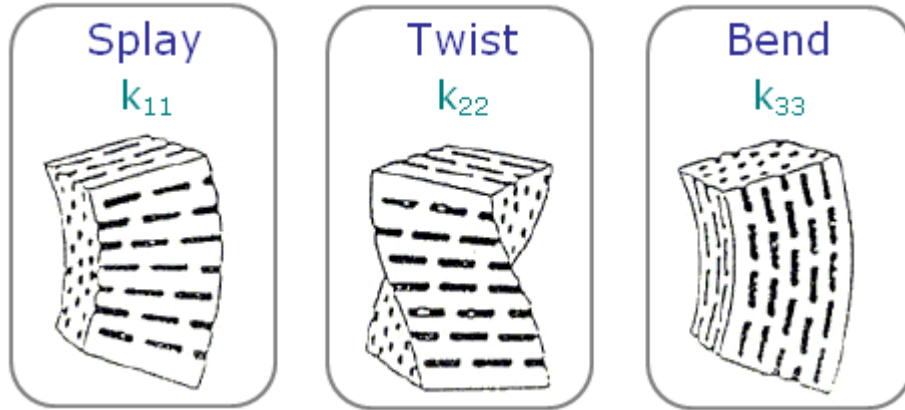


圖16 向列型液晶的三種基本彈性變形

## 6. 液晶的臨界電壓 ( $V_{th}$ )

當外加一超過臨界電壓之方波時，液晶會開始作旋轉，而穿透光的強度就會隨著液晶旋轉而有強度變化。換言之，液晶在LCD內所扮演的就是彈簧的角色，而外在的驅動電壓即如同外力，所以在面板中液晶的受壓、伸張的狀態就是預加應力，左右來液晶的彈性係數。

液晶臨界電壓 ( $V_{th}$ ) 可用下述公式表示：

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{k_{11} + (k_{33} - 2k_{22})/4}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}} \quad (4)$$

$V_{th}$ ：液晶臨界電壓； $k_{11}$ ：splay elastic constant； $k_{22}$ ：twist elastic constant； $k_{33}$ ：bend elastic constant； $\Delta \epsilon$ ：介電常數； $\epsilon_0$ 介電率。

## 7. 液晶的黏度 (Viscosity)

由於液晶具有異方向，其黏度也具有異方性，故液晶的黏度相當複雜，以向列型液晶而言，共有五種黏度，其中三種為一般流體的Miesowicz之黏度 $\eta_1$ 、 $\eta_2$  和 $\eta_3$ ，其中 $\eta_1$ 、 $\eta_2$  和 $\eta_3$  分別代表向列型液晶之長軸平行於流速傾斜，平行於流動方向及垂直於應力平面時之黏度。

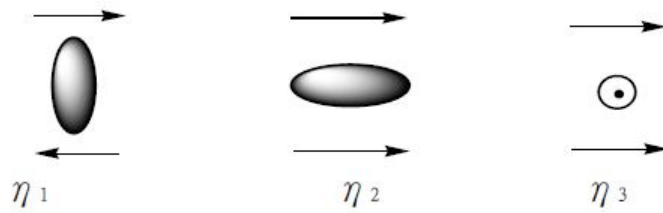
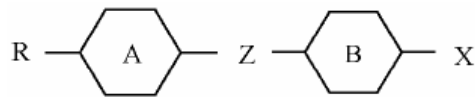


圖17 Miesowicz黏度示意圖

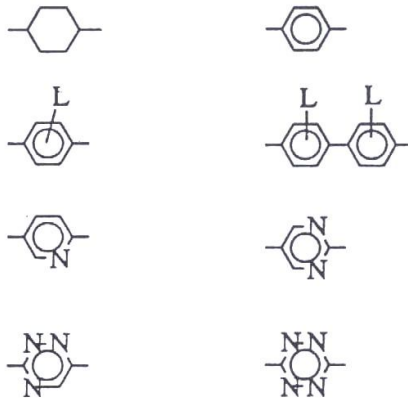
資料來源：液晶顯示器技術手冊

### 2.1.3 液晶的化學結構

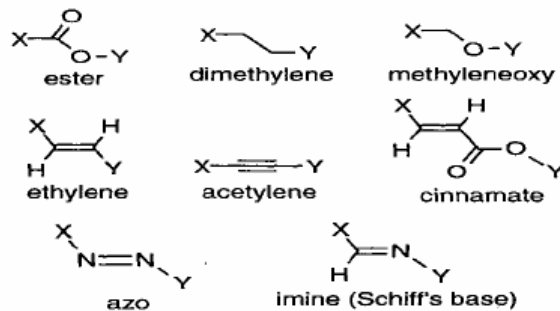
目前顯示器用的液晶，主要為棒狀分子，其構造如下：



其中 R 為側鏈基，X 為末端基，而 A、B 為芳香環 aromatic ring 或飽和脂肪環 (alicyclic ring)，甚至是雜環 (heterocyclic)，常用的有下列幾種：



Z 為連接基，常用的連接基有下列幾種：



A、B 和 Z 構成液晶的核心構造 (core structure)，核心構造通常是決定



一個化合物是否具有液晶相的主要關鍵，通常核心構造的長寬比必須要足夠大才會具有液晶相。

## 2.2 液晶顯示器

液晶顯示器顧名思義就利用液晶體的光學特性來達到顯的效果，結構很簡單，只要把液晶體灌入兩片抽完真空的玻璃間，再加上電壓，並適當控制玻璃基板間距，便能改變入射光的偏轉性，然而實際製作起來卻不容易。

最常被提到液晶顯示器有幾種：TN、STN、a-Si TFT 與 poly-Su TFT，以驅動的模式可分為主動矩陣式（Active Matrix）及被動矩陣式（Passive Matrix），一般的 TN 與 STN 型屬於被動矩陣式，而 TFT 為主動矩陣式。

### 2.2.1 液晶顯示器結構

液晶顯示器的結構如圖，上下由兩塊透光的玻璃基板包覆，內部包含背光源、偏光板、透明導電層、配向膜、液晶、彩色濾光片與間隔材等。

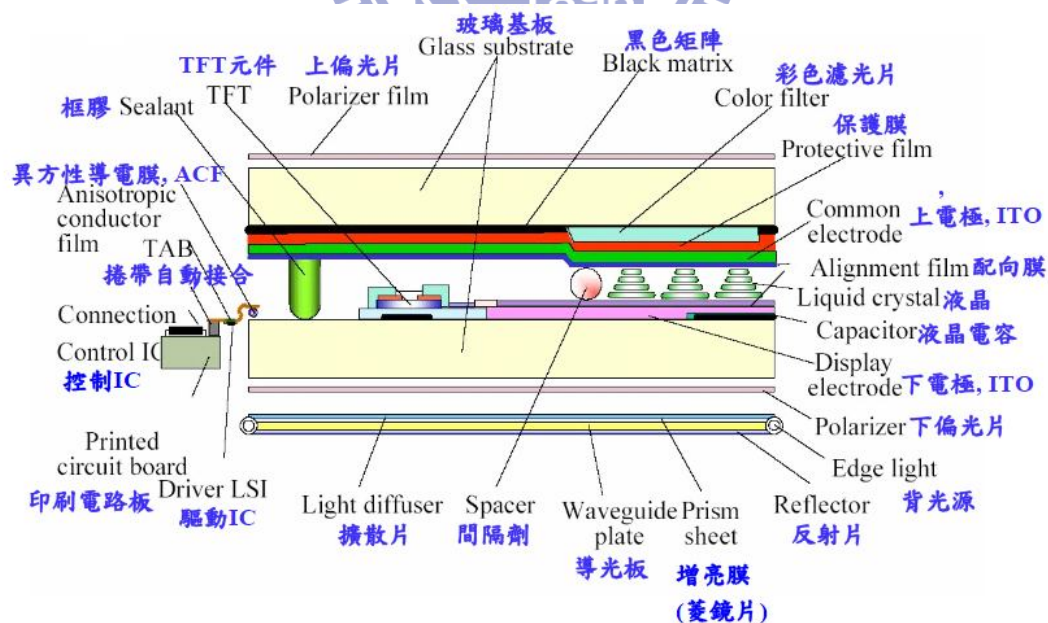
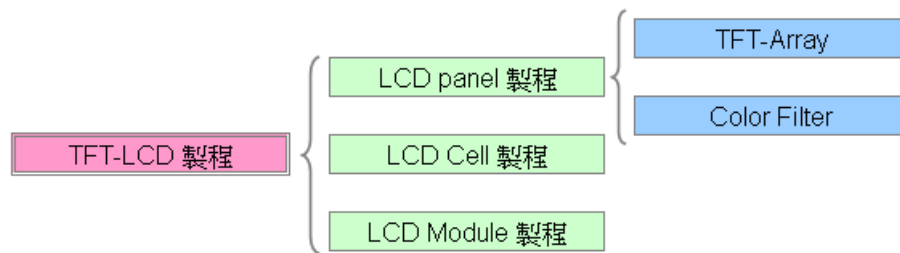


圖 18 液晶顯示器結構

### 2.2.2 液晶顯示器製程



主要製程有三部份

**Panel – Array**，製程與半導體製程相似，不同處為將薄膜電晶體製作於玻璃上，而非矽晶圓上。**Color Filter**，以光阻塗佈於玻璃基板上。

**Cell - Cell 製程**，將 **Array** 的薄膜電晶體基板，與 **Color Filter** 分別進行配向處理後，將兩者對準貼合，並在兩玻璃基板間灌入液晶（LC）。

**Module（模組組裝）** - 後段模組組裝是將 **Cell** 製程後的玻璃與其他如背光板、電路、外框等多種零組件組裝的生產作業。

### 2.2.3 Cell 主要材料簡介

#### 1. 背光源：

液晶本身沒有發光的能力，故必須提供一外加光源，利用其所透過的光源作為顯示。常用背光源包括冷陰極螢光管（CCFL）、熱陰極螢光管、發光二極體（LED）等。而整個背光模組是由背光源、燈罩、反射板、導光板、擴散片、增亮膜與外框等工件組裝而成。

#### 2. 偏光板：

為控制液晶顯示器品質的關鍵材料，利用偏光板可使入射與出射液晶面板的光有特定的行進方向。如此一來便可利用液晶來控制光通過的量。

#### 3. 配向膜

位於液晶顯示器上下電極基板的內側，用於控制液晶分子排列的方向，如圖 19。

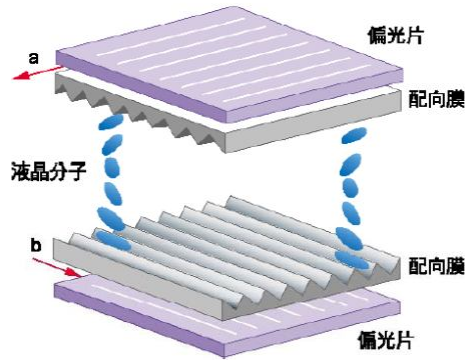


圖 19 配向膜位置圖

配向膜之重要性亦可由液晶螢幕之工作原理更加以確認，液晶之所以可應用於螢幕上，乃因其在平行分子方向與垂直分子方向之誘電率不同，因此可用電場驅動之，另一方面，由於液晶也具有視分子方向而變化之折射率（也就是具有雙折射），可改變偏極光之偏極方向，最後更因液晶與配向膜之界面有很強之作用力（Anchoring Strength），在電場關閉後液晶就靠著彈性係數（恢復力）而恢復到原來之排列，由此可知沒有配向膜之存在，液晶是無法工作的。

#### 4. 液晶

LCD 的性能主要決定於液晶材料的光電特性上，因此 LCD 的好壞，其主要關鍵在於其所用的液晶材料上。

理想的液晶材料必須具備下列幾個因素：

- (1) 穩定性 (stability) 高：包括對於紫外光、熱及化學的安定性。
- (2) 適度的雙折射率 ( $\Delta n$ )：一般 TN 要求  $\Delta n$  值在 0.05 至 0.10 之間，STN 則要求  $\Delta n$  值在 0.10 至 0.15 之間。
- (3) 黏度低：黏度愈低，response time 愈小，一般要求黏度要小於 15CP。
- (4) 介電異方性 ( $\Delta\epsilon$ ) 大， $\Delta\epsilon$  值愈大，threshold voltage 愈低，一般要求  $\Delta\epsilon$  至少為 5。
- (4) 阻值要高 (high resistivity)：阻值對於 TFT-LCD 尤其重要，理想的液晶材料其值要大於  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

(6) 電壓維持率 (Voltage holding ratio) 要高：電壓維持率對 TFT-LCD 也非常重要，理想的液晶材料電壓維持率要大於 98 %。

(7) 寬廣的向列型液晶溫度範圍，理想的範圍在 $-40^{\circ}\text{C}$ 至  $100^{\circ}\text{C}$ 之間，沒有一種液晶材料單獨可以達到此要求，因此一種液晶混合物中至少是由 7-8 種以上之液晶調配而成。

#### 5. 透明導電層：

在 Array 的薄膜電晶體基板，與 Color Filter 基板間注液晶，是為了使光線能夠通過此一液晶或不通過，因此，需於液晶上下加入電極，使液晶與開關元件連接，提供液晶旋轉時所需的電壓。一般電極為金屬電極，光線無法讓通過，故使用 ITO (Indium Tin Oxide)，ITO 薄膜具有導電性與透光性。對 LCD 而言，ITO 層電阻值要低；透光率要高。

#### 6. 彩色濾光片：

為了達到全彩的目的，彩色濾光片以紅、綠、藍組成，利用此三元色經由液晶控制光通過的量，可調配出各種顏色，使 LCD 彩色化。

#### 7. 間隔材：

LCD 面版於組裝的過程中，需藉由間隔材 (Spacer) 將上下兩片基板隔開，以灌注液晶。早期利用灑佈機灑佈小塑膠球於其中一片基板上，再與另一片基板進行組立，但此方式無法精確控制所有 Spacer 的大小及位置分佈且塑膠球在 cell 中會移動，因此易造造 Cell gap 不均勻，故現在 Spacer 的製作均改使用感光性樹脂材料。利用感光性樹脂配合 Photolithography 技術製作 spacer，可精確控制 spacer 大小及位置，且固定於 BM 等不透光區，也可避免因 spacer 而造成露光的情況發生。

### 2.3 廣視角技術[2]

早期由於視角的限制，阻礙液晶面板的發展<sup>[11]</sup>，後來日立 (Hitachi) 在 1995 年開發 IPS (In-Plane Switching) Mode LCD，及富士通 (Fujitsu) 後來開發的

MVA (Multi-domain Vertical Alignment) Mode LCD 後，廣視角技術開始廣為運用，尤其對於大尺寸的面板的發展來說相當地重要。

廣視角技術必需符合三種定義：第一，對比 (contrast ratio) 要大於 10，是指不同視角所觀測到的亮態與暗態的比值大於 10。第二，不能有灰階反轉 (gray-scale inversion) 的現象。第三，隨視角的變化，色差 (color shift) 不可太大，即不同角度所觀測到的色座標變動範圍越小越好。

傳統 TN Mode LCD 的中間層液晶分子，在加了電場之後會站起來，如圖 20。

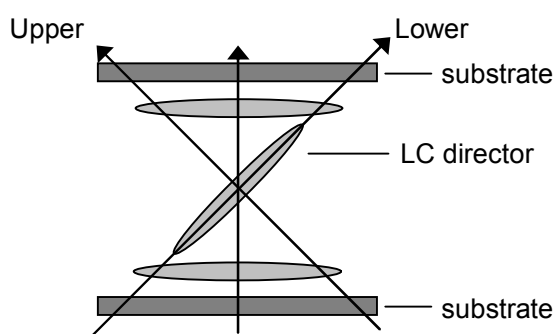


圖 20 TN Mode LCD 側視圖

在此狀態下，不同角度所看到的光學特性會不同，使得傳統的 TN Mode LCD 的視角受限。考慮一般配向為正負 45 的情形，上下板邊界的液晶分子，由於邊界效應的影響，在加了電場後液分子還是躺平不動，但中間層的液晶分子會朝下傾斜站立，若從面板的下方看，亮度比較暗，因為由下方往上看時，如圖 21 接近平行液晶分子長軸的方向，光穿過液晶層後的相位延遲 (Phase retardation) 較小，穿透率也較小 (TN Mode LCD 使用正型液晶)，所以看起來較暗；若從面板的上方往下看時，接近垂直液晶分子長軸的方向，光穿過液晶層後的相位延遲較大，穿透率也較大，所以看起來較亮。於是從上方往下看時，畫面會偏亮，但從下方往上看時，畫面偏暗，而且還會有灰階反轉的情形，這是由於液晶分子的傾角分佈不對稱所造成的。另外，傳統 TN Mode LCD 在暗態 (加電壓) 時，於傾斜角度觀察會有漏光的情形，所以在傾方向上看對比會很差。



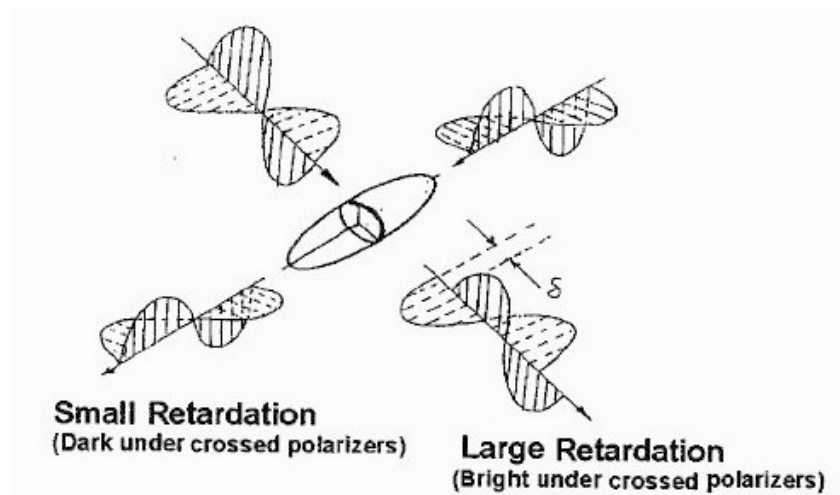


圖 21 相位延遲效應

資料來源：液晶顯示器技術手冊

針對前述三項廣視角的定義，若要改善傳統 TN Mode LCD 的視周角的問題，在灰階反轉的部份，可以藉由區域分割 (domain-divided) 的方式，也就是利用多區域 (multi-domain) 的對稱來降低灰階反轉的程度。在對比部份，則要使得暗狀態夠暗，故可藉由貼光學補償膜的方式解決。在色差的部份，也是利用多區域的方式，使得液晶分子的指向分佈較對稱，以降低因視角的不同所造成的色差。另外，也可以使用其它的顯示模式來達到廣視角的特性，在對比的部份，要使暗狀態夠暗，可以採用水平配向 (homogeneous alignment) 或垂直配向 (homotropic or vertical alignment) 的排列方式，對這兩種模式，通過偏光片 (Polarizer) 的線性極化光，在經過液晶層後，並不會有相位延遲，所以穿透率幾乎為零。在灰階反轉方面，我們要盡量降低液晶分子的傾角 (tilt) 不對稱效應，這可以藉由降低傾角 (Pre-tilt angle)，或利用多域分割方式達成。日立的 IPS Mode LCD 和富士通的 MVA Mode LCD 就分別是水平配向和垂直配向的技術。

### 2.3.1 IPS (In-Plane Switching) Mode LCD

IPS Mode LCD 的基本觀念如圖 22，讓上下基板的配向方向差  $180^\circ$  使液晶分子做水平方向排列，電極只做在下板。不加電壓時，液晶分子的光軸方向和偏光片的穿透軸平行，上下兩偏光片互相垂直，此時穿透率為零，所以面

板不加電場時，是暗狀態。當加電場時，液晶分子受到水平電場的作用會旋轉，但只在水平面上旋轉，於是液晶的光軸和偏光片的穿透軸有一個夾角(夾角會隨所加的電場不同而改變)，此時，經過液晶層的光，因為雙折射效應，光在兩個分量 (ordinary ray and extraordinary ray) 上的傳遞速度不同，就會有相位延遲，當通過第二片偏光片時，部分的光會穿透面板，是亮態。

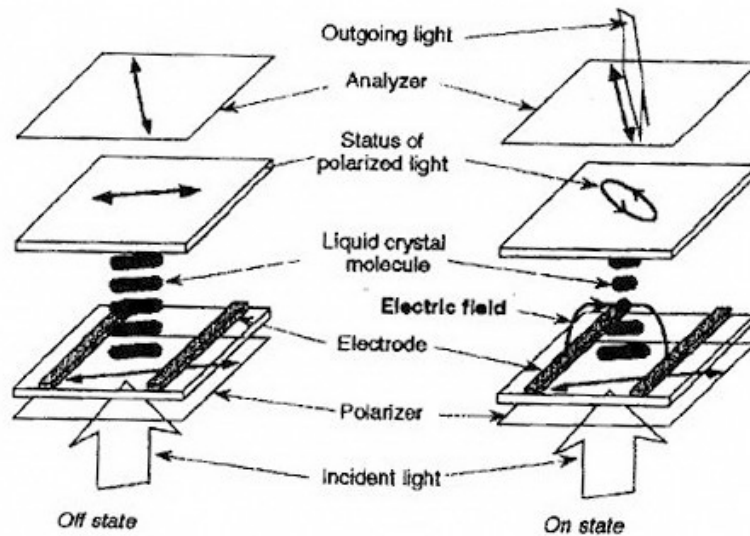


圖 22 IPS mode LCD 基本操作概念

資料來源：液晶顯示器技術手冊

利用 Jones Matrix 和光在單光軸材料內行進的理論，可以計算得到穿透率等式對於兩個偏光片正交的模式，規一化的穿率為

$$\frac{T}{T_0} = \sin^2(2\Phi) \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad (5)$$

$$\delta = \frac{2\pi \Delta nd}{\lambda} \quad (6)$$

$\Phi$  是等效之液晶光軸和偏光片的穿透軸的夾角， $\Delta nd$  是相位延遲，當  $\Phi=45$  度時，穿透率等式可簡化為

$$\frac{T}{T_0} = \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad (7)$$

實驗的結果見圖 23，與理論計算的結果一致，在初始狀態還沒有加電壓時，液晶分子的光軸方和和偏光片的穿透軸方向平行，此時穿透率為零，是暗態。當加上電場後，由於液晶分子只在水平面上旋轉，和偏光片的穿透軸會有一個夾角，而夾角隨所加的電場不同而改變，這時穿透的光由於 birefringence effect，在經過檢光片（analyzer）後會有不同亮度的變化，為亮態。

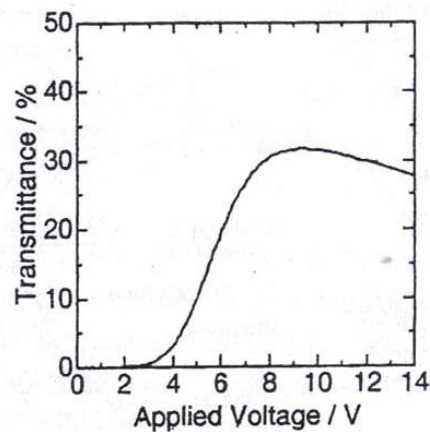


圖 23 使用負型液晶之 IPS mode LCD 光穿透率隨電壓變化的關係

資料來源：液晶顯示器技術手冊

IPS Mode LCD 的對比和灰階反轉都比 TN Mode LCD 要好，但色差的變化仍較為嚴重，故，需利用多域(Multi-domain)的結構來解決。IPS Mode LCD 色差的產生主要是因為平行液晶分子長軸的方向，看到以短波長為主的顏色分佈，垂直液晶分子長軸的方向，會看到以長波長為主的顏色分佈，為減輕這種

明顯的差異，須採用多域的模式。圖 24 是兩個 domain 的電極結構圖，此種結構的另一個好處是 rubbing 的方向是 90 度，如圖 25 簡圖所示，直接藉由控制電極彎曲的角度，來調變液晶分子和電場的夾角。利用多域模式可有效的消除色差。



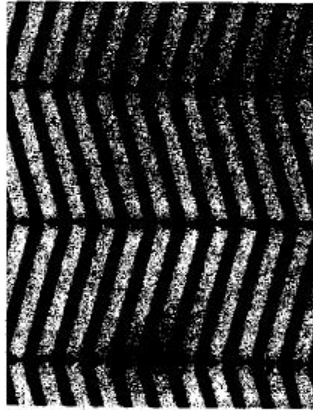


圖 24 兩個 domain 的電極結構圖

資料來源：液晶顯示器技術手冊



圖 25 液晶分子在 two domain 結構中，於電場控制下旋轉的情形

資料來源：液晶顯示器技術手冊

### 2.3.2 VA (Vertically Aligned) Mode LCD

VA 配向也就是指垂直排列的液晶模式，如圖 26，跟水平排列一樣其光學效果屬於 ECB (electrically controlled birefringence) mode 的一種，即光學效果純粹由相位延遲所造成，當相位延遲的量隨著電壓的不同而改變時，入射液晶的線極化光就變成各種不同程度的橢圓極化光，再經過第二片偏振片時，其出射率就隨著不同的極化程度改變，而造成不同的亮暗變化。

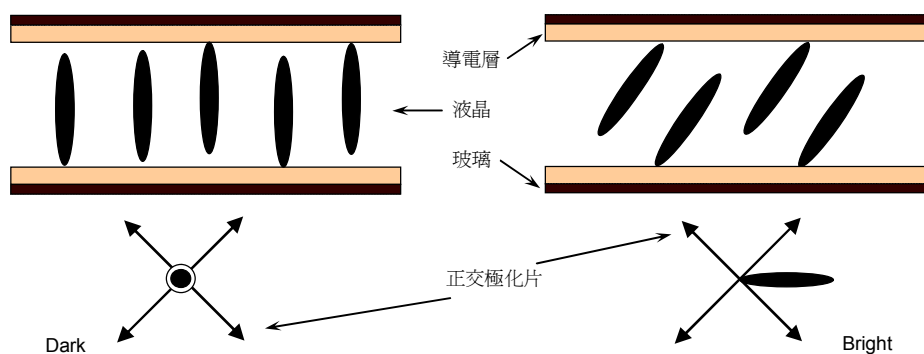


圖 26 傳統 VA Mode 動作原理

早期並未將此類排列的液晶模式用於顯示器上，主要是因為 ECB mode 有較嚴重的色差，而廣視角其中一個要求便是不同視角的色差不可太嚴重，且 ECB mode 在垂直方向觀察即發現色差現象，故，必須應用多域的方式。而垂直配向尚有另一個問題，未加電壓時，垂直配向液晶是垂直於配向膜表面，當施加電壓時，液晶分子會往任一方向傾倒，此時會產生 disclination line，在光穿透率與應答速度上就會變差，因此對於 VA mode 而言，多域 (multi-domain) 是必須的。

垂直配向所使用的液晶介電異向性為負值 ( $\Delta\epsilon < 0$ )，一般稱為負型液晶，於加壓時因電力矩的關係，液晶分子會垂直於電力線，此為負型與正型的不同處，故兩者的配向膜方式也不同。

Domain 的概念如圖 27 所示，人眼所看到真正的光學效果是各 domain 的光學效果相加的結果，藉此達到廣視角的要求。利用此方法若將一個畫素分成幾個 domain 是平面分割；若是在兩片玻璃間形成兩個 domain 也可形成廣視角，即 OCB (optically compensated birefringence) Mode 及廣視角一 domain 垂直配向模式的原理。

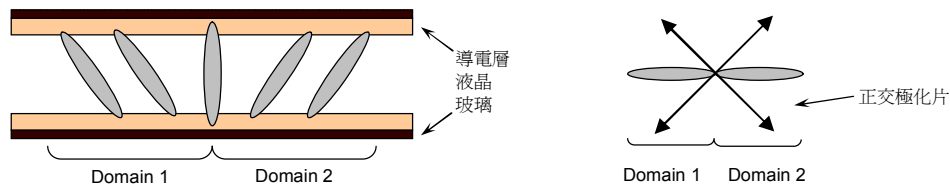


圖 27 Domain VA Mode 的補償原理

垂直配向顯示器的另一重要元素是補償膜，由於在斜角度時液晶及偏光片的多餘相位差與漏光，因此必須要加補償膜以減去漏光，補償膜有多種結構，可貼單面或雙面貼的方式作補償，故一標準的垂直配向顯示器結構簡圖如圖 28 所示。

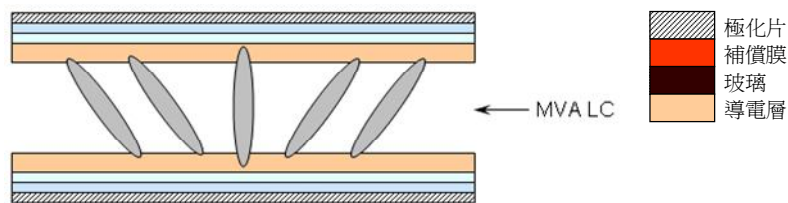


圖 28 標準 Domain divided VA LCD 結構

## 2.4 液晶的配向

液晶顯示器原理如前述，利用液晶分子的特性，調變光的亮暗強度，再搭配彩色濾光片（color filter）達到全彩的效果，因此液晶分子排列結構對顯示器來說有直接影響的重要性存在，而要控制液晶分子排列的好壞，則取決於液晶的配向技術[3]。

一般而言，液晶分子排列方式粗分為三種，如圖 29 所示。第一種為液晶分子長軸平行於配向膜，稱為 Homogeneous Alignment，第二種為長軸垂直於配向膜上，稱為 Heterogeneous 或 Vertical Alignment，但在液晶螢幕之應用上，其液晶分子與配向膜表面呈某一角度的傾斜（即預傾角，Pre-tilt Angle），如此才能達到均一配向的效果。預傾角是影響 LCD 顯示特性的重要參數，主要取決於 (1)配向膜的物化作用力[4]，如氫鍵(Hydrogen bond)、凡得瓦力(van der Waals

force) 及偶極間引力 (Dipolar Force) ; (2)機械力效應, 即溝槽 (Groove) 或配向膜表面型態。

通常對於 TN-LCD 而言, 預傾角約 2~3 度, 多應用在手錶、計算機螢幕上; HTN-LCD 約 1~2 度, 多應用在汽車音響面板; STN-LCD 約 5~7 度, 應用在電子字典; TFT-LCD 約 5~8 度, 則是在筆記型電腦上。

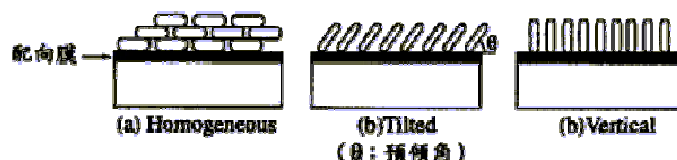


圖 29 液晶分子排列方式

#### 2.4.1 液晶的配向方式可以分為以下幾種[3][5]

##### 1. 基板面直接配向處理法：

此法特徵以具有與基板面作垂直或水平配向的溶劑來做直接的處理, 細分可為物理吸附方式與化學吸附方式, 另外還有電漿聚合 (Plasma) 與濺噴 (Sputtering) 等乾式配向處理法。

##### 2. 基板面間接配向處理法：

此方法為使用溶解後有配向劑成分的液晶來做處理, 由於是利用液晶中滲出的配向劑吸附於基板, 所以被稱為間接的配向處理法, 優點是可以簡化配向處理的程序, 不過此法因配向劑會混入液晶中, 所以易造成液晶相轉移溫度的降低與電物性劣化的不良影響, 因此, 此法配向效果較直接配向處理法差。

##### 3. 基板面變形配向處理法：

將原先平滑表面基板做特定形狀的改變, 由於處理後的非平滑面與液晶之間的相互作用力, 使得液晶分子按一定方向作排列, 而達到配向效果, 傳統的方法即是摩擦 (Rubbing) 方式, 以 Rubbing 的方式處理後, 液晶長軸會與摩擦的方向平行。

由上述可知，液晶配向影響液晶分子的排列狀況，至今仍有許多與液晶配向相關的研究，如斜向蒸鍍 SiO<sub>2</sub>[6]、光配向[7]<sup>1</sup>、混合兩種聚亞醯胺(Polyimide, 簡稱 PI) [8]，混合 Silane 材料[9]等等方式，這些不同的液晶配向技術，對於調變液晶分子與基板間的預傾角有不同的對應關係與影響。

## 2.4.2 調變預傾角的作法

### 1. SiO<sub>2</sub> 斜向蒸鍍

John L. Janning 於 1972 年發表以斜向蒸鍍 SiO 薄膜的液晶配向技術 [10]，而之後 1980 年 K. Hiroshima and M. Mochizuki 繼續對此做研究 [11]，發現到斜向蒸鍍 SiO 配向方，當固定蒸氣束入射角為 80 度時，膜的平均厚度較小時，會使預傾角為 0°，當平均厚度較厚時，會產生 20°~30° 左右的預傾角，雖然有預傾角的變化，不過此方法並不能使預傾角在大範圍中作自由調變，而之後在 1982 年 Koki HIROSHIMA 發表了利用同樣 SiO 斜向蒸鍍的方式<sup>[15]</sup>，改良了之前的研究結果，使其優點可以讓向列性 (nematic) 液晶在玻璃表面上產生大範圍 0~60° 的預傾角結果。

其將 SiO 蒸氣束以一個傾斜角度( $\theta$  保持在 80°)打入正在旋轉的基板上，並以步進馬達控制基板旋轉的方式(如圖 30 所示)，

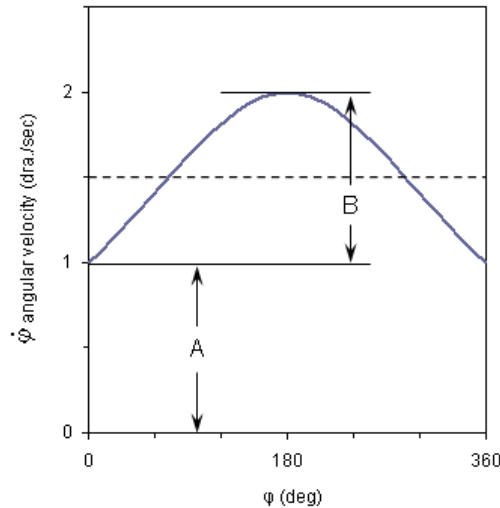


圖 30 控制步進馬達轉動時方位角與角速度的關係圖

資料來源：游琮宏，控制混合矽烷鍍膜於玻璃表面

#### 產生可調變預傾角的液晶盒之研究

在方位角  $\varphi=0^\circ$  與  $360^\circ$  時有最小的角度（設為常數  $A$ ），而在  $\varphi=180^\circ$  時，有最大的角速度（設為常數  $A+B$ ），並且角速度與方位角關係式為

$$\dot{\varphi} = A + B \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (8)$$

，並定義  $W.R.$  (Weighting rate) =  $(A+B)/A$ 。此方式主要以控制轉速來達到調變預傾角之目的。

當  $(W.R.)^{-1}=1$  時 ( $W.R. = (A+B/A) = 1 \rightarrow B=0$ )， $B=0$  此時無最大與最小旋轉速度的條件，而是以轉速為定值作轉動，此條件會造成液晶與垂直軸的傾斜角度為  $0^\circ$ ，即呈現一個垂直配向的效果。若當  $(W.R.)^{-1}=0$  時 ( $W.R. = (A+B/A) = \infty \rightarrow B \gg A$ )，即代表在方位角為  $180^\circ$  時的角速度甚大於  $0^\circ$  與  $360^\circ$ ，此時液晶與垂直軸的傾斜角度為  $60^\circ$  左右，即自基板算起約  $30^\circ$  的預傾角，這與 1980 年 K. Hiroshima and M. Mochizuki 所作的結果類似<sup>[20]</sup>，但 Koki HIROSHIMA 以此方式加以改進，並得到可調變更大預傾角的範圍，其利用調整  $W.R.$  值，也就是控制基板轉動時最大與最小的轉速比例，藉此能使得  $\text{SiO}$  在基板上有不同的澱速率，也就是前



章所提到的利用基板面變形的配向方式，所以讓基板表面對液晶分子產生不同的作用力，因此可達到調變預傾角的目的，其傾斜角的範圍可從 0 度至 60 幾度，相對於預傾角為 90 度至 30 幾度。

這是最早的液晶配向控制方法，優點為液晶傾斜角度可精準控制，配向可靠度高；缺點則是高真空製程不易量產，僅能少量製作高價之特用 LCD 顯示器。

## 2. 光配向方式

於 1999 年 Michinori Nishikawa and John L. West 發表利用 UV 曝光的技，搭配含氟原子的聚亞醯胺層（polyimide，簡稱 PI），可以對液晶分子作預傾角的控制，而且它的範圍可以從 0~90 度之間作調變<sup>[16]</sup>，較斜向蒸鍍 SiO 方式有更大的調變預傾角範圍，其使用照射 UV 光入射方式如圖 31，

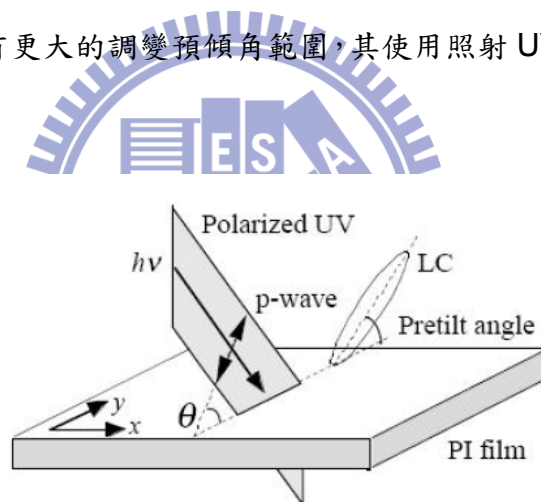


圖 31 光配向方式中偏極化的 UV 光斜向入射於 PI 層示意圖

資料來源：游琮宏，控制混合矽烷鍍膜於玻璃表面

產生可調變預傾角的液晶盒之研究

此 UV 光具有偏極性，並且斜向入射於聚亞醯胺層（PI）的角度為  $\theta$ ，而其達到調變傾角的原理為聚亞醯胺層（PI）當受到 UV 的照射影響，會產生分解的現象<sup>[12]</sup>，因而改變了配向層的特性。

光配向可藉由 PI 內不同的 F-diamine 含量與 UV 光的入射角度達到調變預傾角的大小。

### 3. PI 混合方式

於 2005 年 F. Sze-Yan Yeung, F.-C. Xie, H.-S. Kwok, J.Wan, O.Tsui and P. Sheng 發表利用兩種聚亞醯胺 (PI) 材料，一為水平配向 PI，另一為垂直配向 PI，兩者互相混合並依照其重量百分濃度的比例溶於溶劑中，之後再依其比例大小，調變預傾角的角度<sup>[17]</sup>，原理為此兩種 PI 材料會在基板表面形成奈米大小的結構，如圖 32 所示，

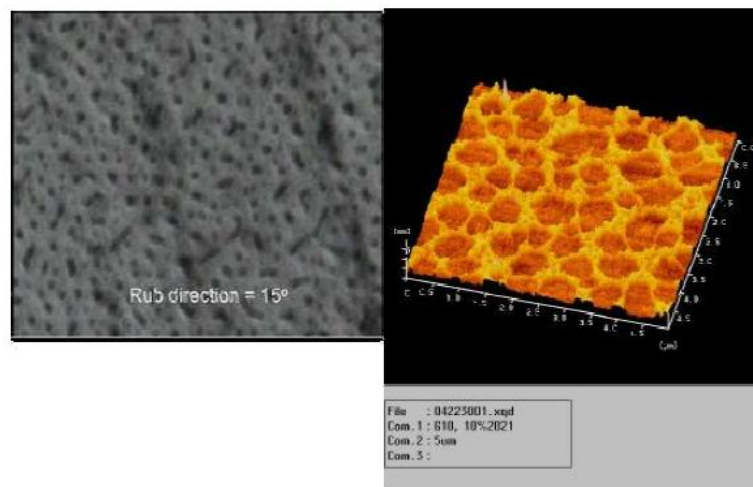


圖 32 以 PI 混合方式形成的奈米結構表面圖

資料來源：游琮宏，控制混合矽烷鍍膜於玻璃表面

產生可調變預傾角的液晶盒之研究

因此結構分別由垂直與平行兩種配向 PI 混合而成，且兩者均對液晶分子具作用力，故重量百分濃度比例的高低決定水平或垂直配向 PI 材料所佔據的面積多寡，其中面積多者提供較大的作用力，因此當其內部的作用力相互平衡時，即決定其預傾角的大小，此方法的可調變預傾角範圍為 0~90 度，且此方法對溫度的改變不敏感，以預傾角為 45 度為例，當溫度變化從 10~80 度變動時，其預傾角不會有太劇烈的改變，此點對應用於顯示器而言是項大優點，因為顯示器容易在操作時遇到高溫的情況，若預傾角因溫度而有所改變，則對於顯示器在應用上是個不良的影響。雖此 PI 混合配向方式可得到不錯的效果，但其溶劑系統不好控制，因此製程尚有難



度。

#### 4. Silane 混合方式

於 1987 年 Robert w. Filas and J. S. Patel 發表使用 MAP 與 OTS 這兩款 silane 材料（其中 MAP 為水平配向材料，而 OTS 為垂直配向材料），當兩者充份混合後，可以達到調變預傾角的結果[9]，作法為將兩者 silane 材料依重量百分濃度 3% 相互混合於 IPA（異丙醇）溶劑中，並加入 0.5% 水與 0.04% 的醋酸，待混合液配製好後，以旋轉塗佈（spin coating）方式，均勻塗於具 ITO 玻璃的表面上，之後置於 120°C 烤箱中烘烤 20 分鐘，再以 IPA（異丙醇）沖洗表面，接下來利用壓縮的二氯二氟代甲烷氣體吹乾，最後使用毛絨布摩配向。其混合液濃度與樣品預傾角結果關係如圖 33 所示，

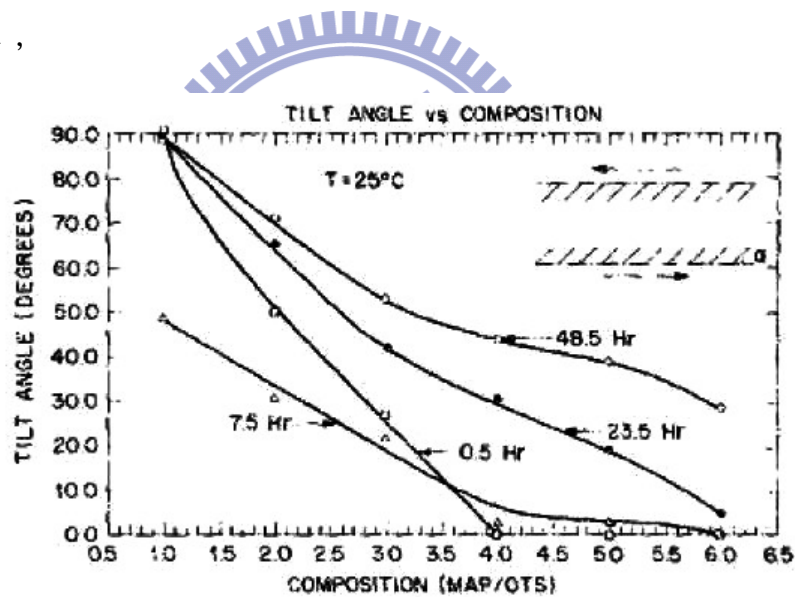


圖 33 混合 MAP 與 OTS 材料的濃度與預傾角關係圖

資料來源：游琮宏，控制混合矽烷鍍膜於玻璃表面

#### 產生可調變預傾角的液晶盒之研究

當慢慢提高 MAP/OTS 的比例時，即增加 MPA 含量，其預傾角慢慢往 0° 遞減，其原理推斷是由於 MPA 為水平配向材料，當其混合濃度不斷增高可以增加水平方向的配向能力，因此使預傾角降低往 0° 遞減。同時，發現利用 SILANE 作為液晶配向，其預傾角會隨時間與溫度而改變，此點對

應用於顯示器上有不利的影響，因此利用 silane 材料調變預傾角需仔細注意溫度與時間的影響。

本實驗所使用的液晶配向方法為利用表面胺官能化的二氧化矽奈米粒子與 PI 進行熱交聯，使 PI 表面具有奈米粒子，利用奈米粒子提供液晶預傾角。



### 三、實驗方法

#### 3.1 實驗儀器

##### 3.1.1 離心機

廠商：Hettich

##### 3.1.2 旋轉塗佈機 Spin-Coater

廠商：MIKASA

##### 3.1.3 烘箱 OVEN

廠商：巨孚

##### 3.1.4 超音波震盪器

廠商：EDLTA ULTRASONIC CLEANER

##### 3.1.5 專業精密電子天平

廠商：METTLER TOLEDO

##### 3.1.6 掃描式電子顯微鏡 SEM

廠商：JEOL



#### 3.2 實驗藥品

3.2.1 MA-ST : Containing 30wt% of Silica in Methanol (NISSAN COMP.)

3.2.2 IPA-ST : Containing 30wt% of Silica in IPA (NISSAN COMP.)

3.2.3 TCI : (3-Aminopropyl) triethoxysilane 98%

3.2.4 DMF : N,N-Dimethylformamide (Reagent)

3.2.5 THF : Tetrahydrofuran (Reagent)

3.2.6 Acetone (Reagent)

3.2.7 2-propanol (Reagent)

3.2.8 玻璃清潔劑

3.2.9 PI (型號：PIA-X918-01X；廠商：LIXON ALIGNER)

### 3.2.10 PI 專用稀釋劑（型號：NB-32；廠商：LIXON ALIGNER）

### 3.2.11 Vertical alignment LC（廠商：MERCK）

Optical Anisotropy	$\Delta n$	0.1128	
Dielectric Anisotropy	$\Delta \epsilon$	-4.0	
Rotational Viscosity	$\gamma_1$	184	m Pa s
Elastic Constants	K1	14.4	pN
	K3	15.7	pN
Twist Angle		90	°

## 3.3 實驗材料配置

### 3.3.1 表面胺官能化的二氧化矽奈米粒子備製

#### 1. 儀器設備：

定溫加熱器、高速離心機、超音波震盪器、烘箱。

#### 2. 使用材料：

MA-ST（10~20nm）、IPA-ST（40~50nm）、TCL、DMF、THF

#### 3. 合成步驟[13]

- （1）將 TCL 與 MA-ST 以 1N：4N 的比例加入 DMF 中，以 150°C 加熱 72 小時。
- （2）將混合溶液以 12,000rpm 進行離心 5min。
- （3）將沉積物與多餘溶液分離。
- （4）將沉積物與 THF 混合，以 12,000rpm 進行離心 5min，目的為將未反應的 TCL 去除。
- （5）反覆步驟（3）（4），即可得到 particle size 10~20nm 表面胺官能化的二氧化矽奈米粒子（如圖）。

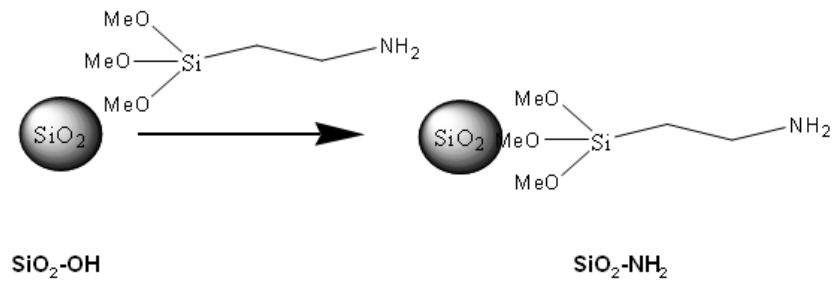


圖 34 Synthesis SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> Nano-particles

(6)將步驟(1)的 MA-ST 更換為 IPA-ST，即可得到 particle size 40~50nm 表面胺官能化的二氧化矽奈米粒子。

### 3.3.2 Vertical Alignment Cell 的製作

1. 儀器設備：超音波震盪器、烘箱、旋轉塗佈機、玻璃針筒、Filter、加熱皿、holder
2. 使用材料：ITO 玻璃、  
玻璃清潔藥品（試藥級丙酮、2-propanol、玻璃清潔劑）、  
間隔材（Minor film）、  
AB 膠、  
PI（PIA-X918-01X）、  
PI 專用稀釋劑（NB-32）、  
Nano-particle solution（0.00wt%、0.01 wt%、0.05 wt%、  
0.10 wt%、0.50 wt%）  
向列型液晶（nematic LC，廠商：MERCK）

#### 3. 旋轉塗佈機參數設定：

塗佈條件： 0 rpm → 800 rpm (3 sec) → 5000 rpm (60 sec) → 0 rpm

#### 4. 玻璃基板的清洗

(1) 以玻璃切割器將 ITO 玻璃切割成 2.0cm x 2.5cm 數片，統一將 ITO 面

朝同一側擺放於玻璃 holder 內。

- (2) 將 holder 置於裝有試藥級丙酮的燒杯中，於超音波震盪器內震盪清洗 10 分鐘後，取出 holder，以 DI-water 沖洗。
- (3) 將燒杯內的試藥級丙酮更換為 2-propanol，重複步驟 (2)。
- (4) 將燒杯內的 2-propanol 更換為玻璃清潔劑（清潔劑：DI water=1:50），重複步驟 (2)。
- (5) 將燒杯內的玻璃清潔劑更換為 DI water，重複步驟 (2)。
- (6) 將燒杯內的 DI water 更換為試藥級丙酮，重複步驟 (2)。
- (7) 將 ITO 基板以氮氣吹乾，置入烘箱內以 100°C 烘烤 30 分鐘，水氣去除後，取出待基板冷卻，清洗工作完成。

#### 5. PI 的塗佈

- (1) 將 PI（液態）與 Pure PI 專用稀釋劑混合（混合比例 1：1）。
- (2) 將 Pure PI 專用稀釋劑（以塗佈條件）塗佈於 ITO 玻璃基板上。
- (3) 將步驟 (1) 的混合液，（以塗佈條件）塗佈於步驟 (2) 的玻璃基板上。
- (4) 軟烤，將表面已塗佈 PI 的基板置入烘箱內以 80°C 烘烤 5 分鐘。
- (5) 將軟烤後的基板再置入烘箱內以 200°C 烘烤 60 分鐘，進行硬烤。
- (6) 取出，待基板冷卻，完成 PI 的塗佈。

#### 6. Nano-particle 的塗佈

- (1) 將 Nano-paritcle（固態）與 Methanol 混合，配製成 0wt%、0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%、0.5wt% Nano-particle 溶液。
- (2) 以塗佈條件，將 Nano-particle 溶液塗佈於已完成 PI 塗佈的基板上。  
（不同 wt% Nano-particle 準備雙數片基板）
- (3) 將表面已塗佈 nano-particle 的基板，置入烘箱內，進行軟烤（80°C，5 分鐘）及硬烤（200°C，60 分鐘）。
- (4) 取出待基板冷卻，完成 Nano-particle 的塗佈。



## 7. Cell 的組立

- (1) 取兩片塗佈相同 wt% Nano-particle 溶液的基板，將兩條 Minor film 置於兩基板塗佈面的側邊，將兩基板的塗佈面重疊，重疊部份面積約為  $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ ，如圖 35，再以 AB 膠將 Cell 的四角固定。

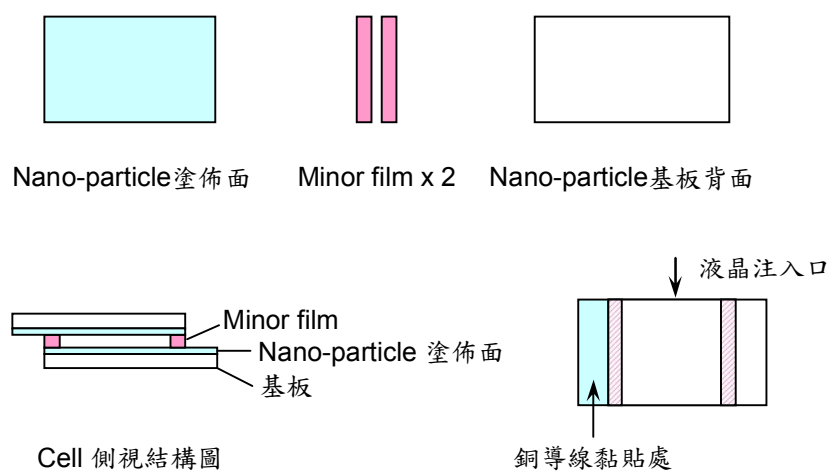


圖 35 Cell 的組立

- (2) 將少量液晶沾附於 Cell 的開口，靜置待液晶因毛細現象及重力影響均勻分佈於整個 Cell 中，即完成液晶的注入，
- (3) 取兩條銅導線，以銅膠貼附於 cell 兩端外露的 ITO 面（如圖 35），完成 Cell 的製作。

## 3.4 量測項目與方法

### 3.4.1 VT 的量測

1. 將 Sample 置於兩片偏光板間，將兩片偏光板光軸方向調整至互相垂直。

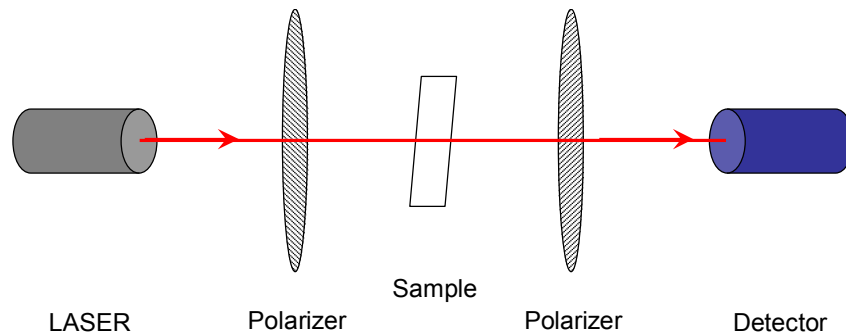


圖 36 光學量測儀簡圖

2. 量測條件：

- (1) 量測電壓：0 ~ 10 伏特，每 0.1 伏特量測一點。
- (2) Frequency : 1000
- (3) Waveform : Square
- (4) Power supply : AC

3.  $V_{th}$  = 穿透率為 10% 時的電壓[14]。

3.4.2 RT 的量測

1. 將 Sample 置於兩片偏光板間，將兩片偏光板光軸方向調整至垂直。將 Detector 接至示波器。

2. 量測條件：

- (1) 8 volt , 500 $\mu$ sec ; 0 volt , 500 $\mu$ sec
- (2) Frequency : 1000
- (3) Waveform : Square

3. Response time = 10%~90% Rise time + 10%~90% Fall time

3.4.3 Cell Gap 的量測

光譜干涉術 (spectral interferometry)

以寬頻光源照射液晶 cell，用液晶層各個折射率不連續介面產生干涉，將干

涉光送入光譜儀中分析，找出建設性干涉的波長，以波長推算 cell gap。

$$\left| \frac{\lambda_1 \times \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \right| = \text{cell gap } (\mu\text{m}) \quad (9)$$



## 四、實驗結果與討論

### 4.1 V-T Results

為了降低 VA Cell 的臨界電壓 (threshold voltage,  $V_{th}$ )，以塗佈摻雜奈米材料的溶液於 VA Cell 表面進行奈米配向。奈米配向材料使用表面胺官能化的二氧化矽奈米粒子，以旋轉塗佈的方式，塗佈於 ITO 玻璃上的 PI 層，之後，進行熱交聯。目的為利用 PI 層上的奈米粒子提供液晶一預斜角以期降低 VA Cell 的臨界電壓 ( $V_{th}$ )。本實驗以下列條件進行測試。

表 2 VA Cell - PI 表面摻雜 nano-particle 的濃度條件

	SiO <sub>2</sub> nano-particle 10~20nm	SiO <sub>2</sub> nano-particle 40~50nm
1	PI surface without SiO <sub>2</sub>	PI surface without SiO <sub>2</sub>
2	PI surface with 0.01wt% SiO <sub>2</sub>	PI surface with 0.01wt% SiO <sub>2</sub>
3	PI surface with 0.05wt% SiO <sub>2</sub>	PI surface with 0.05wt% SiO <sub>2</sub>
4	PI surface with 0.1wt% SiO <sub>2</sub>	PI surface with 0.1wt% SiO <sub>2</sub>
5	PI surface with 0.5wt% SiO <sub>2</sub>	PI surface with 0.5wt% SiO <sub>2</sub>

VA Cell 在未施加電壓時為暗態，而當外加一電壓超過臨界電壓時，液晶會開始作旋轉，而穿透光的強度就會隨著液晶旋轉而有強度變化，在此，臨界電壓  $V_{th}$  指穿透率為 10% 時的電壓<sup>[24]</sup>。

#### 4.1.1 V-T measurements of VA Cell with 10~20nm Nano-particle

Nano-particle size 10~20nm，分別以 0wt%、0.01wt%、0.05wt%、0.1wt% 與 0.05wt% 塗佈於 PI 表面，再分別量測 VA Cell 的臨界電壓 ( $V_{th}$ ) 與穿透率 (T%) 的關係。

表 3 Threshold voltage ( $V_{th}$ )、cell gaps and transmittance (T%)  
of nano-particle size 10~20nm

VA cell with nano-paritcle 10~20nm	Cell gap ( $\mu\text{m}$ )	$V_{th}$ (V)	Trans. (%)
VA cell without $\text{SiO}_2$	3.4	6.22	99.70
VA cell with 0.01wt% $\text{SiO}_2$	3.6	6.05	93.28
VA cell with 0.05wt% $\text{SiO}_2$	3.5	5.91	86.96
VA cell with 0.1wt% $\text{SiO}_2$	3.6	5.72	82.58
VA cell with 0.5wt% $\text{SiO}_2$	3.5	5.56	78.13

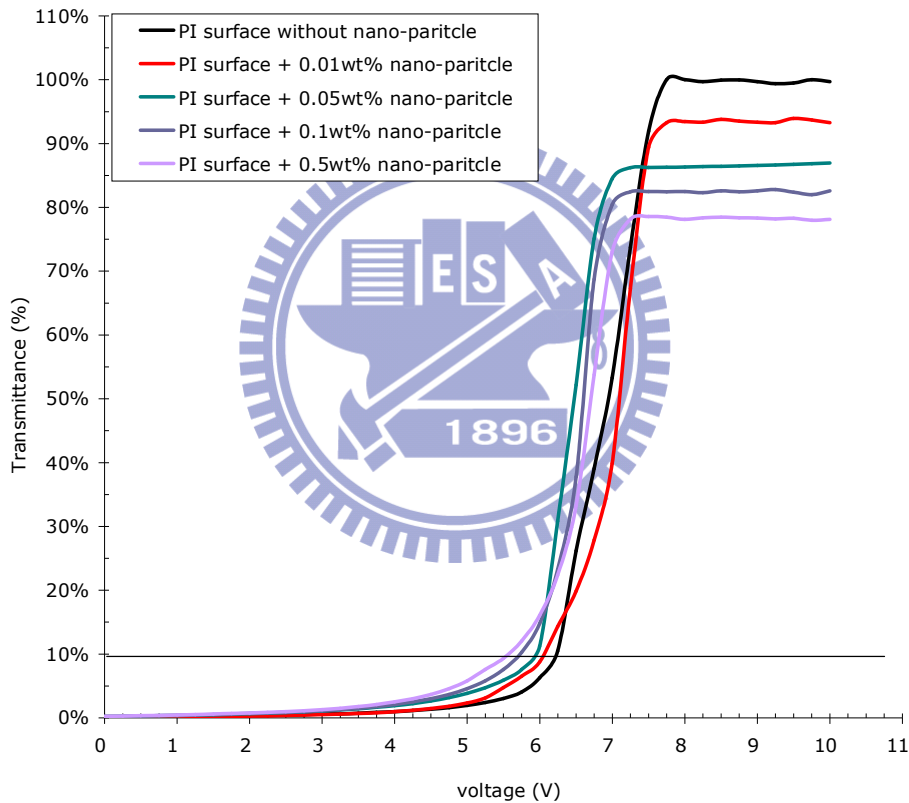


圖 37 V-T measurements of Nano-particle size 10~20nm

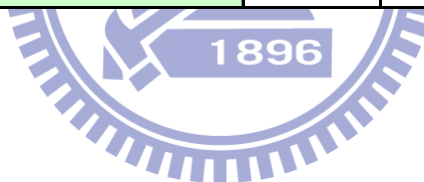
由上表與圖，VA Cell 的臨界電壓  $V_{th}$  隨奈米粒子重量百分濃度的增加而降低，在 0.5wt% 時的臨界電壓最低，與 0wt% 比較，其臨界電壓降低了 0.66 伏特；但同時也可發現，VA Cell 的穿透率也隨著奈米粒子重量百分濃度的增加而降低，在 0.5wt% 時降至 78%，此為一大缺點。

#### 4.1.2 V-T measurements of VA Cell with 40~50nm Nano-particle

除了 Nano-particle size 10~20nm，另外，再測試奈米分子粒徑較大時，對於 VA Cell 的臨界電壓( $V_{th}$ )與穿透率(T%)的影響為何。同樣地，分別以 0wt%、0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%與 0.5wt%的濃度塗佈於 PI 表面，但 nano-particle 的粒徑更改為 40~50nm，再分別量測 VA Cell 的臨界電壓( $V_{th}$ )與穿透率(T%)的關係。

表 4 Threshold voltage ( $V_{th}$ )、cell gaps and transmittance (T%)  
of nano-particle size 40~50nm

VA cell with nano-paritcle 40~50nm	Cell gap ( $\mu\text{m}$ )	$V_{th}$ (V)	Trans. (%)
VA cell without SiO <sub>2</sub>	3.5	6.44	98.46
VA cell with 0.01wt% SiO <sub>2</sub>	3.6	6.17	87.12
VA cell with 0.05wt% SiO <sub>2</sub>	3.6	5.99	80.86
VA cell with 0.1wt% SiO <sub>2</sub>	3.5	5.77	75.58
VA cell with 0.5wt% SiO <sub>2</sub>	3.6	5.51	72.57





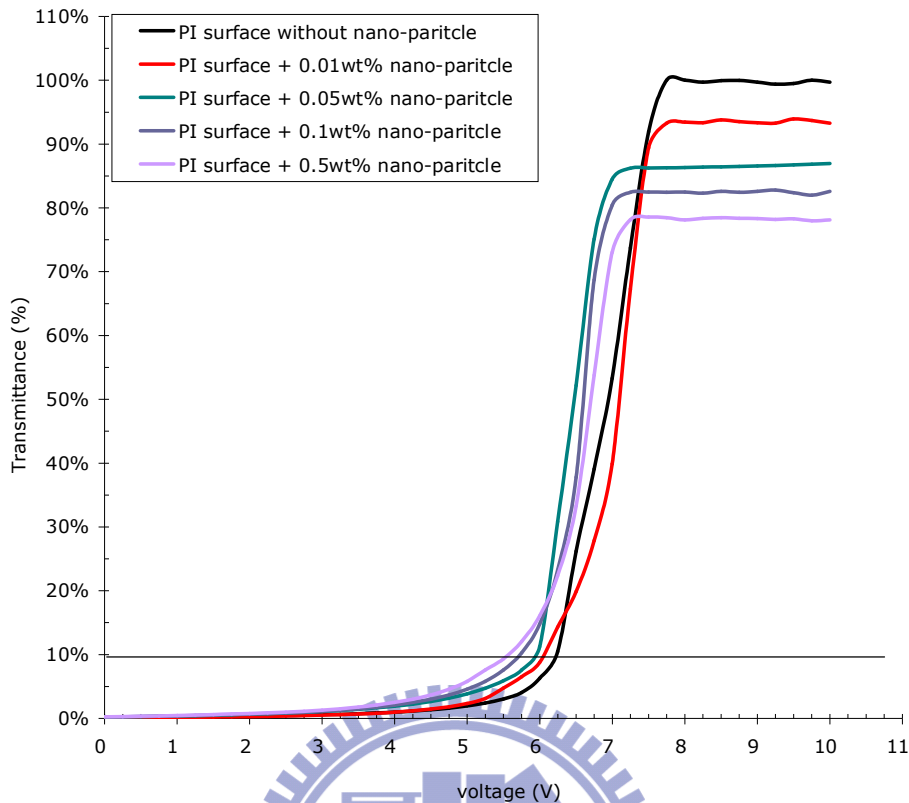


圖 38 V-T measurements of Nano-particle size 40~50nm

由上表與圖，可發現奈米粒子粒徑為 40~50nm 時與 10~20nm 其 VA Cell 的臨界電壓 ( $V_{th}$ ) 與穿透率 (T%) 有相同的驅勢，同樣在 0.5wt% 時可得到最低的臨界電壓  $V_{th}$ ，穿透率也隨著奈米粒子重量百分濃度的增加而降低，而奈米粒子粒徑為 40~50nm 時，穿透率下降的幅度更大，在 0.5wt% 時降至 72.57%，推測應為 nano-particle 的粒徑較大，使得下降的幅度較大。

另外，由圖 38，可發現 V-T 曲線並不平滑，於量測 VA Cell 的 V-T 時，可觀察到 VA Cell 由暗態轉為亮態並非全面同時轉態，而是由 Cell 的一角以擴散的方式逐漸轉態直到 Cell 全面為亮態，猜測應為 PI 表面的奈米粒子分佈不均勻，無法提供液晶良好的預傾角所致。

## 4.2 R-T Results

VA Cell 其液晶是垂直於配向膜表面，當施加電壓時，液晶分子會往任一方傾倒，此時會產生 disclination line，在光穿透率與應答速度上就會變差，為縮

短 VA Cell 的反應時間 (Response time,  $\tau$ )，同樣地，分別以兩種不同粒徑的摻雜奈米材料溶液於 VA Cell 表面進行奈米配向，測試利用 PI 層上的奈米粒子提供液晶預斜角能否縮短 VA Cell 的反應時間 ( $\tau$ )。

Response time ( $\tau$ ) 為 Field-on time ( $\tau_{on}$ ) 與 Field-off time ( $\tau_{off}$ ) 相加總的時間，Field-on time 指穿透率由 10%~90%所需的時間，Field-off time 指穿透率由 90%到 10%所需的時間。

#### 4.2.1 R-T measurements of with Nano-particle size 10~20nm

Nano-particle size 10~20nm，分別以 0wt%、0.01wt%、0.05wt%、0.1wt% 與 0.05wt%的濃度塗佈於 PI 表面，再量測 VA Cell 的 field-on response time 與 field-off response time。觀察奈米分子重量百分濃度與反應時間的關係。

表 5 The field-on response time ( $\tau_{on}$ ), field-off response time ( $\tau_{off}$ ) and total response time ( $\tau_{total}$ ) of Nano-particle size 10~20nm

VA cell with nano-particle 10~20nm	$\tau_{on}$ (ms)	$\tau_{off}$ (ms)	$\tau_{total}$ (ms)
VA cell without SiO <sub>2</sub>	6.96	12.05	19.01
VA cell with 0.01wt% SiO <sub>2</sub>	9.35	9.04	18.40
VA cell with 0.05wt% SiO <sub>2</sub>	8.15	8.57	16.72
VA cell with 0.1wt% SiO <sub>2</sub>	7.49	8.42	15.91
VA cell with 0.5wt% SiO <sub>2</sub>	4.68	10.71	15.39

由上表可發現，VA Cell 的反應時間 ( $\tau$ ) 會隨著奈米分子重量百分濃度的增加，而有逐漸縮短的驅勢。

#### 4.2.2 V-T measurements of with Nano-particle size 40~50nm

除了 Nano-particle size 10~20nm，另外，再測試當奈米分子粒徑較大時，是否也可改善 VA Cell 的反應時間。同樣地，分別以 0wt%、0.01wt%、0.05wt%、0.1wt%與 0.05wt%的濃度塗佈於 PI 表面，但 nano-particle 的粒徑更改為

40~50nm，再量測 VA Cell 的 field-on response time 與 field-off response time。

表 6 The field-on response time ( $\tau_{on}$ ), field-off response time ( $\tau_{off}$ ) and total response time ( $\tau_{total}$ ) of Nano-particle size 40~50nm

VA cell with nano-particle 40~50nm	$\tau_{on}$ (ms)	$\tau_{off}$ (ms)	$\tau_{total}$ (ms)
VA cell without SiO <sub>2</sub>	6.86	12.30	19.17
VA cell with 0.01wt% SiO <sub>2</sub>	8.50	9.77	18.27
VA cell with 0.05wt% SiO <sub>2</sub>	9.15	7.15	16.30
VA cell with 0.1wt% SiO <sub>2</sub>	4.86	10.91	15.76
VA cell with 0.5wt% SiO <sub>2</sub>	5.28	9.92	15.20

由上表，使用粒徑較大的奈米粒子同樣可降低 VA Cell 的反應時間，隨著奈米粒子重量百分濃度的增加，反應時間逐漸縮短，且當粒徑較大時，縮短幅度略較粒徑小者大。

#### 4.2.3 R-T profile of different nano-particles size and concentration (0wt%、0.5wt%) and different nano-particle size.

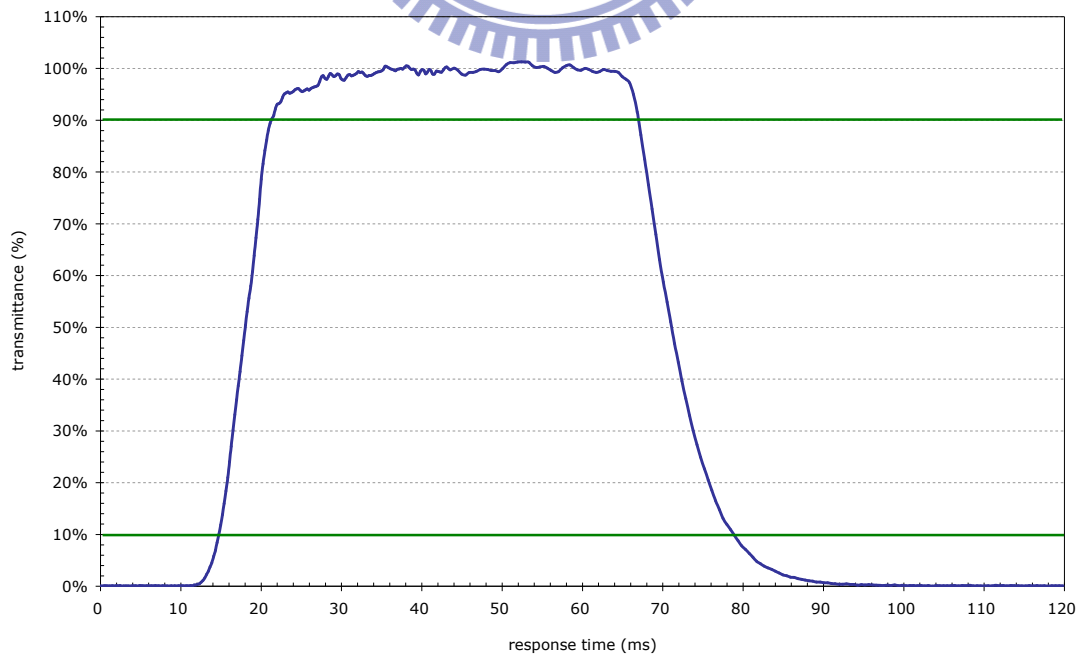


圖 39 R-T profile of PI surface without Nano-particle

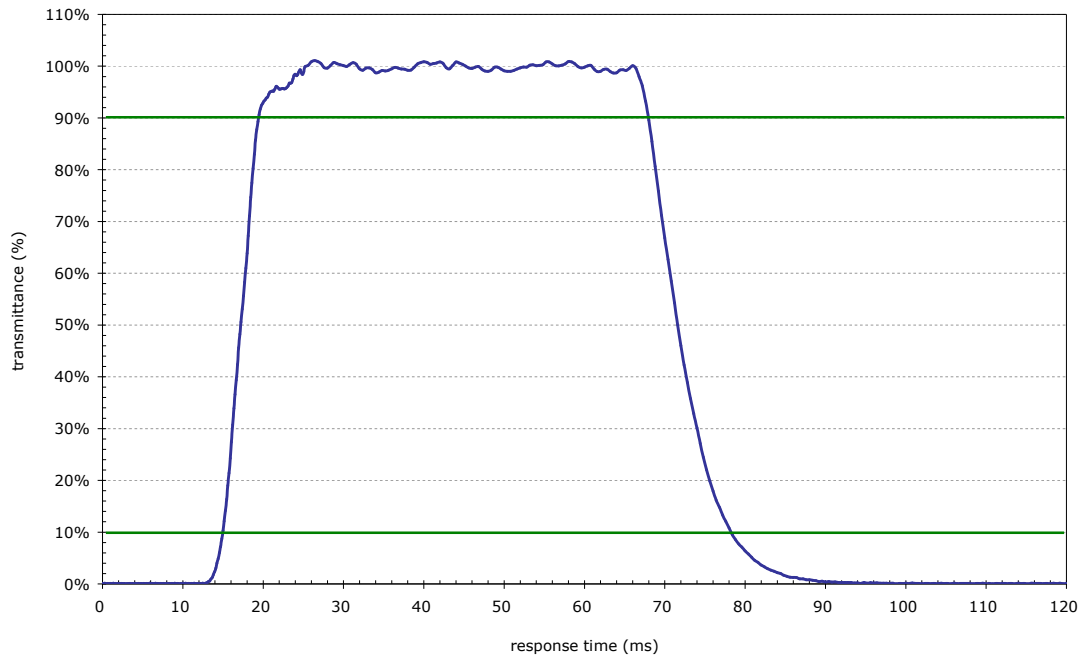


圖 40 R-T profile of PI surface with 0.5wt% Nano-particle (10~20nm)

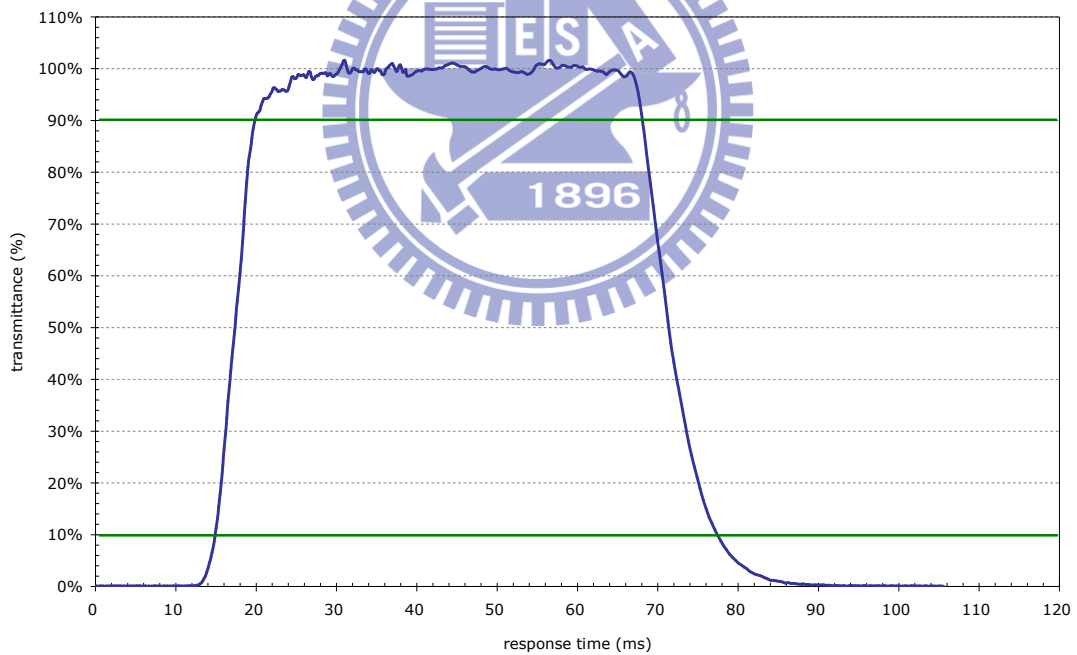


圖 41 R-T profile of PI surface with 0.5wt% Nano-particle (40~50nm)

由 R-T 的量測結果可得知，於 PI 表面摻雜胺官能化的二氧化矽奈米粒子，VA Cell 的反應時間會隨不同的奈米粒子粒徑與重量百分比的改變而縮短，但仍與 ITO 表面具有 bump 的 Cell 反應時間有一段差距，猜測 PI 表面的奈米粒子塗佈不均

勻，無法提供液晶如 MVA 般一致性高的預傾角所致。

### 4.3 SEM Results

由前述，雖利用二氧化矽奈米粒子與PI交聯可降低VA Cell的趨動電壓及應答時間，但也降低VA cell的穿透率，且反應時間縮短的幅度不如預期，推測因二氧化矽奈米粒子於PI表面分佈不均，加上當分子達到奈米級時，分子間會有一聚集效應，造成分散不佳，故於量測V-T與R-T時，雷射光束打至聚集處而使穿透率大幅下降。

為得知奈米粒子於PI表面的分佈狀況，以SEM ( scanning electron microscope)觀察於不同重量百分濃度與不同粒徑的二氧化矽奈米粒子在PI表面的分佈情形。

4.3.1 Nano-particle size 10~20nm, SiO<sub>2</sub> 為 0.01wt%、0.05wt%、與 0.5wt%，時，於PI表面的分佈狀況。

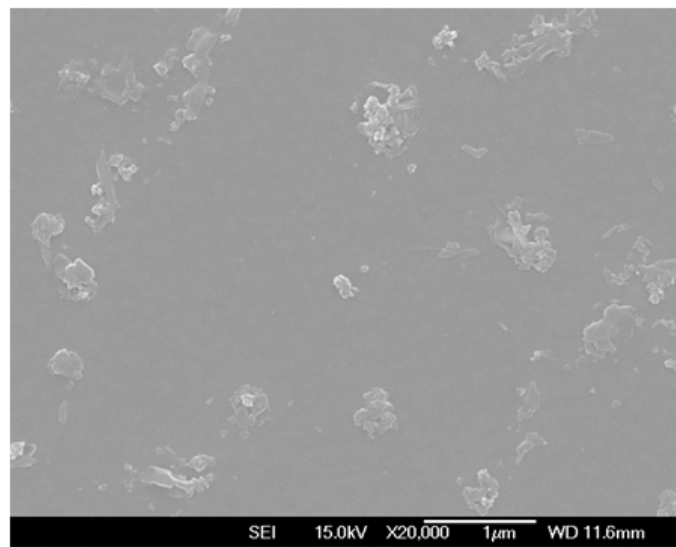


圖 42 nano-particle 0.01wt% - 1 (particle size 10~20nm)

由上圖，奈米粒子於PI表面的分佈並不均勻，且聚集情況嚴重，平均直徑約0.5 $\mu$ m。

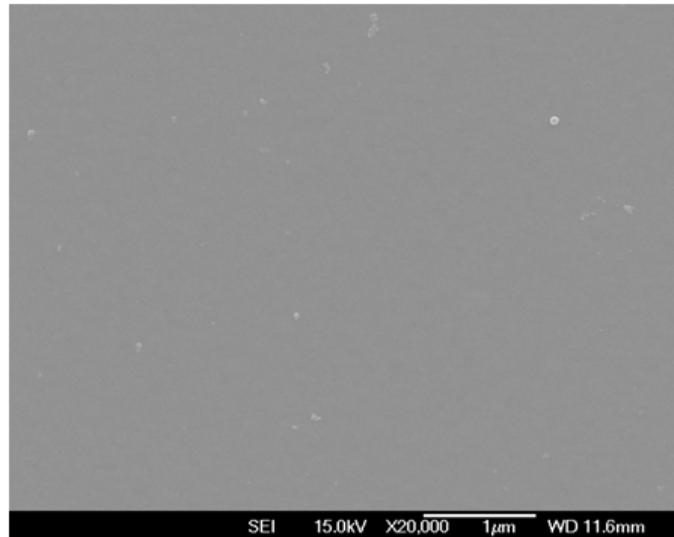


圖 43 nano-particle 0.01wt% - 2 (particle size 10~20nm)

圖 43，同樣是 nano-particle 0.01wt%，同一試片，但取不同位置，可發現此區塊奈米粒子的分佈很少，但聚集情況不明顯。

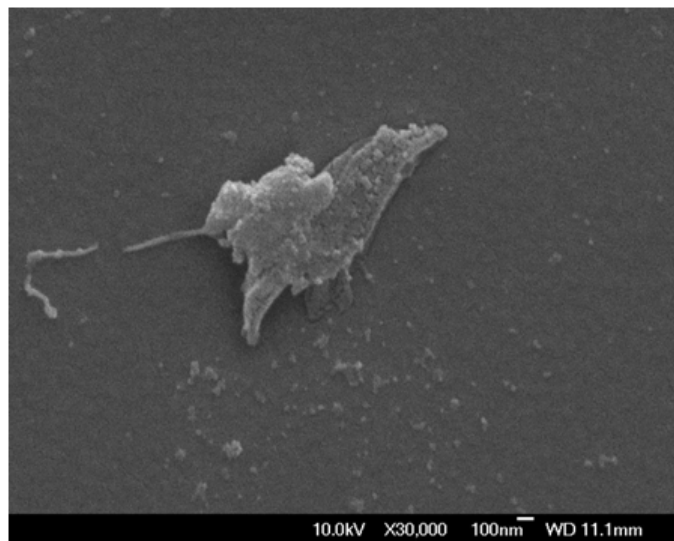


圖 44 nano-particle 0.05wt% (particle size 10~20nm)

圖 44，為 nano-paritcle 0.05wt%於 PI 表面的分佈狀況，仍為部份分散部份聚集的情形，且聚集的直徑大小差異大。



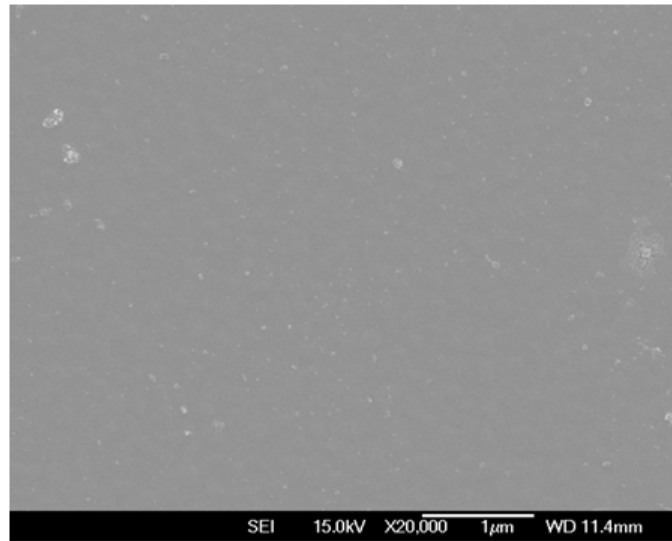


圖 45 nano-particle 0.5wt% (particle size 10~20nm)

圖 45，為 nano-paritcle 0.5wt% 時的分佈狀況，奈米粒子於此一區塊較無聚集的情況，且分佈較為均勻。

4.3.2 Nano-particle size 40~50nm, SiO<sub>2</sub> 為 0.05wt%、0.1wt%、與 0.5wt%，時，於 PI 表面的分佈狀況。

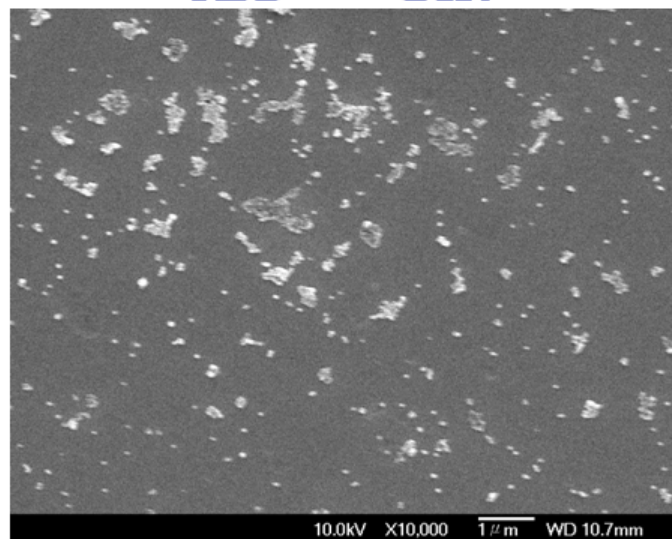


圖 46 nano-particle 0.05wt% (particle size 40~50nm)

圖 46，奈米粒子於 PI 表面分佈均勻，有聚集現象，聚集的直徑約 0.5 μm。

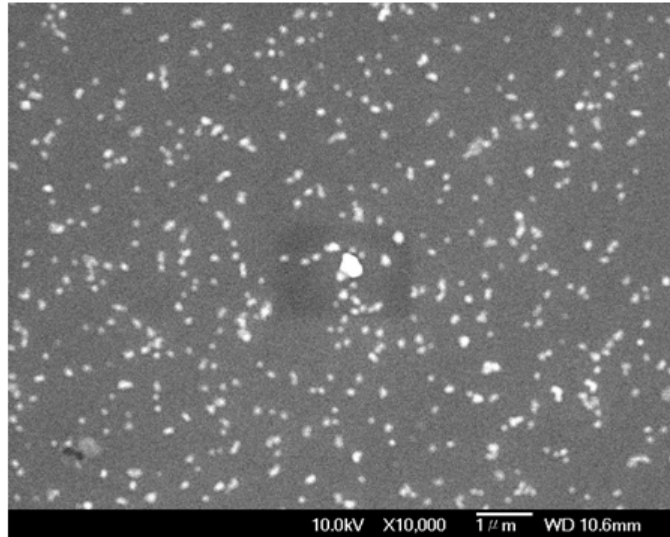


圖 47 nano-particle 0.1wt% (particle size 40~50nm)

圖 47，奈米粒子於 PI 表面分佈均勻且聚集現象不明顯，粒子直徑大小約 0.1 $\mu\text{m}$ 。

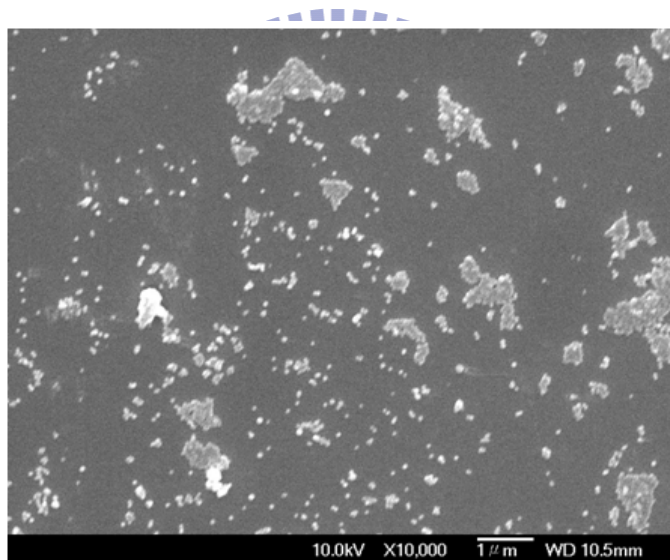


圖 48 nano-particle 0.5wt% (particle size 40~50nm)

圖 48，奈米粒子 0.5wt%時，有多處聚集產生且直徑較大，最大的聚集直徑約 1 $\mu\text{m}$ 。

由上，可發現奈米粒子於 PI 表面分佈狀況不佳，有聚集也有幾乎無奈米粒子的部份，判斷因此造成反應時間不佳且 VA Cell 由暗態轉亮態時無法全面即時轉態的原因。而聚集的直徑從 100nm 至 1 $\mu\text{m}$  不等，雷射光束的直徑大小約為 200 $\mu\text{m}$ ，甚大於奈米粒子聚集的直徑，因此造成穿透率下降的原因並非奈米粒子聚集的關係。

## 五、結論與建議

### 5.1 結論

本實驗欲達到改善趨動電壓與應答時間，利用表面 amine 官能化的 SiO<sub>2</sub> nano-particle 與 PI 進行熱交聯，提供 VA 液晶一預傾角。以兩種 SiO<sub>2</sub> nano-particle size，並配合不同重量百分濃度與製作 VA cell，進行 V-T 與 R-T 的量測。

從實驗結果發現，VA cell 的趨動電壓與應答時間會隨著 nano-particle 的重量百分濃度與粒徑而有不同的變化。Nano-particle size 10~20nm 與 40~50nm，兩者 VA cell 的趨動電壓均隨 SiO<sub>2</sub> wt% 的增加而降低，於 0.5wt% 時，趨動電壓最低；應答時間最短。雖利用 SiO<sub>2</sub> nano-particle 可使趨動電壓下降，但同時也使得 VA cell 的穿透率下降，但 10~20nm 時下降的幅度較小。穿透率的下降是一大缺點且應答時間縮短的幅度也不如預期。

為此利用 SEM 觀察 SiO<sub>2</sub> nano-particle 於 PI 表面的狀況，發現奈米粒子於 PI 表面分佈不勻均，且奈米粒子多有聚集的情況發生，判斷因此無法提供液晶良好的預傾角，故 VA Cell 的轉態與反應時間均不如預期。而在穿透率下降的部份，雖 nano-particle 部份有較嚴重的聚集產生，但聚集大小遠不及雷射光束的直徑，故無法得知導致穿透率大幅下降的原因。又，於拍攝 SEM 時，有發現 ITO 表面被破壞的現象產生（如下圖所示），是否因清洗 ITO 基板所使用的藥劑或實驗中所使用的溶劑所造成，需再測試。

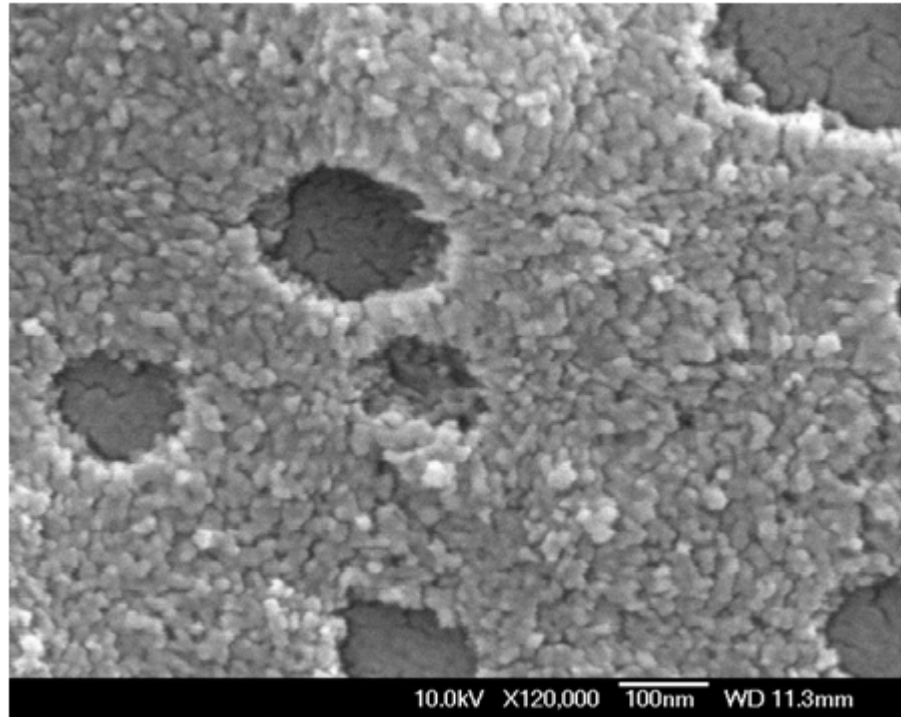


圖 49 被破壞的 ITO 表面

## 5.2 建議

利用二氧化矽奈子與 PI 作交聯雖可降低趨動電壓及應答時間，但同時也會降低 VA cell 的穿透率且應答時間縮短的幅度小，因此仍有許多因素須再加入考量，如 Cell 製作程序的優化、減少環境造成樣品的污染、增加 nano-particle 塗佈的均勻性、變更 PI 與 PI 稀釋劑.....等，以期達到降低趨動電壓、縮短應答時間，且維持高的穿透率。

## 參考文獻

- [1] 許千樹，液晶顯示器技術手冊，台灣電子材料與元件協會，2，民國 90 年。
- [2] 陳慶逸，白尉芬，液晶顯示器技術手冊，台灣電子材料與元件協會，2，民國 90 年。
- [3] S. Ishihara, "How Far Has the Molecular Alignment of Liquid Crystals Been Elucidated", IEEE/OSA JOURNAL OF DISPLAY TECHNOLOGY, 1, 2005.
- [4] J.J. Ge, et.al, "Rubbing-Induced Molecular Reorientation on an Alignment Surface of an Aromatic Polyimide Containing Cyanobiphenyl Side Chains", Journal of the American Chemical Society, p.123, 2001.
- [5] 松本正一，角田市良，液晶之基礎與應用，國立編譯館，民國九十四年。
- [6] K. Hiroshima, "Controlled High-Tilt-Angle Nematic Alignment Compatible with Glass Frit Sealing", Journal of the American Chemical Society, 21, p.761, 1982.
- [7] M. Nishikawa, J.L. West, "Mechanism of Generation of Pretilt Angles on Polyimides with a Single Exposure to Polarized Ultraviolet Light", Japanese Journal of Applied Physics, 38, p.5183, 1999.
- [8] F. Yeung, et.al, "High Pretilt Angles by Nano-Structures Surfaces and their Applications", Society Information Display, 2005.
- [9] R.W. Filas, J. S. Patel, "Chemically induced high-tilt surfaces for liquid crystal", Physical Review Letter, 50, p.20, 1987.
- [10] J. L. Janning, "Thin film surface orientation for liquid crystals", Physical Review Letter, 21, p.173, 1972.
- [11] K. Hiroshima, M. Mochizuki, "Influence of SiO Film-Thickness on Liquid Crystalline Orientation", Japanese Journal of Applied Physics, 19, p.567, 1980.
- [12] M. Nishikawa, B. Taheri, J. L. West, "Mechanism of unidirectional liquid-crystal alignment on polyimides with linearly polarized ultraviolet light exposure", Applied Physics Letters, 72, p.2403, 1998.
- [13] V. Ratchet, et.al, "Coupling of Liquid Crystals to Silica Nanoparticles", Journal of the American Chemical Society, 2007.
- [14] 顧鴻壽，光電液晶平面顯示器基礎技術及應用，新文京，民國九十年
- [15] 游琮宏，"控制混合矽烷鍍膜於玻璃表面產生可調變預傾角的液晶盒之研究"，國立成功大學，碩士論文，民國九十六年
- [16] 紀國鐘、鄭晃忠主編，液晶顯示器技術手冊，台灣電子材料與元件協會，民國九十年