

國立交通大學

電子物理系碩士班

碩士論文

高分子安定藍相液晶  
之晶格結構與電壓響應研究

Study on the Crystalline Structure and the Voltage Response  
of the Polymer-Stabilized Blue Phase Liquid Crystal

研究生：施融臻

指導教授：趙如蘋 教授

中華民國一百年七月

高分子安定藍相液晶之晶格結構與電壓響應研究  
Study on the Crystalline Structure and the Voltage Response of the  
Polymer-Stabilized Blue Phase Liquid Crystal

研究生：施融臻

Student : Rong-Jhen Shih

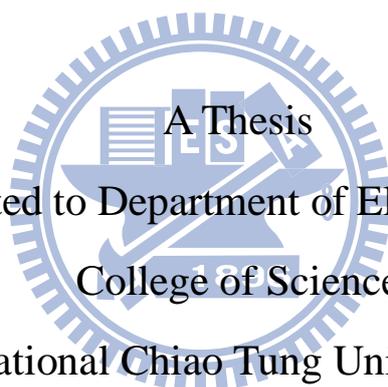
指導教授：趙如蘋 教授

Advisor : Dr. Ru-Pin Pan

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文



A Thesis  
Submitted to Department of Electrophysics  
College of Science

National Chiao-Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Electrophysics

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一〇一年七月

# 高分子安定藍相液晶之 晶格結構與電壓響應研究

學生：施融臻

指導教授：趙如蘋 博士

國立交通大學電子物理系碩士班



## 摘要

液晶的藍相介於各向等性相及膽固醇相之間，且有特殊的晶體對稱性結構；藉由加入高分子單體並進行光聚合作用後，可形成高分子聚合物網絡以穩定液晶的藍相結構，即為高分子安定藍相液晶；且藍相液晶的克爾效應(Kerr effect)，可應用於顯示器上。

本論文中分別對下列幾項主題進行研究：1.對高分子單體濃度比例的改變，並找出濃度比例對電壓響應的關係；2.不同基板與不同邊界條件對藍相液晶的影響；3.高分子單體配方對藍相液晶反射光譜的影響。本論文最後成功的根據反射光譜與科索圖案(Kossel diagrams)的量測，確定了藍相液晶的晶體結構與晶格常數。並使用場發式掃描電子顯微鏡(FESEM)直接觀察高分子網絡的鍵結，其高分子聚合物的尺寸亦落在晶格常數的合理範圍內。

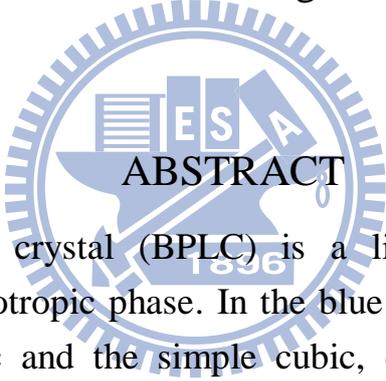
# Study on the Crystalline Structure and the Voltage Response of the Polymer-Stabilized Blue Phase Liquid Crystal

Student : Rong-Jhen Shih

Advisor : Dr. Ru-Pin Pan

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

The logo of National Chiao Tung University is a circular emblem. It features a gear-like outer border. Inside, there is a stylized representation of a building or a shield with the letters 'ES' and 'A' on it. Below the shield, the year '1936' is inscribed. The word 'ABSTRACT' is overlaid on the center of the logo.

## ABSTRACT

Blue phase liquid crystal (BPLC) is a liquid crystal phase between cholesteric phase and isotropic phase. In the blue phase, two crystal structures, the body-centered cubic and the simple cubic, can be observed. By mixing BPLC with monomers and polymerizing this mixture, the polymer networks would locate at the disclination lines of the BPLC and stabilize the BPLC, forming the “polymer stabilized blue phase liquid crystal (PSBPLC)”. And, the Kerr effect of BPLC could be used in display technology.

This research be divided as the following parts: 1. the relationship between monomer concentrations of BPLC and voltage response; 2. the effects of substrates and different boundaries on BPLC; 3. the effects of monomer recipes on BPLC. By using reflective spectra and Kossel diagrams of the BPLC, the crystal structure and the lattice constant of BPLC are determined. Furthermore, the morphology of the polymer networks in PSBPLC was directly observed by using the Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). The FESEM images reveal that the polymer networks are consistent with KiKuchi’s model.

# 致謝

碩士班過程中，我首先要感謝我的指導教授趙如蘋老師，老師在實驗上的多方指導，總是點醒我實驗上的盲點，實驗過程中要謹慎小心且時事求是，且老師會要我以不同的角度去觀察實驗結果，而得到更令人意想不到的成果，讓我受益良多。

接著，也謝謝實驗室中的成員，阿達、卓帆、家任、天昱、孟秋、正彬、韋達與小白熊；阿達、卓帆與家任，對我提出實驗上許多的技巧與觀念，正彬、韋達與小白熊也總是提出意想不到的想法，在實驗上有更多的創新，天昱與孟秋也會和我分享他們的經驗，使我在實驗過程中更順利。也謝謝啟元、志昌、中平與家圻，在帶我做實驗過程中，教導我實驗器材上的使用操作。再來是與我同屆的國豪與耀德，雖然大家做的題目都不相同，但是都會互相討論實驗與給我一些建議。最後再特別的謝謝阿達與家圻學長，在碩士班過程中對實驗上建議與指導，使得我的研究方向更為明確。

謝謝父母與兄弟姐妹，提供我在學業上的幫助，也特別的謝謝姊姊在我初來到新竹，人生地不熟的情況下帶我認識新環境。

# 目錄

摘要 .....	I
ABSTRACT.....	II
致謝 .....	III
第一章 緒論.....	1
1-1 前言 .....	1
1-2 藍相液晶(Blue Phase Liquid Crystal)簡介 .....	2
1-2-1 何謂藍相 .....	3
1-2-2 單螺旋及雙螺旋圓柱 .....	3
1-2-3 藍相液晶結構 .....	4
1-3 高分子安定藍相液晶.....	4
1-3-1 高分子安定藍相液晶的原理.....	5
1-3-2 高分子安定藍相液晶的克爾效應.....	5
1-4 實驗目的 .....	6
第二章 實驗方法及實驗原理 .....	8
2-1 液晶樣品製作及介紹.....	8
2-1-1 樣品空盒介紹 .....	8
2-1-2 自由表面(Free Surface )樣品介紹.....	10
2-1-3 混合液晶的配製 .....	11
2-1-4 製作液晶樣品 .....	12

2-1-5 高分子安定藍相液晶電子掃描顯微鏡試片製作 .....	13
2-2 偏光顯微鏡觀察及溫控系統 .....	13
2-2-1 偏光顯微鏡觀察液晶樣品 .....	14
2-2-2 樣品溫度控制方法 .....	15
2-3 樣品照光方法 .....	16
2-4 反應時間量測方法 .....	17
2-5 加電壓量測穿透率方法 .....	17
2-5-1 量測系統 .....	18
2-5-2 量測原理 .....	19
2-6 反射光譜與科索圖案的量測 .....	21
2-6-1 反射式光譜與科索圖案量測系統之架設 .....	22
2-6-2 反射光譜與科索圖案的原理 .....	23
2-6-3 科索圖案的觀察 .....	25
2-6-4 理論計算程式的驗證 .....	26
第三章 實驗結果 .....	28
3-1 藍相液晶樣品量測結果 .....	28
3-1-1 藍相液晶之溫度範圍 .....	28
3-1-2 藍相液晶之電壓響應 .....	31
3-1-3 藍相液晶之反射光譜 .....	31

3-1-4 藍相液晶之科索圖案 .....	33
3-2 高分子安定藍相液晶樣品量測結果 .....	34
3-2-1 高分子安定藍相液晶之溫度範圍 .....	35
3-2-2 高分子安定藍相液晶之電壓響應 .....	38
3-2-3 高分子安定藍相液晶之反射光譜 .....	40
3-2-4 高分子安定藍相液晶之科索圖案 .....	41
3-2-5 高分子安定藍相液晶之 SEM 結果 .....	42
第四章 結果討論與結論 .....	46
4-1 藍相液晶於不同高分子聚合物比例之電壓響應 .....	46
4-2 藍相液晶的反射光譜討論 .....	47
4-2-1 基板對藍相液晶反射光譜的影響 .....	48
4-2-2 藍相液晶於樣品盒和自由表面上的光譜差異 .....	48
4-2-3 藍相液晶添加不同配方之高分子單體的光譜差異 .....	51
4-3 藍相液晶科索圖案的結果與分析 .....	52
4-3-1 科索圖案的分析方法 .....	52
4-3-2 簡單立方結構與體心立方結構 .....	53
4-4 高分子安定藍相液晶 SEM 結果與討論 .....	56
第五章 總結與未來展望 .....	58
參考資料 .....	59

# 圖目錄

圖 1-2-1 單螺旋結構與雙螺旋結構。	61
圖 1-2-2 藍相結構示意圖。	61
圖 2-1-1 IPS 樣品空盒下基板示意圖。	62
圖 2-1-2 IN-ITO、IN-G、N-ITO 與 FSI 樣品空盒側視圖。	62
圖 2-1-3 自由表面(Free Surface)樣品示意圖。	63
圖 2-2-1 穿透式偏光顯微鏡示意圖。	63
圖 2-2-2 反射式偏光顯微鏡示意圖。	64
圖 2-2-3 自然光平衡濾片(NCB11)之穿透光譜。	64
圖 2-2-4 綠色干涉濾片(GIF)之穿透光譜。	65
圖 2-2-5 Anti-UV polyimide film 之穿透光譜。	65
圖 2-2-6 水循環溫控系統。	66
圖 2-3-1 UVA 燈之光譜。	66
圖 2-3-2 LED 燈之光譜。	67
圖 2-3-3 照光系統示意圖，光源分別有 UVA 燈與 LED 燈。	67
圖 2-3-4 感測器 UVX-36 之光譜靈敏度。	68
圖 2-4-1 反應時間量測架設示意圖。	68
圖 2-4-2 反應時間量測結果示意圖。	69
圖 2-5-1 加電壓量測穿透率架設示意圖。	69

圖 2-5-2 使用偏光顯微鏡系統做加電壓量測穿透率架設示意圖。 ....	70
圖 2-5-3 座標系定義參考圖。 .....	70
圖 2-6-1 反射式光譜儀架設示意圖。 .....	71
圖 2-6-2 觀察 Kossel diagrams 架設示意圖。 .....	71
圖 2-6-3 (a)濾波片中心波長 441nm、486nm、515nm 與 548nm。 ....	72
圖 2-6-3 (b)濾波片中心波長 427nm、488nm 與 510nm 。 .....	72
圖 2-6-4 布拉格反射參考圖。 .....	73
圖 2-6-5 科索圓錐的產生參考圖。 .....	73
圖 2-6-6 SC 結構對不同晶格面所相應之科索圓錐。 .....	73
圖 2-6-7 相應 SC 結構的 Kossel cones。 .....	74
圖 2-6-8 相應 BCC 結構的 Kossel cones。 .....	74
圖 2-6-9 物鏡收光角參考圖。 .....	75
圖 2-6-10 觀察 Kossel diagrams 視野限制示意圖。 .....	75
圖 2-6-11 觀察 Kossel diagrams 鏡像效應示意圖。 .....	76
圖 2-6-12 MATLAB 計算與 Kossel/Kikuchi 軟體所得到的結果。 ....	77
圖 3-1-1 BPLC-1 在 IPS cell 中相態變化影像。 .....	78
圖 3-1-2 BPLC-1 在 FSI 基板上降溫過程相態變化影像。 .....	80
圖 3-1-3 BPLC-1 在自由表面樣品上降溫過程相態變化影像圖。 ....	80
圖 3-1-4 BPLC-2 偏光顯微鏡下降溫過程相態變化影像圖。 .....	81

圖 3-1-5 BPLC-1 在穿透式顯微鏡下之加電壓測穿透率關係圖。.....	82
圖 3-1-6 (a)BPLC-1 在各基板中降溫過程反射光譜。.....	82
圖 3-1-7 BPLC-1 在自由表面樣品中降溫過程反射光譜圖。.....	84
圖 3-1-8 BPLC-2 在 IPS 樣品中降溫過程反射光譜圖。.....	85
圖 3-1-9 BPLC-2 在自由表面樣品中降溫過程反射光譜圖。.....	86
圖 3-1-10 BPLC-2 在 34°C IPS 使用不同波段之科索圖案。.....	87
圖 3-1-11 BPLC-2 在 34.5°C 自由表面使用不同波段之科索圖案。.....	87
圖 3-2-1 BPLC-1+3.05% 高分子單體，照光前 IPS 中相態變化影像。	88
圖 3-2-2 BPLC-1+3.05% 高分子單體，照光後 IPS 中相態變化影像。	89
圖 3-2-3 BPLC-1+4.82% 高分子單體，照光前 IPS 中相態變化影像。	90
圖 3-2-4 BPLC-1+4.82% 高分子單體，照光後 IPS 中相態變化影像。	91
圖 3-2-5 BPLC-1+7.9% 高分子單體，照光前 IPS 中相態變化影像。	.92
圖 3-2-6 BPLC-1+7.9% 高分子單體，照光前 IPS 中相態變化影像。	.93
圖 3-2-7 照光前與照光後的升溫與降溫藍相溫度範圍變化比較圖。	.94
圖 3-2-8 BPLC-1+ EHA& RM257& DMPA (8.2%) 高分子單體，照光前在降溫過程中於自由表面上之相態變化影像。.....	95
圖 3-2-9 BPLC-1+RM257& DMPA (8.2%) 高分子單體，照光前在降溫過程中於自由表面上之相態變化影像。.....	95
圖 3-2-10 BPLC-1+3.05% 高分子單體照光後，加電壓量測穿透率。	.96

圖 3-2-11 BPLC-1+3.05% 高分子單體照光後，反應時間量測。 .....	96
圖 3-2-12 BPLC-1+4.82% 高分子單體照光後，加電壓量測穿透率。 .	97
圖 3-2-13 BPLC-1+4.82% 高分子單體照光後，反應時間量測。 .....	97
圖 3-2-14 BPLC-1+7.9% 高分子單體照光後，加電壓量測穿透率。 ...	98
圖 3-2-15 BPLC-1+7.9% 高分子單體照光後，反應時間量測。 .....	99
圖 3-2-16 BPLC-1 (92.1wt%)+ EHA& RM257& DMPA (7.9wt%)，照光前 在降溫過程中於自由表面上之反射光譜。 .....	100
圖 3-2-17 ITO 玻璃之反射光譜(a) ITO 面朝上(b)玻璃面朝上。 .....	100
圖 3-2-18 BPLC-1(91.7wt%)+ RM257& DMPA (8.3wt%)，照光前在降溫 過程中於自由表面上之反射光譜圖。 .....	101
圖 3-2-19 BPLC-2+ RM257& DMPA(8.7wt%)照光前在自由表面中降溫 過程反射光譜圖。 .....	102
圖 3-2-20 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)照光後在自由表面中降溫 過程反射光譜圖。 .....	103
圖 3-2-21 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)照光前，在 37°C 自由表面 樣品中使用不同波段之科索圖案。 .....	104
圖 3-2-22 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)照光後，在 36°C 自由表面 樣品中使用不同波段之科索圖案。 .....	104
圖 3-2-23 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(UVA，	

<5min)後上基板 SEM 圖。 .....	105
圖 3-2-24 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(UVA , <5min)後下基板 SEM 圖。 .....	106
圖 3-2-25 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(UVA , <5min)後下基板 SEM 圖。 .....	107
圖 3-2-26 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(UVA , 3hr)後上基板 SEM 圖。 .....	107
圖 3-2-27 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(UVA , 3hr)後下基板 SEM 圖。 .....	108
圖 3-2-28 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(LED , 8min)後上基板 SEM 圖。 .....	109
圖 3-2-29 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(LED , 8min)後下基板 SEM 圖。 .....	110
圖 3-2-30 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(LED ,6hr) 後上基板 SEM 圖。 .....	111
圖 3-2-31 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(LED ,6hr) 後下基板 SEM 圖。 .....	112
圖 4-1-1 高分子聚合物比例樣品對臨界電壓關係圖 .....	113
圖 4-1-2 高分子聚合物比例樣品對反應時間關係圖 .....	113

圖 4-2-1 BPLC-1 與 BPLC-2 於 IPS 樣品盒中與自由表面上反射光譜與強度比較圖。.....	114
圖 4-2-2 BPLC-1 與 BPLC-2 於 IPS 樣品盒中與自由表面上反射光譜與溫度寬度比較圖。.....	114
圖 4-3-1 BPLC-2 於 IPS 樣品盒中，科索圖案實驗結果與理論計算結果比較圖。.....	115
圖 4-3-2 BPLC-2 於自由表面上，科索圖案實驗結果與理論計算結果比較圖。.....	116
圖 4-3-3 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)照光前於自由表面上，科索圖案實驗結果與理論計算結果比較圖。.....	117
圖 4-3-4 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)照光後於自由表面上，科索圖案實驗結果與理論計算結果比較圖。.....	118
圖 4-4-1 菊池教授所提出的高分子聚合物模型。.....	119
圖 4-4-2 藍相液晶 SC 與 BCC，雙螺旋圓柱與向錯線參考圖。.....	119
圖 4-4-3 (a)~(d)為簡良吉教授團隊所拍攝的 SEM 圖，(1)~(8)為本論文所拍攝之 SEM 結果。.....	120
圖 4-4-4 (a)為圖 4-4-3(3)的放大圖，(b)為螺旋狀的高分子聚合物結構，(c)為高分子聚合物網絡。.....	121

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

近年來顯示器隨著科技的進步，從大型的陰極射線管線顯示器(Cathode Ray Tube, CRT)，轉變成輕薄的液晶顯示器 (Liquid Crystal Display, LCD)，且液晶顯示器已成為現代人們生活中必備電器之一了，應用在大尺寸上有電視機，在中小尺寸上則是近來話題不斷的平板電腦(Tablet PC)、智慧型手機(Smart Phone)與車上常用到的行車紀錄器(EDR)與全球定位系統(GPS)，在這些產品中液晶顯示器都是扮演著主要的角色。

在液晶顯示器中以TFT-LCD (Thin Film Transistor-Base Liquid Crystal Display, 薄膜電晶體液晶顯示器)最為廣泛，雖然有著體積小的優點，但也有一些物性上的缺點，在對比度(Contrast ratio)；可視角(Viewing angle)及反應時間(Response Time)等等，現在一般的TFT-LCD反應時間約是在毫秒(Millisecond)等級，如果反應時間過長則會有殘影的現象產生。

藍相(Blue Phase)液晶在1888年由Reinitzer和Lehmann所發現的，但是藍相液晶所存在的溫度範圍極為狹窄(約 $1^{\circ}\text{C}$ )，因此對研究使藍相液晶存在的溫度範圍加寬成為了研究方向，而到2002年由九州大學的菊池教授提出了，高分子安定藍相液晶(Polymer-Stabilized Blue Phase Liquid Crystal, PSBP-LC)

[1]，利用高分子聚合物穩定藍相液晶，使藍相液晶的溫度範圍擴大到60K以上，得以更廣泛應用在科技上。另一方面亦有使用奈米粒子摻雜，使藍相溫度範圍擴展的研究[2]。高分子安定藍相液晶的特點為，不需表面配向、亞毫秒等級的反應時間、與在無外加電壓下為光學上各向同性(Optically Isotropic)，所以具備了廣視角的特性。雖然有以上的這些優點，但卻有驅動電壓過大的問題。

本論文的藍相液晶為參考學長李家圻所找到的藍相液晶配方[3]，配製出BPLC-1與BPLC-2，本實驗均以此兩種藍相液晶做各種樣品與量測。第一章後半部會簡單的介紹藍相液晶與克爾效應(Kerr Effect)，和高分子安定藍相液晶的製作原理，第二章為實驗方法及原理，介紹所使用的樣品及製作，電壓響應的量測方法及原理，及觀察藍相液晶結構所需要的反射光譜量測；科索圖案(Kossel Diagram)的原理及觀察方法。第三章介紹樣品的量測結果，為藍相液晶與添加高分子單體的藍相液晶，分別對其做電壓響應、反射光譜與科索圖案的量測，最後為使用高分子安定藍相液晶進行SEM的觀察結果，第四章為討論不同濃度之高分子單體樣品的電壓響應量測結果、反射光譜與科索圖案的理論計算與分析，第五章為總結與未來發展。

## 1-2 藍相液晶(Blue Phase Liquid Crystal)簡介

本節主要說明藍相出現的條件與其在光學上與電性上的特殊性質，並說明其相態所特有的晶格結構。

## 1-2-1 何謂藍相

藍相為存在於添加手性物(Chiral Dopant)的液晶中所展現的相態，介於各向同性相(Isotropic Phase)與膽固醇相(Cholesteric Phase)之間，且一般有下列特性[4],[5]：

1. 狹窄的溫度範圍(約1K)。
2. 光學上各向同性(Optical Isotropic)
3. 隨溫度不同由低至高有BPI (Blue Phase I)、BPII (Blue Phase II)、BPIII (Blue Phase III)三種相態。
4. BPI為體心立方(Body-Center Cubic)結構，BPII為簡單立方(Simple Cubic)結構，BPIII則為非晶結構。



## 1-2-2 單螺旋及雙螺旋圓柱

單螺旋結構為膽固醇相(Cholesteric Phase)的排列方式，一般而言具有單螺旋之液晶結構是為手性分子(Chiral Molecular)所組成，或是在有添加手性分子的向列型液晶中，手性分子會使得棒狀分子延著單一長軸做扭曲排列，這種排列方式稱為單螺旋結構，如圖1-2-1(a)。

雙螺旋結構為當單螺旋結構之螺距(Pitch)小於 $1\mu\text{m}$ 時，其螺旋特性在非非常強的情形下，液晶分子不只是沿著單一長軸旋轉，而是在兩個垂直方向

的軸都發生旋轉，此時之結構稱為雙螺旋，如圖1-2-1(b)。

而雙螺旋結構是無法穩定連續排滿整個空間的，通常會形成雙螺旋圓柱(Double Twist Cylinder)，如圖1-2-2(b)。由於雙螺旋結構只在結構的中心及周圍存在，當分子遠離中心時螺旋的效應會減弱，因此雙螺旋圓柱會有邊界的存在，液晶分子超過其邊界時並分穩定的排列。其邊界大約為四分之一個螺距，如圖1-2-2(c)。而這種雙螺旋圓柱即為藍相液晶構成的基本條件。

### 1-2-3 藍相液晶結構



如 1-2-1 小節所提到藍相分為 BPI、BPII、及 BPIII。BPI 及 BPII 的結構如圖 1-2-2(d)(e)所示，BPI 及 BPII 單位晶格的結構分別為體心立方對稱及簡單立方對稱結構，晶格常數分別為 1 個螺距(Pitch)與 1/2 個螺距，其結構是由雙螺旋圓柱互相推疊而成，在空間中的缺陷(Disclination)是由於液晶分子排列不連續而產生的。藍相液晶在光學上各向同性的性質就是因為這種立方對稱的結構在空間中週期性排列而產生的。

## 1-3 高分子安定藍相液晶

本論文主要是討論添加高分子聚合物藍相液晶在於光電性質上與晶格結構上的影響，故在此節對於高分子安定藍相液晶的原理與其克爾效應(Kerr Effect)做簡單的介紹。

### 1-3-1 高分子安定藍相液晶的原理

高分子安定藍相液晶(Polymer-Stabilized Blue Phase Liquid Crystal, 簡稱為 PSBP-LC)為一種擴展藍相液晶溫度範圍的方式，起源於西元 2002 年由日本九州大學菊池(Kikuchi)教授所提出，且成功的使用這種方法將藍相溫度範圍由傳統的 1K 擴增至 60K。

菊池教授等人將微量高分子單體混入液晶中，在液晶為藍相時照光使高分單體進行光聚合作用鑿結而成為高分子聚合物，且認為高分子聚合物會在藍相液晶的缺陷(Disclination Line)處進行聚合，藉由這些交錯的高分子網絡使得藍相液晶結構更為穩固[1]，但至目前仍然無直接證明此理論的證據，本論文於 3-2-5 節會使用 SEM 的方式去觀察高分子聚合的情況，並於 4-4 節討論其有沒有符合此論點。

### 1-3-2 高分子安定藍相液晶的克爾效應

沒有外加電場時，高分子安定藍相液晶的體心對稱結構造成光學上各向同性，但是當外加一個很強的電場時，會出現誘發雙折射(Induced Birefringence)的特性而造成各向異性(Anisotropic)。這種誘發雙折性的物理機制為電光效應(Electro-Optic Effect)，外加電場導致束縛電荷重新分布，且可能使晶格有微小的變化，電光效應分別有線性、二次與高階項的效應；線性電光係數亦稱為 Pockels 電光係數；二次光電係數也稱為 Kerr 電光係

數，而線性光電係數在有中心對稱的晶體上為零，使得二次光電係數成為主要現象[7]。

藍相液晶這種有中心對稱的晶體，且外加電場下由各向同性轉變成為各向異性的特性，可使用克爾效應(Kerr Effect)來描述。當電場為零時，藍相液晶呈現光學上各向同性；當外加一個電場時，將會誘發雙折射性且折射橢球(Refractive Ellipsoid)的光軸( $n_e$ )與電場向量  $\mathbf{E}$  的方向平行，這種誘發雙折射( $\Delta n_{\text{induced}}$ )可以由以下公式來表示，其中  $\lambda$  為波長， $K$  為克爾常數(Kerr constant)。

$$\Delta n_{\text{induced}} = \lambda K E^2 \quad (1-3-1)$$

$$\Delta n_{\text{induced}} = (\Delta n_{\text{induced}})_o \left( \frac{E}{E_s} \right)^2 \quad (1-3-2)$$

將(1-3-1)式寫成(1-3-2)式，且定義最大誘發雙折射( $\Delta n_{\text{induced}})_o$ ，與相應的電場大小  $E_s$ ，為了避免高分子網狀聚合物被破壞，而外加電壓  $E$  必須小於  $E_s$ [6]。

## 1-4 實驗目的

一般而言在顯示器上對反應時間、操作電壓及可視角，會要求更快更省電與更廣的可視角，但藍相液晶本身已經具備了廣的可視角，所以本論文會對高分子聚合物添加的濃度比例對反應時間與操作電壓的影響做討論。與藍相液晶因其的自然晶格結構，所以試著找出在何種條件下其晶格結構

排列會最整齊，以改變不同基板、高分子聚合物配方與邊界條件不同對生成晶格的影響做討論。最後為對於藍相液晶是否真的有晶體結構，做光學性上的量測與使用高分子聚合的方式直接以SEM觀察高分子聚合物網絡是否有特殊的排列方式。



## 第二章 實驗方法及實驗原理

本章主要介紹此論文中使用到的量測方法、量測系統與量測原理。2-1 節為簡介樣品與混合液晶的製程，與 SEM 試片的製作，2-2 節為觀察藍相液晶相變所需要的溫控系統，2-3 節為高分子單體進行光聚合作用而成為高分子聚合物所使到的照光系統，2-4 與 2-5 節為液晶樣品對電壓響應之量測方法，2-6 節則是因藍相液晶晶格結構所觀察到的反射光譜與科索圖案(Kossel Diagrams)的實驗方法、原理和計算。

### 2-1 液晶樣品製作及介紹

本節介紹實驗上所使用到的 IPS 樣品空盒結構，和自製樣品空盒 (IN-ITO、IN-G、No-ITO、Free Surface…等)製作過程與結構，混合液晶材料的調配和 SEM 試片的製作，而 SEM 試片的製作是用於直接觀察高分子單體聚合後的形狀與結構。

#### 2-1-1 樣品空盒介紹

在本論文中會使用到的樣品空盒，有 IPS 樣品空盒為 Instec 公司所製造，和自製樣品空盒。IPS 樣品空盒其玻璃沒有做表面處理，ITO pattern 只鍍在

下基板，如圖 2-1-1，電極區域為綠色區，交錯的電極區域為  $1\text{cm}^2$ ，框膠部分為灰色區；IPS 之電極間距為  $10\mu\text{m}$ ，電極寬度  $10\mu\text{m}$ ，樣品間隙厚度(Cell Gap)為  $7.5\mu\text{m}$ 。而在自製樣品空盒方面，本實驗使用的基板會將所使用的面積大小切割為  $20\times 25\text{mm}$ ，使用不同基板製作樣品空盒，且對不同樣品結構有不同的製作過程。大致上的處理過程分成：A. ITO 層的蝕刻、B. 清洗基材與 C. 樣品空盒的組裝。

#### A. ITO 層的蝕刻

1. 將配置好的草酸溶液(1wt%)加熱至攝氏 60 度，待其溫度穩定。
2. 置入 ITO 玻璃使溶液蓋過之，放置 30 分鐘。
3. 取出玻璃並使用去離子(DI Water)水沖洗乾淨。

#### B. 清洗基板

1. 將其放入燒杯內，加入中性的清潔劑，再加水蓋過之，將燒杯放入超音波震盪器中用超音波清洗 5 分鐘。
2. 用自來水將清潔劑沖洗乾淨。
3. 將樣品放入另一空燒杯並加入丙酮(Acetone)，將燒杯放入超音波震盪器中用超音波震盪 5 分鐘，之後將丙酮回收避免污染。
4. 將樣品放入另一空燒杯並加入甲醇(Methanol)，將燒杯放入超音波震盪器中用超音波震盪 5 分鐘，之後將甲醇回收避免污染。
5. 將樣品放入另一空燒杯並加入去離子水(DI Water)，將燒杯放入超

音波震盪器中用超音波震盪 5 分鐘。

6. 將樣品以去離子水沖洗，用氮氣吹乾後將樣品放到烤箱中將水氣烤乾，冷卻備用。

### C. 樣品空盒的組裝

1. 將完成的基板以上下基板相互平行的方式夾合，中間以 Mylar 作為間隔。
2. 將夾有 Mylar 之區域以 AB 膠封合，並留下兩個缺口以便灌入液晶。
3. 待 AB 膠硬化後，將樣品空盒放置備用

本論文中會使用到的自製液晶空盒的製作過程如下表所示。

樣品名稱	基板	製作過程	示意圖
IN-ITO	ITO 玻璃	清洗基材→ 樣品空盒的組裝(ITO 面向內)	2-1-2(a)
IN-G	ITO 玻璃	清洗基材→ 樣品空盒的組裝(玻璃面向內)	2-1-2(b)
No-ITO	ITO 玻璃	ITO 層的蝕刻→清洗基材→ 樣品空盒的組裝	2-1-2(c)
FSI	Fused Silica	清洗基材→ 樣品空盒的組裝	2-1-2(d)

表 2-1-1 各自製液晶樣品空盒之基板與製作過程

## 2-1-2 自由表面(Free Surface)樣品介紹

自由表面(Free Surface)樣品與液晶樣品空盒不同的地方為，其結構沒有做成空盒的形狀，單單為一片經過清洗的基板，清洗流程與上一節所介紹的清洗基板過程相同，而液晶是以直接滴於基材上做實驗的量測，本論文中基板為使用 ITO 玻璃，且與液晶滴接觸的面為玻璃面，如圖 2-1-3 所示。

## 2-1-3 混合液晶的配製

本篇論文中所使用的液晶、手性添加物(Chiral Dopant)、高分子單體(Monomer，照光過後鍵結變成 Polymer：高分子聚合物)、光起始劑(Photoinitiator)如表 2-1-2：

種類	名稱	常溫下(300k)	購買公司
Liquid Crystal	5CB	液晶態	Merck
Liquid Crystal	E7	液晶態	Merck
Liquid Crystal	MDA-00-3461	液晶態	Merck
Chiral dopant	R-811(ZLI-3786)	粉末	Merck
Monomer	RM-257	粉末	Merck
Monomer	EHA	液態	Aldrich
Photoinitiator	DMPA	粉末	Aldrich

(EHA: 2-ethylhexyl acrylate, DMPA: 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone)

表 2-1-2 液晶材料介紹

調配混合液晶之順序如下：

1. 將濾紙放至電子天秤，歸零後將粉末放至濾紙上直到目標重量，並記錄重量。
2. 將濾紙上的粉末放入棕色瓶。
3. 若要添加其它粉末狀材料則重複 1、2 步驟。
4. 將裝有粉末之棕色瓶放至電子天秤上後歸零，灌入液晶或液體後記錄重量。
5. 若要添加其它液態材料則重複步驟 4。
6. 若混合液晶內有加入 Monomer 或 Photoinitiator，則在棕色瓶外額外

包覆一層鋁箔紙，以避免液晶受到光照影響。

7. 將調配好的混合液晶放到試管震盪混合器上，震盪直到粉末與液晶完全混合。
8. 將混合液晶放到超音波震盪器上，調整至 De-gas 模式將震盪完後產生的氣泡消除。
9. 放入防潮箱備用。

#### 2-1-4 製作液晶樣品

使用已備置好的液晶樣品空盒，灌入調備好的混合液晶，以下為液晶樣品製作流程：

1. 將調配好之混合液晶加熱至各向同性(Isotropic)態，並同時將樣品空盒加熱。
2. 將混合液晶灌入樣品空盒。
3. 用 AB 膠將樣品缺口封起。
4. 若所灌之液晶有加入 Monomer 或 Photoinitiator，則將樣品放入包覆鋁箔紙之培養皿內；反之則放入普通培養皿。
5. 放入防潮箱備用。

## 2-1-5 高分子安定藍相液晶電子掃描顯微鏡試片製作

電子掃描顯微鏡試片所使用的基材與前幾節所介紹的相同，均使用 ITO 玻璃為基材，樣品空盒的組裝方式會因實驗條件的不同而有差異，但是在灌入液晶後不會使用 AB 膠封盒，而是直接使用燕尾夾夾住，這小節主要介紹樣品洗去液晶的過程：

1. 拆開樣品盒，在拆開樣品盒時必須先關燈且不能使用推開滑動的方式拆開，必須直接對開樣品盒，因為推開滑動的方式可能會破壞高分子單體的鑑結，如果是使用自由表面樣品的方式則不需拆盒，將拆開後待處理的樣品放入包覆鋁箔紙之培養皿內。
2. 將拆開之樣品以正己烷(Hexane)沖洗二次，沖洗方式為使用玻璃滴管，以一滴一滴的去做沖洗的動作，且沖洗後的廢液必須集中回收。
3. 將沖洗後的樣品泡入正己烷液體中，以正己烷泡洗五分鐘後再沖洗一次，清洗後的樣品放入包覆鋁箔紙之培養皿內，使用後的廢液要集中回收避免污染。

## 2-2 偏光顯微鏡觀察及溫控系統

藍相液晶是一種對溫度敏感的相態，且有的特殊的紋理(Mosaic Texture)，因此在溫度控制下，經由偏光顯微鏡可以容易的分辨出來，在這章會一一介紹這些系統及架設。

## 2-2-1 偏光顯微鏡觀察液晶樣品

在實驗中分別有以穿透式偏光顯微鏡與反射式偏光顯微鏡觀察樣品，確定藍相液晶之相態，這節會介紹穿透式與反射式這兩種操做方法與架設：

1. 穿透式偏光顯微鏡，光源從下方發光經過自然光平衡濾片(NCB11)再過一片偏振片(Polarizer)接著打在樣品上，後由物鏡再經偏振片(Analyzer)到達 CCD，使用影像擷取卡記錄下影像，而這對偏振片會以互相垂直(Cross Polarizer)架設，裝置示意圖如圖 2-2-1。
2. 反射式偏光顯微鏡，光源從右側發光經過自然光平衡濾片(NCB11)再過一片偏振片(Polarizer)接著反射後經由物鏡打在樣品上，再經由物鏡過偏振片(Analyzer)到達 CCD，使用影像擷取卡記錄下影像，而這對偏振片一樣以互相垂直(Cross Polarizer)架設，裝置示意圖如圖 2-2-2。

其中使用自然光平衡濾片(NCB11)之目的，為使光源經過此濾片後之頻譜會與太陽所發出之自然光譜相似，穿透率光譜如圖 2-2-3；量測偏光顯微鏡外加電壓穿透光強度時(此測量方法會 2-5 節介紹)，會將自然光平衡濾片替換成綠色干涉濾片(GIF)，其頻譜之峰值約在 546nm 之波段，穿透光譜如圖 2-2-4。若是拍攝未照光樣品之偏光顯微鏡照片時，會在自然光平衡濾片上額外加一層隔絕 UV 光的 PI 膜(聚醯亞胺薄膜，Polyimide Film)，以避免樣品因顯微鏡光源而進行光聚合反應，PI 膜會濾掉 500nm 以下之光譜，其

穿透率光譜如圖 2-2-5。

偏光顯微鏡中可更動的參數中，最主要的為 CCD 之曝光時間，由於藍相為光學上各向同性(Optically Isotropic)，在上下偏振片互相垂直的形況下，比 Chiral Nematic & Nematic & Sematic 相態難以觀察，因此觀測藍相時需要加長曝光時間。

## 2-2-2 樣品溫度控制方法

由於藍相是溫度敏感的相態，所以對於環境溫度必須加以控制，本節介紹論文的實驗過程中使用到的溫控系統，其架設如圖 2-2-6，由 MK1(Instec, Temperature Control, MK1 Version 2.52)控制加熱平台(Hot Plate)內之目標溫度；MK1 會自動測量溫度，假如目前的溫度小於目標溫度，則將加熱平台加熱，但是 MK1 只有升溫的功能，因此我們外加了 TEC 冷卻水循環系統，讓溫控系統增加降溫的功能。冷卻水循環系統為自製的系統，由幫浦(Pump)和 3 組的 TE Cooler(TEC)組成，並由電源供應器(Power Supply)提供電力讓系統運作。水循環系統內灌入去離子水(Deionized Water, DI Water)，並由幫浦讓系統內之去離子水得以循環。TEC 外加電壓之後會形成冷端以及熱端，將冷端那一面與水冷頭(Water Blocks)相接，如此一來循環水通過水冷頭時即可降溫；而熱端那一面貼上外加散熱片(Heat Sink)並且外加風扇(Fan)將 TEC 熱端產生的熱帶走，以免熱端的熱

傳到冷端而減低降溫效果。

記錄實驗溫度時，會使用熱敏電阻貼在樣品上來記錄樣品表面之電阻，並由電腦換算成溫度。這是由於 MK1 所記錄的溫度為並非樣品上之實際溫度，因此使用熱敏電阻來記錄樣品表面的正確溫度。

## 2-3 樣品照光方法

在製作高分子安定藍相液晶樣品時，會使用到照光進行光聚合作用，本論文中會使用到之光源為 UVA 燈與 LED 燈源，且樣品在照光同時會使用偏光顯微鏡觀察，且溫控於藍相下進行。

首先介紹不同光源之光譜，UVA 燈其光譜在 370nm 出現光強最強之峰值，半高寬約 30nm，其光譜如圖 2-3-1；LED 燈其光譜峰值在 410nm，半高寬 13nm，其光譜如圖 2-3-2。以下介紹照光流程：

1. 將光源架設於偏光顯微鏡上，在 NCB 濾片上多加一層隔絕 UV 光的 PI 膜，且照光光源為側向打在樣品上的方式，如圖 2-3-3 所示。
2. 照光前會使用 UVX Radiometer(UVP)並接上感測器(UVX-36)置於載台上且記錄光源強度(此時顯微鏡燈源不開)，感測器之光譜靈敏度落在 300nm 到 400nm 範圍之間而 365nm 最為敏感如圖 2-3-4。
3. 將樣品置於溫控平台中，放在顯微鏡載台上，控溫條件與照光時間依實驗需求會有所不同。

## 2-4 反應時間量測方法

量測反應時間的系統架設會使用 632.6nm 之雷射，先做空間濾波與擴束平行光，經過一對以互相垂直架設的偏振片，再由光偵測器測量光強，量測的樣品放在偏振片之間，且  $\Delta n_{\text{induced}}$  與偏振片夾  $45^\circ$  角，樣品的外加電壓由訊號產生器(Function Generator)產生方波(Square)並使用 AM 調頻，再藉由電壓放大器放大電壓 10 倍加在樣品上。在數據取得部分，訊號產生器的訊號會傳送到示波器(Oscilloscope)，光偵測器的訊號也同時傳送到示波器，電腦由 GPIB 擷取示波器的訊號，架設如圖 2-4-1。

取得的數據結果如圖 2-4-2，將樣品外加電壓後穿透光強度由 10% 上升至 90% 的時間定義為 Rise time，關閉外加電壓後樣品穿透光強度由 90% 下降至 10% 的時間定義為 Fall time。總反應時間(Total Response Time)定義為 Rise Time + Fall Time。

## 2-5 加電壓量測穿透率方法

加電壓量測穿透率為一般液晶面板都會做的測試，主要是對液晶的驅動電壓與對比度的量測，而在本節中會介紹本實驗所用到的實驗架設與簡介其原理。

## 2-5-1 量測系統

本實驗所用到之量測系統有兩種方法，一個為使用雷射系統另一個為使用偏光顯微鏡系統，使用雷射系統之架設如同上一節量測反應時間之架設，而偏光顯微鏡系統則是由顯微鏡取得之影像對其加以分析計算，顯微鏡系統主要是對未添加高分子聚合物之樣品做量測，因其溫度範圍較窄，為了確定在藍相下加電壓，所以同時使用顯微鏡進行觀察。

雷射系統之架設為使用 632.8nm 之 He-Ne 雷射，雷射先做空間濾波與擴束平行光，接著經過一對互相垂直架設的偏振片，後由光偵測器測量光強，被量測之樣品則放在偏振片之間，且  $\Delta n_{\text{induced}}$  與偏振片夾  $45^\circ$  角。樣品的外加電壓由電腦控制訊號產生器產生方波，再藉由電壓放大器放大電壓 10 倍加在樣品上，如圖 2-5-1。在數據取得部分，光偵測器會將訊號傳送到萬用電表 (Multimeter) 後由 GPIB 擷取至電腦，電腦同時會記錄所加之電壓與光偵測器所量測之大小。數據處部分會取三種資訊，分別為參考暗態 (Dark)、參考光源 (Reference) 與樣品 (Sample)，Dark 為沒有開啟雷射所偵測到的環境背景值，Reference 為沒放置樣品在兩偏振片互相平行下所測到之值，Sample 為放上樣品於兩相互垂直之偏振片間，且  $\Delta n_{\text{induced}}$  與偏振片夾  $45^\circ$  角，經由計算分析後會得到穿透率對外加電壓之關係，而分析方法為下列式(2-5-1)：

$$\text{Transmittance}(\%) = \frac{\text{Sample}-\text{Dark}}{\text{Reference}-\text{Dark}} \quad (2-5-1)$$

若是使用偏光顯微鏡系統則如同本論文 2-2-1 節所介紹之架設，但必須將自然光平衡濾鏡更換成綠色干涉濾鏡，實驗架設如圖 2-5-2，且  $\Delta n_{\text{induced}}$  與偏振片夾  $45^\circ$  角，最後由 CCD 取得樣品影像，將影像轉成灰階影像再對每個像素之灰階值做加總平均則得到影像之光強。

## 2-5-2 量測原理

接下來的量測原理計算會用到瓊斯矩陣(Jones Matrix)表示光電場穿過液晶樣品時的相位延遲。首先定義起偏器(Polarizer)的偏振方向為圖 2-5-3 中 x-y 座標系的 x 軸方向，液晶分子之光軸與起偏器夾了  $\theta$  角，所以我們在液晶光軸的方向定義新的座標系  $x'-y'$ 。穿過起偏器的光電場偏振方向以瓊斯向量(Jones Vector)表示為

$$E_p = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{xy} \quad (2-5-2)$$

接著將電場之偏振方向由 x-y 座標轉換到  $x'-y'$  座標，並加入轉移矩陣 R：

$$R = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (2-5-3)$$

$$E_p' = RE_p = E_0 \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2-5-4)$$

$$\Rightarrow E_p' = E_0 \begin{pmatrix} \cos\theta \\ -\sin\theta \end{pmatrix}_{x'y'} \quad (2-5-5)$$

電場分量通過液晶分子後的相位延遲為：

$$(n_{//} = n_e, n_{\perp} = n_o)$$

$$\Rightarrow E'_{LC} = E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{//}kd} & 0 \\ 0 & e^{in_{\perp}kd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta \\ -\sin\theta \end{pmatrix} \quad (2-5-6)$$

$$= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{//}kd} \cos\theta \\ -e^{in_{\perp}kd} \sin\theta \end{pmatrix} \quad (2-5-7)$$

再將  $E'_{LC}$  由  $x'-y'$  座標系轉換回  $x-y$  座標系

$$E_{LC} = R^{-1} E'_{LC} = E \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{in_{//}kd} \cos\theta \\ -e^{in_{\perp}kd} \sin\theta \end{pmatrix} \quad (2-5-8)$$

$$= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{//}kd} \cos^2\theta + e^{in_{\perp}kd} \sin^2\theta \\ e^{in_{//}kd} \sin\theta \cos\theta - e^{in_{\perp}kd} \sin\theta \cos\theta \end{pmatrix}_{xy} \quad (2-5-9)$$

接著通過檢偏器 (Analyzer, 偏振方向與起偏器垂直) 後的電場分量為

$$E_A = E_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{in_{//}kd} \cos^2\theta + e^{in_{\perp}kd} \sin^2\theta \\ e^{in_{//}kd} \sin\theta \cos\theta - e^{in_{\perp}kd} \sin\theta \cos\theta \end{pmatrix} \quad (2-5-10)$$

$$= E_0 \begin{pmatrix} 0 \\ e^{in_{//}kd} \sin\theta \cos\theta - e^{in_{\perp}kd} \sin\theta \cos\theta \end{pmatrix}_{xy} \quad (2-5-11)$$

最後只剩 Y 方向偏振的電場到達光檢器 (Photo Detector) :

$$\bar{E}_A = E_0 (e^{in_{//}kd} \sin\theta \cos\theta - e^{in_{\perp}kd} \sin\theta \cos\theta) \hat{y} \quad (2-5-12)$$

$$= E_0 e^{inkd} \sin\theta \cos\theta \left( e^{i\frac{\Delta n}{2}kd} - e^{-i\frac{\Delta n}{2}kd} \right) \hat{y} \quad (2-5-13)$$

$$= E_0 e^{inkd} \sin\theta \cos\theta \left( 2i \sin \frac{\Delta n kd}{2} \right) \hat{y} \quad (2-5-14)$$

$$= E_0 e^{inkd} \times \sin 2\theta \times \left( i \sin \frac{\Delta n kd}{2} \right) \hat{y} \quad (2-5-15)$$

$$\bar{n} = \frac{n_{//} + n_{\perp}}{2} \quad \Delta n = n_{//} - n_{\perp}$$

因此光檢器所接收到的光強度為

$$I = |\bar{E}_A|^2 = I_0 \sin^2(2\theta) \sin^2\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \quad (2-5-16)$$

$$\Gamma(\text{向位延遲}) = \Delta n k d = \Delta n \frac{2\pi}{\lambda} d$$

由於我們實驗中所使用的 PSBP 樣品，外加電壓後因為克爾效應所產生的  $\Delta n$  為電場誘發雙折射(Electric-Field Induced Birefringence)，表示為式(2-5-17)，故光強度改為式(2-5-18)

$$\Delta n_{\text{induced}} = \lambda K E^2 \quad (2-5-17)$$

$$I = I_0 \sin^2(2\theta) \sin^2\left(\frac{\pi d \Delta n_{\text{induced}}}{\lambda}\right) \quad (2-5-18)$$

若將液晶光軸方向與起偏器之夾角為  $45^\circ$ ， $\sin(2\theta)=1$ ，則可將(2-2-15)改為

$$I = I_0 \sin^2\left(\frac{\pi d \Delta n_{\text{induced}}}{\lambda}\right) \quad (2-5-19)$$

## 2-6 反射光譜與科索圖案的量測

由於藍相液晶有特別的晶格結構，所以滿足布拉格晶格反射的條件，在這節當中會介紹量測反射光譜與科索圖案之實驗架設，與觀察科索圖案之方法，並說明科索圖案原理上的觀念，在 SC 或 BCC 結構中不同晶格常數與不同波長之光源，均會產生不一樣的科索圖案，所以觀察到的圖案是對應到哪個條件下之晶格結構，則是需要一套分析方法的(實驗分析方法於

4-3-1 節介紹)，在本論文中會使用到 MATLAB 描繪出相應的科索圖案與實驗結果比較。

## 2-6-1 反射式光譜與科索圖案量測系統之架設

反射式光譜儀之架設為使用 Ocean Optics 之氬燈做為光源，藉由反射式光纖傳導光源，此反射式光纖的操作波段為 300nm 到 950nm，為三端頭之構造，一端為光源端由六根光纖組成，一端為樣品端由七根光纖組成，樣品端其中的六根光纖會傳導光源的光照射到樣品上，再由中心的光纖收反射光，其收光角為 12 度，另一端光譜儀端則是只有一根光纖，所使用的光譜儀為 Ocean Optics 的 USB2000，光譜儀其架設如圖 2-6-1，在量測反射光譜時所使用的參考光源(Reference)為低反射率的反射物(STAN-SSL，Ocean Optics)，其反射波長 300nm 至 1600nm 反射率約為 4%，參考暗態(Dark)為使用關氬燈時所量測到的值。

觀察科索圖案的量測系統與反射式顯微鏡相似，光源由右側經過濾波片成單一波長光源，本實驗中會使用到的濾片光譜中心波長分別為 427nm、441nm、486nm、488nm、510nm、515nm 與 548nm，波長半高寬約 10nm 左右，頻譜如圖 2-6-2(a)和(b)；經偏振片後過反射鏡由物鏡(100 倍，NA：0.8)打在樣品上，再由物鏡收光過分光鏡與偏振片，最後過 Bertran Lens 投射在 CCD 上做觀察，此對偏振片以互相垂直架設，偏振片的架設主要是濾

去玻璃反射對影像干擾，由於藍相液晶為雙螺旋結構所以不會受偏振片的影響而觀察不到影像，其架設如圖 2-6-3。

## 2-6-2 反射光譜與科索圖案的原理

高分子安定藍相液晶可藉由量測反射光譜，與使用單一波長匯聚光所反射出的科索圖案(Kossel Diagrams)判定結構型態。由於藍相液晶是有晶體結構的(圖 1-2-3(d)(e))，所以可適用布拉格反射定律(Bragg's Law，(2-6-1)式)， $n$  為藍相液晶折射率， $\theta$  為入射角， $\lambda$  為入射光波長， $a$  為晶格常數， $(h,k,l)$

$$2nd_{hkl}\cos\theta = \lambda \quad (2-6-1)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (2-6-2)$$

為倒晶格空間[4]，如圖 2-6-4。所以不同的晶格結構會產生不同的反射波段，而 BPII 的 SC 結構只會反射(1,0,0)、(1,1,0)與(1,1,1)等面，而 BPI 的 BCC 結構只會反射(1,1,0)、(2,0,0)與(2,1,1)等晶格面[9]。

藍相液晶反射晶格面的判定，可藉由科索圖案(Kossel Diagram)決定，科索圖案是由單一波長的光匯聚在晶格上所產生的圖案，每一種圖案都會相應到一種晶格型態與晶格面 $(h,k,l)$ ，其原理大致上分為兩部分，布拉格反射定律與晶體面的觀念[8]。

第一部分為布拉格反射定律(2-6-1)式，將(2-6-1)式整理成(2-6-3)式，且定義(2-6-4)式，可得到入射光 $\lambda$ 必須小於 $\lambda_{hkl}$ 才能滿足布拉格反射定律。

$$\cos \theta = \frac{\lambda}{2nd_{hkl}} < 1 \quad (2-6-3)$$

$$2nd_{hkl} \equiv \lambda_{hkl} \quad (2-6-4)$$

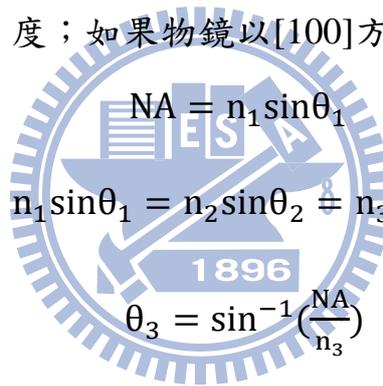
$$\lambda < \lambda_{hkl} \quad (2-6-5)$$

假定以單一波長光源  $\lambda$  入射晶格面  $(h,k,l)$ ，且滿足布拉格反射定律，而唯有與 Z 軸夾  $\theta$  角之入射光會達成布拉格反射，而入射光與 Z 軸夾  $\theta$  角隨 XY 平面  $\varphi$  角旋轉一圈則會形成圓錐狀，如圖 2-6-5，此圓錐狀則稱為科索圓錐(Kossel Cone)。

第二部分為晶體面的觀念，以 BPII 的簡單立方結構(Simple Cubic, SC) 的  $(1,0,0)$ 、 $(1,1,0)$  與  $(1,1,1)$  面為例，各個科索圓錐會對應到相應的晶格面，如圖 2-6-6(a)(b)(c) 分別為相應  $(1,0,0)$ 、 $(1,1,0)$  與  $(1,1,1)$  面之科索圓錐，在  $(1,0,0)$ 、 $(-1,0,0)$ 、 $(0,1,0)$ 、 $(0,-1,0)$ 、 $(0,0,1)$  與  $(0,0,-1)$  這 6 個晶格面所產生科索圓錐的形狀均為相同，差別在於產生科索圓錐的晶格面不同，而科索圓錐的方向就不同，如圖 2-6-7(a)，將這 6 個科索圓錐稱之為  $(1,0,0)$  系列所產生的，則在  $(1,1,0)$  系列下有 12 個科索圓錐(圖 2-6-7(b))，在  $(1,1,1)$  系列下有 8 個科索圓錐(圖 2-6-7(c))，把這些面所反射出的 26 個科索圓錐組合起來，就是為簡單立方結構於相應參數下對  $(1,0,0)$ 、 $(1,1,0)$  和  $(1,1,1)$  這三個系列的晶格面所特有的科索圓錐，如圖 2-6-7(d) 所示。如果以 BPI 的體心立方結構的  $(1,1,0)$ 、 $(2,0,0)$  與  $(2,1,1)$  面為例則如圖 2-6-8。

### 2-6-3 科索圖案的觀察

觀察科索圖案必須考慮到兩個因素，一為實驗器材的使用因素，另一為藍相液晶樣品晶格排列的整齊度。首先介紹儀器的部分，觀察科索圖案會隨著所使用的物鏡 NA 值不同而改變，且會受樣品的折射率影響，在這邊舉一個例子，假設使用的物鏡 NA 值為 0.8，空氣折射率為  $n_1=1$ ，樣品的上基板(玻璃) 折射率為  $n_2=1.5$ ，液晶樣品折射率為  $n_3=1.68$ ，參考如圖 2-6-9，藉由司乃爾折射定律(Snell's Law)(2-6-6)式可算出  $\theta_3$  的角度為(2-6-7) 式，在這個例子中  $\theta_3=28.4$  度；如果物鏡以[100]方向觀察 Kossel Cones 組成的



$$NA = n_1 \sin\theta_1$$

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2 = n_3 \sin\theta_3 \quad (2-6-6)$$

$$\theta_3 = \sin^{-1}\left(\frac{NA}{n_3}\right) \quad (2-6-7)$$

球為俯視圖，如圖 2-6-10(a)，而可觀察的範圍由側視圖說明(這裡的側視圖等於，由[110]方向看進去之圖形)，如圖 2-6-10(b)以球的北極點為零度則赤道為 90 度，所以小於  $\theta_3$  (藍線)內都會被物鏡觀察到，再回到俯視圖上，則實際可被物鏡觀察到的區域為藍色圈以內之視野，如圖 2-6-10(c)。

接著，觀察科索圖案還會受到樣品下反射物影響(如玻璃)產生鏡像，如圖 2-6-11(a)，一樣以剛剛的模型為例子(2-6-11(b))，而這次是以[111]方向看進去為俯視圖，側視圖為垂直[111]之方向看進去之圖形(2-6-11(c))，如果將北半球以紅線畫，南半球以綠線畫，且樣品下方為反射物的話，綠色部分

則會被反射到北半球，回到俯視圖上則紅綠都會被觀察到，如圖 2-6-11(d)，也就是說沒有鏡像效果的話只會單單看到紅色線的部分。本論文中在自由表面樣品下均不考慮鏡相效果，且在有鏡相對稱之晶體面也不受此效應影響。

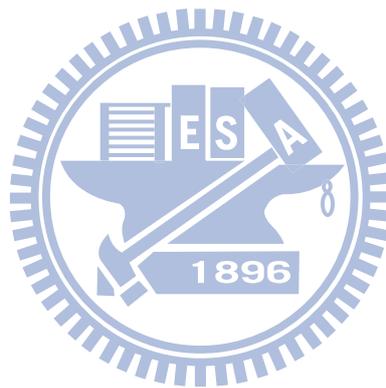
接著是樣品處理的部分，藍相液晶的晶格結構排列的大小會干擾到成像的清晰度，藍相液晶由各相同性相(Isotropic Phase)下降溫生成時必須緩慢降溫，本論文中的降溫速率約為每分鐘 0.05 度左右，而所生成的同一晶體面排列之面積大部分在  $3000 \mu\text{m}^2$  以上，這樣子得到的科索圖案才不會受到別區域的晶格排列影響。

#### 2-6-4 理論計算程式的驗證

藉由 2-6-2 節所介紹的理論分析與 2-6-3 節的觀察方法，由反射光譜所量到的反射波段推得晶格常數與折射率之資訊再加上觀察的限制，可以描繪出相應之科索圖案，在這節之中會使用 MATLAB 計算與描繪出模擬的科索圖案，並與 Kossel/Kikuchi 這套軟體[10]做比較，以驗證程式是否正確。

假設一組參數去驗證 MATLAB 計算與 Kossel/Kikuchi 軟體的結果且互相比較，以簡單立方結構為例而折射率為 1、晶格常數 0.286 奈米和入射波長 0.193 奈米，但只計算(1,0,0)、(1,1,0)和(1,1,1)這三個系列面之結果，均觀察(0,0,1)面，圖 2-6-12(a)為使用 MATLAB 計算得到的結果，紅線為(1,0,0)

系列，藍線為(1,1,0)系列，綠線為(1,1,1)系列而灰色虛線為對應之角度；圖 2-6-12(b)為使用 Kossel/Kikuchi 軟體所跑出來的圖形，圖上均有標示相應的倒晶格面，藍色虛線為對應之角度，由於影像呈現之方式不同而圖形也有所不同，但從角度位子對應可以清楚的了解這兩個結果是相同的，如圖 2-6-12(b)的(0,0,1)線對應之角度約為 70 度，與圖 2-6-12(a)的(0,0,1)線所對應的角度相同。



## 第三章 實驗結果

本章主要介紹本論文的實驗結果且以藍相液晶材料做區分，分成藍相液晶與高分子安定藍相液晶兩大部分，再針對每種製程的樣品做實驗量測，主要為藍相溫度範圍量測、電壓響應、反射光譜與科索圖案，而在高分子安定藍相液晶部分，主要探討高分子單體濃度對電壓響應，不同高分子單體配方對反射光譜的影響，與 SEM 掃描對高分子鑿結位子做直接觀察。

### 3-1 藍相液晶樣品量測結果

本論文中使用了兩種合成的藍相液晶分別為 BPLC-1 與 BPLC-2，BPLC-1 為 R-811、MDA-00-3461 與 E7 之混合物，而 BPLC-2 則為 R-811、5CB 與 MDA-00-3461 之混合物，在這節中會對此兩種藍相液晶做不同的實驗量測。

#### 3-1-1 藍相液晶之溫度範圍

一般而言使用藍相液晶在顯示器上之應用會選擇 IPS，而 IPS 的基板部分為 ITO 電極部分為玻璃，如圖 2-1-1，而藍相液晶是否會對基材之不同而影響其相態範圍，本節會以不同基材為變數量測藍相液晶之相態範圍。

量測藍相液晶溫度範圍會使用到穿透式偏光顯微鏡系統與溫控系統，

本實驗所使用的樣品空盒有 IPS( $7.5 \mu\text{m}$ )、IN-ITO( $5.23 \mu\text{m}$ )、No-ITO( $7.36 \mu\text{m}$ )與 FSI( $5.6 \mu\text{m}$ )括號內為間隙厚度，另外也有自由表面之樣品，而灌入之液晶為 BPLC-1。圖 3-1-1 為 IPS 樣品盒之降溫過程與升溫過程相變圖，平均降溫與升溫速率約在  $0.12^\circ\text{C}/\text{min}$ ，降溫過程中至  $41.3^\circ\text{C}$  進入藍相，藍相之溫度範圍為  $9.5^\circ\text{C}$ ，降至  $31.9^\circ\text{C}$  則相變成膽固醇相態，而在升溫過程中由膽固醇相態升至  $39.1^\circ\text{C}$  進入藍相，在升溫過程中藍相的溫度範圍為  $2.1^\circ\text{C}$  明顯小於降溫過程，升至  $41.1^\circ\text{C}$  進入清亮液晶態。在 IN-ITO、No-ITO 與 FSI 三種基材的降溫過程相變圖分別為圖 3-1-2(a)(b)(c)，平均降溫速率約在  $0.09^\circ\text{C}/\text{min}$ ，清亮點均在  $41^\circ\text{C}$  左右，藍相的溫度範圍也均為  $9^\circ\text{C}$  左右，所以這三種基材對藍相在相變溫度下沒有影響，在反射光譜下之影響會在 3-1-3 節做介紹。如果使用自由表面之樣品於降溫過程中，平均降溫速率約在  $0.07^\circ\text{C}/\text{min}$ ，清亮點一樣也在  $41^\circ\text{C}$  左右，但是藍相的溫度範圍就大大減小至  $3.4^\circ\text{C}$ ，如圖 3-1-3，可能一面為自由的邊界條件使藍相液晶受束縛的程度遠遠小於基板面，使其受溫度熱擾動的影響更大，下表為這些基板對相態變化之關係表。

基板	相態	藍相溫寬( $^\circ\text{C}$ )
IPS	I $\rightarrow$ $41.4^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ BP $\rightarrow$ $31.9^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ N* $\rightarrow$ $29.4^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ S <sub>A</sub>	$9.49^\circ\text{C}$
	S <sub>A</sub> $\rightarrow$ $29.6^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ N* $\rightarrow$ $39.1^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ BP $\rightarrow$ $41.1^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ I	$2.08^\circ\text{C}$
IN-ITO	I $\rightarrow$ $41.7^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ BP $\rightarrow$ $32.5^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ N*	$9.19^\circ\text{C}$
No-ITO	I $\rightarrow$ $41.6^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ BP $\rightarrow$ $32.9^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ N*	$8.75^\circ\text{C}$
FSI	I $\rightarrow$ $41.1^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ BP $\rightarrow$ $32.4^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ N*	$8.67^\circ\text{C}$
Free-G	I $\rightarrow$ $41.9^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ BP $\rightarrow$ $38.4^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ BP+N* $\rightarrow$ $34.2^\circ\text{C}$ $\rightarrow$ N*	$3.44^\circ\text{C}$

表 3-1-1 使用穿透式偏光顯微鏡量測 BPLC-1 在不同基板下之相變關係。

接著為 BPLC-2 之溫度相變圖，在本論文中主要是對其做晶格結構之量測，所以只在 IPS 樣品下以顯微鏡做溫度相變之量測，在 IPS 樣品與自由表面之樣品則藉由反射光譜的量測，以反射率的消長去界定相態之範圍。圖 3-1-4 為使用穿透式與反射式偏光顯微鏡系統做量測，其清亮點均在 35.2°C 左右，且展現 BPII 與 BPI 兩種藍相，BPII 與 BPI 之判定會在 4-3-2 節做介紹，BPII 溫度寬度均在 1.3°C 左右，BPI 溫度寬度則約在 9°C 左右。圖 3-1-8，為量測 IPS 樣品的反射光譜圖，由反射光強的變化可以判定清亮點在 34.8°C 且 BPII 溫度寬度為 1.1°C，BPI 溫度寬度則為在 10°C，反射光譜之細節會在 3-1-3 節說明。圖 3-1-9，在自由表面的反射光譜量測結果，清亮點在 34.9°C 且 BPII 溫度寬度為 1.4°C，但是降溫至 31.9°C 可以發現原先在 680nm 之光譜雖然在位子上看起來像是連續的，從光譜強度的消長可以知道在此溫度為相態轉換之交界，所以 BPI 溫度寬度為 1.6°C，小於在 IPS 樣品中之範圍。下表為使用不同基材與量測方法下之相變關係表。

	基材	相態	藍相溫寬(°C)
(a)	IPS	I→35.1°C→BPII→33.9°C→BPI→25.2°C→N*	BPII: 1.24 BPI: 8.67
(b)	IPS	I→35.3°C→BPII→33.9°C→BPI→24.2°C→N*	BPII: 1.36 BPI: 9.75
(c)	IPS	I→34.8°C→BPII→33.7°C→BPI→23.7°C→N*	BPII: 1.1 BPI: 10
(d)	Free-G	I→34.9°C→BPII→33.5°C→BPI→31.9°C→BP+N*→28.2°C→N*	BPII: 1.4 BPI: 1.6

表 3-1-2 BPLC-2 使用不同基材與量測方法下之相變關係，(a)穿透式與(b)反射式偏光顯微鏡系統量測，(c)與(d)為使用反射光譜量測。

### 3-1-2 藍相液晶之電壓響應

藍相液晶在顯示器上應用之優點為有較廣的可視角與亞毫秒等級的反應時間，但仍有驅動電壓過大的缺點，本實驗主要對無添加高分子單體的藍相液晶 BPLC-1 做加電壓量測穿透率，使用的儀器為穿透式偏光顯微鏡、溫控系統與訊號產生器。

實驗方法在 2-5-1 節中有介紹，將 BPLC-1 灌入 IPS 樣品盒中且控溫於 40°C 藍相下，使用 1KHz 方波外加在樣品上，如圖 3-1-5，上方與下方之圖為顯微鏡所擷取的影像，且曝光時間均為相同，左下方的圖為 IPS 樣品電極與間隙之位子示意圖，將顯微鏡影像強度平均後製成電壓與光強度關係圖，紅線為升電壓關係曲線，零界電壓大約在 30Vrms，藍線為回電壓關係曲線，可以明顯的發現在沒有添加高分子單體之藍相液晶在升降電壓後並沒有回到暗態，但重新加熱回溫後可再回至暗態。

### 3-1-3 藍相液晶之反射光譜

本節所量測之樣品均與 3-1-1 節之樣品相同，為 BPLC-1 在 IPS、IN-ITO、No-ITO、FSI 與自由表面上，BPLC-2 則會在 IPS 與自由表面上做量測。圖 3-1-6(a)為 BPLC-1 在 IPS、IN-ITO、No-ITO 與 FSI 之反射光譜量測，這些基板所量測到之反射率皆在 5% 以下，在降溫過程中可以發現 650nm 之光譜均隨著溫度下降而往長波段移動，380nm 之波段降至 39.5°C 才出現且均無

隨溫度變化做改變，所以基板部分為 ITO 電極與部分為玻璃對於藍相晶格結構在溫度變化下沒有影響，而背景顏色區塊是以穿透式顯微鏡所觀察之相態範圍也與反射光譜之結果相當符合。

BPLC-1 樣品在 IPS 樣品盒與自由表面上的反射光譜量測，圖 3-1-6(b)(c) 為 BPLC-1 在 IPS 之反射光譜量測，圖(c)分別畫成 300nm~400nm 與 500nm~750nm 兩波段，實心點對左邊軸波長，空心點對右邊軸為相應之反射率，降溫至 42.1°C 出現於 650nm 的反射光，其隨溫度下降至 40°C 後有稍稍往長波段移動至 700nm，直到 32.4°C 後消失，反射率約 2~4%，同時在降溫過程於 39.2°C 在 370nm 也有出現反射光，其波長位子沒有隨溫度做明顯改變，降溫至 32.4°C 後也消失了。圖 3-1-7(a)(b) 為 BPLC-1 在自由表面下之反射光譜量測，可以由(b)圖中看出 650nm 的反射光在 42.8°C 出現，而其反射率遠大於藍相液晶樣品盒中之反射率到達 13%，於 350nm 也出現反射光但其反射率明顯比較小，降溫至 40°C 後 650nm 之反射光譜便隨溫度下降往短波長移動至 550nm，而 350nm 波段的反射光在降溫至 40°C 後消失。

接著是 BPLC-2 在 IPS 與自由表面的反射光譜量測，首先為 IPS 樣品反射光譜如圖 3-1-8(a)(b)，圖(b)一樣分成兩個波段做介紹為 300nm~400nm 與 500nm~750nm，實心點對左邊軸波長，空心點對右邊軸為相應之反射率，在降溫過程中降至 34.8°C 出現 410nm 與 360nm 之反射光譜其反射率約在 2~5%，且藉由科索圖案之對照可認定此為 BPII(於 4-3 章會介紹)，降至 33.7

°C 在 680nm 與 375nm 出現反射光此為 BPI，而其反射率約在 2~8%。再來是自由表面樣品反射光譜如圖 3-1-9(a)(b)，在降溫過程中降至 34.9°C 於 360nm 出現反射光且反射率最大約 14%，而到 33.5°C 一樣於 680nm 與 375nm 出現反射光，但是降溫至 31.9°C 可以發現在 680nm 光譜，在位子上看起來像是連續的，從光譜強度消長可以知道在此溫度為相態轉換之交界，且於 31.9°C~28.2°C 之間波長隨溫度下降往短波長移動至 575nm。

### 3-1-4 藍相液晶之科索圖案

藉由科索圖案與反射光譜的量測可以確定藍相液晶為簡單立方結構或是體心立方堆積，本實驗只對 BPLC-2 的 BPII 在 IPS 樣品與自由表面上作量測，因為從 BPII 降溫到 BPI 後其藍相的晶格排列，沒有由各向同性相 (Isotropic Phase) 降溫到 BPII 生成之晶格整齊，故對 BPI 沒有做科索圖案之量測。

在 IPS 樣品中分別量測了三個不同顏色的區域如圖 3-1-10，1 號藍色區域在反射式偏光顯微鏡下之區域大小為  $3000\mu\text{m}^2$  以上，其在 441.1nm 單光源繞射下之圖形為雙曲線，在 515.7nm 下雙曲線已經在視野邊界上了；2 號深藍色區在反射式偏光顯微鏡下之區域大小也為  $3000\mu\text{m}^2$  以上，以 441.1nm 繞射之圖形為六芒星之形狀，使用 515.7nm 則是已經觀察不到了；最後 3 號綠色區其區域大小約  $200\mu\text{m}^2$ ，區域太小可能互受其它區域的影響，

但是此區所造成的科索圖形，在 441.1nm 與 515.7nm 光源都觀察不到，而是在 548.1nm 之入射光才觀察到一環圓圈。接著是在自由表面樣品下之量測，一樣有三個顏色區域如圖 3-1-11，1 號藍色區域在反射式偏光顯微鏡下之區域大小為  $1000\mu\text{m}^2$  左右，其在 441.1nm 單光源繞射下之圖形也為雙曲線，且隨著入射光波長的增加雙曲線漸漸往視野邊界移動，直到 548.1nm 才完全觀察不到；2 號深藍色區在反射式偏光顯微鏡下之區域大小在  $13000\mu\text{m}^2$  以上，以 441.1nm 繞射之圖形為三角形，一樣隨著波長增加往視野邊界移動，到了 515.7nm 就已經觀察不到科索圖案了；最後 3 號綠色區其區域大小約  $70\mu\text{m}^2$ ，由於區域太小而在 441.1nm 與 486.1nm 波段因為受其他顏色區域之影響，看到其它晶體面所造成的科索圖形，以長波段 548.1nm 入射剛好可以避掉其它區域之影響而觀察到一環圓圈。

### 3-2 高分子安定藍相液晶樣品量測結果

本節主要介紹有添加高分子單體之藍相液晶，所使用的液晶為 BPLC-1 添加不同濃度之高分子單體量測其電壓響應，與不同高分子單體配方對反射光譜的影響；BPLC-2 則是在添加高分子單體後對反射光譜、科索圖案與 SEM 結果。

### 3-2-1 高分子安定藍相液晶之溫度範圍

本實驗所使用到的高分子安定藍相液晶之材料為 BPLC-1 與 BPLC-2 加入不同比例的高分子單體，所使用的高分子單體有 EHA、RM257 與 DMPA 之混合物或只添加 RM257 與 DMPA。

將 BPLC-1 做不同濃度比例的混入 EHA、RM257 與 DMPA 之混合物，均勻混合成 BPLC-1(96.95wt%) + EHA& RM257& DMPA (3.05wt%)、BPLC-1(95.18wt%) + EHA& RM257& DMPA (4.82wt%)與 BPLC-1 (92.1wt%) + EHA& RM257& DMPA (7.9wt%)這三種濃度比例再灌入 IPS 樣品中，使用穿透式偏光顯微鏡量測照光前與照光後、升溫與降溫的相態變化：

1. BPLC-1 (96.95wt%)+ EHA& RM257& DMPA (3.05wt%)低濃度摻雜之樣品，如圖 3-2-3 與 3-2-4，照光前其藍相(圖 3-2-1)與未添加高分子單體的 BPLC-1 藍相(圖 3-1-1)下做比較可以發現其紋理(texture)看起來較破碎，藍相溫寬於降溫過程中約為 9.7°C，以 LED 燈照光(下列樣品之照光細節列於下列表 3-2-1)後其藍相下之紋理沒有太大變化，清亮點與相態變化的溫度均上升了 1.5°C 左右，而藍相之溫度寬度在降溫過程中窄了 1.3°C，但是在升溫過程中之藍相範圍於照光前與照光後沒有顯著變化，溫度範圍約 3°C 左右。

2. BPLC-1 (95.18wt%)+ EHA& RM257& DMPA (4.82wt%)摻雜之樣品，如圖 3-2-3 與 3-2-4，照光前其紋理看起亦是較破碎，藍相溫寬於降溫過程

中約為 10.3°C，但是照光後其藍相已變成藍色的雲霧狀(Foggy)，清亮點與相態變化的溫度均一樣上升了 1.5°C 左右，藍相之溫寬在降溫過程中窄了 3.7°C，於升溫過程中藍相溫度範圍一樣也是很窄約為 1.4°C。

3. BPLC-1(92.1wt%)+ EHA& RM257& DMPA (7.9wt%)摻雜之樣品，如圖 3-2-5 與 3-2-6，照光前跟先前樣品一樣為破碎的紋理，而藍相溫寬約於降溫過程中為 13.8°C，照光後其藍相也成為藍色雲霧狀，清亮點與相態變化的溫度上升了 5~9°C 左右，藍相之溫寬在降溫過程中變窄到了 8.7°C，但是在升溫過程中藍相溫度範圍有明顯的變大到 8.7°C。

這三種樣品的照光調條件列於表 3-2-1，圖 3-2-7 為整理這三種樣品之照光前與照光後的升溫與降溫藍相溫度範圍變化比較圖，可以明顯的看出照光前後對所有樣品的清亮點均有上升現象，而在高分子添加 7.9%的樣品，照光後於藍相下對升溫和降溫的溫度範圍一致，所以升溫和降溫對其影響較小，能使其保持在藍相下，相較之下優於其它高分子單體摻雜比例之樣品。

藍相 液晶	BPLC-1 (96.95wt%)+ EHA& RM257& DMPA (3.05wt%)	BPLC-1 (95.18wt%)+ EHA& RM257& DMPA (4.82wt%)	BPLC-1(92.1wt%)+ EHA& RM257& DMPA (7.9wt%)
照光 條件	LED 平均 33.20°C 標準差 0.0813°C 7.8~8.1μW/cm <sup>2</sup> 360 mins	LED 平均 30.83°C 標準差 0.0624°C 7.5~7.7μW/cm <sup>2</sup> 360 mins	LED 平均 29.11°C 標準差 0.449°C 7.5~7.7μW/cm <sup>2</sup> 360 mins

表 3-2-1 高分子藍相液晶樣品的照光調條件

接著為 BPLC-1 (92.1wt%)+ EHA& RM257& DMPA (7.9wt%) 和

BPLC-1(91.7wt%)+ RM257& DMPA (8.3wt%)於自由表面做量測，此兩種混合物主要為討論加入高分子單體對反射光譜之影響，其光譜圖會於 3-2-3 節介紹，在這裡先以穿透式偏光顯微鏡量測照光前降溫相態變化：

1. BPLC-1 (92.1wt%)+ EHA& RM257& DMPA (7.9wt%)之混合物在照光前的溫度對相態圖為圖 3-2-8，清亮點為 31.87°C 藍相寬度為 1.62°C，其藍相之紋理也與在 IPS 樣品中相同較為破碎。

2. BPLC-1(91.7wt%)+ RM257& DMPA (8.3wt%)之混合物在照光前的溫度對相態圖為圖 3-2-9，清亮點為 44.14°C 藍相寬度為 4.06°C，但是其藍相之紋理與添加 EHA 之樣品整齊許多。

根據高分子單體之濃度與種類對反射光譜的影響(於 3-2-3 節介紹)，所以 BPLC-2 的配方使用了 BPLC-2(93.8wt%)+RM257& DMPA (8.7wt%)且於自由表面上作量測，而此樣品主要為討論其晶格結構，所以使用反射式光譜於降溫過程由光譜之強弱變化去界定相態範圍。首先為照光前之相態範圍其光譜如圖 3-2-19(a)(b)，其清亮點在 37°C 左右，與未添加高分子單體之 BPLC-2 比較(圖 3-1-9)可以發現其只有展現 BPI，可能為加入高分子單體使整體的手性物(Chiral dopant)比例發生改變而造成此現象，BPI 溫度寬度約在 3.8°C 左右。接著為照光後之相態範圍其光譜如圖 3-2-20(a)(b)，其清亮點略降至 36°C 左右，與先前不同的這次同時展現兩種晶格結構(SC 與 BCC)於藍相下，溫度寬度約在 3.2°C 左右，而 BPI 與 BPII 之判定會在 4-3 節介紹。

### 3-2-2 高分子安定藍相液晶之電壓響應

藍相液晶在顯示器上應用的優點之一為亞毫秒等級反應時間，但仍有驅動電壓過大的缺點，本實驗主要對添加不同濃度高分子單體藍相液晶 (BPLC-1)對電壓響應的影響。所量測樣品為照光後的 BPLC-1 (96.95wt%)+ EHA& RM257& DMPA (3.05wt%)、BPLC-1 (95.18wt%)+ EHA& RM257& DMPA (4.82wt%)與 BPLC-1(92.1wt%)+ EHA& RM257& DMPA (7.9wt%)這三種不同濃度高分子單體於 IPS 樣品中(照光條件於表 3-2-1 中)，對其量測外加電壓與穿透率之關係(外加電壓最大值 100Vrms，4KHz 方波)與反應時間(100Vrms，4KHz 方波)，量測時之環境溫度皆控制在藍相下：

1. BPLC-1 (96.95wt%)+ EHA& RM257& DMPA (3.05wt%)低濃度摻雜之樣品，由加電壓測量穿透率之曲線圖(圖 3-2-10)，可以知道在 90Vrms 處為穿透率最大值，而使用兩種外加電壓的最大值 90Vrms 與 100Vrms，其穿透率最大值約 25%，箭頭方向為升電壓與回電壓之方向，而升電壓與回電壓曲線並沒有非常重合，這在顯示器上之應用不是一個好的現象；在反應時間上(圖 3-2-11)，Rise time 平均為 556 $\mu$ s，而 Fall time 平均為 400 $\mu$ s 總反應時間平均為 956 $\mu$ s，反應時間距離亞毫秒等級還差一些。
2. BPLC-1 (95.18wt%)+ EHA& RM257& DMPA (4.82wt%)濃度摻雜之樣品，加電壓測量穿透率之曲線圖(圖 3-2-12)，使用外加電壓的最大值為 100Vrms，其穿透率最大值約在外加電壓 100Vrms 時的 25%，而升電壓

與回電壓曲線仍是沒有非常重合，其反應時間(圖 3-2-13)，Rise time 平均為 460 $\mu$ s，而 Fall time 平均為 406 $\mu$ s 總反應時間平均為 866 $\mu$ s，有比上一個樣品還要快一些，但是與亞毫秒之標準仍是不合。

3. BPLC-1(92.1wt%)+ EHA& RM257& DMPA (7.9wt%)濃度摻雜之樣品，加電壓測量穿透率之曲線圖(圖 3-2-14(a))，加電壓與回電壓的曲線均高度重合，穿透率最大值在加到 100 Vrms 時為 15%，如果改變最大外加電壓至 175Vrms 或 240Vrms，則如圖 3-2-14(b)，其反應時間(圖 3-2-15)，Rise time 平均為 406 $\mu$ s，而 Fall time 平均為 140 $\mu$ s 總反應時間平均為 546 $\mu$ s，反應時間明顯快於高分子單體低濃度添加之樣品，尤其在 Fall time 的部分更是快上一倍以上。

將這三個不同高分子單體濃度添加之樣品的電壓響應結果整理如表 3-2-1，從電壓與穿透率關係曲線之重合度與反應時間可得到添加高分子單體濃度 7.9%的結果較好。

高分子安定藍相液晶	BPLC-1 (96.95wt%)+ EHA& RM257& DMPA (3.05wt%)	BPLC-1 (95.18wt%)+ EHA& RM257& DMPA (4.82wt%)	BPLC-1(92.1wt%)+ EHA& RM257& DMPA (7.9wt%)
V-T 曲線重合度	✘	✘	○
Rise time	556 $\mu$ s	460 $\mu$ s	406 $\mu$ s
Fall time	400 $\mu$ s	406 $\mu$ s	140 $\mu$ s
總反應時間	956 $\mu$ s	866 $\mu$ s	546 $\mu$ s

表 3-2-1 不同高分子單體濃度添加之樣品的電壓響應結果

### 3-2-3 高分子安定藍相液晶之反射光譜

在這節中會介紹 BPLC-1 與 BPLC-2 添加高分子混合物的光譜，首先為 BPLC-1 (92.1wt%)+ EHA& RM257& DMPA (7.9wt%)與 BPLC-1(91.7wt%)+ RM257& DMPA (8.3wt%)在自由表面下之反射光譜：

#### 1. BPLC-1 (92.1wt%)+ EHA& RM257& DMPA (7.9wt%)其相態變化與溫度

關係如圖 3-2-8，清亮點為 31.87°C，反射光譜隨溫度關係如圖 3-2-16，如果液晶在清亮液晶態下量測反射光譜，則主要會量測到 ITO 玻璃所造成的反射( ITO 玻璃的反射光譜參考圖，如圖 3-2-17)，所以可由光譜得知清亮點在哪個溫度下；此樣品為液晶滴於 ITO 玻璃的玻璃面上，降溫至 31.7°C 後的反射光強有明顯變小，也符合由穿透是顯微鏡所觀察到的清亮點溫度，但是其在顯微鏡下可觀察到破碎的藍相紋理，而在光譜儀中卻沒有特定的反射波長，推測為破碎的藍相紋理，造成反射強度不足而量測不到。

#### 2. BPLC-1(91.7wt%)+ RM257& DMPA (8.3wt%)其相態變化與溫度關係如

圖 3-2-9，反射光譜隨溫度關係如圖 3-2-18(a)(b)。此圖與有添加 EHA 比較明顯差別很大，可以由(b)圖中看出 683nm 與 370nm 的反射光在 45.2°C 出現，反射率在藍相下的最大值更是到達 41%，降溫至 41.1°C 後 370nm 的光譜消失而 680nm 之反射光譜便隨溫度下降往短波長移動至 530nm。

接著為 BPLC-2 添加高分子混合物在照光前與照光後在自由表面下的反射光譜：

1. BPLC-2(93.8wt%)+RM257& DMPA (8.7wt%)照光前反射光譜為圖 3-2-19(a)(b)，(b)圖分別畫成 300nm~400nm 與 400nm~750nm 兩波段，實心點對左邊軸波長，空心點對右邊軸為相應之反射率，可以由圖中看出 720nm~700nm 與 380nm 的反射光在 37.0°C~33.2°C 間出現，藉由科索圖案可判定其為 BCC 結構，繼續降溫後 700nm 之反射光譜便隨溫度下降往短波長移動至 550nm。

2. BPLC-2(93.8wt%)+RM257& DMPA (8.7wt%)照光後反射光譜為圖 3-2-20(a)(b)，(b)圖也分別畫成 300nm~400nm 與 400nm~750nm 兩波段，實心點對左邊軸波長，空心點對右邊軸為相應之反射率，從圖中得知 720nm~700nm 與 370nm 的反射光在 36.1°C~32.9°C 間出現，再由觀察科索圖案發現其同時有 SC 結構與 BCC 結構之圖形，繼續降溫下 700nm 之反射光譜也隨溫度下降往短波長移動至 550nm。

### 3-2-4 高分子安定藍相液晶之科索圖案

由科索圖案與反射光譜的波段可以確定其晶格結構為 SC 或 BCC，而在這部份之量測，只有對 BPLC-2( BPLC-2(93.8wt%)+RM257& DMPA (8.7wt%))添加高分子單體於自由表面下，在照光前與照光後的樣品做觀察，

首先為照光前的樣品觀察(圖 3-2-21)，1 號紅色區在反射式偏光顯微鏡下之面積為  $9375\mu\text{m}^2$ ，其科索圖案在 441.1nm、486.1nm、515.7nm 與 548.1nm 以下圖型如圖 3-2-21 的第一排，2 號紫色區在反射式偏光顯微鏡下之面積為  $3570\mu\text{m}^2$ ，其科索圖案在 441.1nm、486.1nm、515.7nm 與 548.1nm 以下圖型如圖 3-2-21 的第二排，這兩區域之科索圖案均與未添加高分子單體 BPLC-2 的科索圖案(圖 3-1-11)完全不相同。接著為照光後樣品(圖 3-2-22)，1 號紅色區在反射式偏光顯微鏡下之面積為  $5190\mu\text{m}^2$ ，其科索圖案在 441.1nm、486.1nm、515.7nm 與 548.1nm 以下圖型如圖 3-2-22 的第一排，與未照光(圖 3-2-21)1 號紅色區的科索圖案為相同圖形，而 2 號藍色區在反射式偏光顯微鏡下之面積為  $4025\mu\text{m}^2$ ，其科索圖案在 441.1nm、486.1nm、515.7nm 與 548.1nm 以下圖型如圖 3-2-22 的第二排，其圖型與未添加高分子單體 BPLC-2 科索圖案(圖 3-1-11)的 2 號區相同，此兩個樣品的分析會於 4-3-2 節介紹。

### 3-2-5 高分子安定藍相液晶之 SEM 結果

藉由 SEM 直接的觀察高分子聚合物在向錯線(Disclination Line)上聚合的情況，是否符合菊池教授所提出的模型[1]，此實驗使用了 LED 燈與 UVA 燈照光其條件列於表 3-2-2，使用的液晶為 BPLC-2(93.8wt%)+RM257&DMPA (8.7wt%)灌在 IN-ITO 與 No-ITO 中在藍相下照光後拆開樣品盒。

液晶	BPLC-2(93.8wt%)+RM257& DMPA (8.7wt%)			
光源	UVA		LED	
樣品編號	A	B	C	D
照光條件	35°C 0.55mW/cm <sup>2</sup> <5 min	34.8°C 0.57mW/cm <sup>2</sup> 3 hr	34.1°C 17.3μW/cm <sup>2</sup> 8 min	34.5°C 15.7μW/cm <sup>2</sup> 6 hr
樣品盒	IN-ITO	No-ITO	No-ITO	No-ITO
Cell gap	4.93μm	7.07μm	7.36μm	6.27μm

表 3-2-2 SEM 試片製程規格與條件

首先介紹以 UVA 光源照光後的樣品 A 和 B，樣品 A 在照光 1 分鐘以內變化成各向同性相(Isotropic Phase)，樣品溫度上升約 0.5°C 但仍在藍相內，在 5 分鐘內停止照光並拆盒洗去液晶，其過程於 2-1-5 節介紹，清洗後與 SEM 結果如圖 3-2-23~25，圖 3-2-23 為上基板之 SEM 圖(a)為表面圖(b)與(c)分別為局部放大圖，(b)圖中的白色顆粒大小平均為 116.6nm，(c)圖為非顆粒區域，看到的小顆粒為照 SEM 所鍍的白金(pt)，(d)(e)分別為不同區域的截面圖，而圖 3-2-24 與圖 3-2-25 為下基板 SEM 圖，在下基板(圖 3-2-24 右上角)的圖中可以明顯看出有一層剝落的薄膜，所以分別拍攝了薄膜區域與剝離區域之 SEM，圖 3-2-24 為薄膜區域圖(a)為表面圖(b)與(c)分別為局部放大圖，形狀如交錯的網絡狀，由圖(c)可以看出其一根根交錯的結構其直徑約 100nm，(d)(e)分別為不同尺度的截面圖，從圖(d)可以得到薄膜厚度約 1.86μm，放大來看(圖(e))也是為網狀結構，而在剝離區域之 SEM 圖 3-2-25，(a)與(b)均為表面圖，其顆粒狀大小約為 160nm，圖(c)為截面圖其一根根的結構，大小平均為 93.13nm，此製程樣品的高分子聚合物結構大小落在 100~160nm 之間。

樣品 B 照光 1 分鐘以內也變化成各向同性相(Isotropic Phase)，持續照光 3 小時，樣品溫度也上升約  $0.5^{\circ}\text{C}$  但仍在藍相內，由清洗液晶樣品後的基板發現其沒有剝落的現象，可能為聚合反應的比較完全鑑結的比較好，其上基板的 SEM 結果如圖 3-2-26，圖(a)為表面圖一樣有顆粒狀，但是看起來堆疊了比較厚，從截面圖(b)可以發現其結構為很多顆粒狀聚集起來，大小為  $500\text{nm}$ ，圖(c)為其他區域的截面圖其大小平均為  $285.6\text{nm}$ ，下基板的 SEM 結果如圖 3-2-27，由上方的樣品圖看起來也是很均勻，(a)與(b)為不同尺度下的表面圖，可以發現其也是有網狀結構，(c)與(d)為不同尺度下的截面圖，其厚度約為  $6\mu\text{m}$ ，此製程樣品的織狀結構大小，略大於由反射光譜所判定的晶格大小(於 4-4 節介紹)，可能是照光時間太長導致高分子聚合物聚合了更大。

接著以 LED 光源照光後的樣品 C 和 D，樣品 C 在藍相下照光 8 分鐘，樣品溫度亦有微微上升約  $0.5^{\circ}\text{C}$  但仍在藍相內，清洗後結果如圖 3-2-28 與 29 上方的樣品圖，明顯其高分子單體鑑結的很弱，大部分都被洗去了，可能為 LED  $410\text{nm}$  的光對聚合反應較慢，其上基板的 SEM 結果如圖 3-2-28，圖(a)~(d)皆為表面圖，由(a)大視野的影像清楚的看見高分子聚合物殘留的很少，(b)圖為放大圖一樣也與前些樣品有顆粒狀其大小平均為  $128\text{nm}$ ，(C)與(d)圖為高分子聚合物較密集處的放大圖，由(d)圖可見其也有網狀結構，這些結構大小平均約為  $130\text{nm}$ ，其下基板的 SEM 結果如圖 3-2-29，也與

上基板的結果相同其顆粒大小平均為 135.2nm。樣品 D 在藍相下照光 6 小時，樣品溫度亦有微微上升 0.5°C 但仍在藍相下，清洗後結果如圖 3-2-30 & 31 上方的樣品圖，此樣品的高分子聚合物與基板鑑結的比較好，上基板的 SEM 結果如圖 3-2-30，圖(a)(b)為平面圖，由圖很明顯的有看到一區區的區域，其區域的大小約 8~11 $\mu\text{m}$  不等，再由圖(c)(d)的切面圖可以知道其區域與區域之間的牆(Domain Wall)寬約 1.5 $\mu\text{m}$ ，而圖(e)為區域中的顆粒其大小約 300nm~400nm，也與樣品 B 一樣是大於向錯線的大小，下基板的 SEM 結果如圖 3-2-31，圖(a)(b)為平面圖，不過就與樣品 A 和 B 同為顆粒狀，其截面圖(c)~(e)可以明顯的看出其大部分都聚集在一起，這些堆疊結構大小接近 1 $\mu\text{m}$ ，此樣品在上基板雖然有看到 Domain wall 的結構但是在其區域內部的高分子聚合物大小卻是不符合向錯線之大小，可能仍是照光時間太長所致。

## 第四章 結果討論與結論

在此章中主要對 1.不同濃度高分子聚合物比例樣品對臨界電壓、反應時間與外加電壓對穿透率的關係。2.藍相液晶反射光譜對不同基材，與不同高分子單體配方的變化。3.科索圖案(Kossel Diagram)在實驗上與理論上的比較，並決定其結構。4.高分子安定藍相液晶 SEM 結果討論。

### 4-1 藍相液晶於不同高分子聚合物比例之電壓響應

藍相液晶在顯示器上應用之優點之一為亞毫秒等級的反應時間，但仍有驅動電壓過大的缺點，本節主要對 BPLC-1 加 3.05wt%、4.82wt% 與 7.9wt% 高分子單體與純 BPLC-1 的外加電壓曲線圖做比較，高分子安定的濃度 0wt%、3.05wt%、4.82wt% 到 7.9wt% 所對應的外加電壓(4KHz 方波)與穿透率曲線圖為圖 3-1-5、圖 3-2-10、圖 3-2-12 與圖 3-2-14，其臨界電壓分別為 30Vrms、43.1Vrms、45.8 Vrms 與 57.3 Vrms，如圖 4-1-1，臨界電壓隨著高分子單體的濃度增加而從 30 Vrms 增加至 57.3 Vrms，雖然臨界電壓應要越小越好，但是從外加電壓與穿透率曲線圖的升電壓與降電壓曲線的重合程度來看，加 7.9wt% 高分子單體的重合度最高。從反應時間來看的話，由於在純 BPLC-1 在外加電壓與穿透率曲線圖在降電壓後無法回至暗態所以沒有辦法量測反應時間，而高分子聚合物的濃度 3.05wt%、4.82wt% 到 7.9wt%

對應的反應時間關係圖為圖 3-2-11、圖 3-2-13 與圖 3-2-15，反應時間與高分子濃度比例關係圖，如圖 4-1-2，高分子聚合物的濃度添加 3.05wt% 與 4.82wt% 的樣品其 Rise time 在 3.05wt% 的樣品有略快一些到 460 $\mu$ s，但是其誤差約 10% 不太穩定，Fall time 而是差不多在 400 $\mu$ s 誤差範圍也都小於 3%，添加 7.9wt% 樣品的 Rise time 比前兩個濃度的樣品又快了一些到 406 $\mu$ s，誤差範圍也大約 10%，但是在 Fall time 部分就大大的減至 140 $\mu$ s 誤差值也小於 10 $\mu$ s，推測可能是在沒外加電下做光聚合反應使得在 Fall time 部分有明顯變快，而 Rise time 就沒有明顯的改變。

高分子聚合物的濃度在 0wt%、3.05wt%、4.82wt% 到 7.9wt%，臨界電壓隨濃度增加而變大，反應時間隨濃度增加也越快，但是外加電壓與穿透率關係卻是隨濃度增加而越好，而這也是目前高分子安定藍相液晶在顯示器上的兩難。

## 4-2 藍相液晶的反射光譜討論

由於藍相液晶會自組成簡單立方結構與體心立方結構，所以其結構對不同的反射面會反射特定波段，而反射光譜的量測可以知道其結構排列是否存在，本節會討論 1. 不同基材 (IPS、ITO、玻璃與石英玻璃) 對反射光譜的影響。2. 樣品盒中和自由表面 (Free Surface) 上的光譜差異。3. 添加不同的高分子單體對反射光譜的影響。

## 4-2-1 基板對藍相液晶反射光譜的影響

此節比較 IPS、IN-ITO、No-ITO 與 FSI 的反射光譜，其與藍相液晶接觸的面於 IPS 樣品盒為下基板為 ITO 電極與玻璃交錯排列，上基板為玻璃，於 IN-ITO 樣品盒與藍相液晶接觸面，上下基板皆為 ITO 玻璃的 ITO 層，於 No-ITO 樣品盒上下基板皆為 ITO 玻璃的玻璃面，於 FSI 樣品盒上下基板皆為石英玻璃，其反射光譜與溫度關係如圖 3-1-6(a)，反射波段於各種基板上重合度很高，表示其基板的材質對藍相液晶結構影響不大，也不會因為交錯排列的 ITO 電極影響晶格的生成。

## 4-2-2 藍相液晶於樣品盒和自由表面上的光譜差異

本節討論兩種藍相液晶 BPLC-1 與 BPLC-2 於 IPS 樣品盒中與自由表面上的反射光譜的差異，首先為 BPLC-1 於 IPS 樣品盒中(圖 3-1-6(b)(c))與自由表面(圖 3-1-7)上的反射光譜，於 500nm~750nm 這波段區間內其一樣降溫至約 42°C 後於 650nm 出現反射波段，在 IPS 樣品內之光譜至 32.4°C 才消失，反射率最大約 4%，而在自由表面上之光譜隨著溫度下降至 40.1nm 就消失了，反射率最大可至 8%，接著出現另一個會隨溫度下降而改變的光譜，於 300nm~400nm 這波段區間內，IPS 樣品上與自由表面上反射光出現與消失的溫度均不相同，IPS 樣品為 39.2°C~32.4°C，自由表面樣品為 42°C~39°C，

波段位子也稍有不同 IPS 樣品為 370nm，自由表面樣品為 350nm~370nm，反射光強則是自由表面上的大於 IPS 樣品中的。

接著為 BPLC-2 於 IPS 樣品盒中(圖 3-1-8)與自由表面(圖 3-1-9)上的反射光譜，觀察介於 400nm~700nm 這波段區間內，IPS 樣品在 34.8°C~33.7°C 出現了 415nm 的反射光，於 33.7°C~23.7°C 出現 670nm 的反射光，均不隨溫度有顯著的改變，反射率最大值分別為 4%和 8%，而自由表面上在 33.5°C~31.9°C 出現了 675nm 的反射光，而此反射率最大可至 14%，於 31.9°C~28.2°C 出現 655nm 的反射光隨溫度下降往 557nm 移動，反射光譜於 300nm~400nm 這波段區間內，IPS 樣品在 34.1°C~33.7°C 出現了 355nm 的反射光，於 33.7°C~23.7°C 出現 370nm 的反射光，反射率分別為 2%和 4%，自由表面上在 34.9°C~33.7°C 出現了 360nm 的反射光，於 33.5°C~31.9°C 出現 370nm 的反射光，反射率最大均在 9%。將以上整理成表 4-2-1、表 4-2-2 與圖 4-2-1、圖 4-2-2。表 4-2-1 為 BPLC-1 與 BPLC-2 於 IPS 樣品盒中與自由表面上反射光譜波段與強度的比較，將其畫成圖如圖 4-2-1，左邊的軸為反

	BPLC-1		BPLC-2			
	Blue Phase		Blue Phase II		Blue Phase I	
	反射波長 範圍(nm)	最大 反射率(%)	反射波長 範圍(nm)	最大 反射率(%)	反射波長 範圍(nm)	最大 反射率(%)
IPS	648~716	3.64%	411~418	4.47%	648~686	7.61%
Cell	365~376	1.26%	355~357	1.92%	363~374	3.52%
Free Surface	641~683 353~370	9.25% 6.65%	355~365	7.84%	651~681 358~368	14.3% 7.14%

表 4-2-1 BPLC-1 與 BPLC-2 於 IPS 樣品盒中與自由表面上反射光譜與強度比較圖

射波段範圍，對應的為黑色點與紅線範圍，右邊軸為反射率強度，對應的為藍色直方圖，下面為藍相液晶樣品編號與基板結構，由此圖清楚的知道不管是 BPLC-1 或 BPLC-2 在 IPS 樣品盒內其反射率皆比在自由表面上來的還小，且將近差上一倍。表 4-2-2 為 BPLC-1 與 BPLC-2 於 IPS 樣品盒中與自由表面上反射光譜與溫度寬度的比較，將其畫成圖如圖 4-2-2，與圖 4-2-1 不同的是右邊軸為溫度寬度，在此圖中可知 BPLC-1 與 BPLC-2 的 BPI 溫度寬度在 IPS 樣品盒中皆大於自由表面下，而 BPLC-2 的 BPII 則沒什麼差異。

綜合此兩張比較圖的結果，為在 IPS 樣品盒內的藍相溫度較寬，而在自由表面上的反射率較高，其原因推測可能為邊界條件的不同，在樣品盒內藍相液晶兩面皆與基板接觸，使其晶格結構的排列較易受限制，可能使得排列不整齊而導致反射光強變小，相反的受束縛的邊界也使得藍相較不易受溫度的擾動而使藍相結構消失，而在自由表面上一面為空氣一面為玻璃，由於一面空氣為自由面，使結構可以更自由的排列整齊，但也因為能自由的排列，所以對溫度的變化更為敏感。

	BPLC-1		BPLC-2			
	Blue Phase		Blue Phase II		Blue Phase I	
	反射波長 範圍(nm)	溫度範圍 (°C)	反射波長 範圍(nm)	溫度範圍 (°C)	反射波長 範圍(nm)	溫度範圍 (°C)
IPS	648~716	32.4~42.1	411~418	33.7~34.8	648~686	23.7~33.8
Cell	365~376	32.4~39.3	355~357	33.6~34.1	363~374	23.7~33.3
Free Surface	641~683 353~370	40.2~42.6 39.0~41.8	355~365	33.4~35.0	651~681 358~368	31.9~33.6 31.7~33.0

表 4-2-2 BPLC-1 與 BPLC-2 於 IPS 樣品盒中與自由表面上反射光譜與溫度範圍比較圖

### 4-2-3 藍相液晶添加不同配方之高分子單體的光譜差異

本節主要討論添加高分子單體對藍相液晶晶格排列的影響，在觀察科索圖案與 SEM 觀察高分子單體鑑結的情況，皆須要排列完整的晶格結構以利於觀察，這節主要為探討高分子單體 EHA 和 RM257 對晶格排列之影響。使用的液晶為 BPLC-1，分別添加 EHA、RM257 與光起始劑(DMPA)混合物和只有 RM257 與 DMPA 的高分子混合物，圖 3-1-7 為未添加高分子單體的藍相液晶在降溫過程中於自由表面下的反射光譜，其因為晶格結構而有特殊的反射波段，於 683nm 和 370nm 均有特定反射光，反射率最大約 9.25%。圖 3-2-16 為添加 EHA、RM257 & DMPA(7.9wt%)於自由表面下的反射光譜，由穿透式偏光顯微鏡(圖 3-2-8)還是可以觀察到其有藍相態，但是在反射光譜上於 300nm 至 800nm 卻沒有特殊反射波段，可能此配方破壞了原先藍相液晶結構紋理，使得結構破碎反射光強太小。圖 3-2-18(a)(b)為添加 RM257 & DMPA(8.3wt%)於自由表面下的反射光譜，降溫至 45.2°C 明顯的有反射光譜於 683nm 和 370nm 出現，其反射率最大至 26%，比未添加 RM257 & DMPA(8.3wt%)於自由表面下的反射率 9.2% 高上許多，可得知其晶體排列的更為整齊排列增加了反射光強。

所以對於要觀察晶格結構的高分子安定的樣品，可以使用只添加 RM257 和 DMPA 的混合物，其不但不會破壞了晶格結構排列的整齊性，而且還使其排列的更為整齊。

## 4-3 藍相液晶科索圖案的結果與分析

由於藍相液晶有特別的晶格結構，且其結構所造成的反射光譜落在可見光區域，可使用反射式光學顯微鏡觀察其反條紋，這些反射條紋則稱為科索圖案(Kossel Diagrams)，此節主要分析藍相液晶的 BPII 與 BPI 的晶體結構是否符合簡單立方結構與體心立方結構。

### 4-3-1 科索圖案的分析方法

分析實驗結果與理論計算結果所使用的分析方法流程與流程圖如下：



1. 由反射光譜( $\lambda_1$ )與假設其反射的晶體面( $h,k,l$ )代入布拉格反射定律(4-1-1)式，推得晶格常數與折射率的乘積值。

$$a \times n = \frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2} \times \lambda_1}{2} \quad (4-1-1)$$

2. 將得到的晶格常數與折射率的乘積值( $a*n$ )與觀察科索圖案所使用的不同波段入射光波長( $\lambda_2$ )，帶入簡單立方結構或體心立方結構，再藉由理論以 MATLAB 做計算(2-6-2 節與 2-6-3 節介紹)。
3. 比較視野內的圖形是否相同，於不同入射光波長( $\lambda_2$ )其結果均相符則可確定反射晶體面，如果不同就重新假設反射的晶體面( $h,k,l$ )或是晶格型態(SC 或 BCC)，再回步驟 1。

### 4-3-2 簡單立方結構與體心立方結構

此節為分析 BPLC-2 在於 IPS 樣品盒內與自由表面上(圖 3-1-11 與圖 3-1-12)的結果，與 BPLC-2 添加 RM257& DMPA (8.7wt%)於自由表面上照光前與照光後的科索圖案(圖 3-2-21 與圖 3-2-22)。

首先為 BPLC-2 於 IPS 樣品盒內與自由表面上的結果，此兩個樣品只討論 BPII 的科索圖案，因為 BPII 由清亮液晶態降溫後生成的，其晶體排列較整齊便於觀察。圖 3-1-10 為在 IPS 樣品盒內科索圖案結果，其反射光譜為圖 3-1-8，圖 3-1-10 的 1 號藍色區對應的反射波長為 415 nm，2 號深藍色區為 356nm，3 號綠色區可能因為其區域太小且少而在反射光譜上量測不到，將此兩反射光譜帶入計算且假設 1 號藍色區的反射晶格面為(1,0,0)，2 號深藍色區為(1,1,1)，所得到的晶格常數與折射率的乘積值( $a*n$ )分別為 294nm 與 308nm，並使用簡單立方結構帶入 MATLAB 做理論計算，再繪出不同晶體面的科索圖案與實驗結果比較，如圖 4-3-1，第一列為觀察的晶體面，第二列為使用的入射光波長，第三列為實驗結果，第四、五列為理論計算結果，理論計算結果中的黑線均為(1,0,0)系列的面所產生的條紋，藍色實線為視野邊界約 28 度，藍色虛線為視角 90 度的邊界，雖然在理論計算代入的晶格常數與折射率的乘積值 294nm 與 308nm 只相差 14nm，但是其科索圖案就差很多了，使用 294nm 帶入計算的結果與實驗結果非常符合，而 308nm 帶入計算的結果在(1,1,0)上使用入射光 441.1nm 結果雙曲線為交會的，與實

驗上的結果不符。圖 3-1-11 為在自由表面上科索圖案的结果，其反射光譜為圖 3-1-9，圖 3-1-11 的 1 號藍色區與 3 號綠色區在光譜上均無量測到，可能一樣也是此區域太小太少而造成反射光不強，2 號深藍色區對應的反射波長為 360nm，且假設其反射面為(1,1,1)，所得到的晶格常數與折射率的乘積值( $a*n$ )為 311nm，同時也使用 294nm 帶入 MATLAB 以簡單立方結構做理論計算，如圖 4-3-2，第一列一樣為觀察的晶體面但是這次在(1,1,1)面上沒有考慮鏡像效果，因為自由表面下液晶層較厚，使反射光無法順利的反射回來，第二列為入射光波長，第三列為實驗結果，第四、五列為理論計算結果，這兩組結果仍是以使用 294nm 較符合實驗結果。綜合以上可判定此 BPLC-2 液晶於 34°C 下的藍相結構為簡單立方結構也就是 BPII，且晶格常數與折射率的乘積值為 294nm。

接著為 BPLC-2 添加 RM257& DMPA (8.7wt%)於自由表面上照光前與照光後的結果。圖 3-2-21 為自由表面上照光前的科索圖案，其反射光譜為圖 3-2-19，圖 3-2-21 的 1 號紅色區對應的反射波長為 700nm，2 號暗紫色區為 376nm，將此反射光譜帶入計算且假設 1 號紅色區反射晶格面為(1,1,0)，2 號暗紫色區為(1,1,2)，所得到的晶格常數與折射率的乘積值( $a*n$ )分別為 495nm 與 460nm，帶入 MATLAB 以體心立方結構做理論計算，再繪出不同晶體面的科索圖案且與實驗結果比較，如圖 4-3-3，第一列為所觀察的晶體面，第二列為入射光波長，第三列為實驗結果，第四、五列為理論計算結

果，理論計算結果中的黑線均為(1,1,0)系列的面所產生的條紋，紅色線均為(1,1,2)系列的面所產生的條紋，為藍色實線為視野邊界約 27.7 度，藍色虛線為視角 90 度的邊界，比較藍色實線內的理論計算結果與實驗結果，可以知道使用晶格常數與折射率的乘積值 495nm 為較符合實驗結果。圖 3-2-22 為自由表面上照光後的科索圖案，其反射光譜為圖 3-2-20，的 1 號紅色區對應的反射波長為 696nm，2 號藍色區為 372nm，將此反射光譜帶入計算且假設 1 號紅色區反射晶格面為(1,1,0)，2 號藍色區為(1,1,1)，所得到的晶格常數與折射率的乘積值( $a*n$ )分別為 492nm 與 322nm，帶入 MATLAB 方別以體心立方結構與簡單立方結構做理論計算，如圖 4-3-4，可以發現照樣品在 1 號紅色區域的科索圖案是符合體心立方結構的，而 2 號藍色區是符合簡單立方結構的，而此兩種結構在同一溫度下共存。

綜合以上科索圖案的判定，此藍相液晶 BPLC-2 在 IPS 樣品盒內與自由表面上，於 34°C 下的結構均為簡單立方結構也就是 BPII，而在添加高分子單體的藍相液晶 BPLC-2 添加 RM257& DMPA (8.7wt%) 在自由表面上照光前，於 37°C 下的結構為為體心立方結構也就是 BPI，而原先有的 BPII 可能因為加入高分子單體後，使得手性添加物(Chiral Dopant)比例發生變化，而使相態也跟著改變。接著 BPLC-2+RM257& DMPA (8.7wt%) 在照光後於 36°C 下，其結構卻同時有簡單立方結構與體心立方結構，也就是 BPII 與 BPI 共存，可能為照光後高分子單體已經聚合成高分子聚合物而手性添加物

(Chiral Dopant)比例改變，使得部分區域被高分子網絡固定住為體心立方結構，部分區域沒被束縛住的因高分子單體被反應掉，而回到原先所有的簡單立方結構，造成兩種結構共存的現象。

## 4-4 高分子安定藍相液晶 SEM 結果與討論

2002年由九州大學菊池教授所提出高分子安定藍相液晶，他們認為高分子聚合物較相容於清亮液晶態更勝於液晶態下，所以高分子單體會延著藍相液晶的向錯線(Disclination)上進行鍵結而不會於雙螺旋圓柱上，而達成固定藍相液晶結構之效果[1]，如圖4-4-1為菊池教授所提出的模型，圖(a)為BPI的雙螺旋圓柱排列結構圖，圖(b)為相應的向錯線(Disclination)位子，圖(c)高分子聚合物可能的鑿結位子；圖4-4-2為簡單立方結構與體心立方結構，雙螺旋圓柱和向錯線(Disclination)位子參考圖。

本實驗將所使用液晶灌於沒有配向的樣品盒之中，光聚合後打開樣品盒做SEM觀察，使用的藍相液晶為BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)，晶格常數與折射率的乘積值( $a*n$ )由光譜儀與科索圖案推得約為495nm(4-3-2節中介紹)，其在藍相下的折射率約為1.72，則可得到晶格常數約為287nm，依照菊池教授所提出的模型，則高分子聚合物尺度必須小於晶格常數，所以從SEM中觀察到高分子聚合物尺度在287nm以內是合理的，而從3-2-5節SEM的結果(圖3-2-24)，其高分子聚合物尺度在100~160nm之間，是符合菊池教授模型的。

將本實驗所拍攝的SEM圖與Kent State University 的簡良吉教授團隊所發表的SEM圖[11]做比較，如圖4-4-2，左排的(a)~(d)為簡良吉教授團隊所發表的SEM圖，右邊的(1)~(8)為本論文所拍攝之SEM圖，在(a)與(b)圖中他們形容其為睡蓮狀(Water Lily-Like)的高分子聚合網絡，(c)與(d)為海綿狀(Sponge Like) 的高分子聚合網絡，而在本論中的SEM結果(1)~(4)為圖3-2-24所取出的圖，由放大圖4-4-4(a)，將其結構分成白色虛線與黑色虛線兩組，結構像是三個螺旋狀(Spiral Like)交錯的高分子聚合物如圖4-4-4(b)，高分子聚合物的尺寸亦在推估的合理範圍中，組成的高分子聚合物網絡如圖4-4-4(c)；在圖(5)~(8)是由圖3-2-30所取出的圖，圖(5)與(7)中其結構就有像是海綿狀(Sponge Like) 的高分子聚合物網絡出現，中間有許多不規則形狀的孔洞，圖(6)與(8)為同樣品的另一個區域，其明顯的可以看到有Domain wall的結構，而這些Domain wall可能為來自藍相液晶一區區晶格排列方式不同所造成的邊界牆。

這些SEM的結果圖中均未能觀察到，高分子網絡與藍相液晶一樣的晶格結構；本論文中的SEM圖，高分子聚合物結構的尺度雖然在合理範圍中，但是仍無法對高分子聚合物在進行光聚合反應後，會於缺陷(Disclination)上進行鍵結有更直接的證據。

## 第五章 總結與未來展望

在本論文中討論高分子單體的添加對藍相液晶的電壓響應之影響，在低濃度的添加中會出現，外電電壓與穿透率關係重複性不高的情況且反應時間約在900 $\mu$ s左右，而添加高分子單體於7.9%之濃度下，外電電壓與穿透率關係重複性高，反應時間也到了500 $\mu$ s左右，所以使用於高分子安定藍相液晶中的高分子添加物濃度比例在7.9%會是比较好的選擇。

另外，本論文也成功的以光學性的方式量測藍相液晶的晶格結構，使用反射光譜的量測，搭配上科索圖案的觀察與理論上的分析計算，成功的驗證藍相液晶的晶體結構，且計算出其晶格大小，並使用SEM做直接的觀察高分子網絡聚合的情況，所觀察到的織狀高分子聚合物其尺度也符合菊池教授的模型，但是沒有直接觀察到高分子網絡有與藍相液晶一樣的晶格結構。未來則可以朝這方面繼續研究，朝降低高分子濃度比例與改變照光時間這兩個方向，找出適合觀察高分子網絡聚合情況的參數，以直接的證明高分子安定藍相液晶的原理。

## 參考資料

[1] Hirotugu Kikuchi, Masayuki Yokota, Yoshiaki Hosakado, Huai Yang and Tisato Kajiyama, "Polymer-stabilized liquid crystal blue phase", *Nature mater.*, vol. 1, 64~68, 2002

[2] Eva Karatairi, Brigita Rožič, Zdravko Kutnjak, Vassilios Tzitzios, George Nounesis, George Cordoyiannis, Jan Thoen, Christ Glorieux, and Samo Kralj, "Nanoparticle-induced widening of the temperature range of liquid-crystalline blue phases", *Phys. Rev. E* 81, 121501-1~121501-3, 2010

[3] 李家圻, "高分子安定藍相液晶性質之研究", 國立交通大學碩士論文, 2010

[4] Hirotugu Kikuchi, "Liquid Crystalline Blue Phases", *Liquid crystalline functional assemblies and their supramolecular structures, Structure and bonding*, vol. 128, 99~117, 2008

[5] P. G. de Gennes, J. Prost, "The Physics of Liquid Crystals", Oxford University Press, Oxford, 320~333, 1993

[6] Zhibing Ge, Linghui Rao, Sebastian Gauza and Shin-Tson Wu, "Modeling of Blue Phase Liquid Crystal Displays", *Journal of display technology*, Vol. 5, No. 7, 2009

[7] A. Yariv and P. Yeh, "Optical Waves in Crystal: Propagation and Control of Laser Retardation", Chapter 7, 220~275, WILEY, 2002

[8] B. Jérôme, P. Pieranski, V. Godec, G. Haran and C. Germain, "Determination of the blue phase II structure", *J. Phys.*, 837~844, 1988

[9] Charles Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Chapter 2, 39~42, WILEY, 2005

[10] Kossel/Kikuchi official website : <http://www.jcrystal.com/>

[11] Shin-Ting Lu and Liang-Chy Chien, “Electrically switched color with polymer-stabilized blue phase liquid crystals”, Optics letters, vol.35, No.4, 562~564, 2010



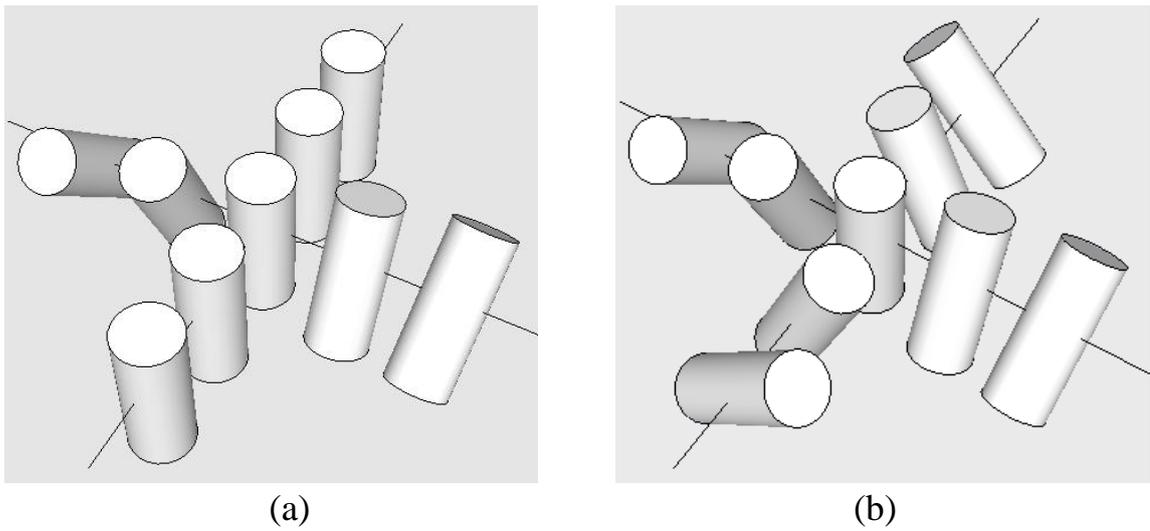


圖 1-2-1(a)單螺旋結構(b)雙螺旋結構。

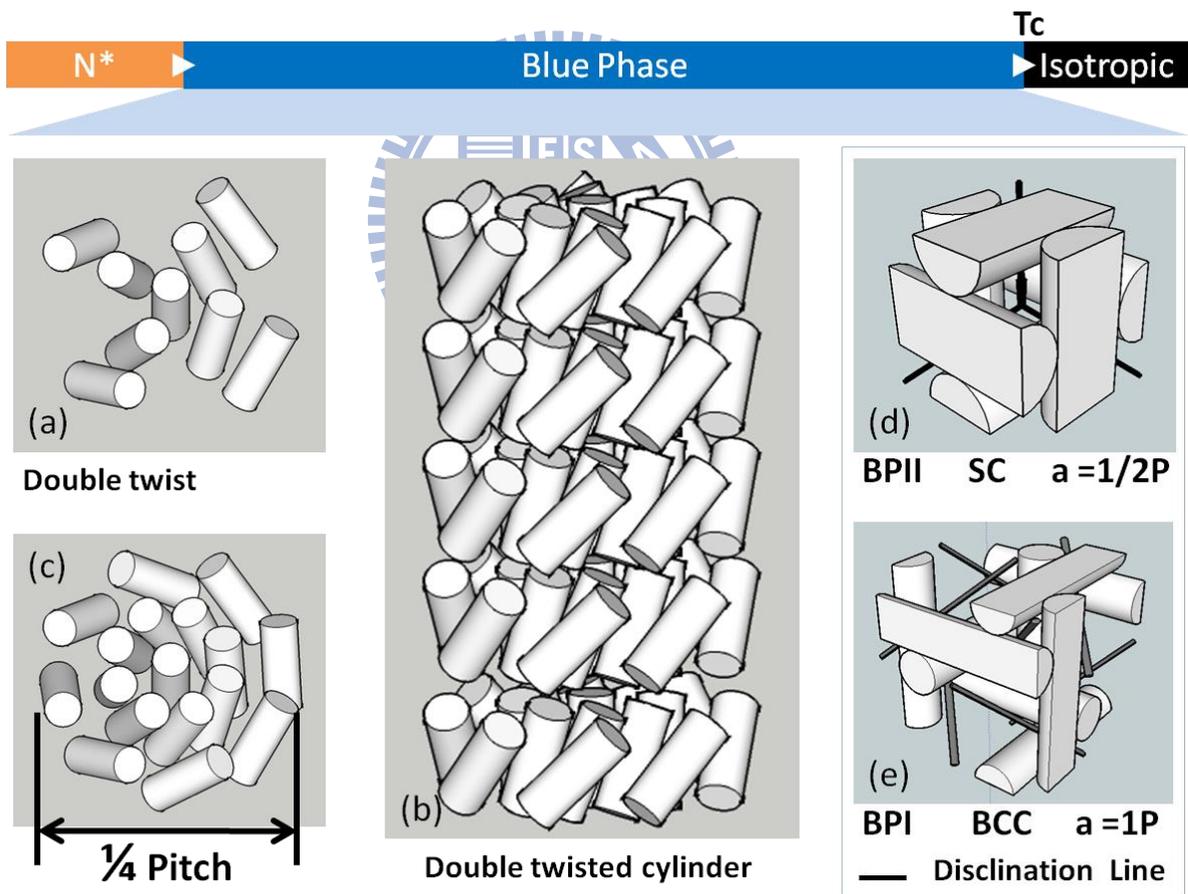


圖 1-2-2 (a)雙螺旋結構與(b)雙螺旋圓柱，(c)其直徑為  $1/4$  個螺距，堆疊出 (d)SC 結構或(e)BCC 結構。

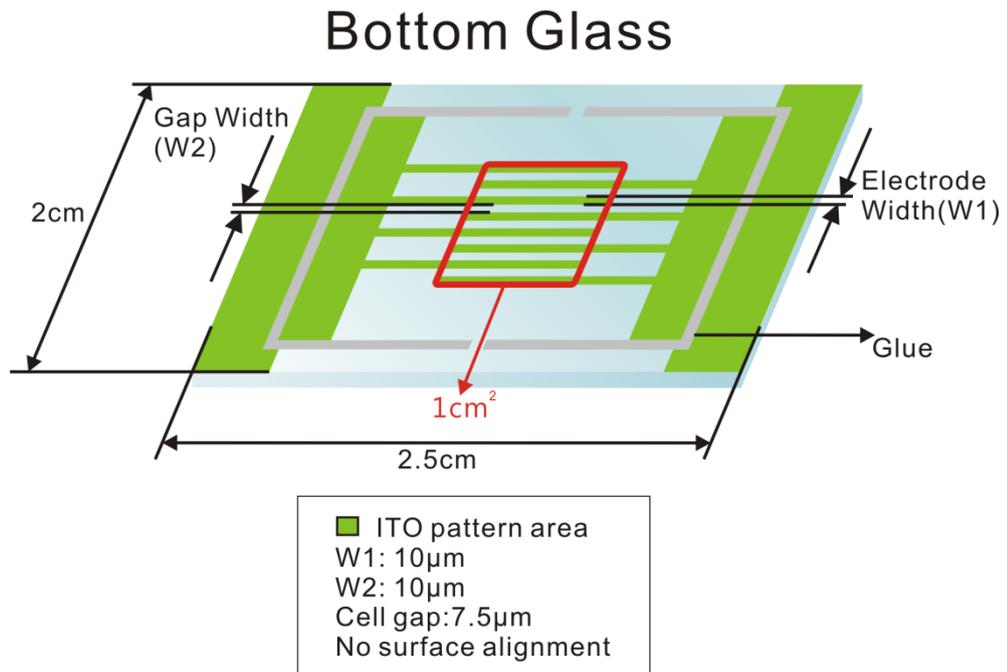


圖 2-1-1 IPS 樣品空盒下基板示意圖。

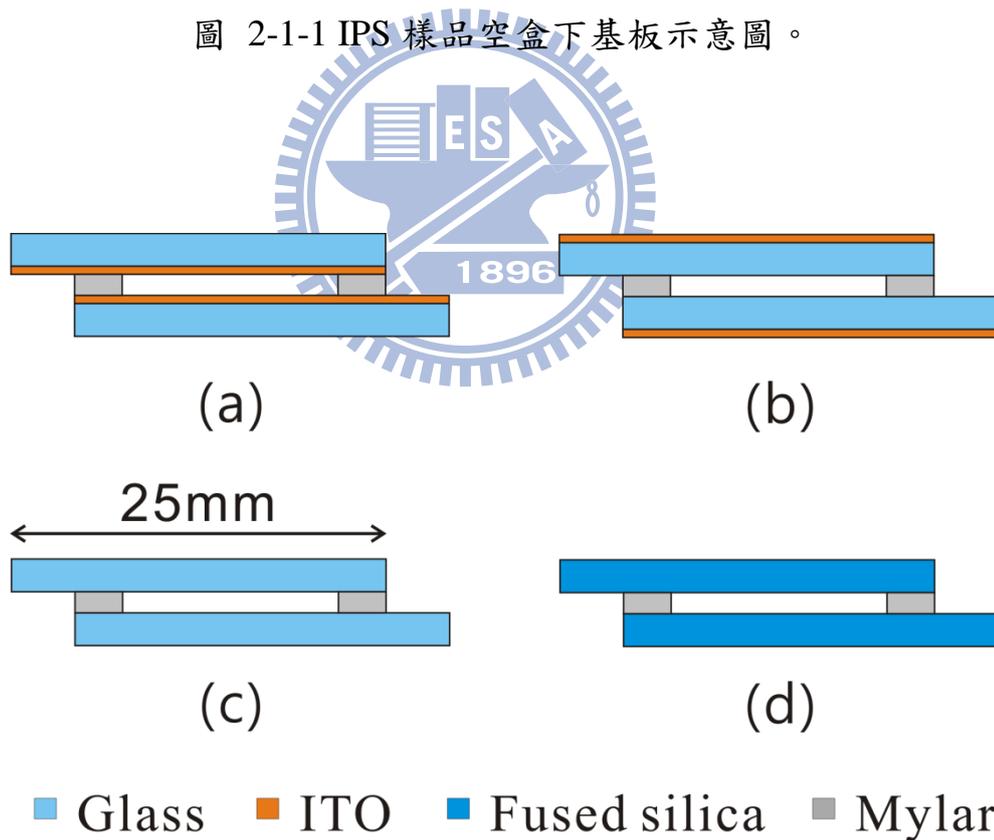
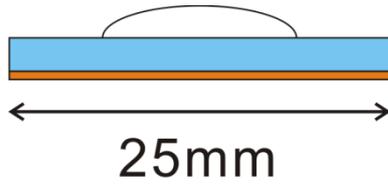


圖 2-1-2 (a) IN-ITO (b) IN-G (c) N-ITO (d) FSI 樣品空盒側視圖。



■ Glass ■ ITO □ LC

圖 2-1-3 自由表面(Free Surface)樣品示意圖。

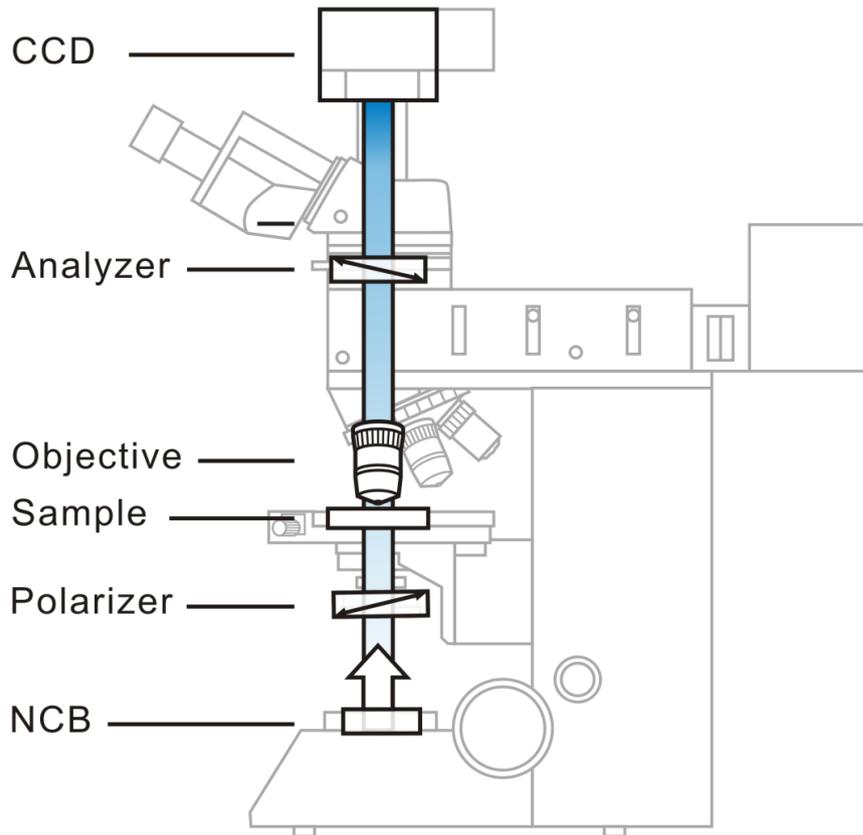


圖 2-2-1 穿透式偏光顯微鏡示意圖。

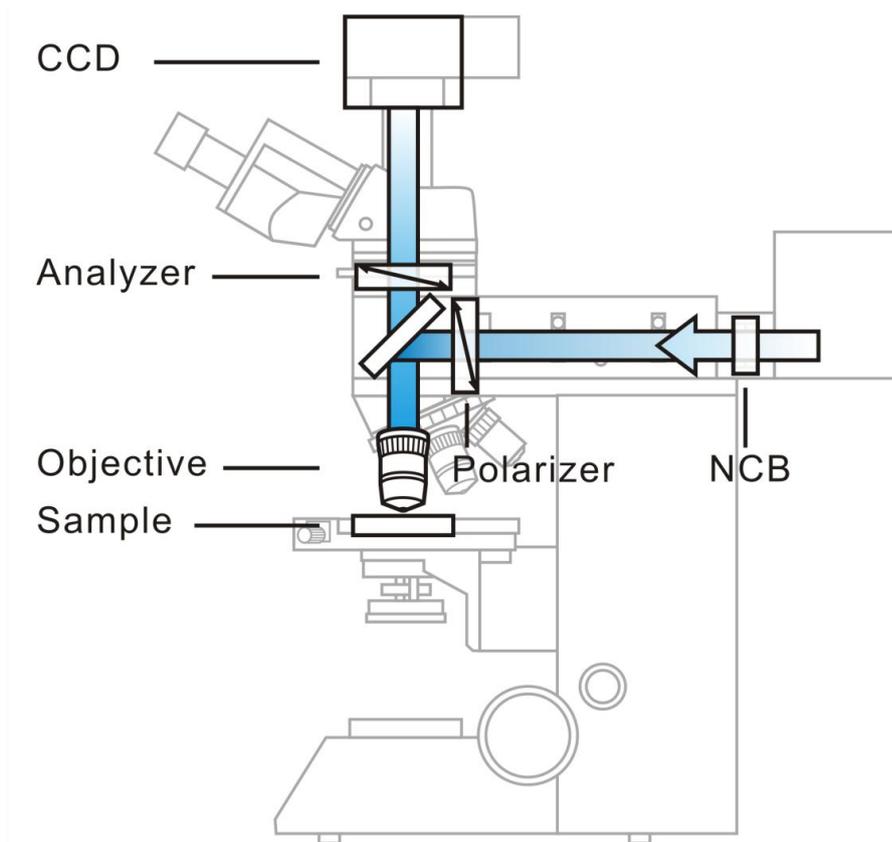


圖 2-2-2 反射式偏光顯微鏡示意圖。

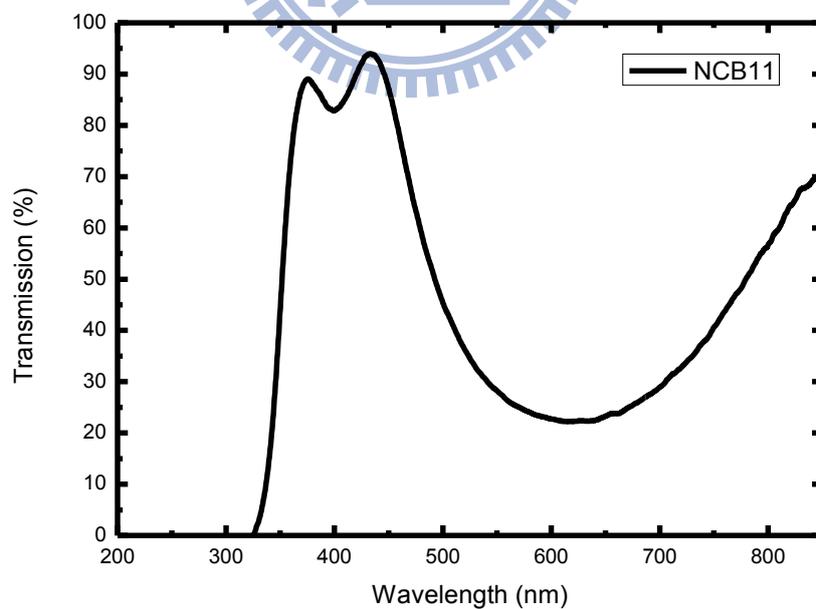


圖 2-2-3 自然光平衡濾片(NCB11)之穿透光譜。

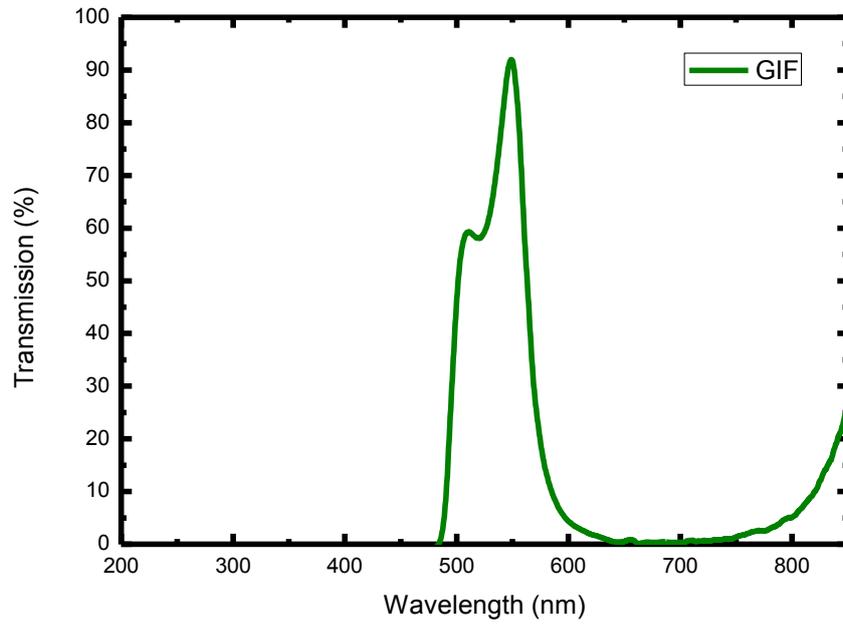


圖 2-2-4 綠色干涉濾片(GIF)之穿透光譜。

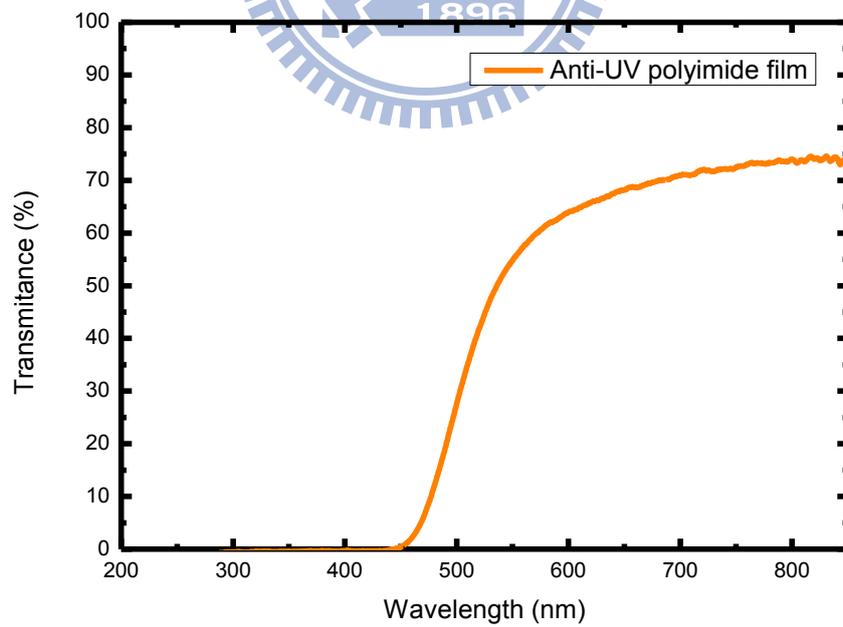


圖 2-2-5 Anti-UV polyimide film 之穿透光譜。

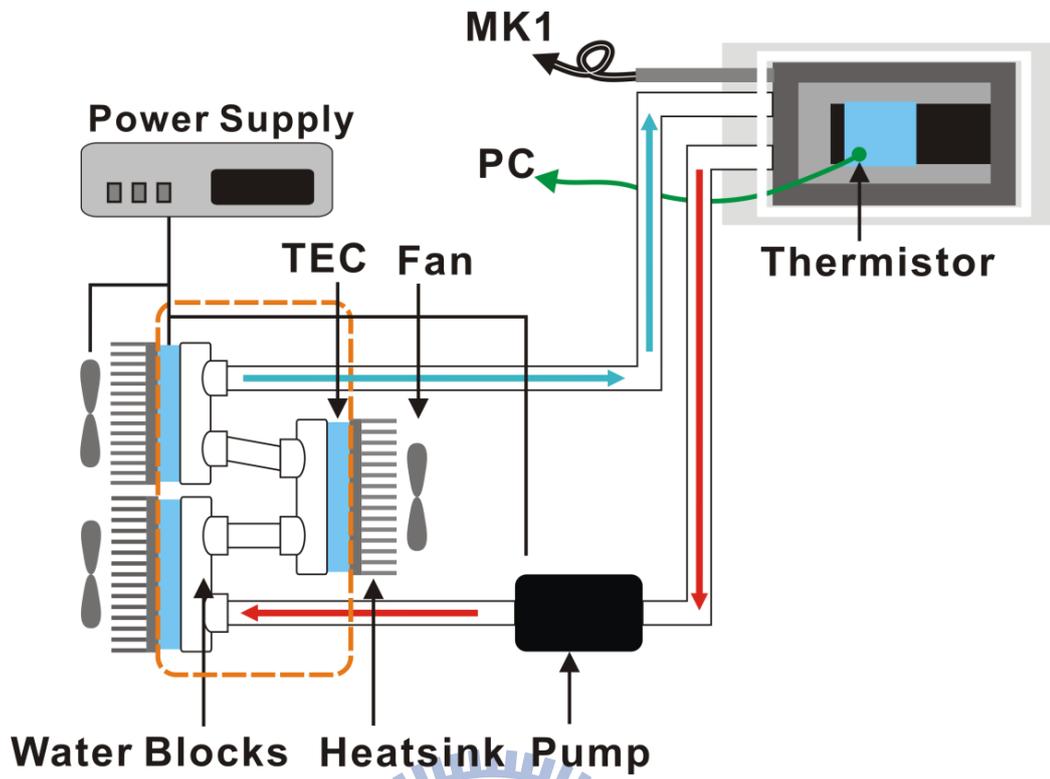


圖 2-2-6 水循環溫控系統。

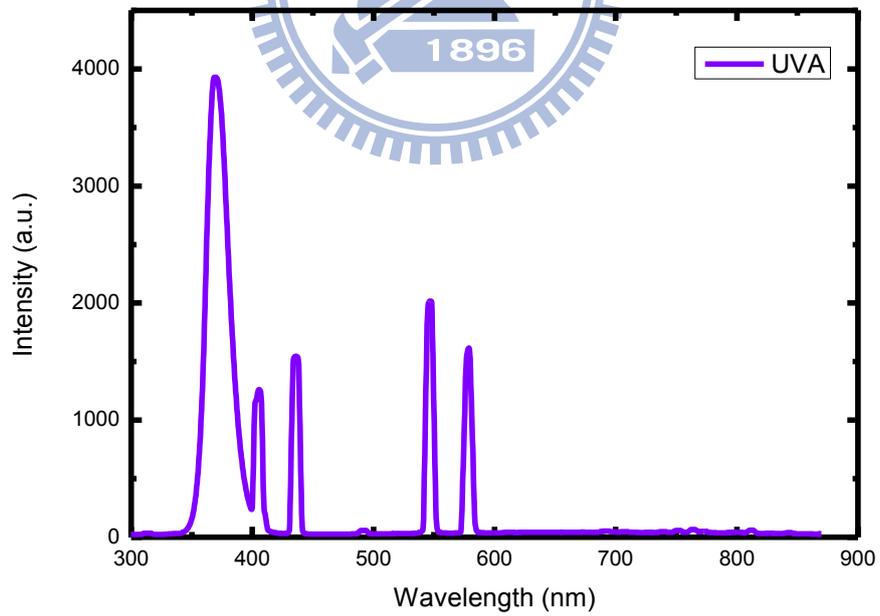


圖 2-3-1 UVA 燈之光譜。

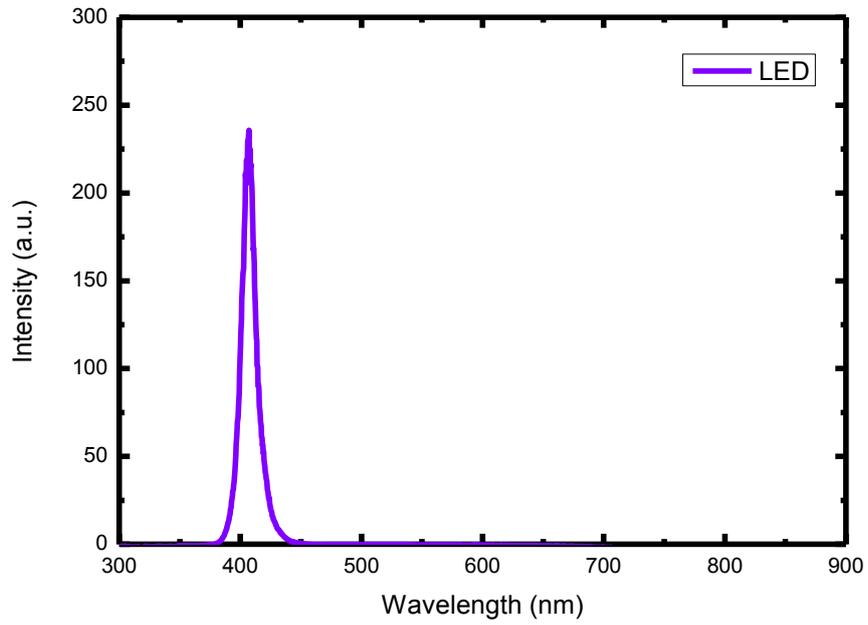


圖 2-3-2 LED 燈之光譜。

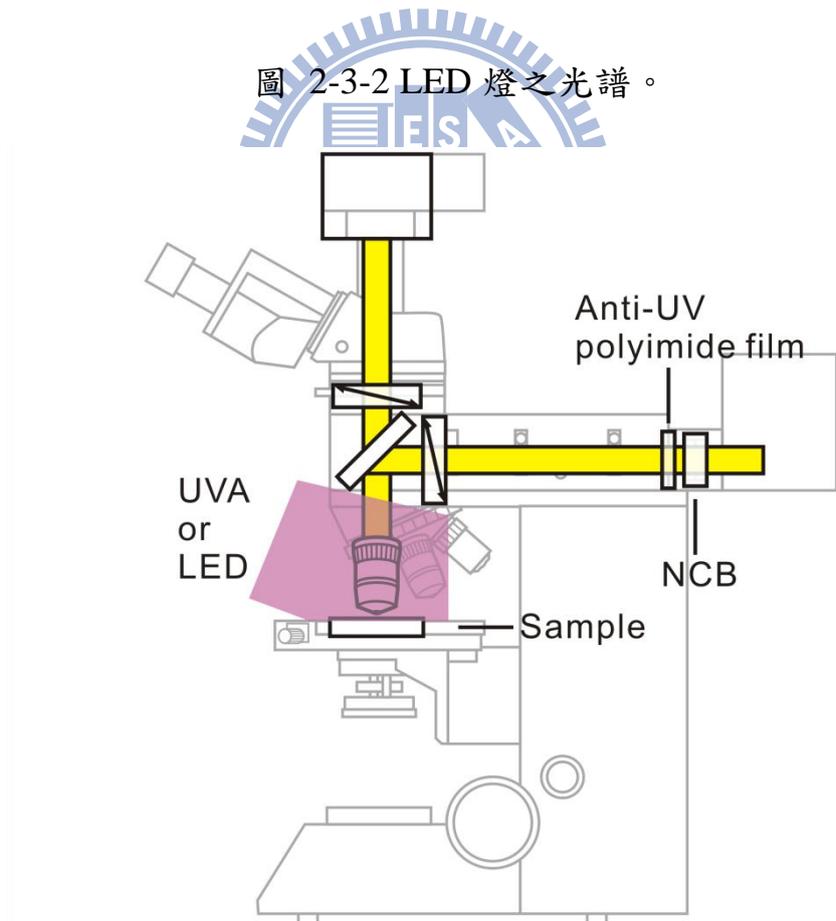


圖 2-3-3 照光系統示意圖，光源分別有 UVA 燈與 LED 燈。

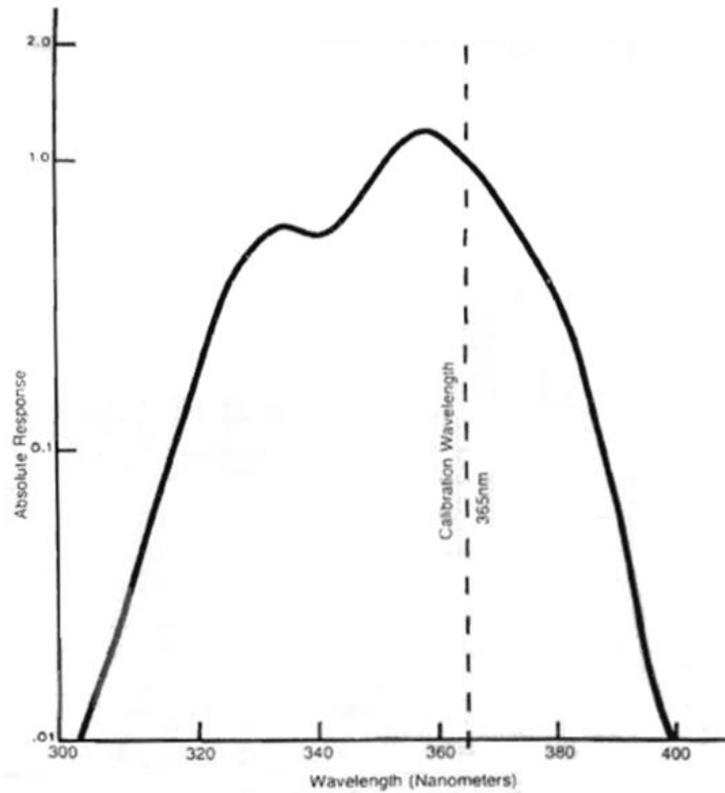


圖 2-3-4 感測器 UVX-36 之光譜靈敏度。

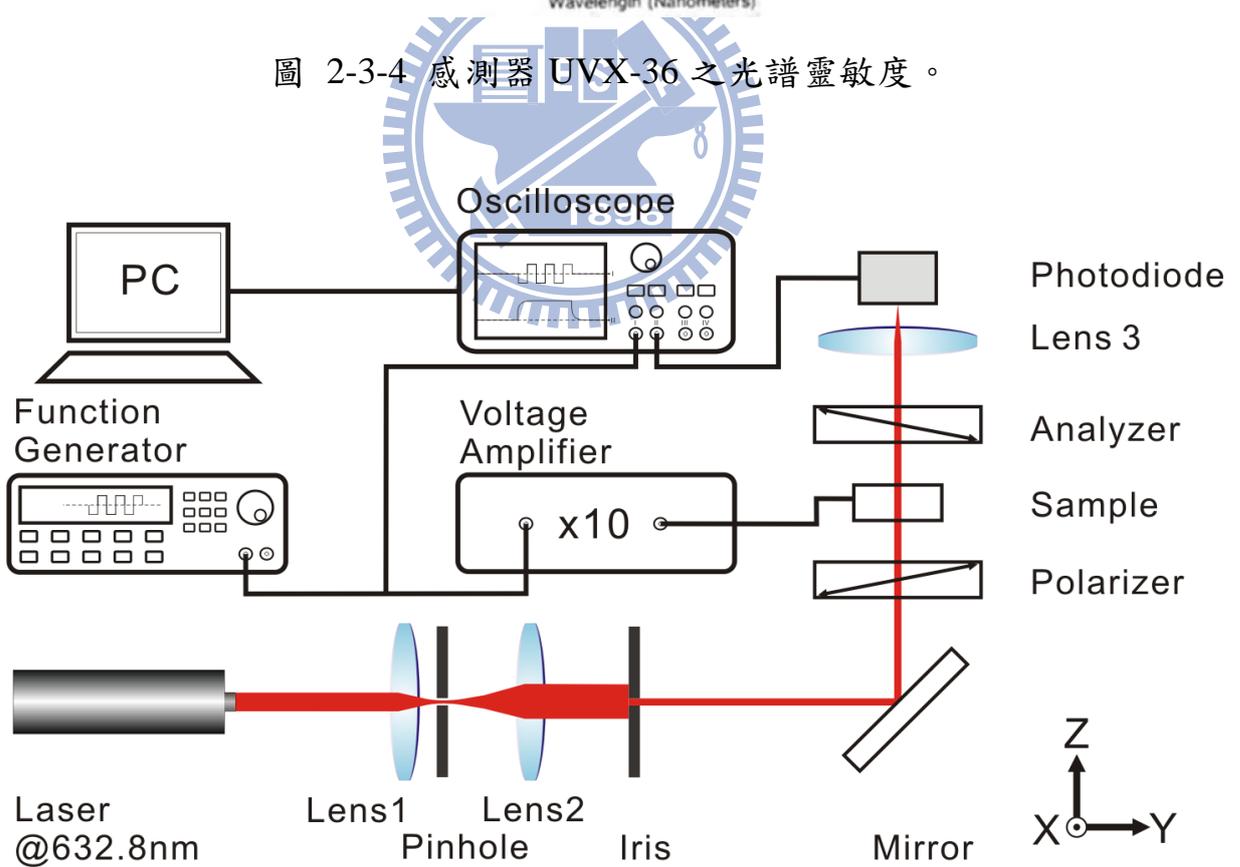


圖 2-4-1 反應時間量測架設示意圖。

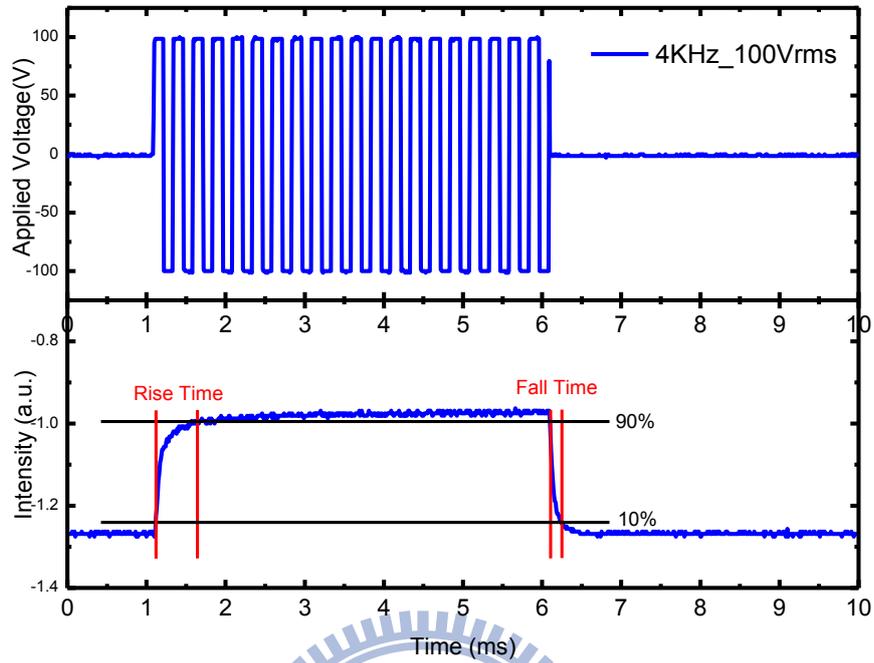


圖 2-4-2 反應時間量測結果示意圖。

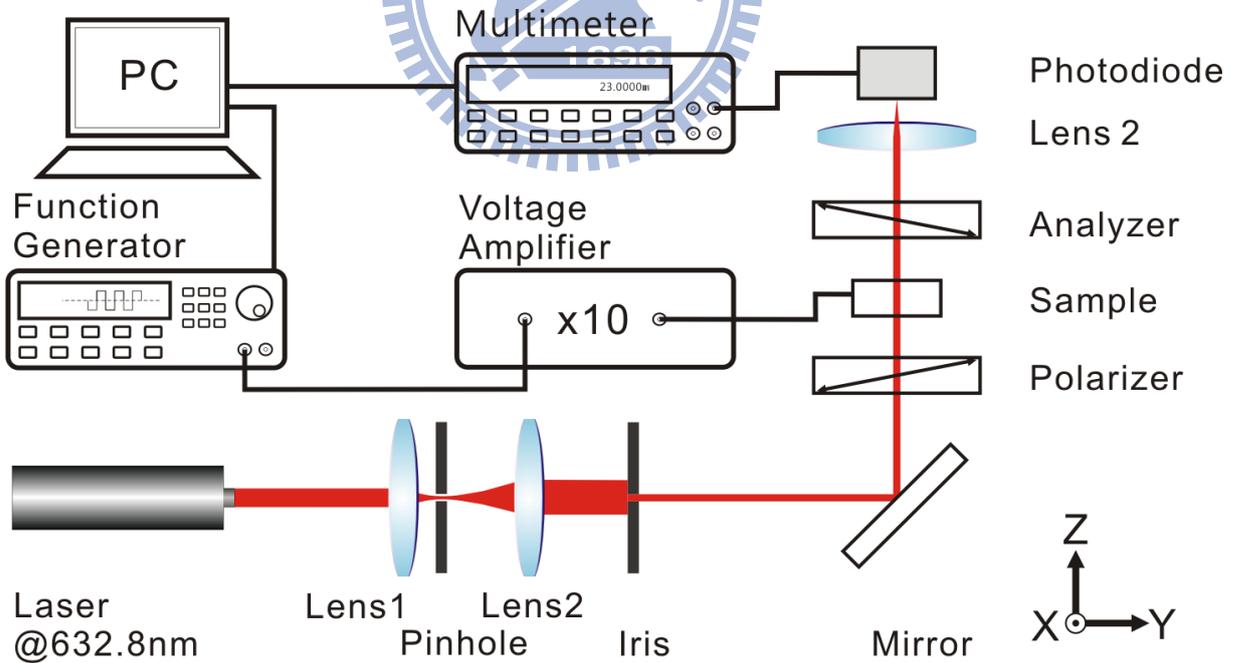


圖 2-5-1 加電壓量測穿透率架設示意圖。

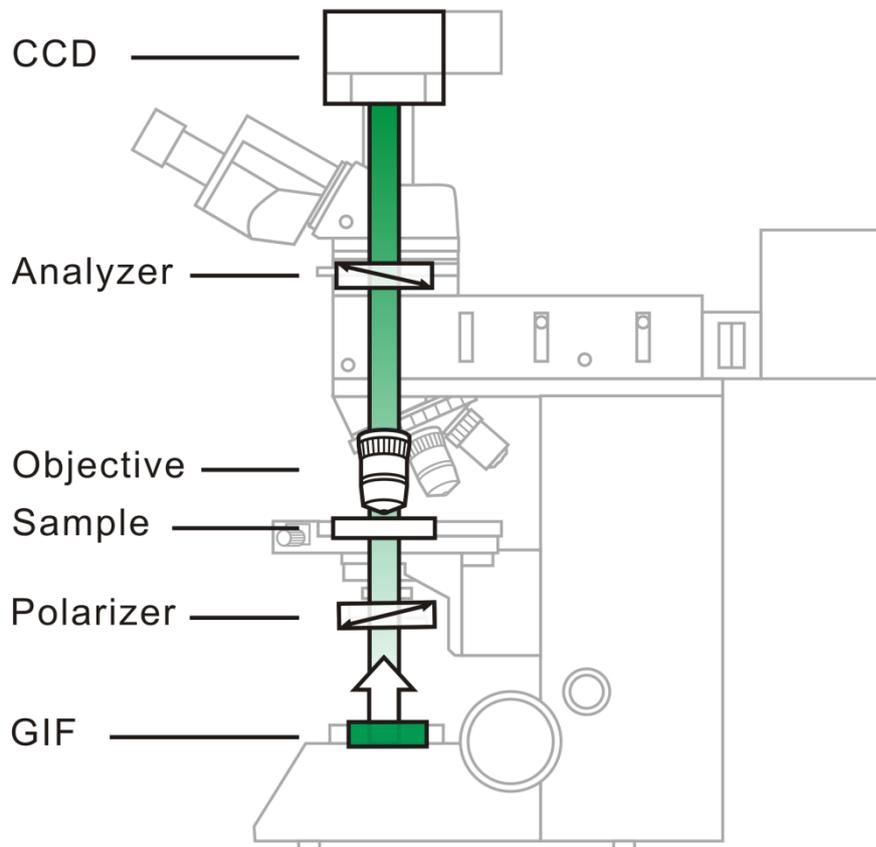


圖 2-5-2 使用偏光顯微鏡系統做加電壓量測穿透率架設示意圖。

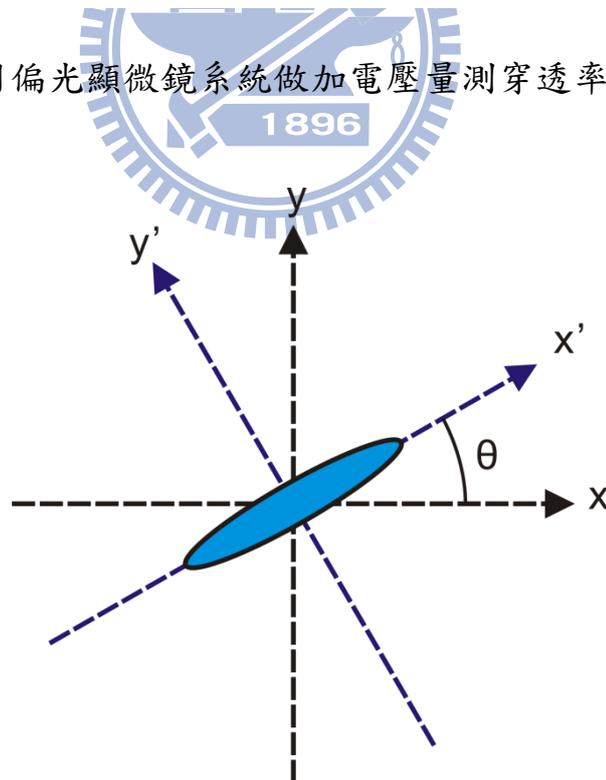


圖 2-5-3 座標系定義參考圖。

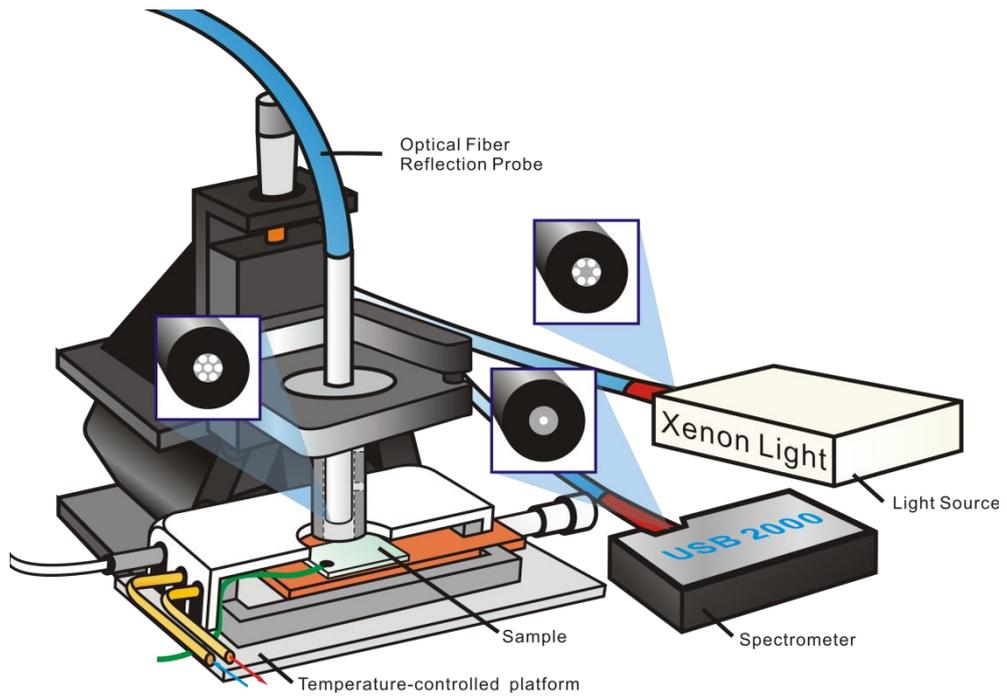


圖 2-6-1 反射式光譜儀架設示意圖。

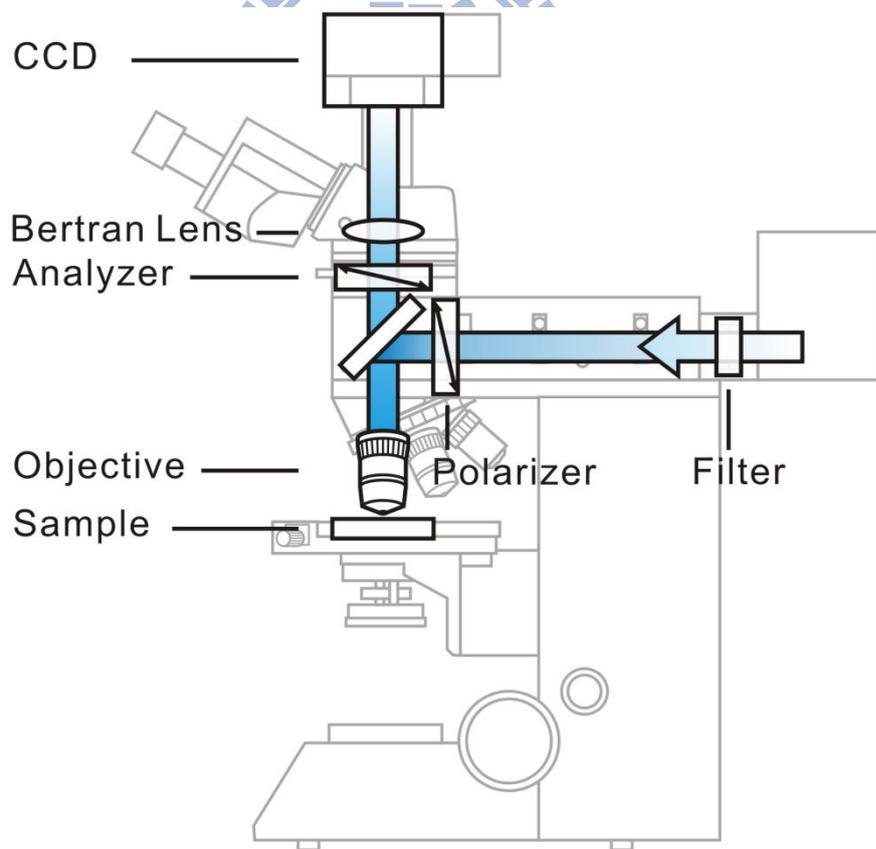


圖 2-6-2 觀察 Kossel diagrams 架設示意圖。

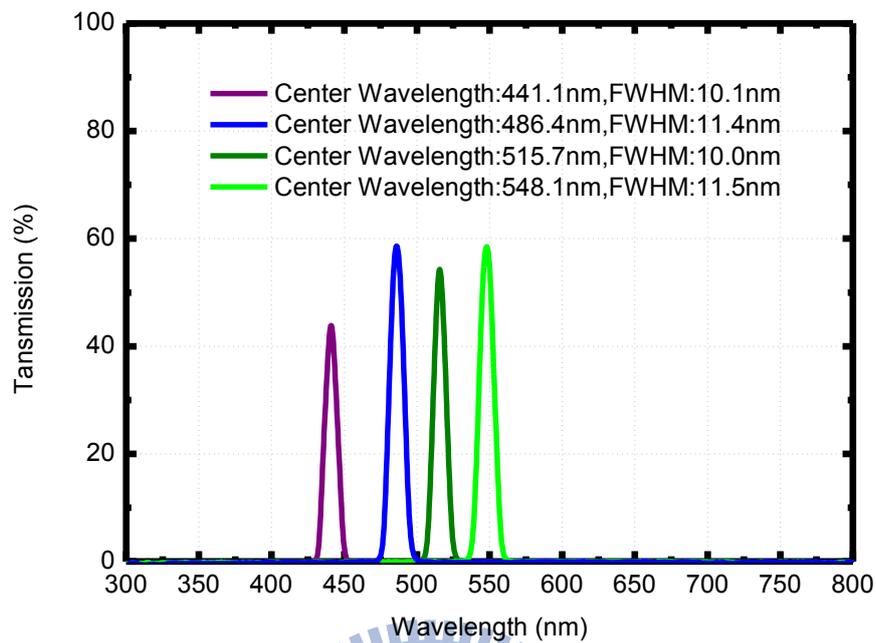


圖 2-6-3 (a)濾波片中心波長 441nm、486nm、515nm 與 548nm。

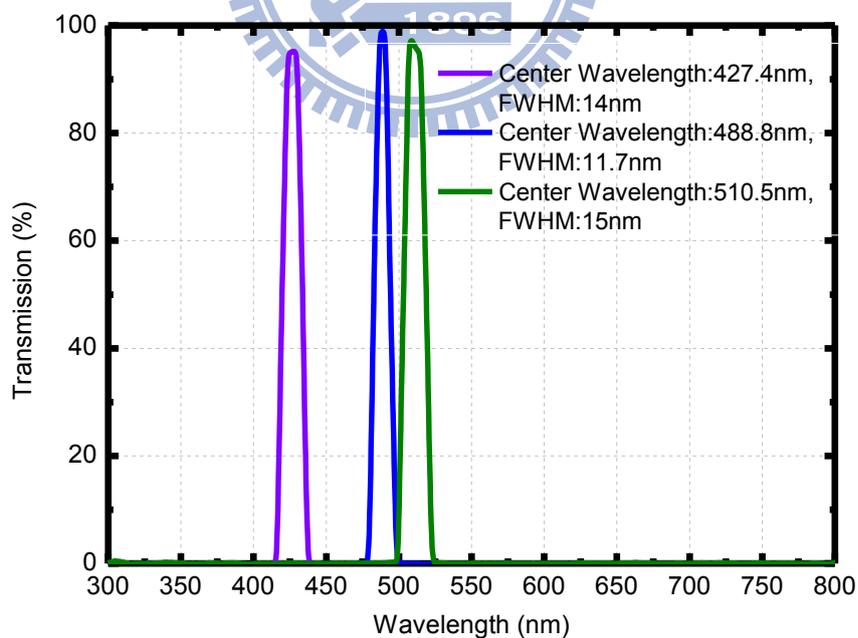


圖 2-6-3 (b)濾波片中心波長 427nm、488nm 與 510nm。

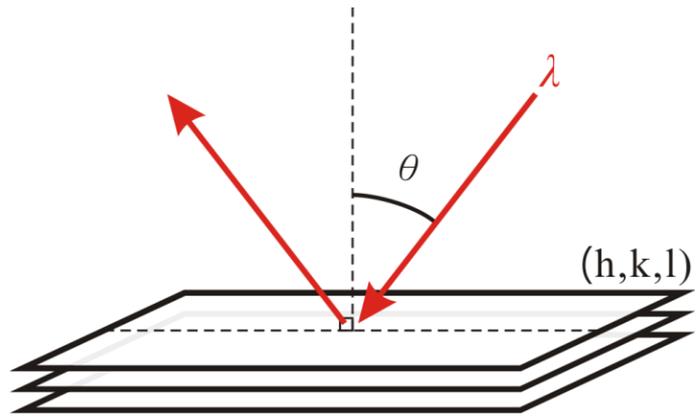


圖 2-6-4 布拉格反射參考圖。

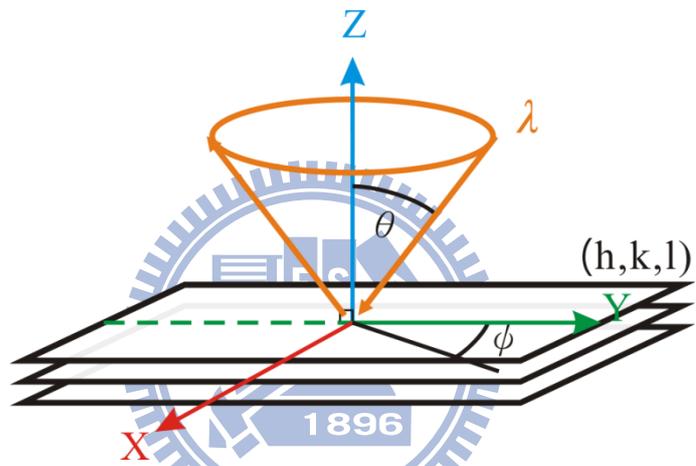


圖 2-6-5 科索圓錐的產生參考圖。

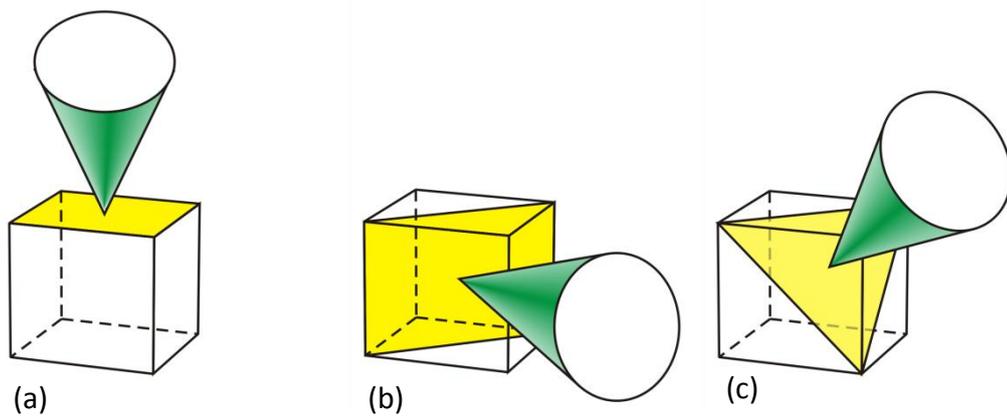


圖 2-6-6 SC 結構對不同晶格面所相應之科索圓錐。

## Kossel cone-SC

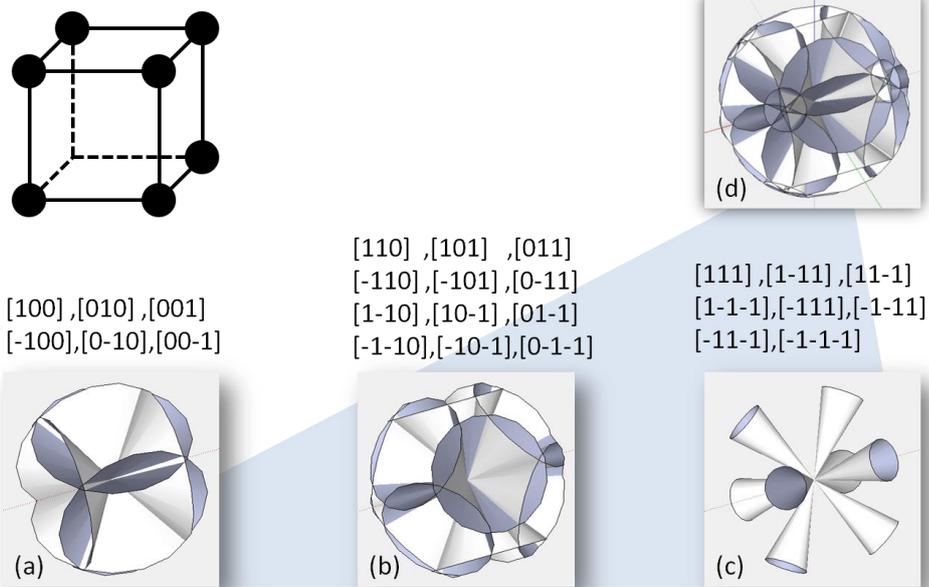


圖 2-6-7 相應 SC 結構的 Kossel cones ，由(a)(1,0,0)系列、(b)(1,1,0)系列與(c)(1,1,1) 系列組成(d)。

## Kossel cone-BCC

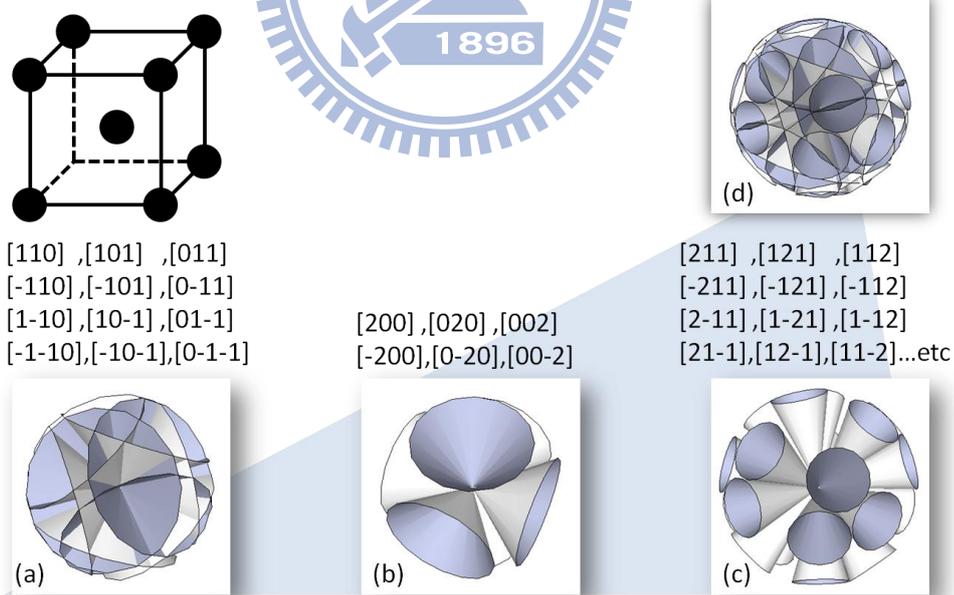


圖 2-6-8 相應 BCC 結構的 Kossel cones ，由(a)(1,1,0)系列、(b)(2,0,0)系列與(c)(2,1,1) 系列組成(d)。

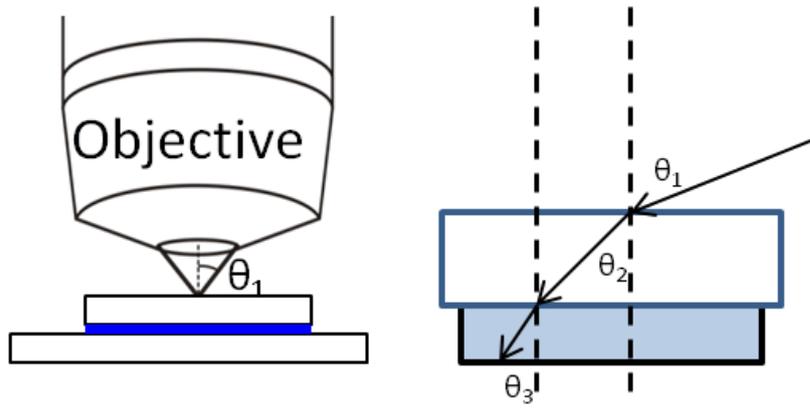


圖 2-6-9 物鏡收光角參考圖。

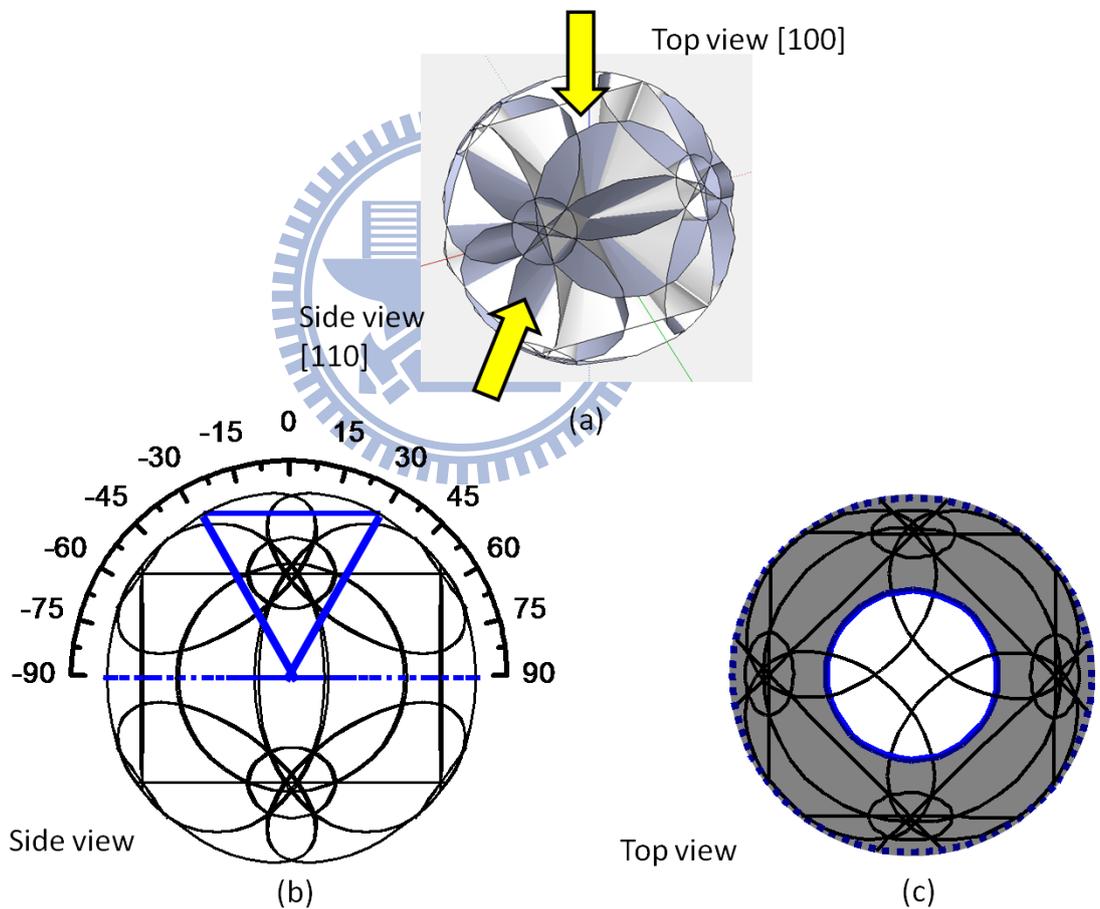


圖 2-6-10 (a) Kossel cone 所組成的球(b)由[110]方向所看到的側視圖(c)由 [100]方向所看到的俯視圖及因視野的限制所能看到之範圍。

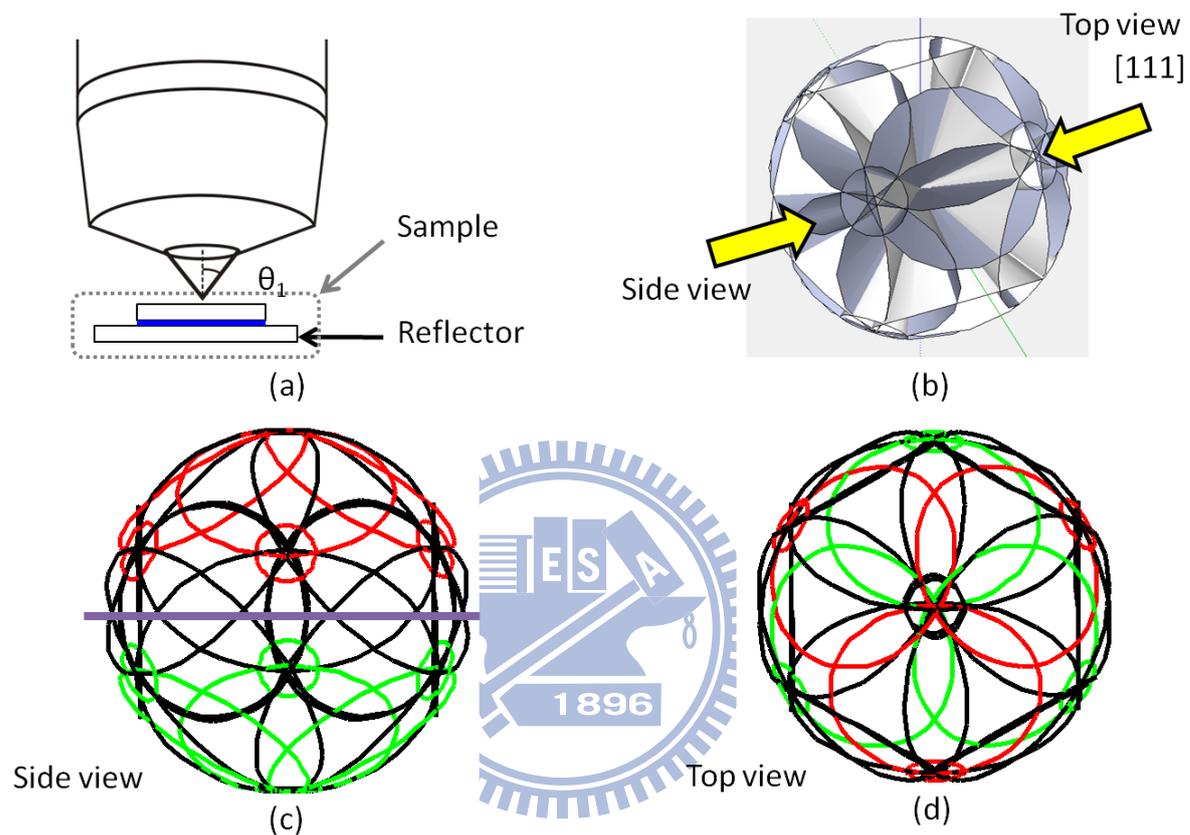
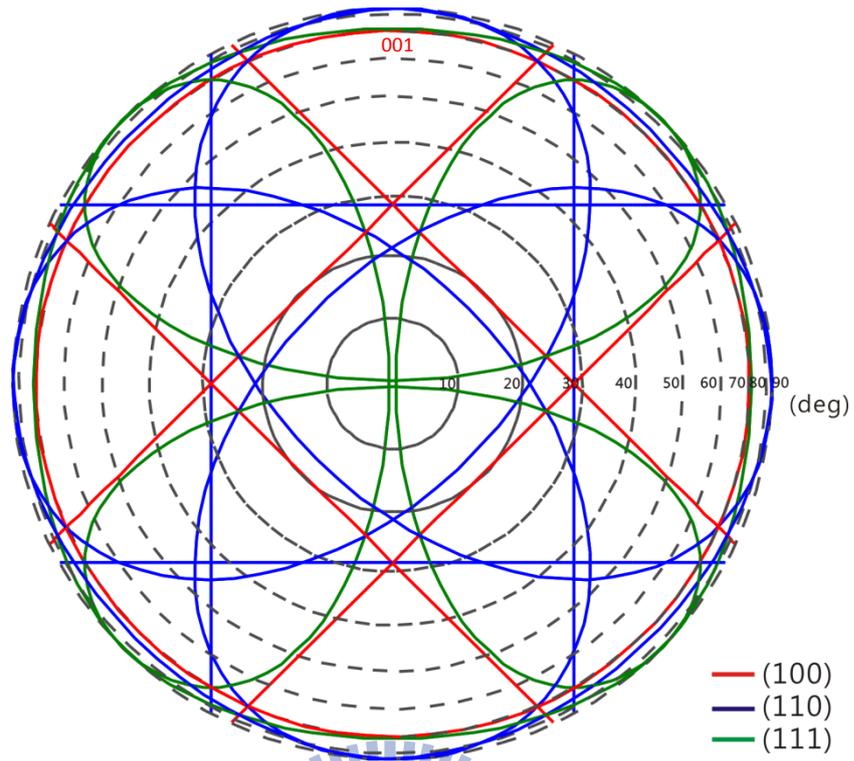
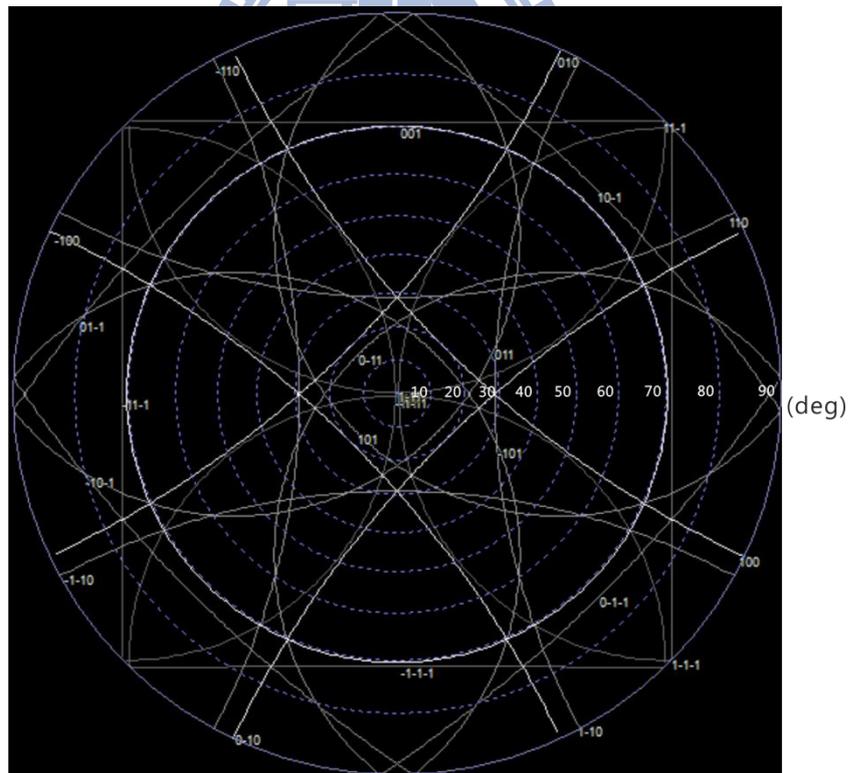


圖 2-6-11 (a)反射物說明參考圖(b) Kossel cone 所組成的球(c)垂直[111]方向所看到的側視圖(d)由[111]方向所看到的俯視圖。



(a)



(b)

圖 2-6-12 (a)為使用 MATLAB 計算之結果(b)為使用 Kossel/Kikuchi 軟體所得到的結果。

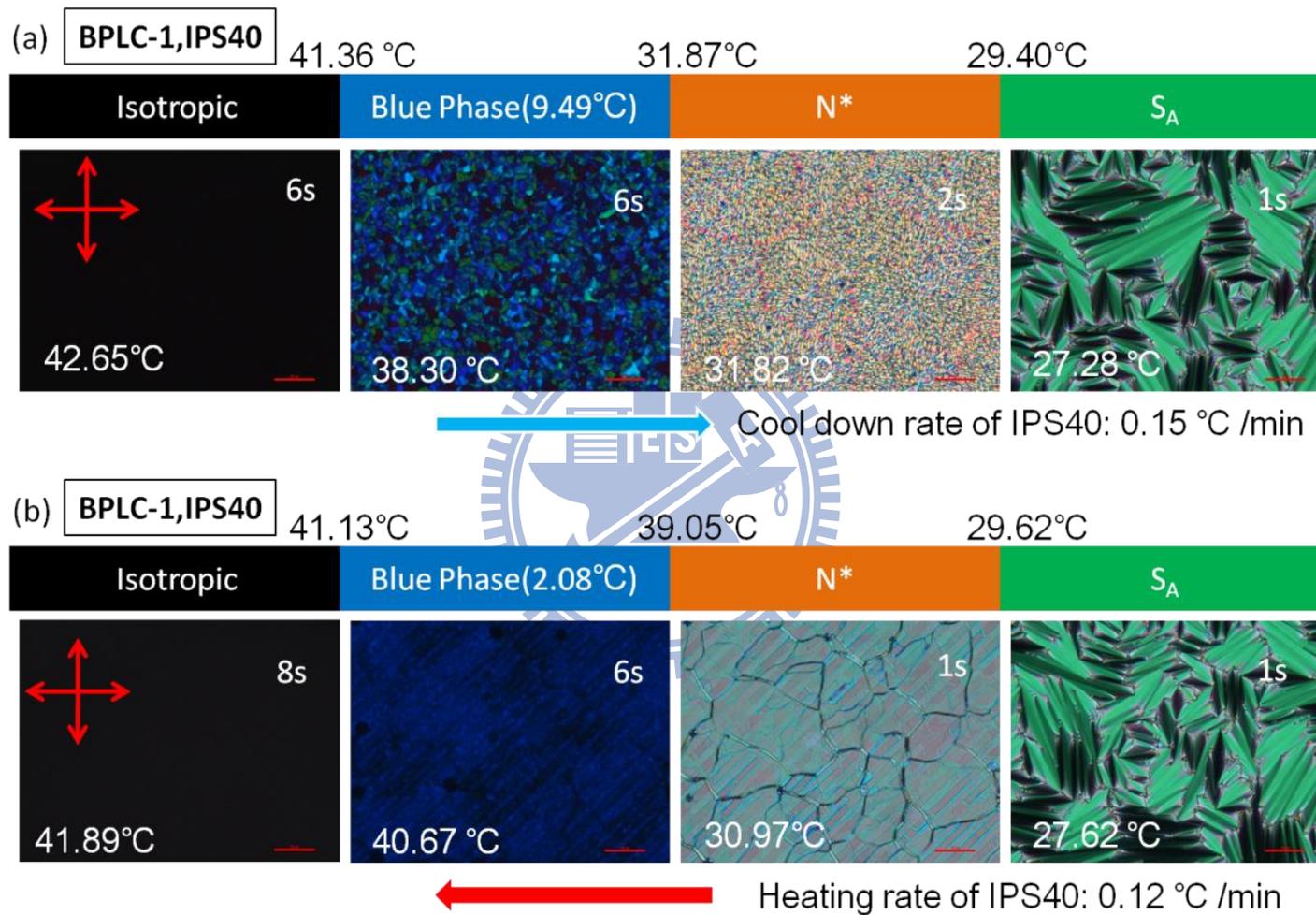


圖 3-1-1 BPLC-1 在 IPS cell 中相態變化影像(a)降溫過程(b)升溫過程，於顯微鏡影像圖中右上角之秒數為曝光時間，左下角則為溫度。

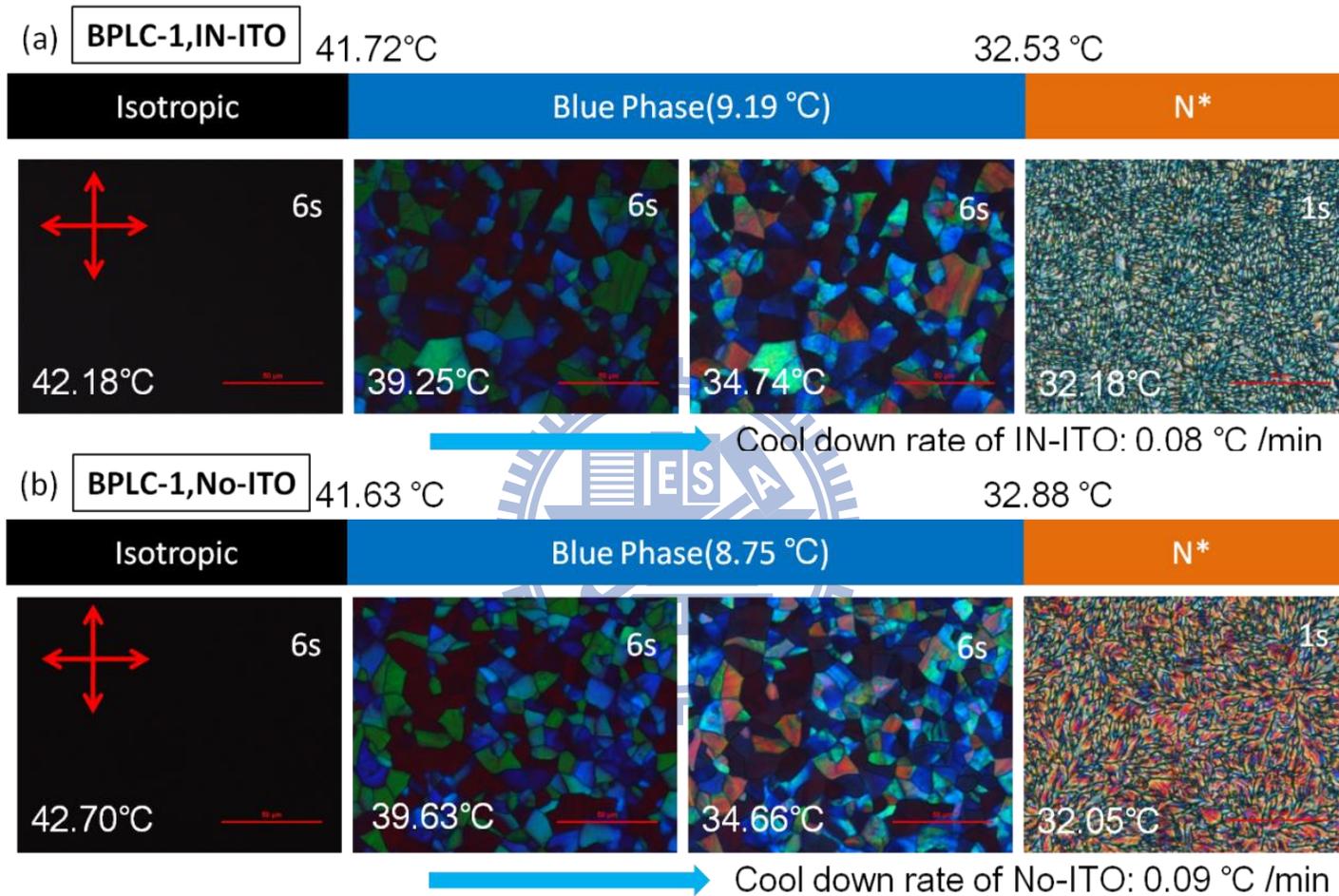


圖 3-1-2 BPLC-1 在各基板上降溫過程相態變化影像，由上而下使用之基板依序為 (a)IN-ITO (b) No-ITO

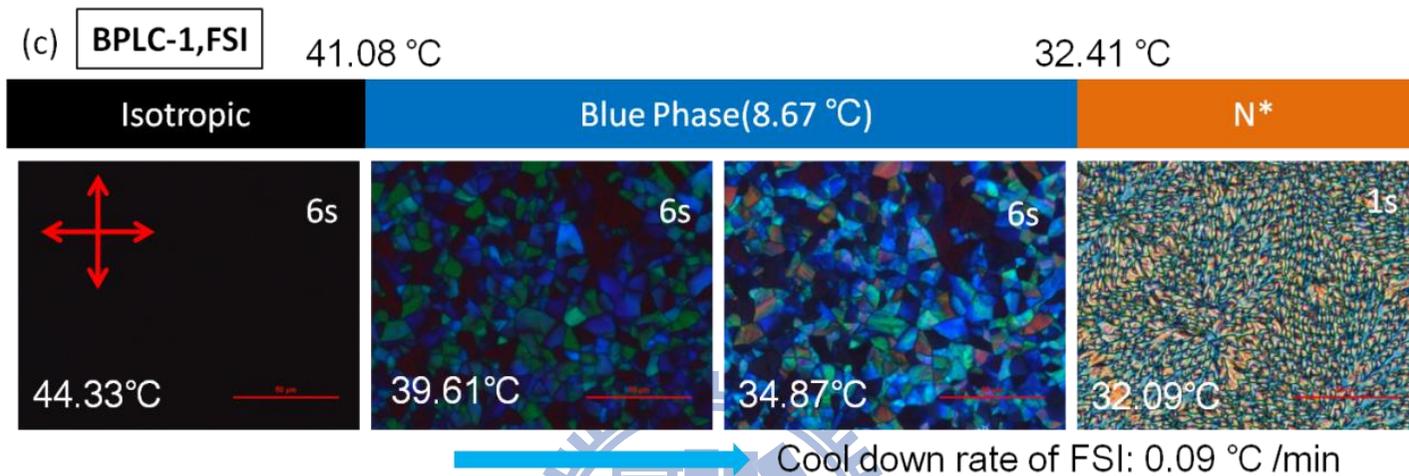


圖 3-1-2 (c)BPLC-1 在 FSI 基板上降溫過程相態變化影像。

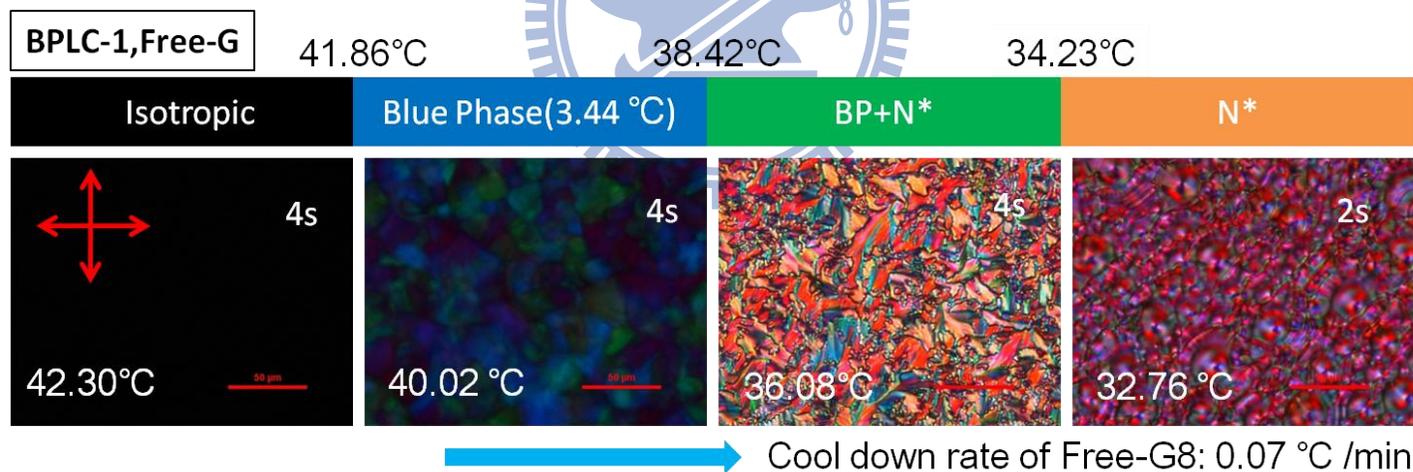


圖 3-1-3 BPLC-1 在自由表面樣品上降溫過程相態變化影像圖。

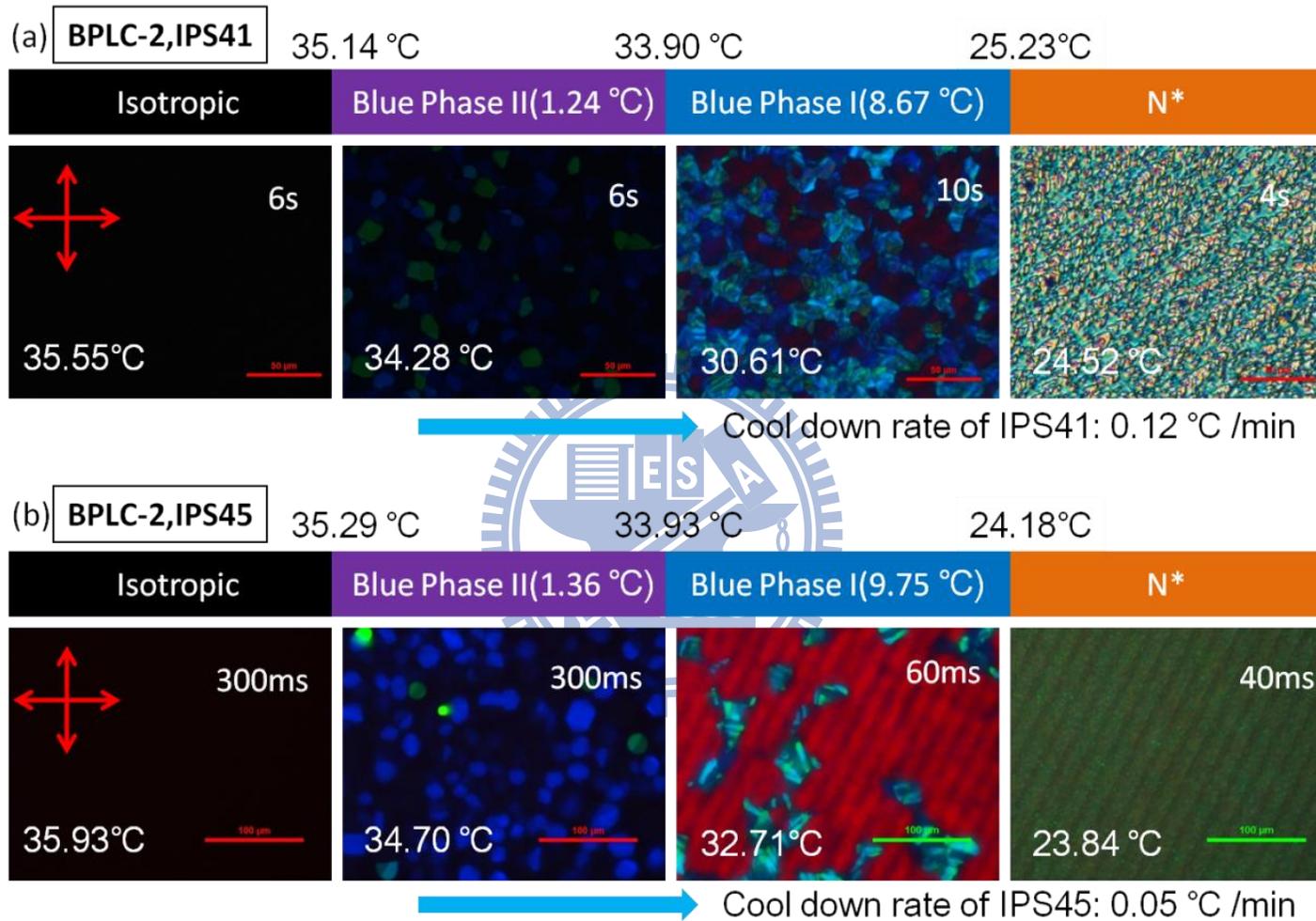


圖 3-1-4 BPLC-2 在(a)穿透式(b)反射式偏光顯微鏡下降溫過程相態變化影像圖。

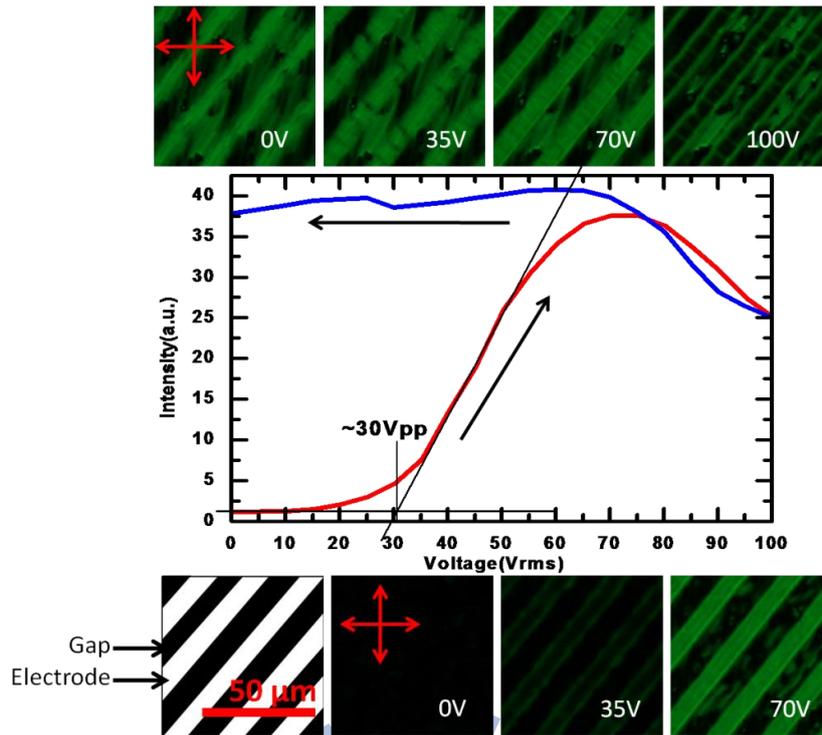
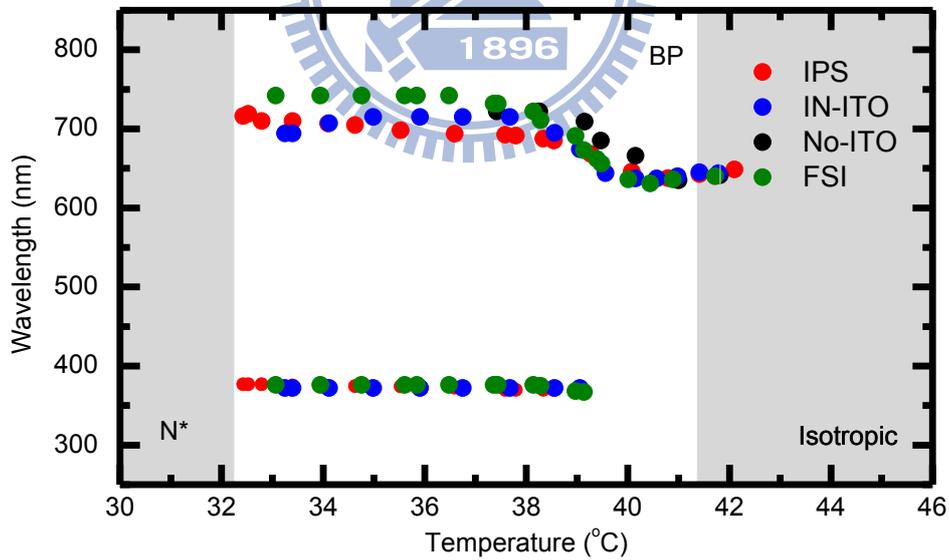
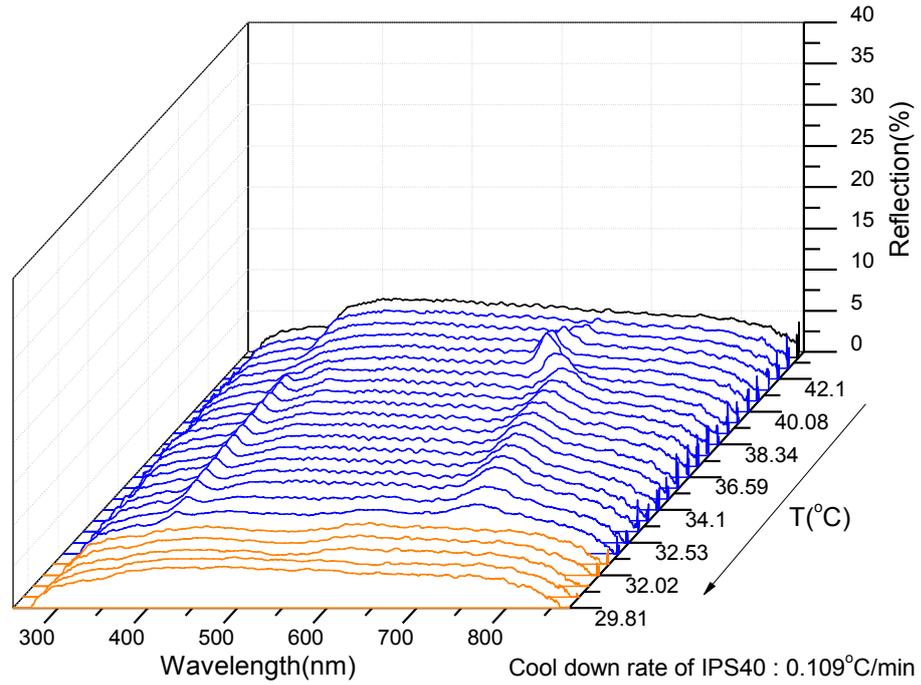


圖 3-1-5 BPLC-1 在穿透式顯微鏡下之加電壓測穿透率關係圖。

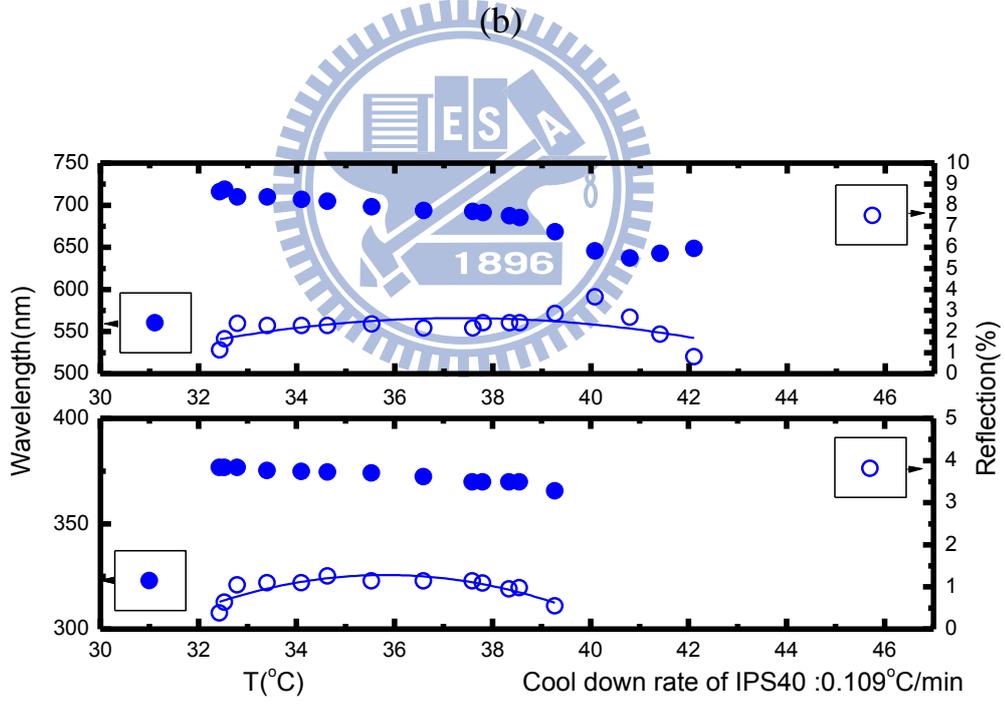


(a)

圖 3-1-6 (a)BPLC-1 在各基板中降溫過程反射光譜。



(b)



(c)

圖 3-1-6 (b) BPLC-1 在 IPS 中降溫過程反射光譜，(c)為對(b)圖反射峰值波長與反射率對溫度做圖。

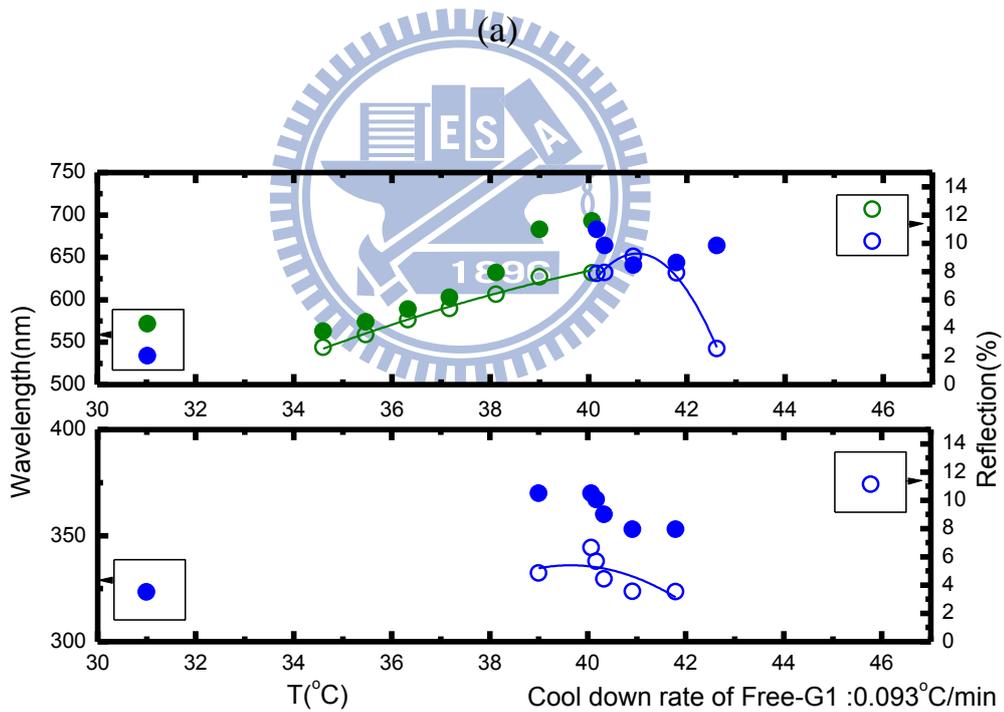
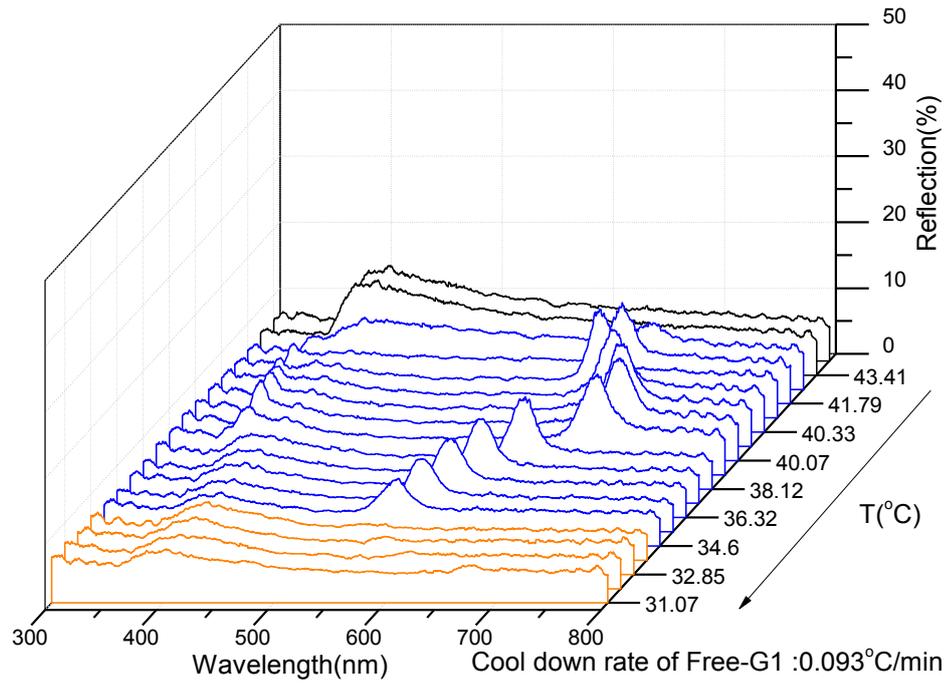
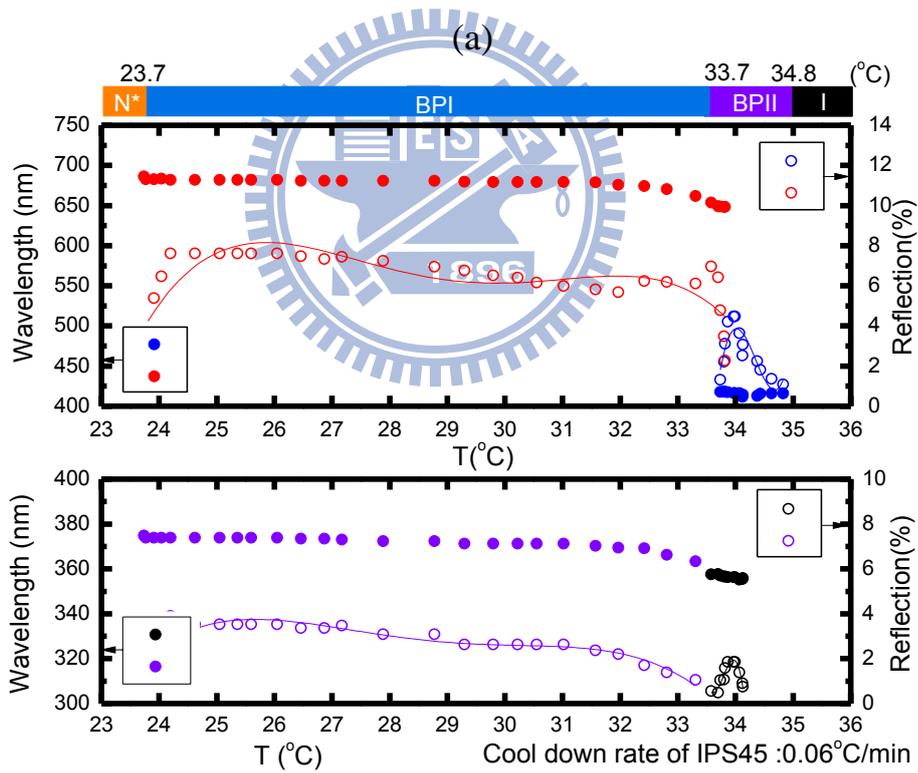
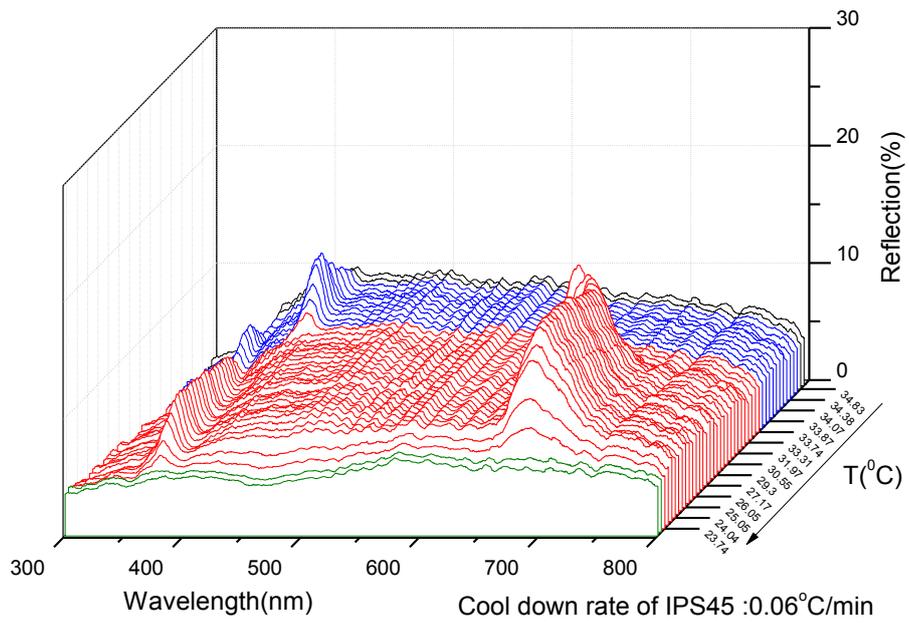


圖 3-1-7 (a)BPLC-1 在自由表面樣品中降溫過程反射光譜圖，(b)為對(a)圖反射峰值波長與反射率對溫度做圖。



(b)

圖 3-1-8 (a)BPLC-2 在 IPS 樣品中降溫過程反射光譜圖，(b)為對(a)圖反射峰值波長與反射率對溫度做圖。

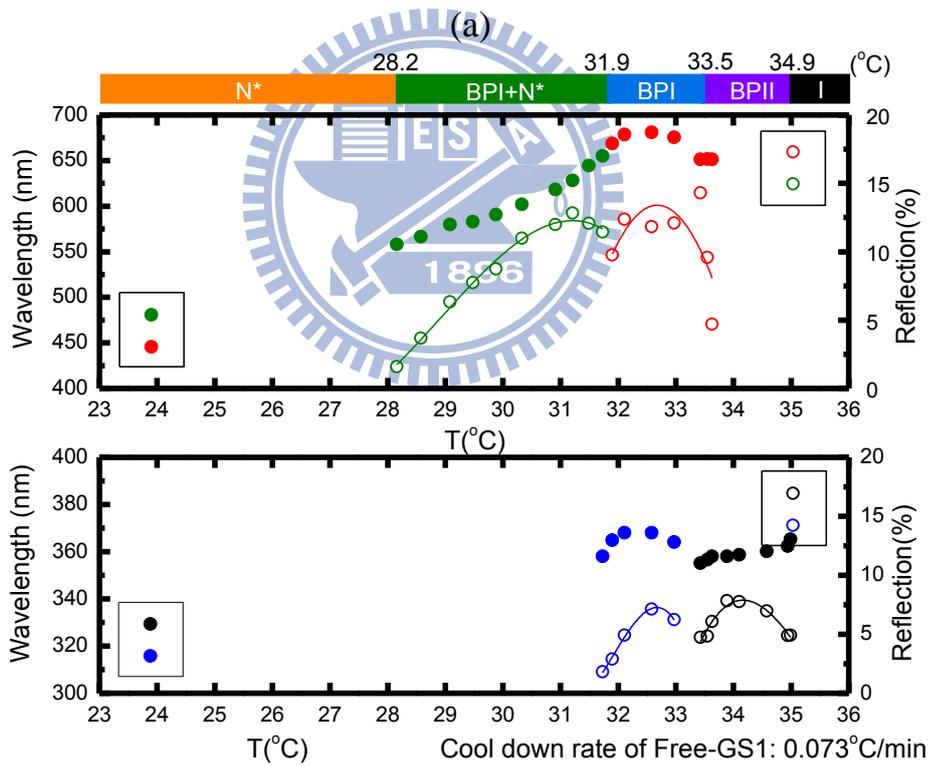
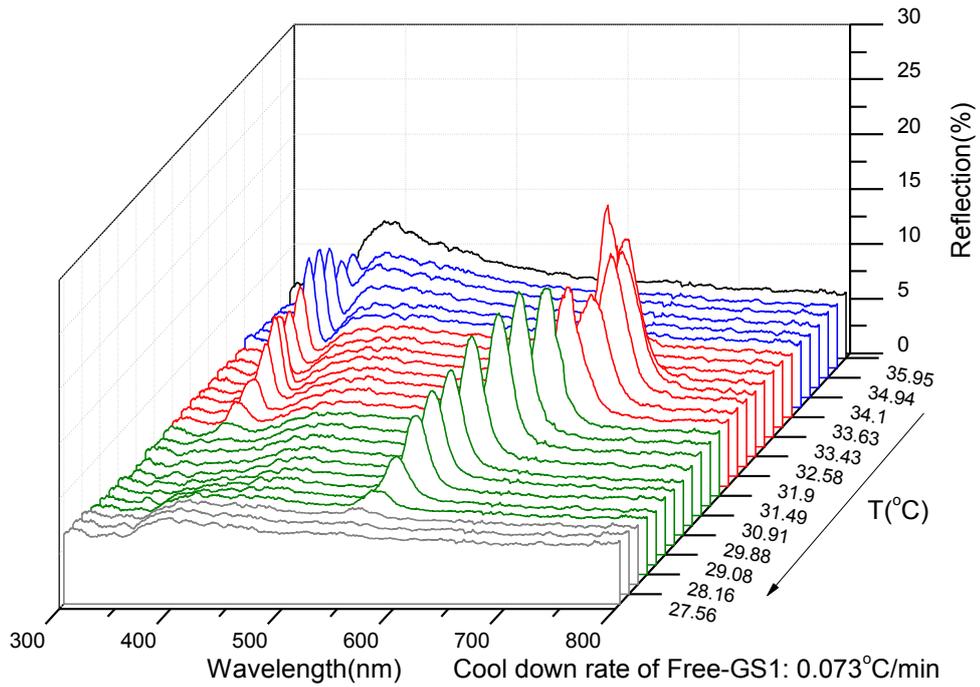


圖 3-1-9 (a)BPLC-2 在自由表面樣品中降溫過程反射光譜圖，(b)為對(a)圖反射峰值波長與反射率對溫度做圖。

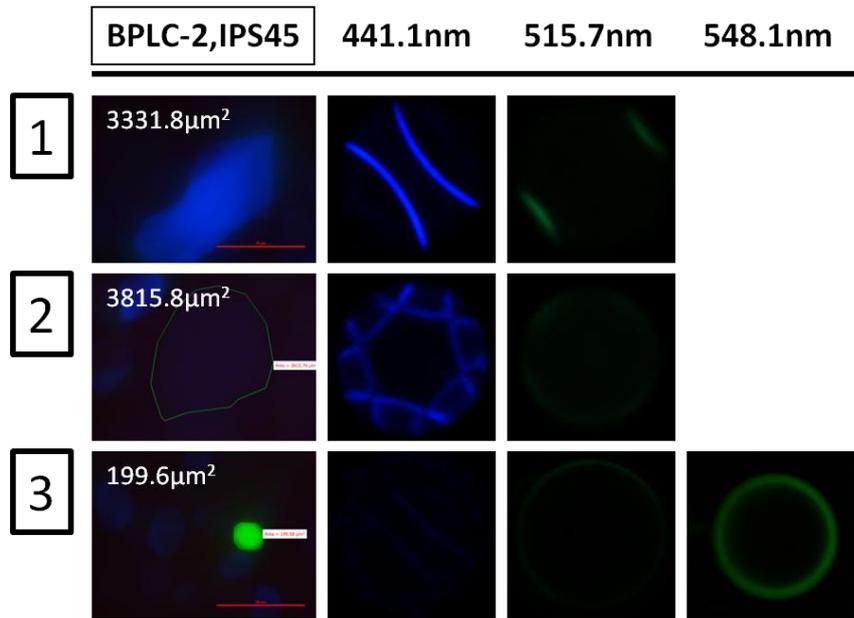


圖 3-1-10 BPLC-2 在 34°C IPS 樣品中使用 441.1nm、515.7nm 與 548.1nm 波段之科索圖案。

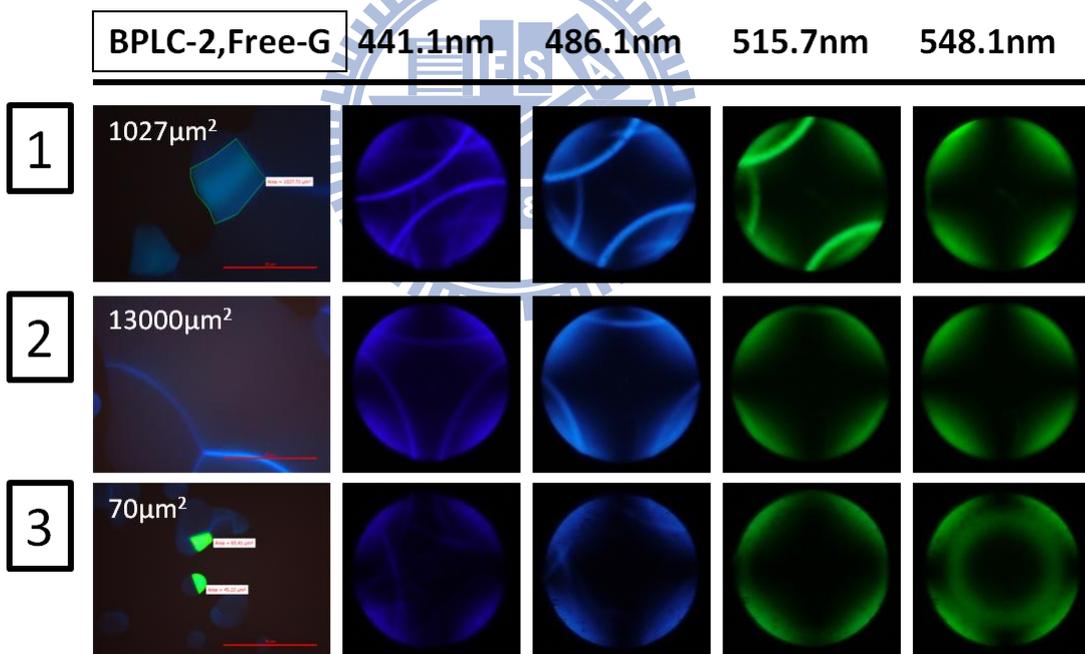


圖 3-1-11 BPLC-2 在 34.5°C 自由表面樣品中使用 441.1nm、486.1nm、515.7nm 與 548.1nm 波段之科索圖案。

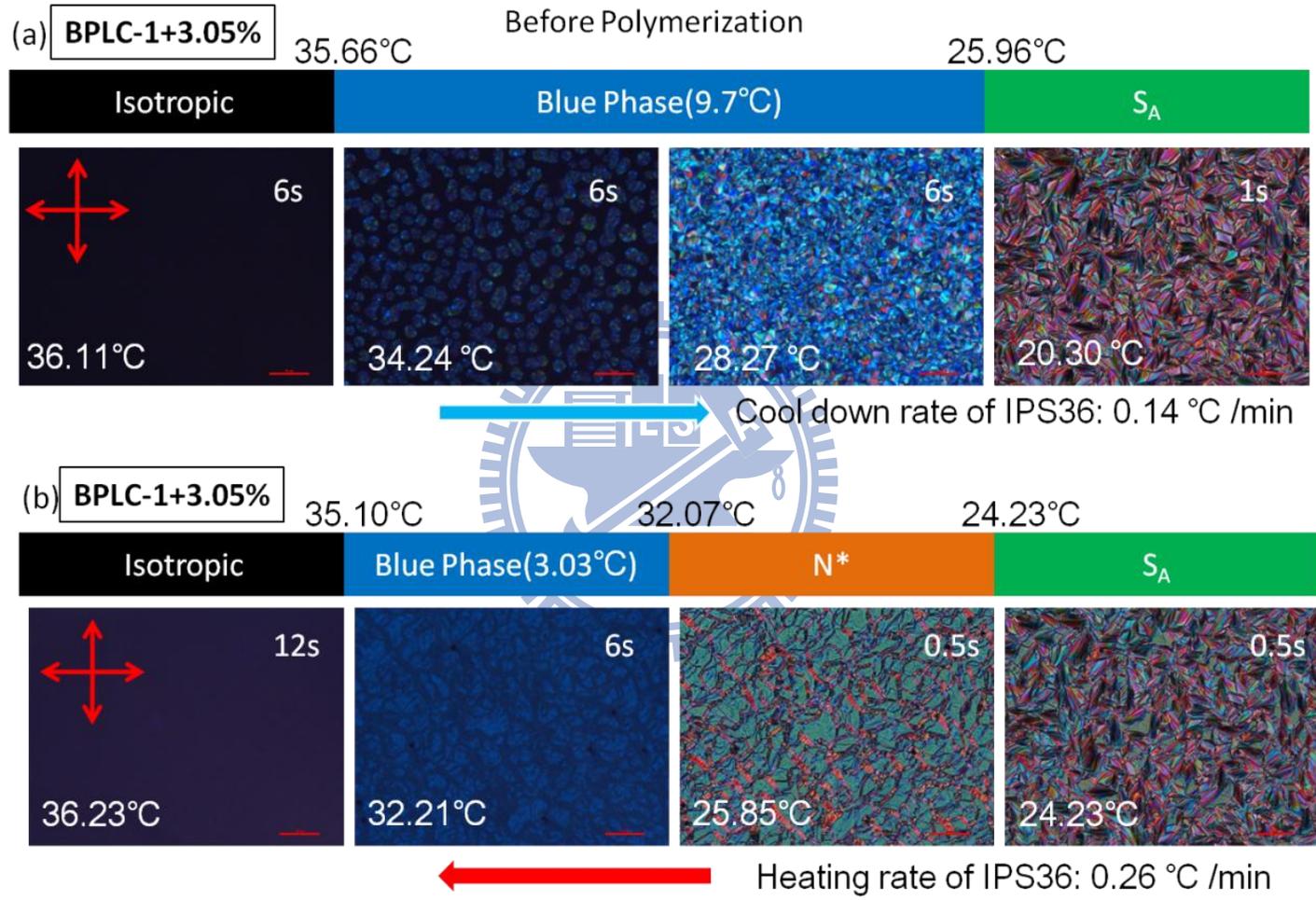


圖 3-2-1 BPLC-1+3.05% 高分子單體，照光前在 IPS 中相態變化影像(a)降溫過程(b)升溫過程。

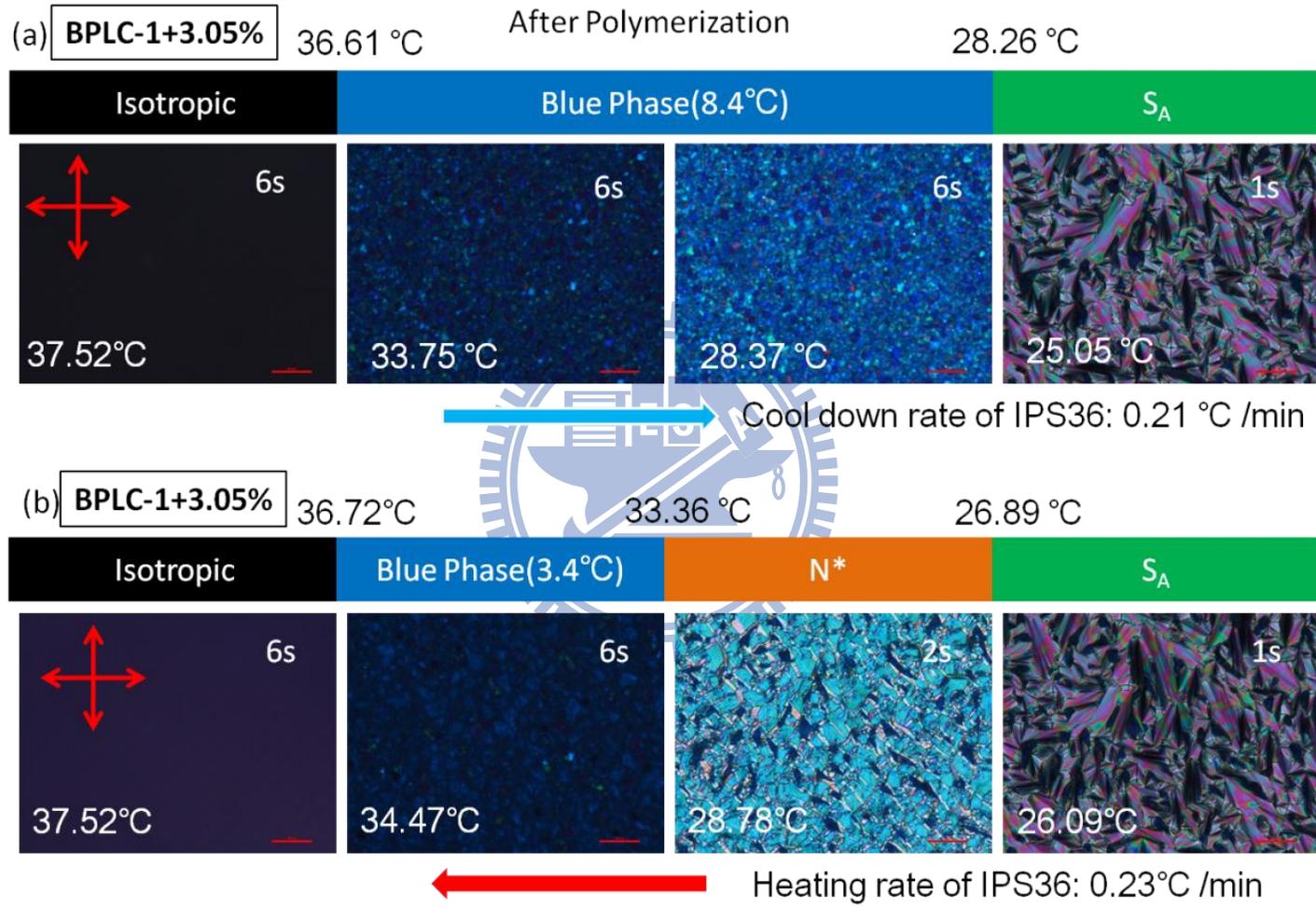


圖 3-2-2 BPLC-1+3.05% 高分子單體，照光後在 IPS 中相態變化影像(a)降溫過程(b)升溫過程。

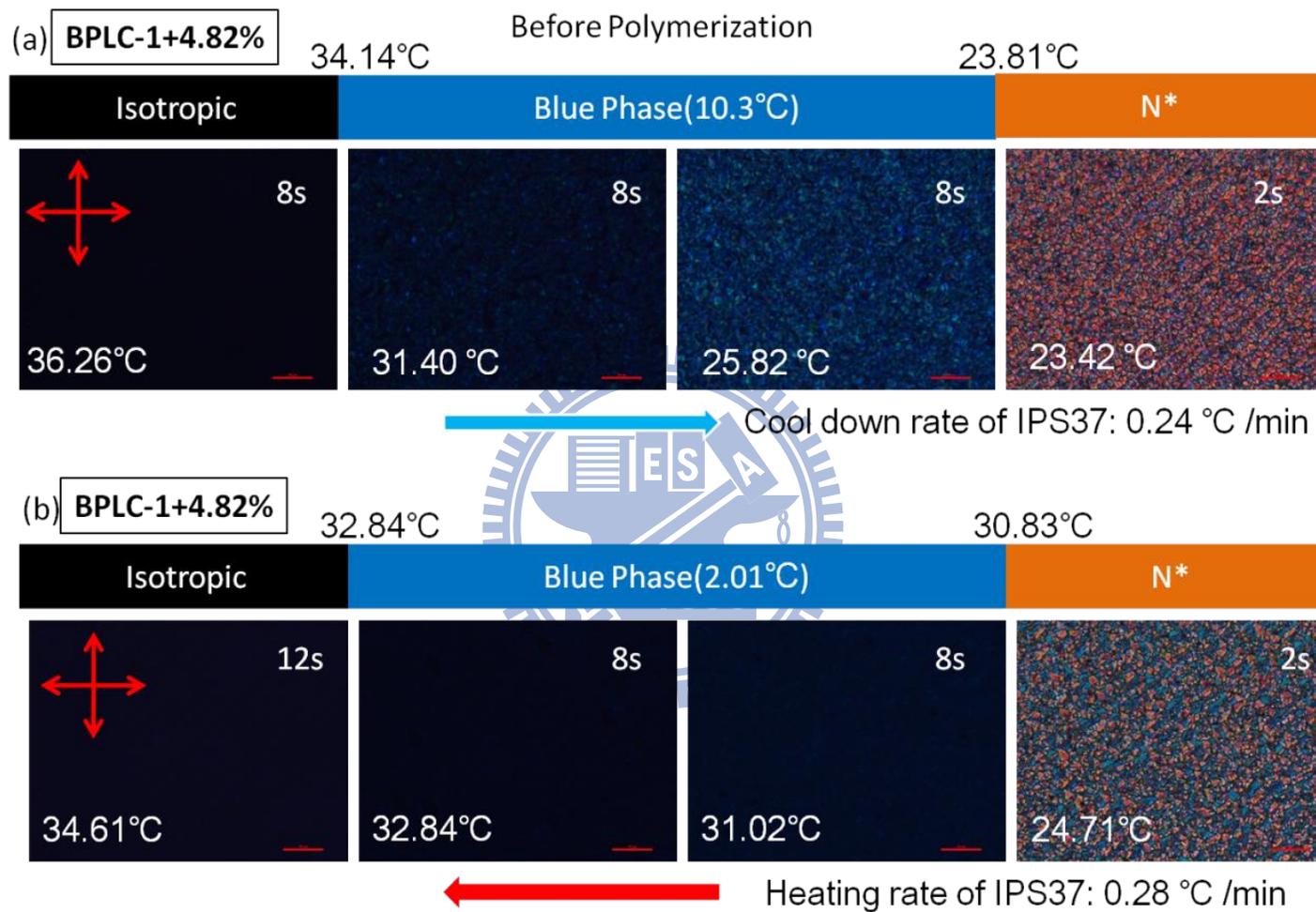


圖 3-2-3 BPLC-1+4.82% 高分子單體，照光前在 IPS 中相態變化影像(a)降溫過程(b)升溫過程。

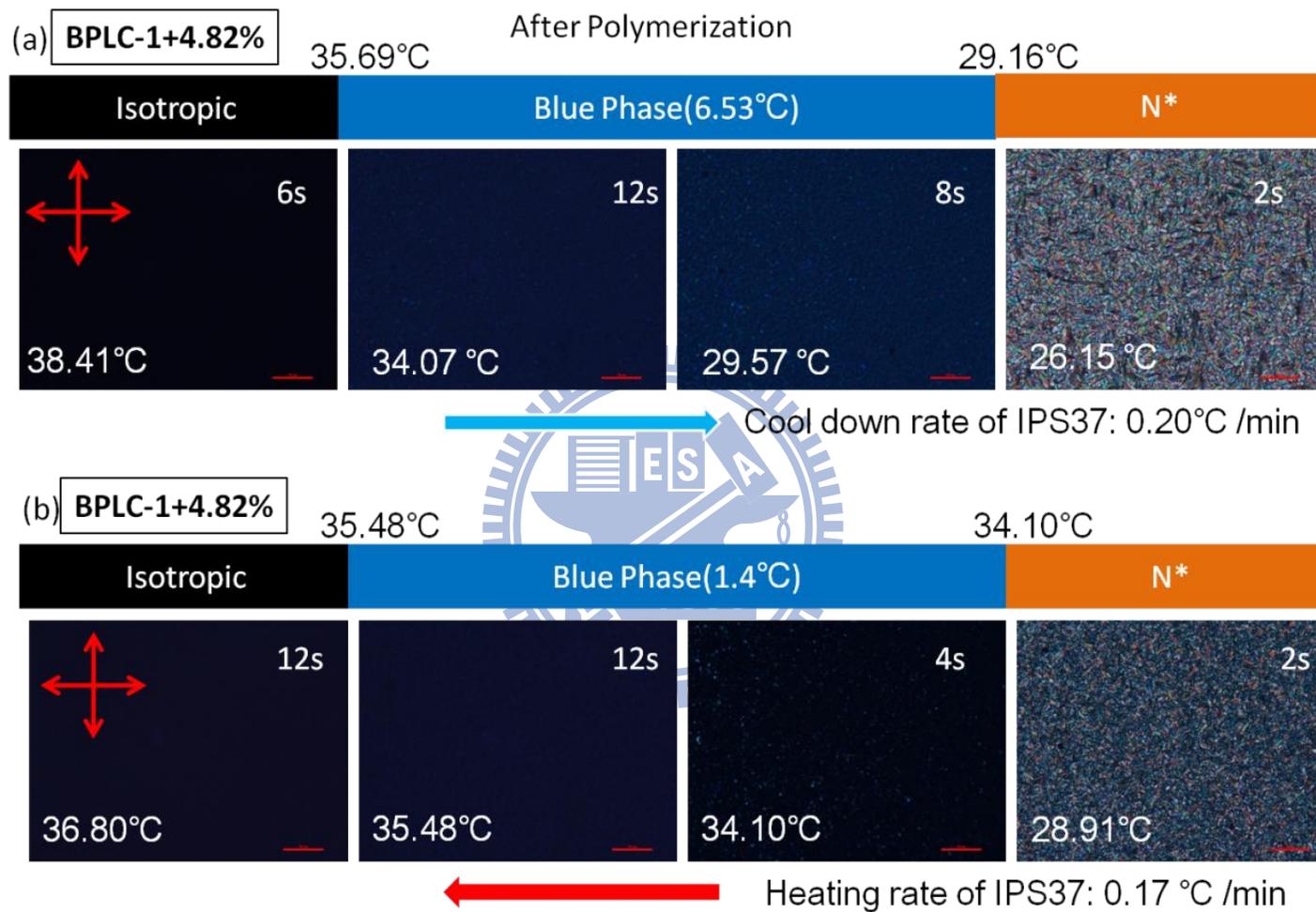


圖 3-2-4 BPLC-1+4.82% 高分子單體，照光後在 IPS 中相態變化影像(a)降溫過程(b)升溫過程。

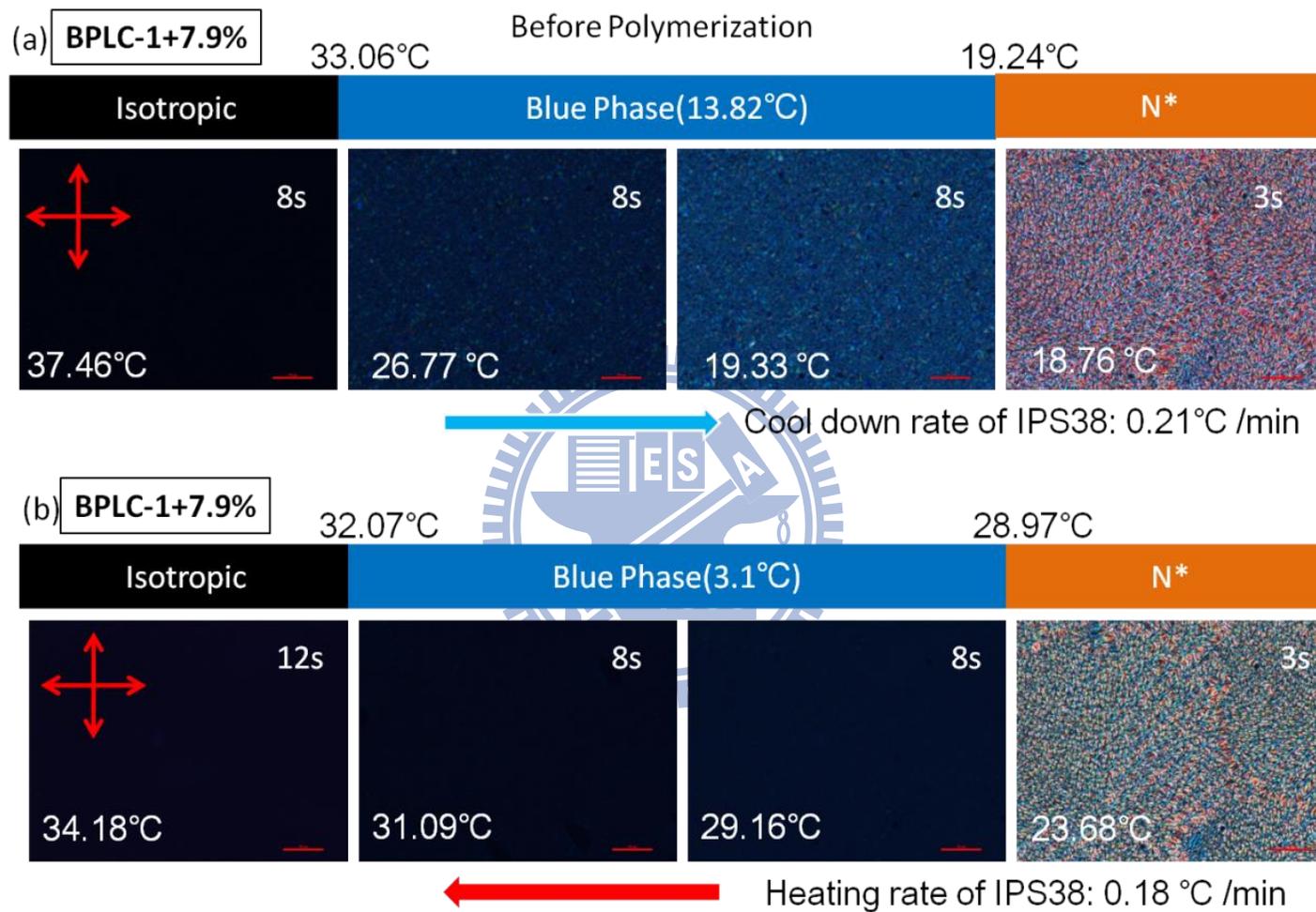


圖 3-2-5 BPLC-1+7.9% 高分子單體，照光前在 IPS 中相態變化影像(a)降溫過程(b)升溫過程。

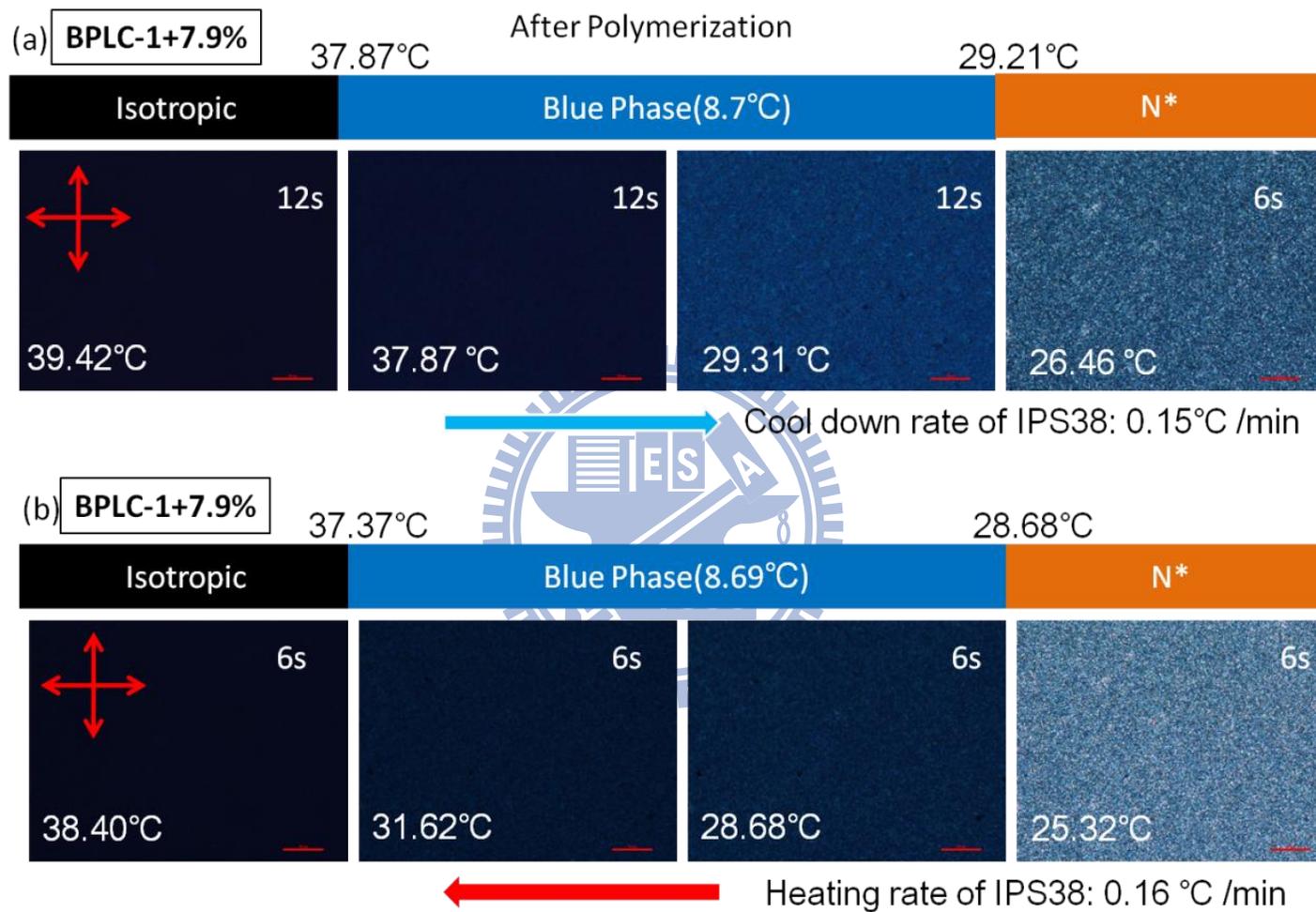


圖 3-2-6 BPLC-1+7.9% 高分子單體，照光前在 IPS 中相態變化影像(a)降溫過程(b)升溫過程。

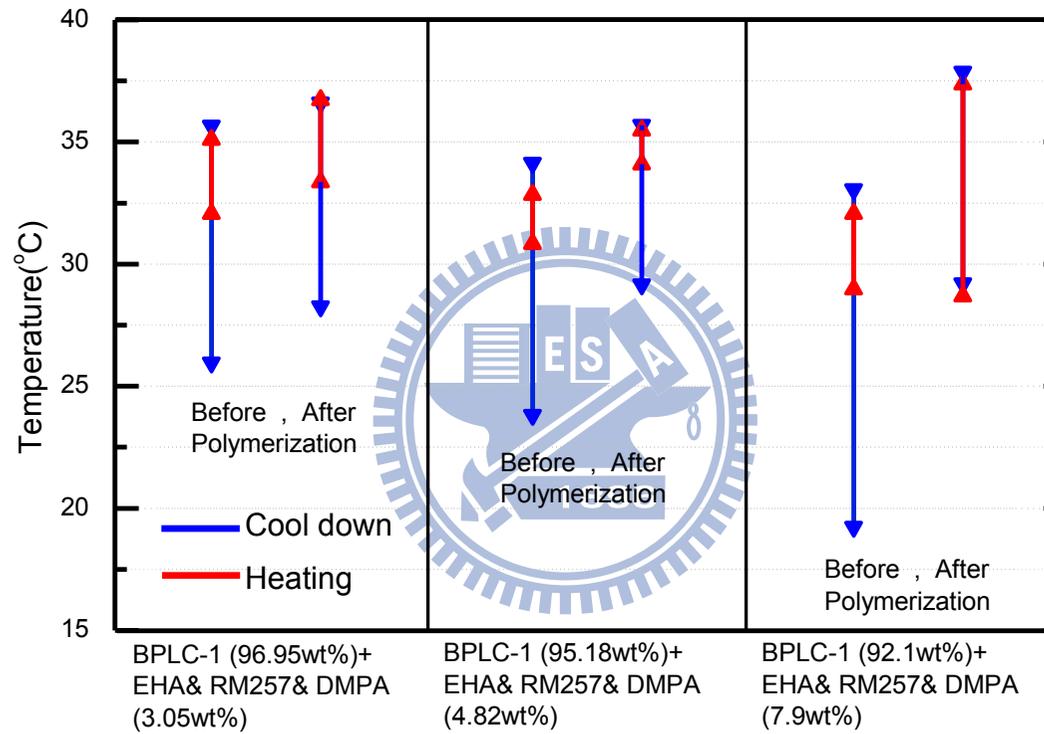
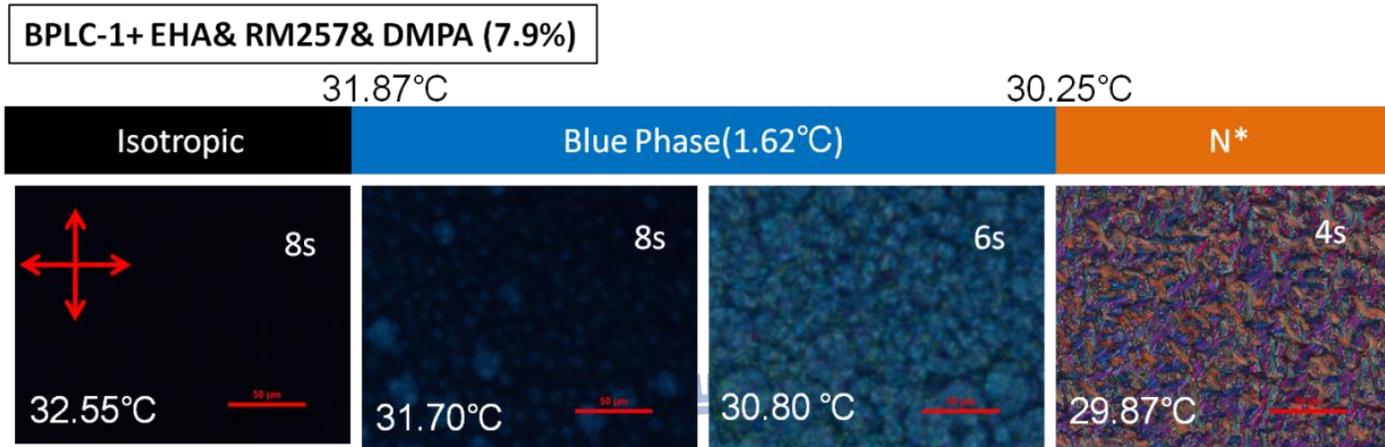
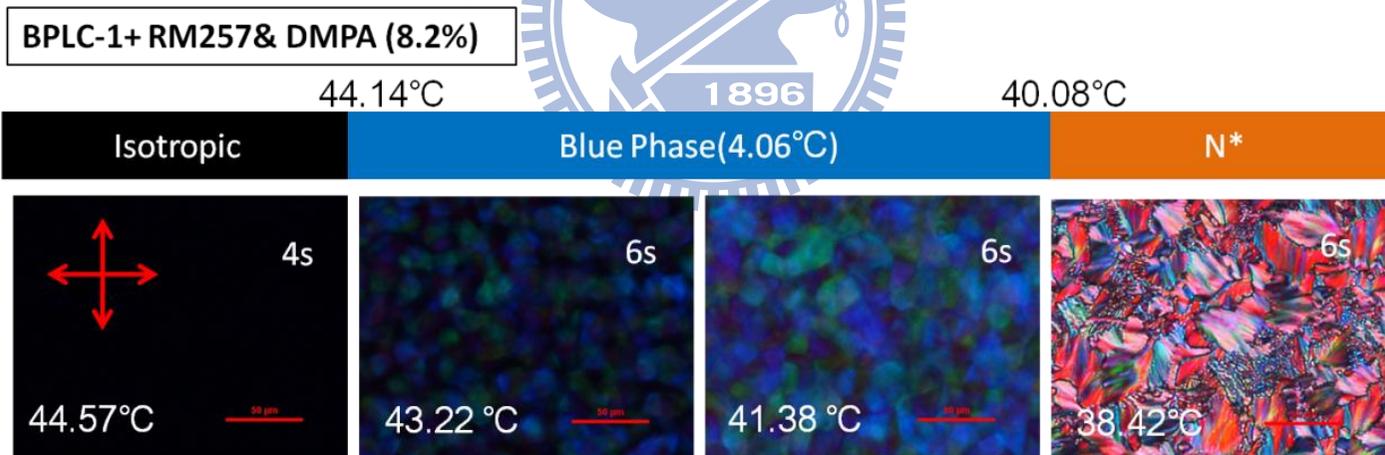


圖 3-2-7 照光前與照光後的升溫與降溫藍相溫度範圍變化比較圖。



Cool down rate of Free-G4: 0.092°C/min

圖 3-2-8 BPLC-1+ EHA& RM257& DMPA (8.2%) 高分子單體，照光前在降溫過程中於自由表面上之相態變化影像。



Cool down rate of Free-G9: 0.081°C/min

圖 3-2-9 BPLC-1+RM257& DMPA (8.2%) 高分子單體，照光前在降溫過程中於自由表面上之相態變化影像。

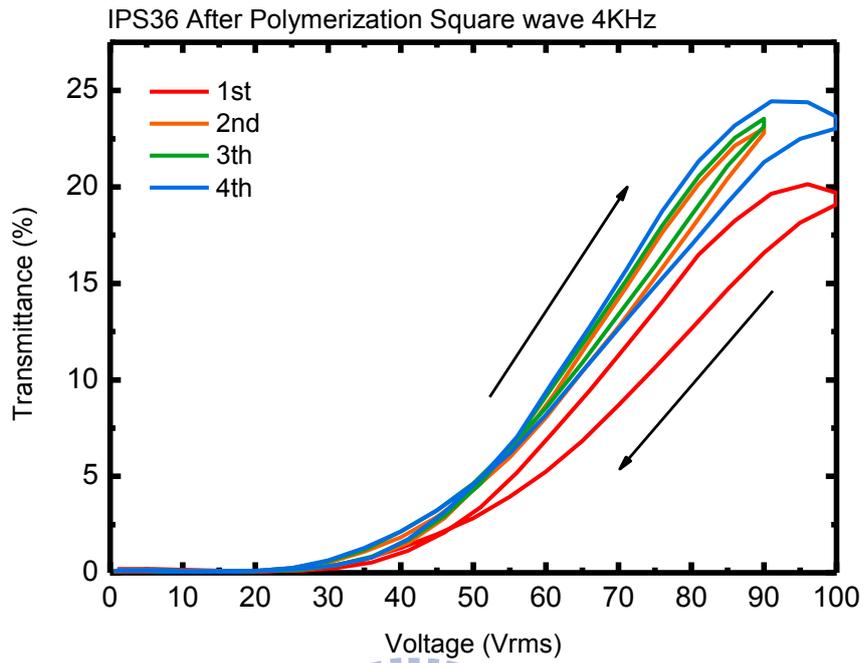


圖 3-2-10 BPLC-1+3.05% 高分子單體照光後，加電壓量測穿透率。

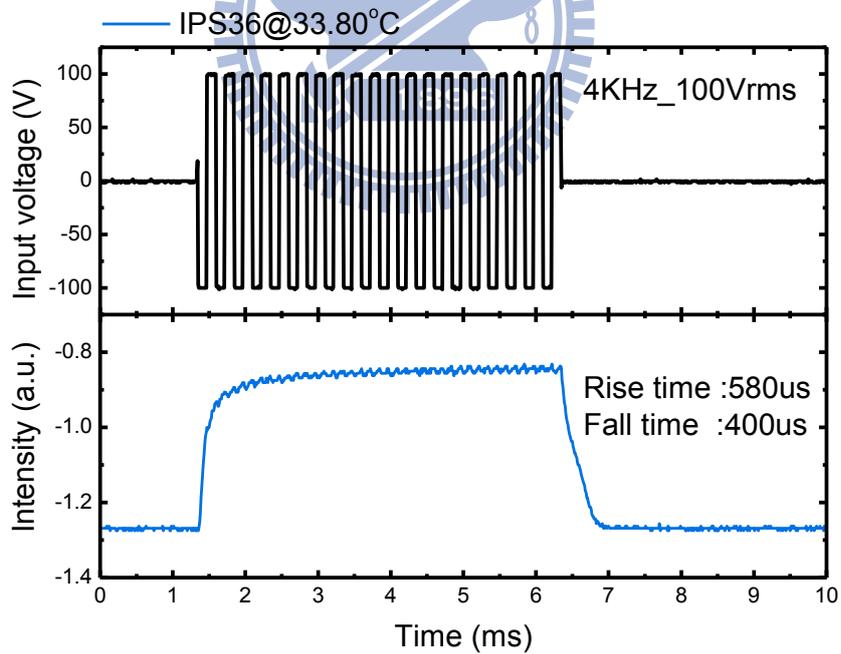


圖 3-2-11 BPLC-1+3.05% 高分子單體照光後，反應時間量測。

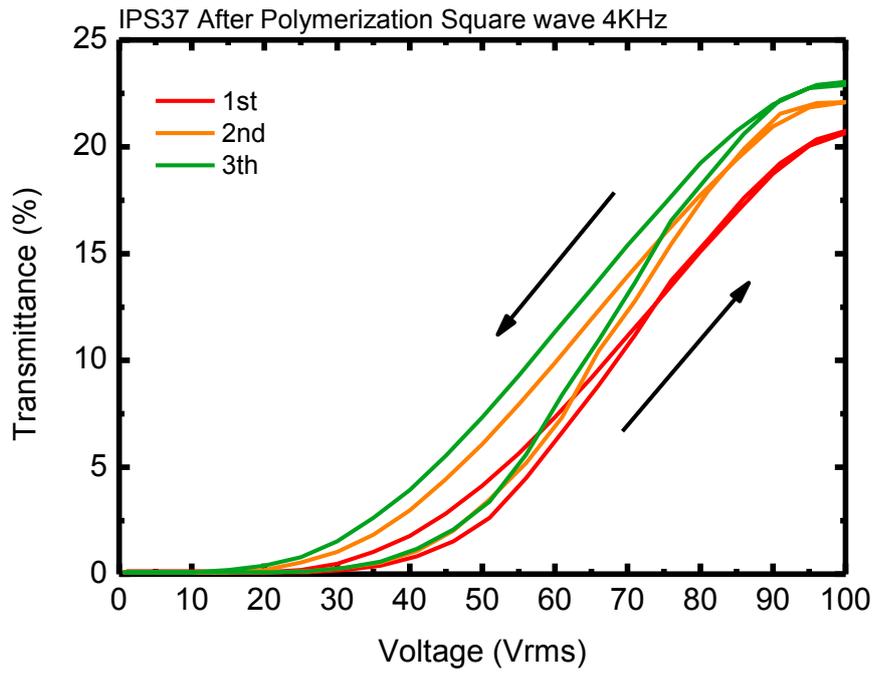


圖 3-2-12 BPLC-1+4.82% 高分子單體照光後，加電壓量測穿透率。

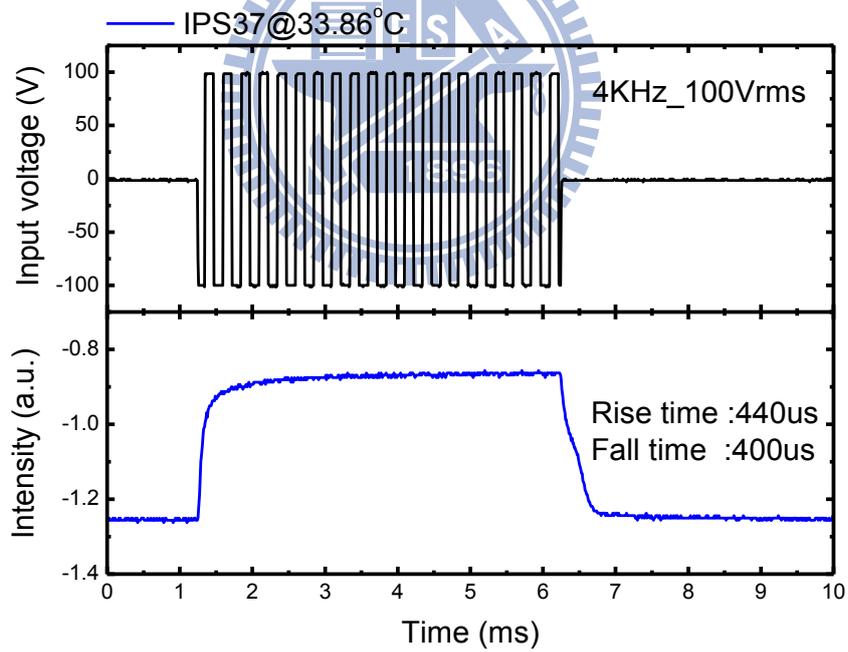
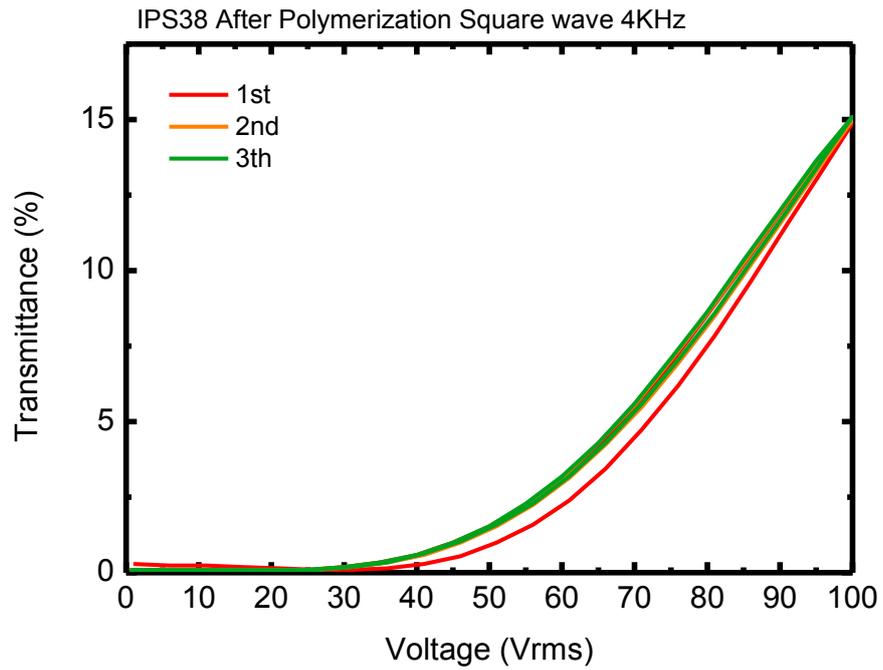
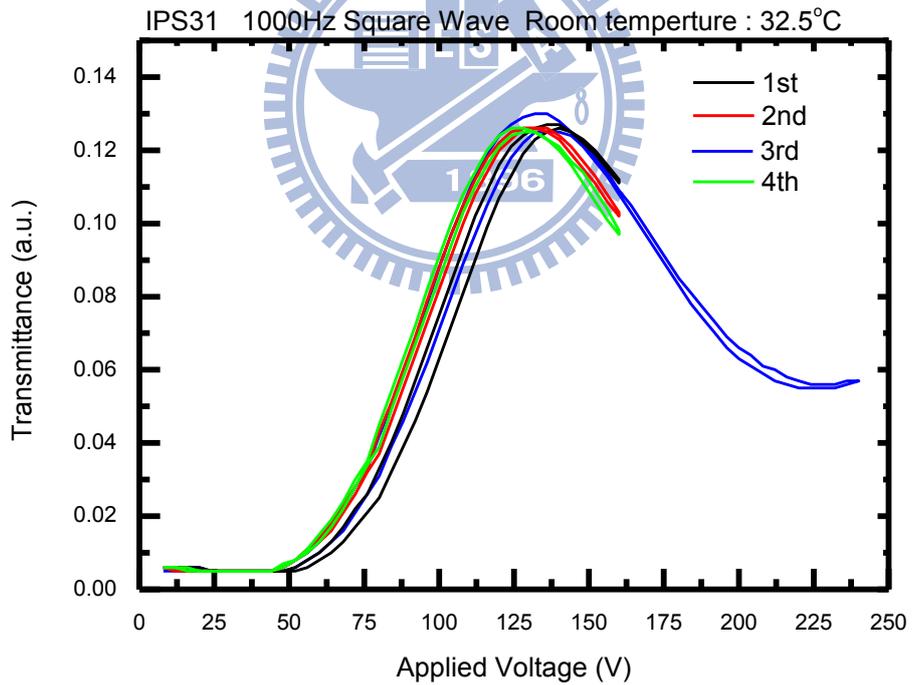


圖 3-2-13 BPLC-1+4.82% 高分子單體照光後，反應時間量測。



(a)



(b)

圖 3-2-14(a)(b) BPLC-1+7.9% 高分子單體照光後，加電壓量測穿透率。

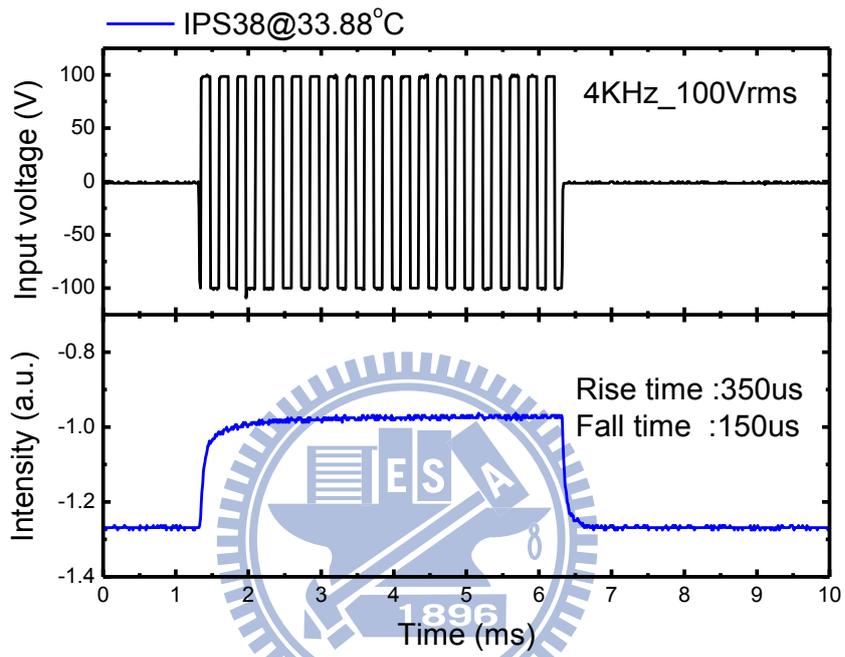


圖 3-2-15 BPLC-1+7.9% 高分子單體照光後，反應時間量測。

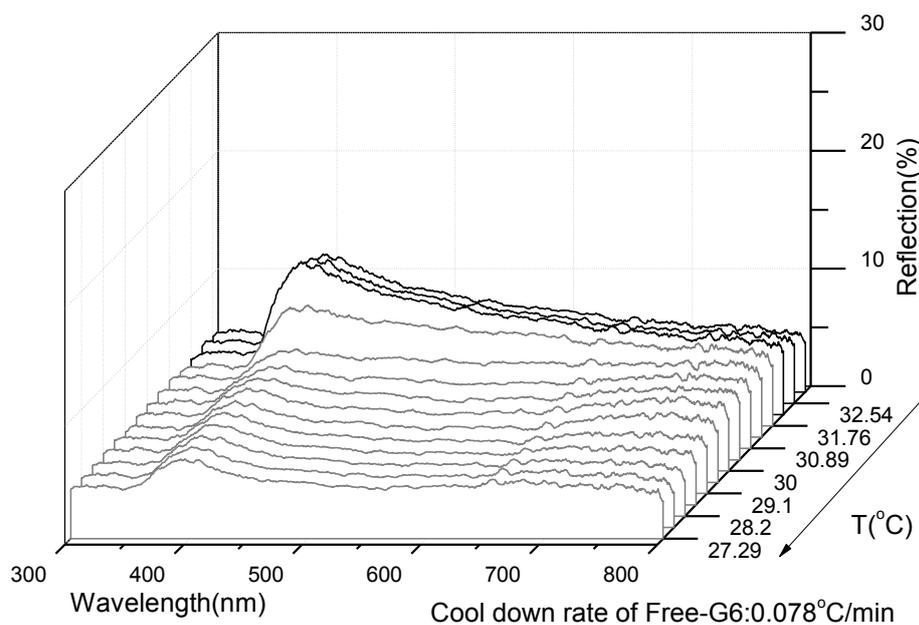


圖 3-2-16 BPLC-1 (92.1wt%)+ EHA& RM257& DMPA (7.9wt%)，照光前在降溫過程中於自由表面上之反射光譜。

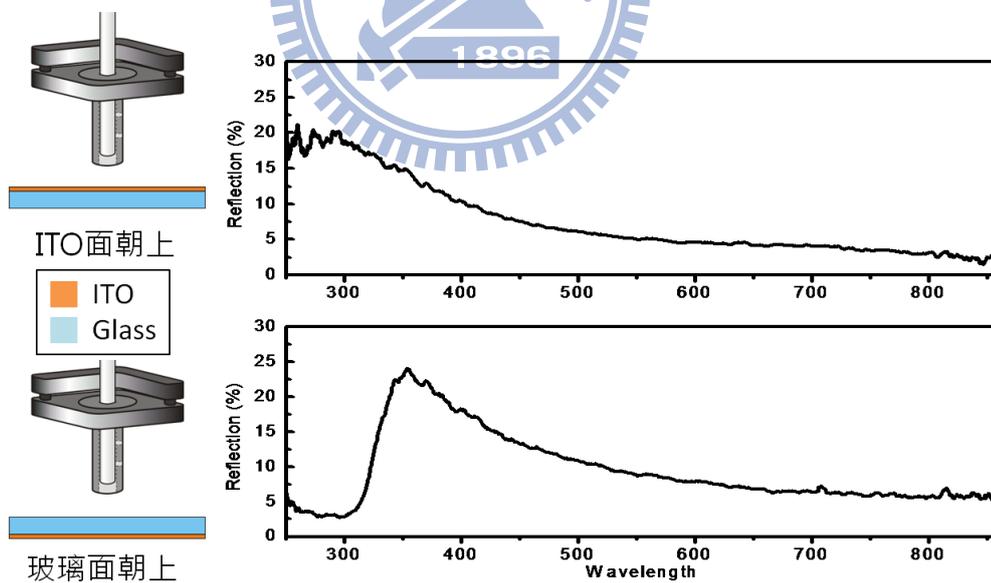
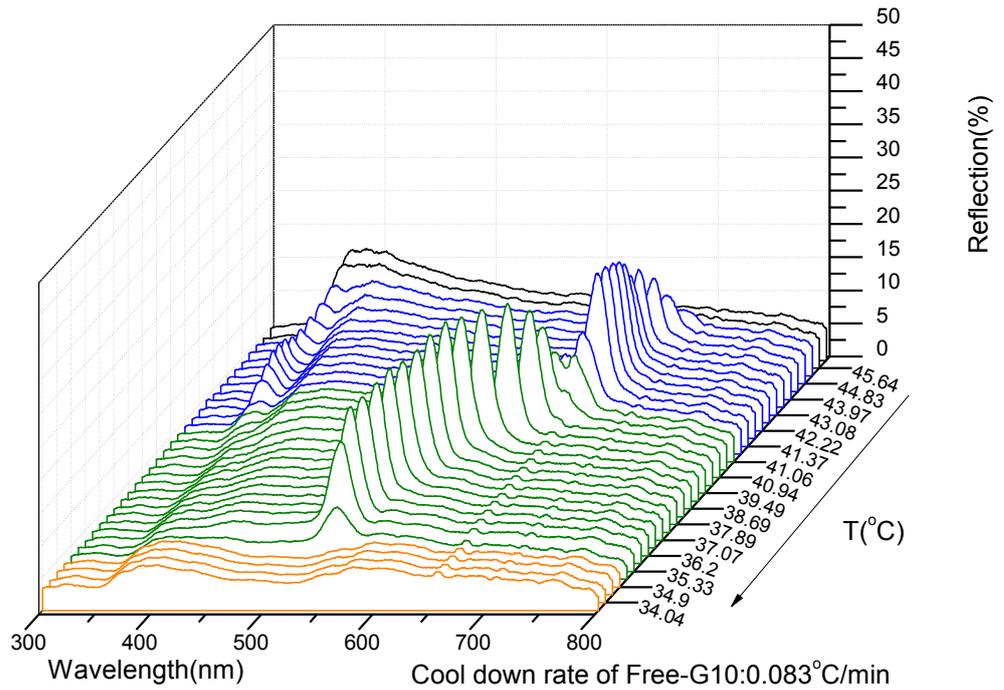
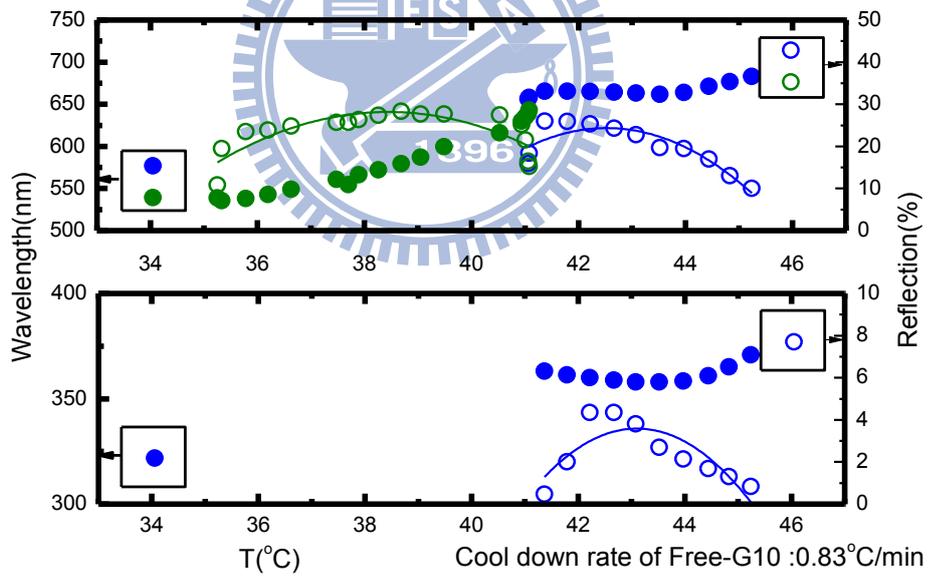


圖 3-2-17 ITO 玻璃之反射光譜(a) ITO 面朝上(b)玻璃面朝上。



(a)



(b)

圖 3-2-18(a) BPLC-1(91.7wt%)+ RM257& DMPA (8.3wt%)，照光前在降溫過程中於自由表面上之反射光譜圖，(b)為(a)圖反射峰值波長與反射率對溫度做圖。

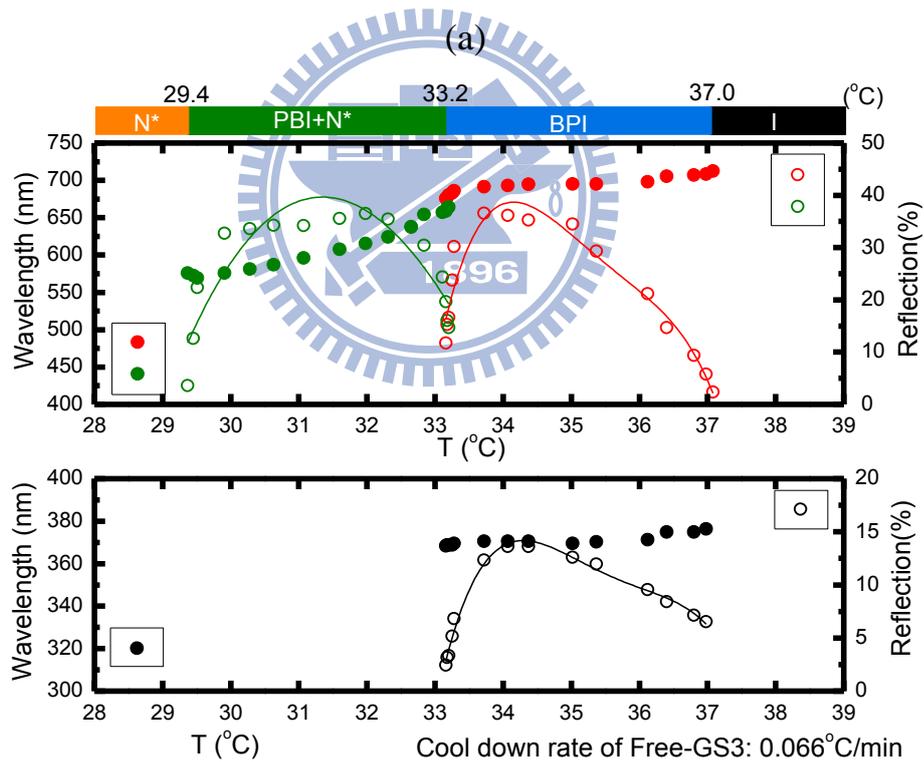
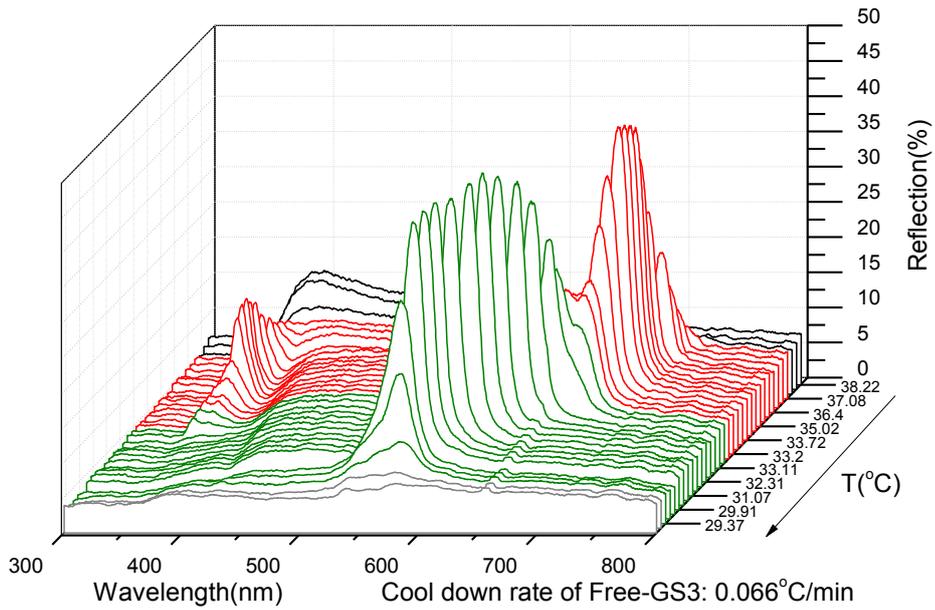
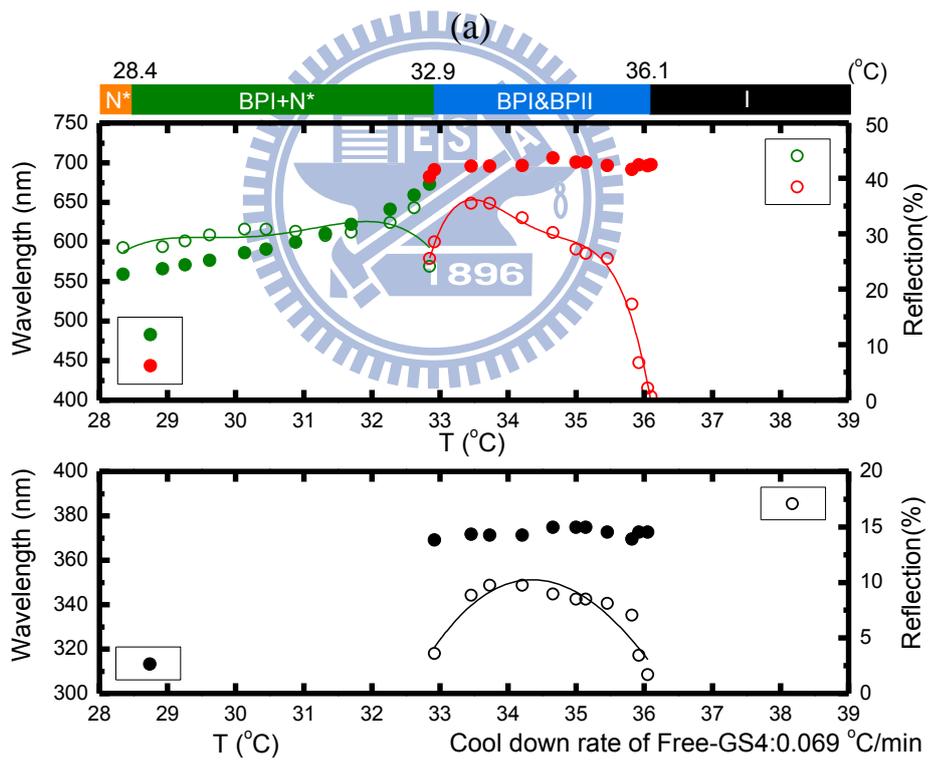
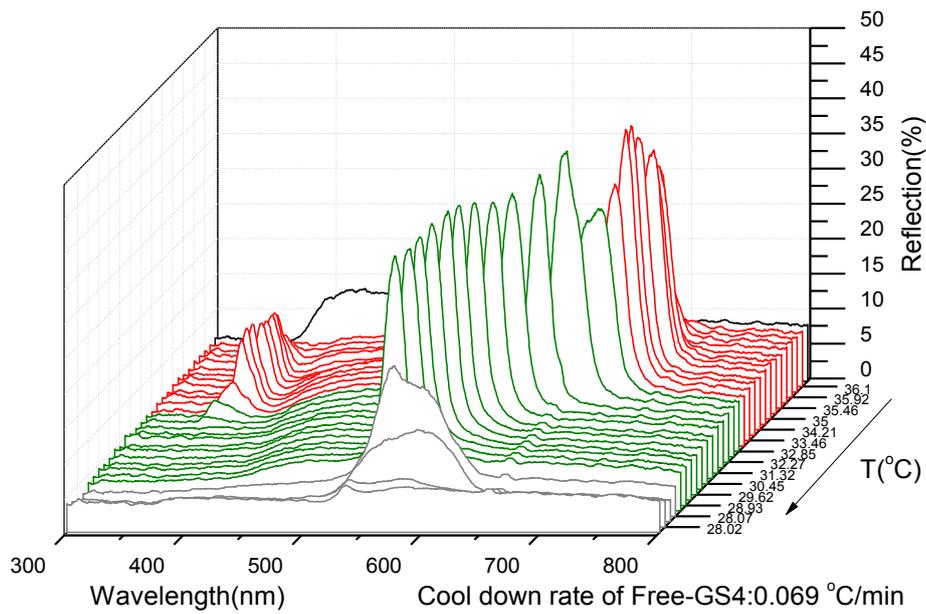


圖 3-2-19(a) BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)照光前在自由表面中降溫過程反射光譜圖，(b)為(a)圖反射峰值波長與反射率對溫度做圖。



(b)

圖 3-2-20(a) BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)照光後在自由表面中降溫過程反射光譜圖，(b)為(a)圖反射峰值波長與反射率對溫度做圖。

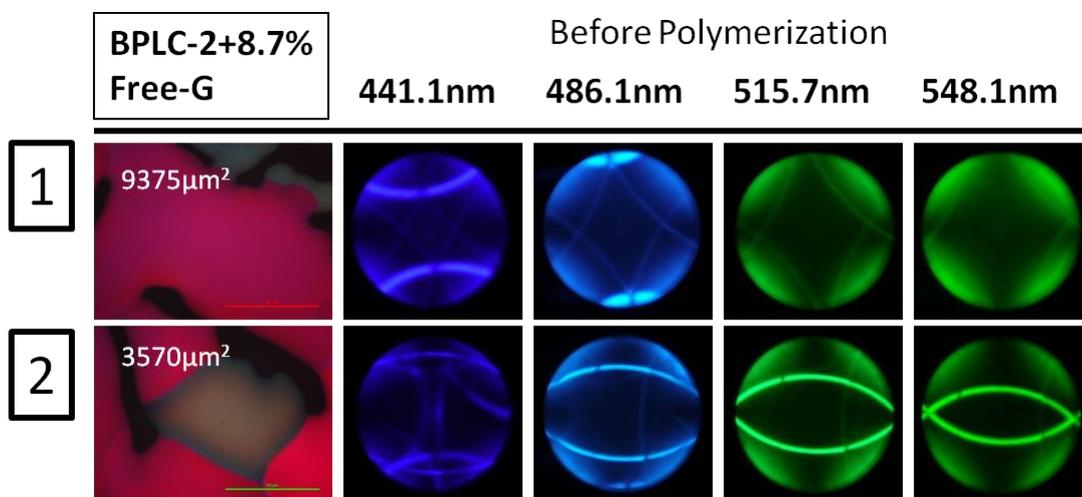


圖 3-2-21 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)照光前，在 37°C 自由表面樣品中使用 441.1nm、486.1nm、515.7nm 與 548.1nm 波段之科索圖案。

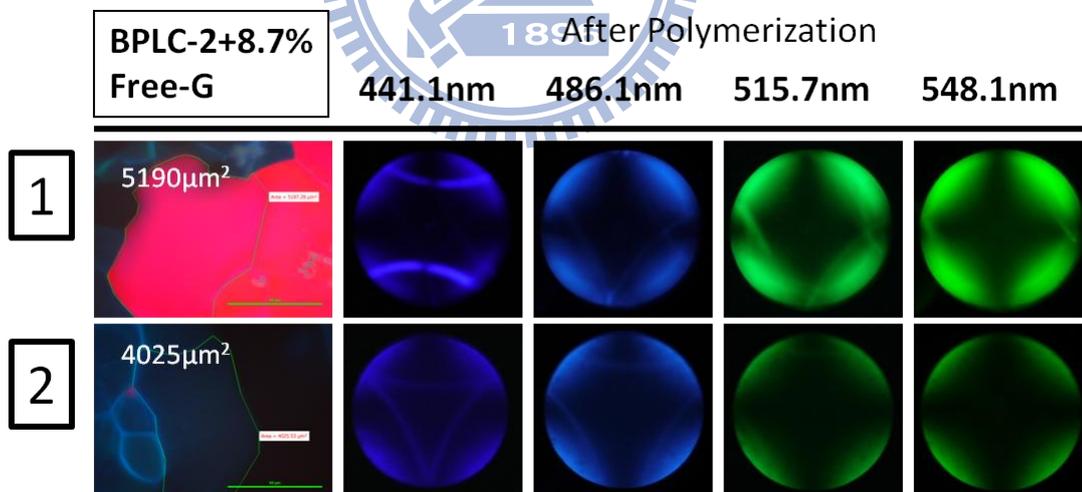


圖 3-2-22 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)照光後，在 36°C 自由表面樣品中使用 441.1nm、486.1nm、515.7nm 與 548.1nm 波段之科索圖案。

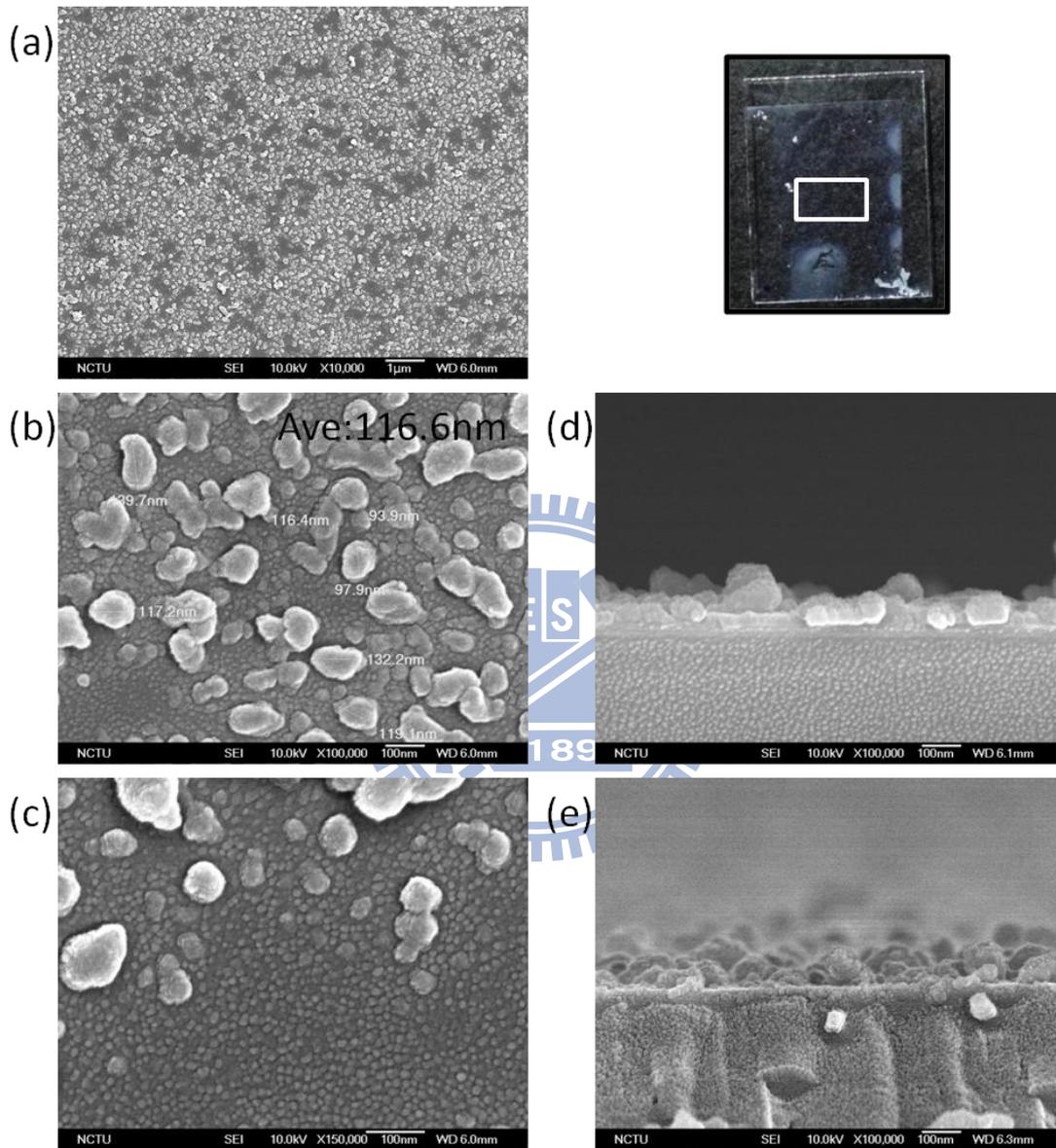


圖 3-2-23 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(UVA, <5min)後上基板，白色框區域中 SEM 圖(a)~(c)為表面圖在不同區的結果，(d) (e) 為截面圖在不同區的結果。

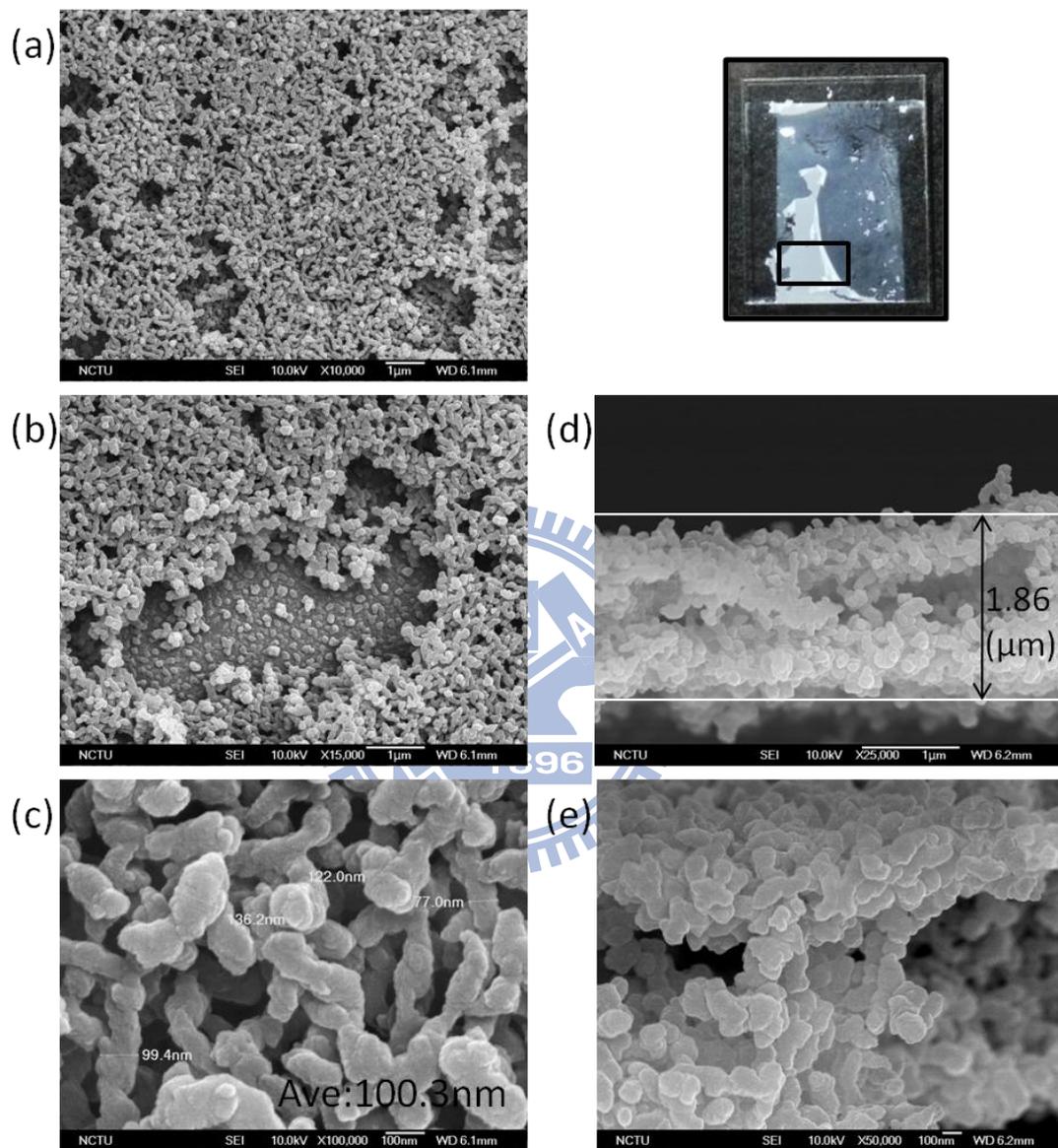


圖 3-2-24 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(UVA, <5min)後下基板，黑色框區域中 SEM 圖(a)~(c)為表面圖在不同尺度的結果，(d) (e) 為截面圖在不同區的結果。

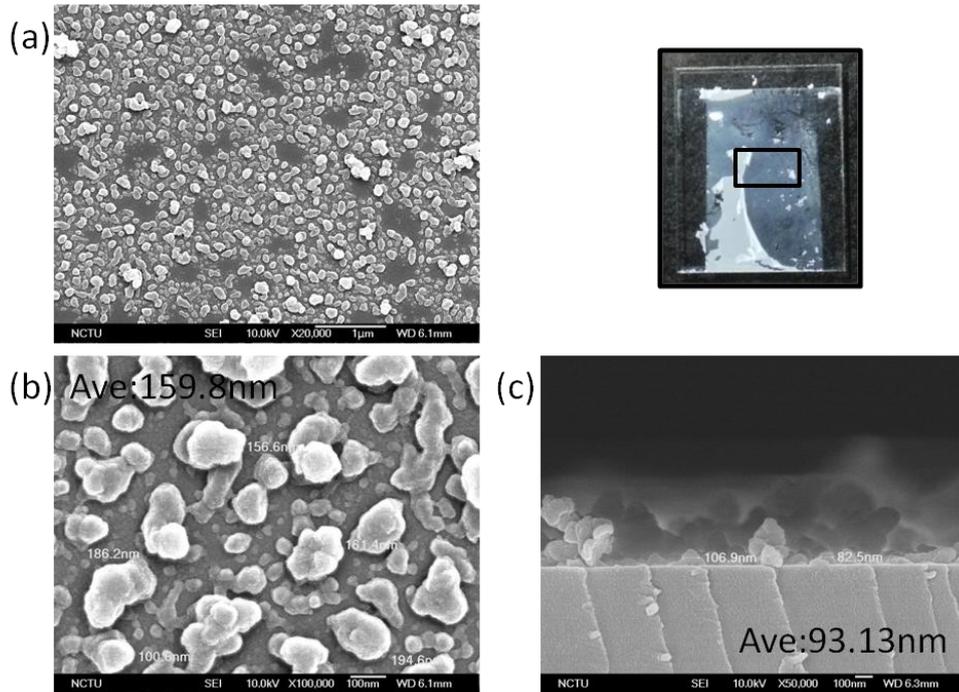


圖 3-2-25 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(UVA, <5min)後下基板，黑色框區域中 SEM 圖(a) (b)為表面圖在不同尺度的結果，(c)為截面圖結果。

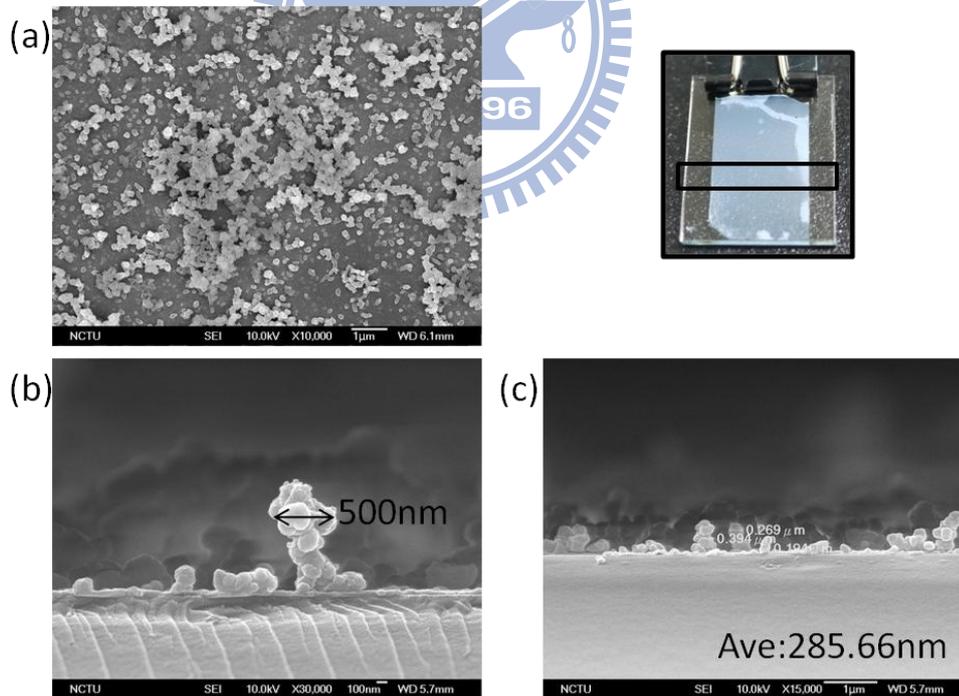


圖 3-2-26 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(UVA, 3hr)後上基板，黑色框區域中 SEM 圖(a)為表面圖的結果，(c) (d)為截面圖結果。

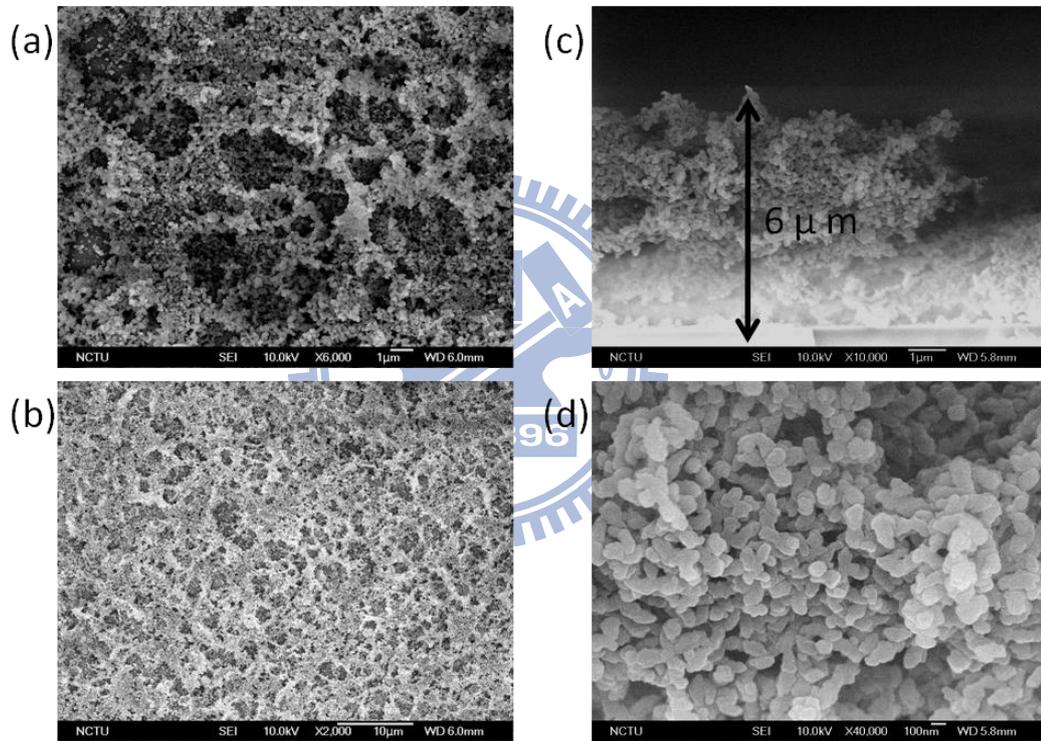
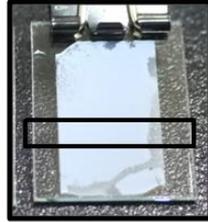


圖 3-2-27 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(UVA, 3hr)後下基板，黑色框區域中 SEM 圖(a)(b)為表面圖的結果，(c)(d)為截面圖結果。

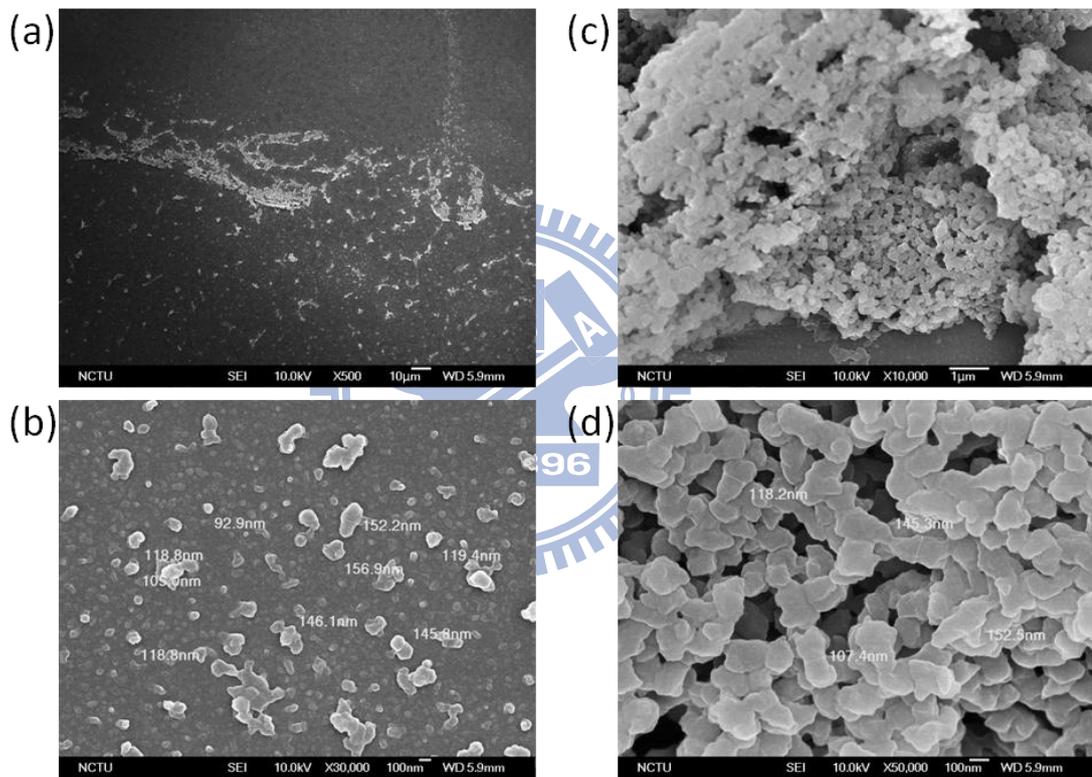


圖 3-2-28 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(LED, 8min)後上基板，白色框區域中 SEM 圖(a)~(d)為表面圖在不同尺度下的結果。

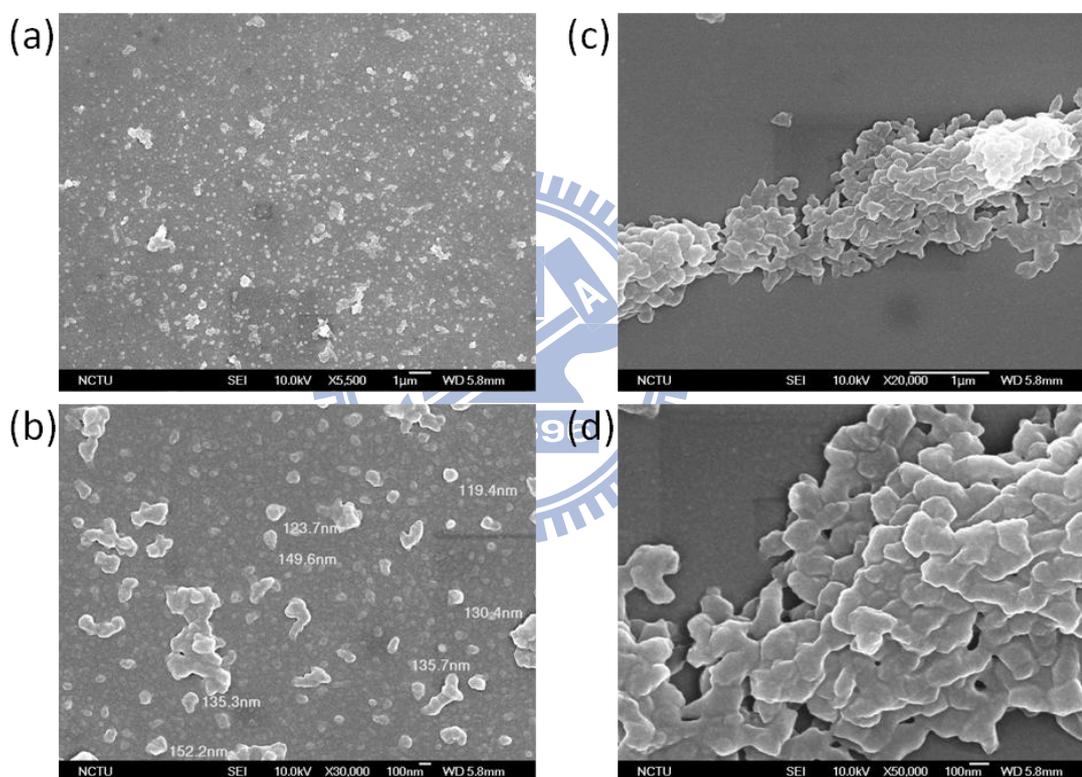
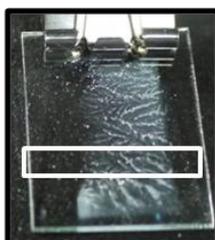


圖 3-2-29 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(LED, 8min)後下基板，白色框區域中 SEM 圖(a)~(d)為表面圖在不同尺度下的結果。

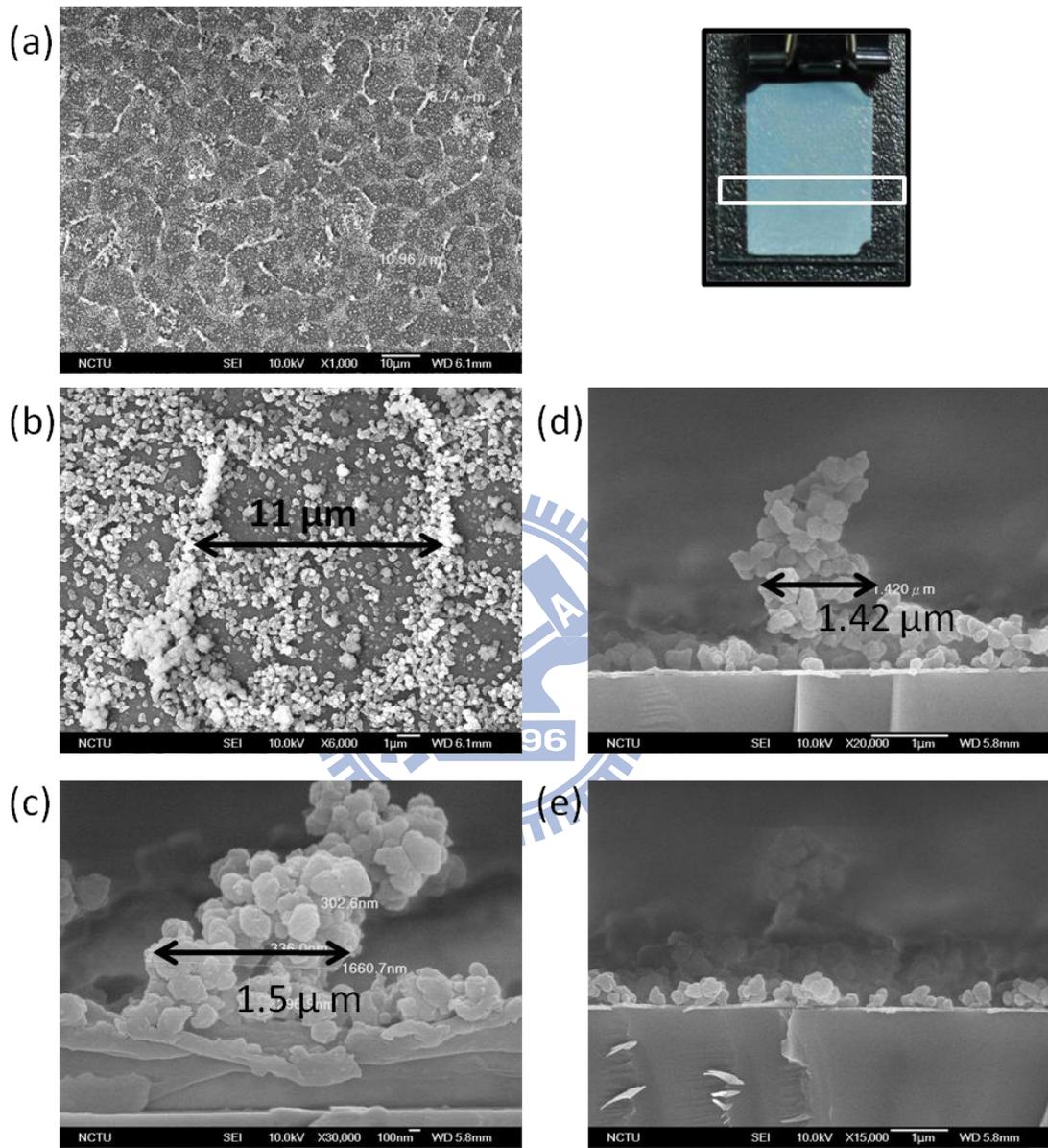


圖 3-2-30 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(LED, 6hr)後上基板，白色框區域中 SEM 圖(a) (b)為表面圖在不同尺度的結果，(c)~ (e)為截面圖的結果。

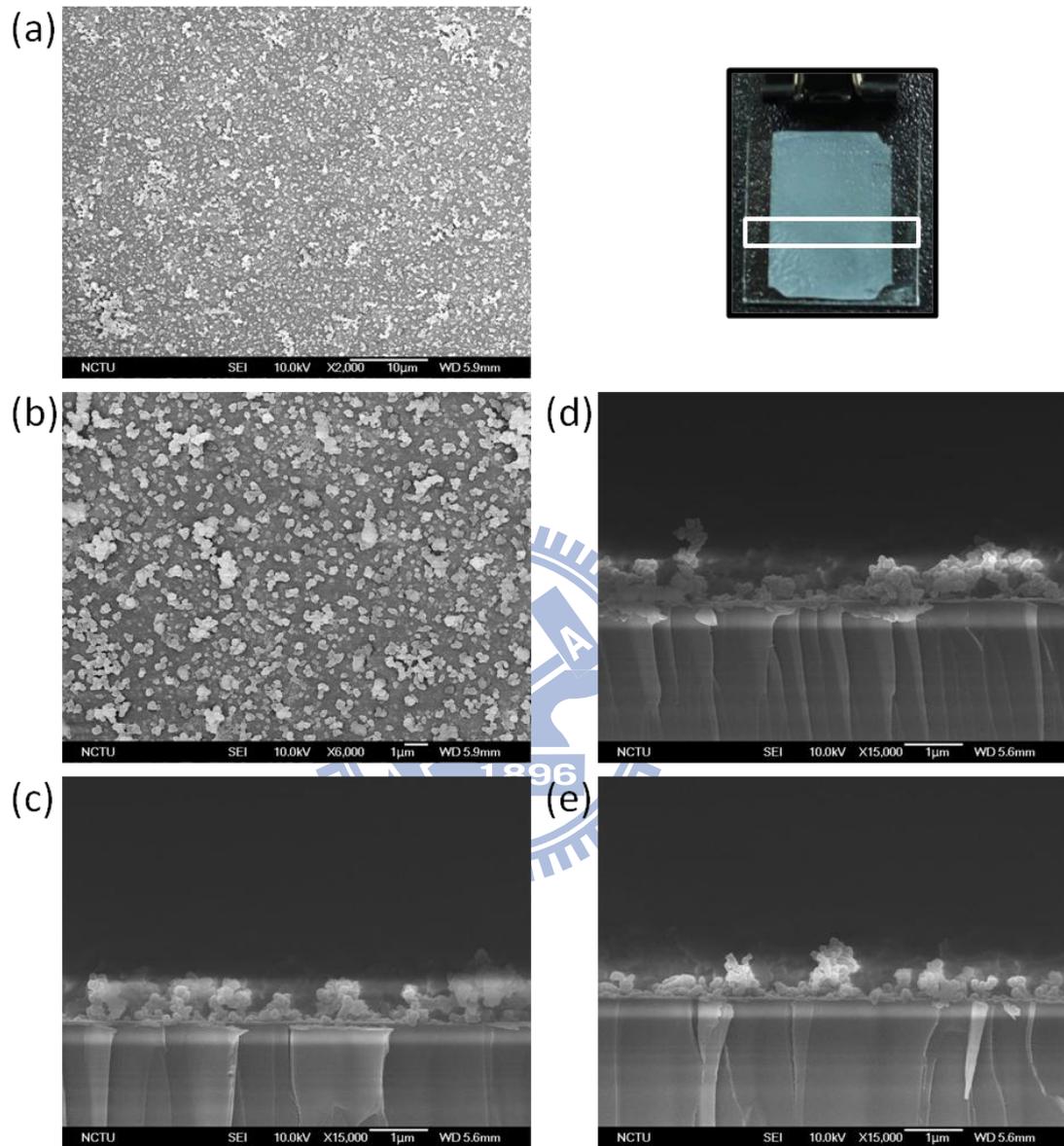


圖 3-2-31 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)在樣品盒中照光(LED, 6hr)後下基板，白色框區域中 SEM 圖(a) (b)為表面圖在不同尺度的結果，(c)~ (e)為截面圖在不同區的结果。

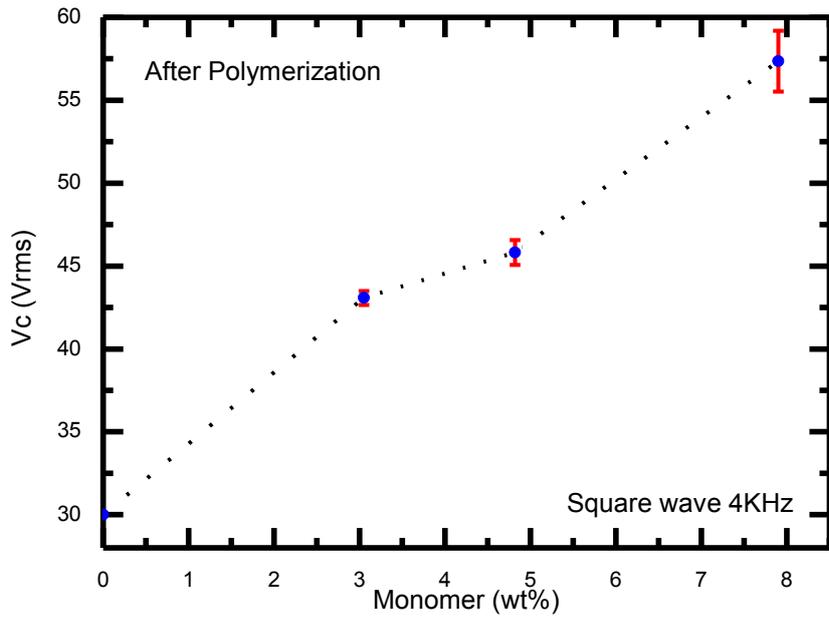


圖 4-1-1 高分子聚合物比例樣品對臨界電壓關係圖

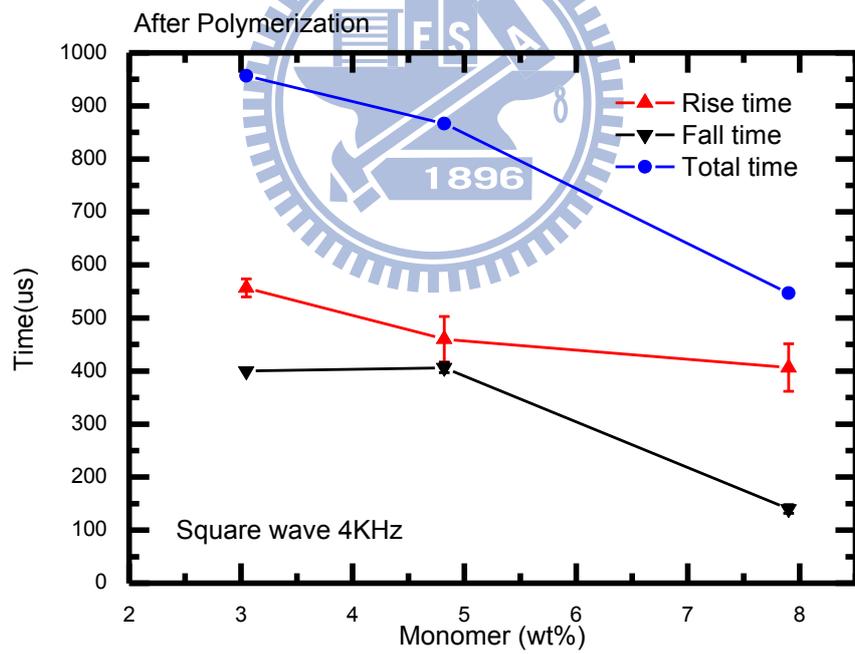


圖 4-1-2 高分子聚合物比例樣品對反應時間關係圖

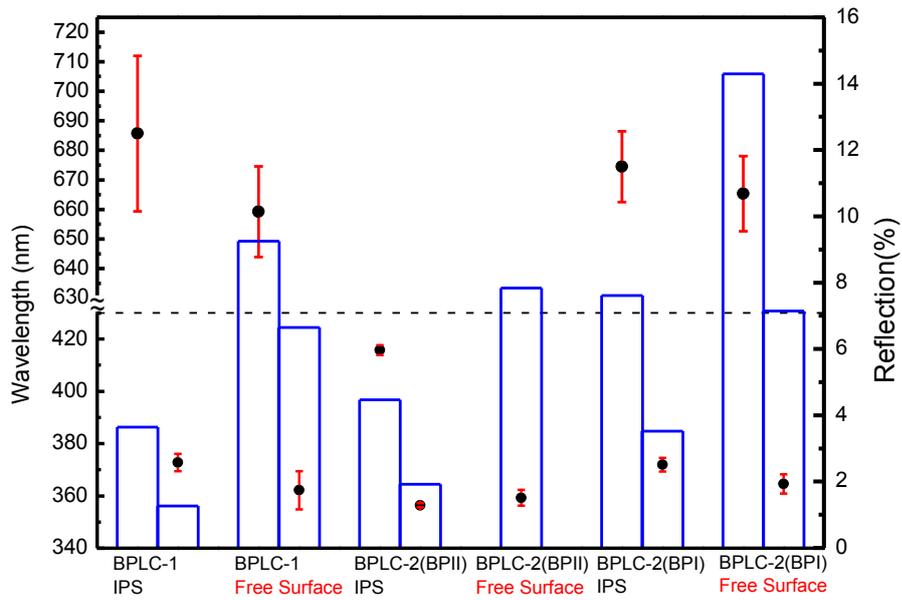


圖 4-2-1 BPLC-1 與 BPLC-2 於 IPS 樣品盒中與自由表面上反射光譜與強度比較圖。

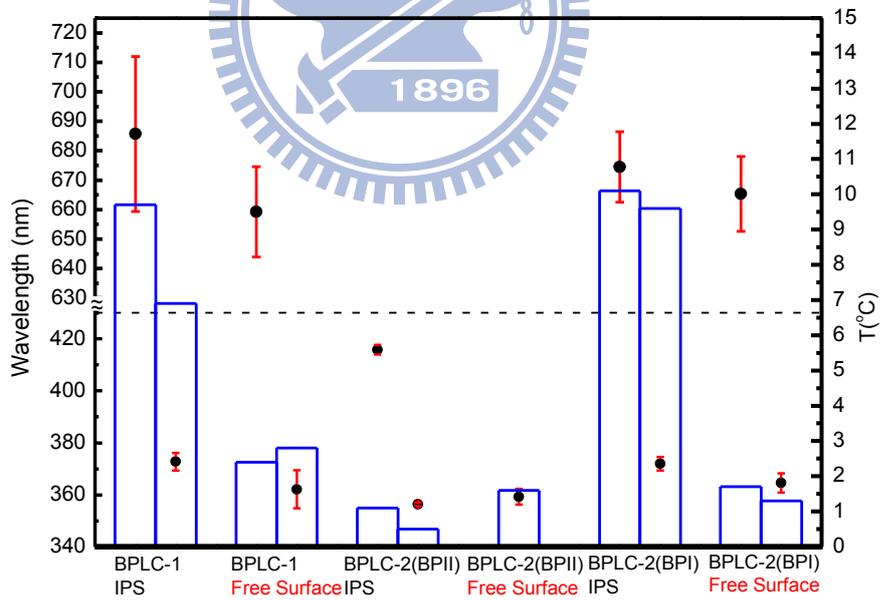


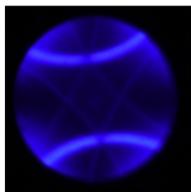
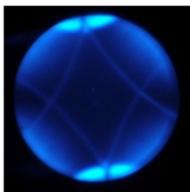
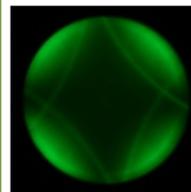
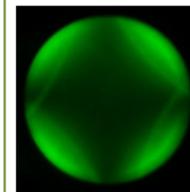
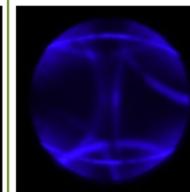
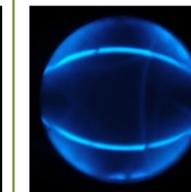
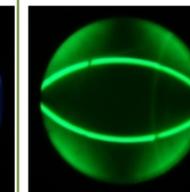
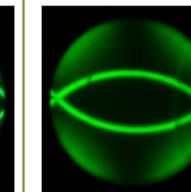
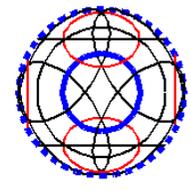
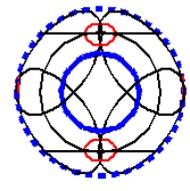
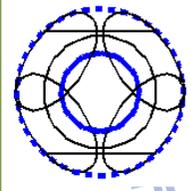
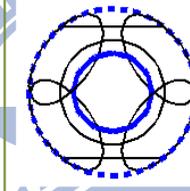
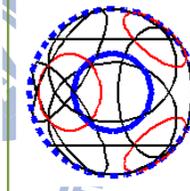
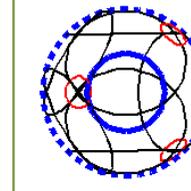
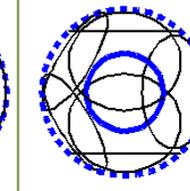
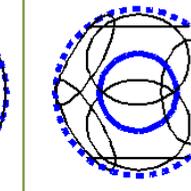
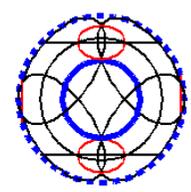
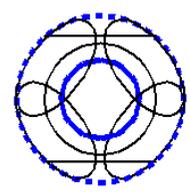
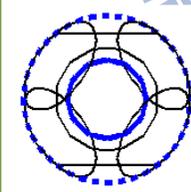
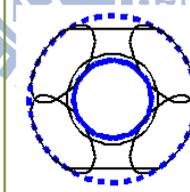
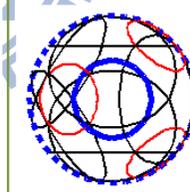
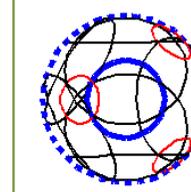
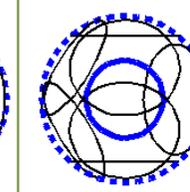
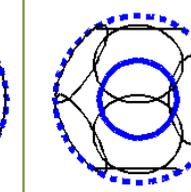
圖 4-2-2 BPLC-1 與 BPLC-2 於 IPS 樣品盒中與自由表面上反射光譜與溫度寬度比較圖。

28° ——— 90° - - -	(100)			(110)		(111)	
	441.1nm	515.7nm	548.1nm	441.1nm	515.7nm	441.1nm	515.7nm
Data (IPS45)							
$n^*a=$ 294.00 (nm)							
$n^*a=$ 308.66 (nm)							

圖 4-3-1 BPLC-2 於 IPS 樣品盒中，科索圖案實驗結果與理論計算結果比較圖。

28° ——— 90° - - -	(100)			(110)			(111)No Mirror		
	441.1nm	515.7nm	548.1nm	441.1nm	515.7nm	548.1nm	441.1nm	486.1nm	515.7nm
Data (Free-GS1)									
$n^*a=294.00$ (nm)									
$n^*a=311.76$ (nm)									

圖 4-3-2 BPLC-2 於自由表面上，科索圖案實驗結果與理論計算結果比較圖。

27.7°  90° 	(110)				(112) No Mirror			
	441.1nm	486.4nm	515.7nm	548.1nm	441.1nm	486.4nm	515.7nm	548.1nm
Data (Free-GS3)								
$n^*a=495$ (nm)								
$n^*a=460$ (nm)								

(110)  , (200) 

圖 4-3-3 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)照光前於自由表面上，科索圖案實驗結果與理論計算結果比較圖。

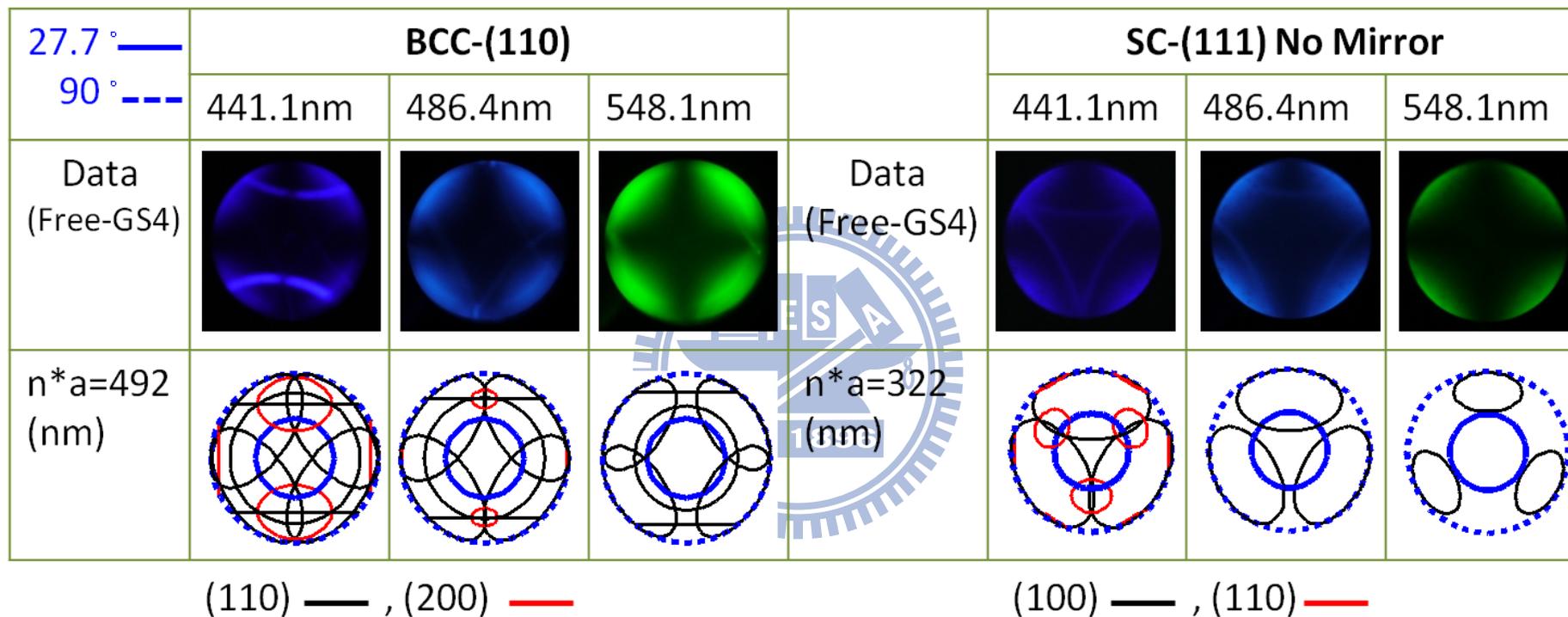


圖 4-3-4 BPLC-2+ RM257& DMPA (8.7wt%)照光後於自由表面上，科索圖案實驗結果與理論計算結果比較圖。

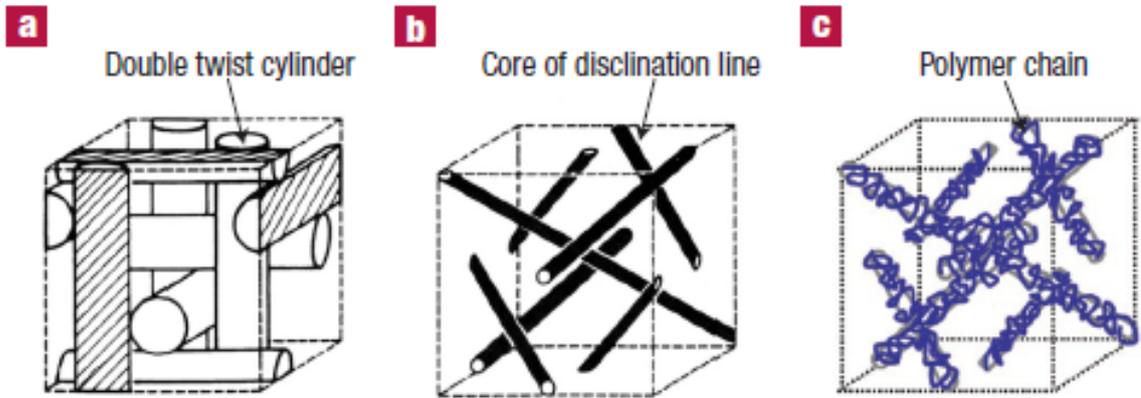


圖 4-4-1 菊池教授所提出的高分子聚合物模型[1]。

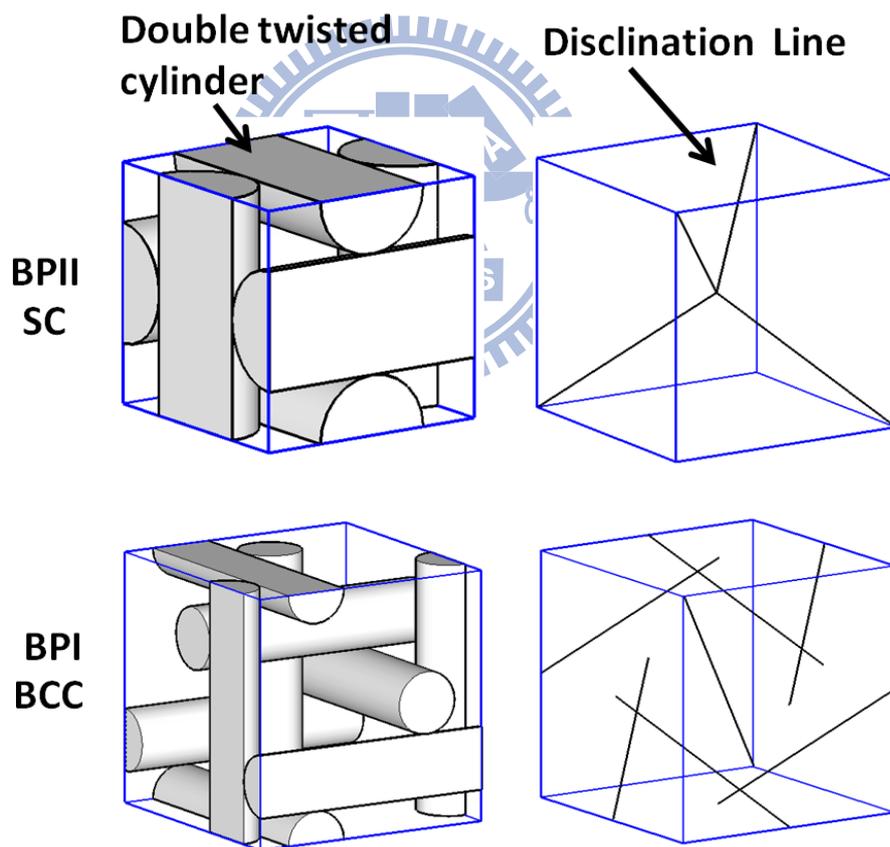


圖 4-4-2 藍相液晶 SC 與 BCC 結構，雙螺旋圓柱與向錯線位子參考示意圖。

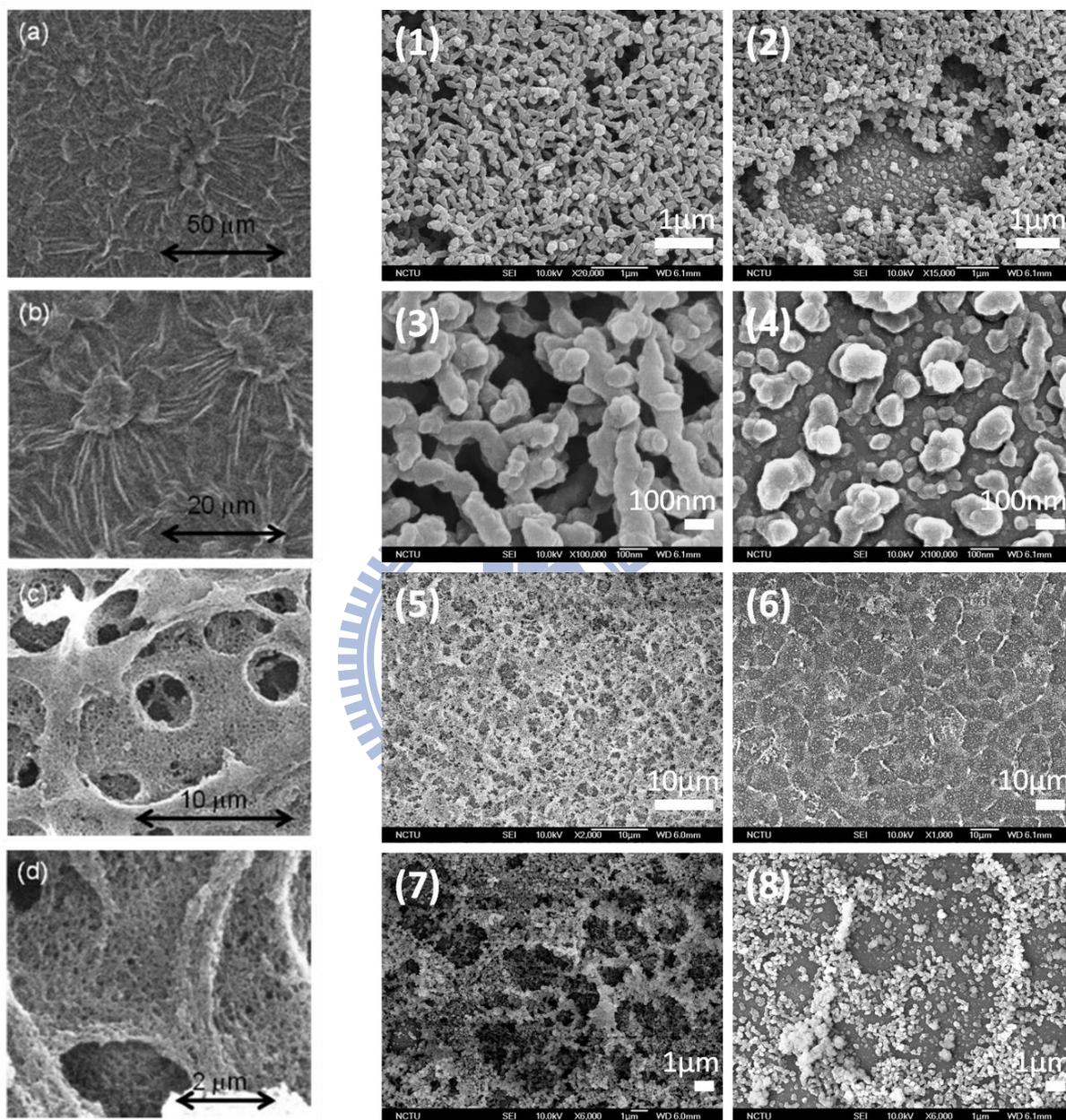
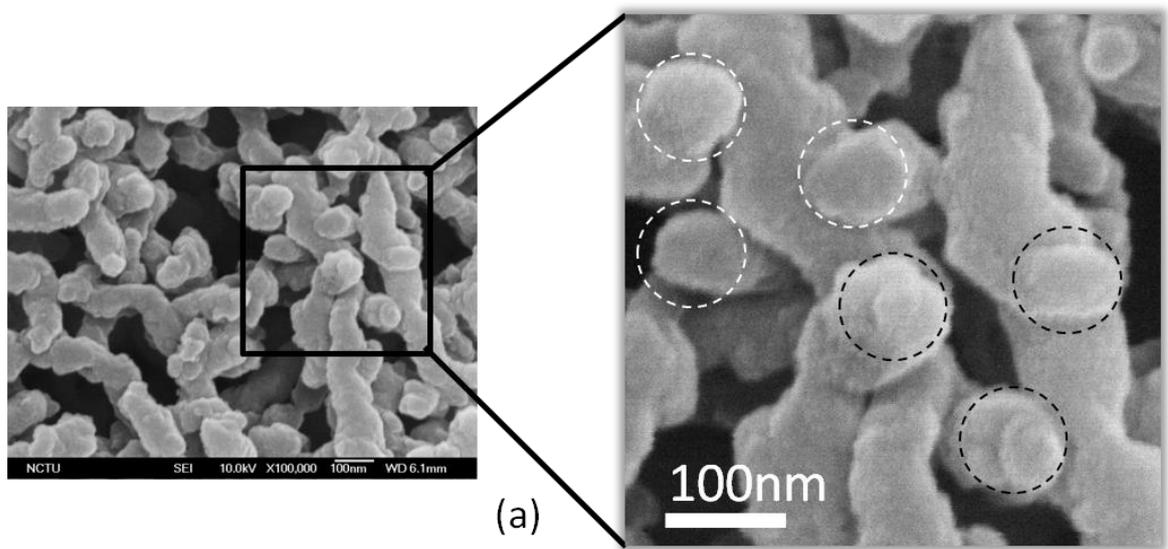
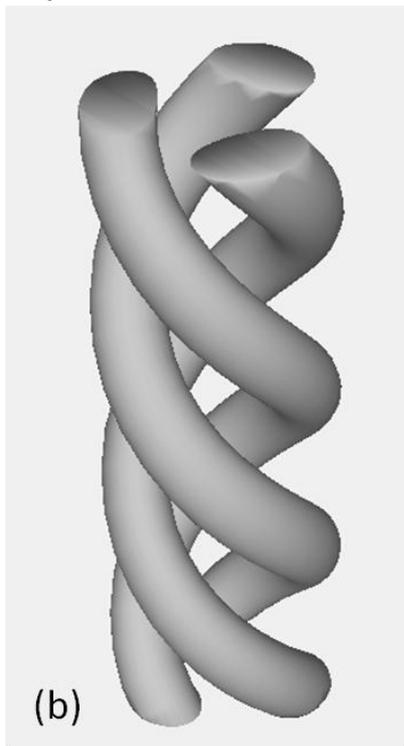


圖 4-4-3 (a)~(d)為簡良吉教授團隊所拍攝的 SEM 圖[11],(1)~(8)為本論文所拍攝之 SEM 結果。



Spirallike Structure



Polymer networks

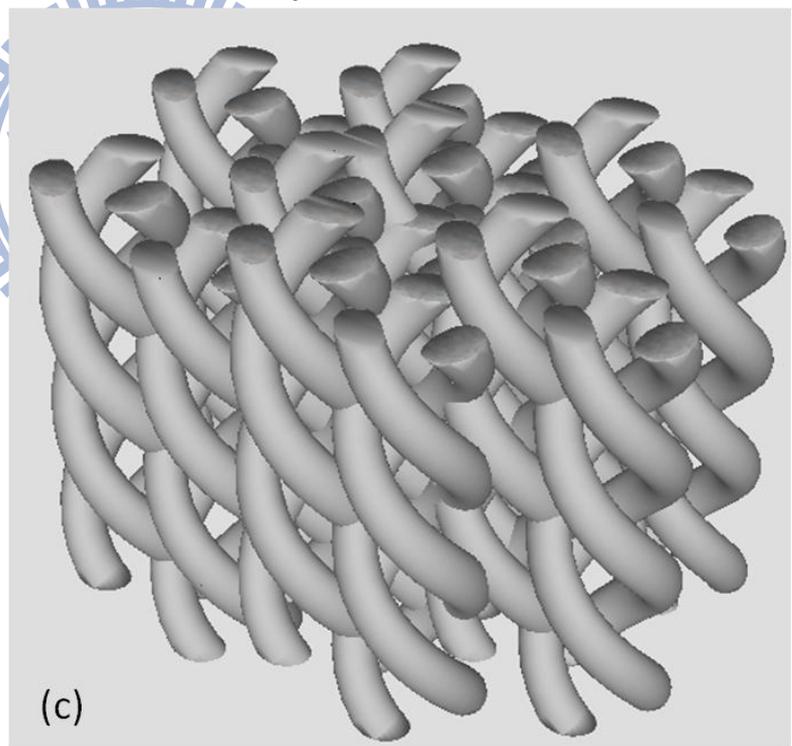


圖 4-4-4 (a)為圖 4-4-3(3)的放大圖，(b)為螺旋狀的高分子聚合物結構，(c)為高分子聚合物網絡。