

# 國立交通大學

平面顯示技術學位學程

碩士論文

含彎曲核心雙光軸向列相主體及旋光摻雜體

藍相液晶材料之研究

Study of Blue Phase LC Materials Containing

Bent-Core Biaxial Nematic Hosts and Chiral Dopants

研究生：張皇賢

指導教授：林宏洲 博士

中華民國一百年十月

含彎曲核心雙光軸向列相主體及旋光摻雜體

藍相液晶材料之研究

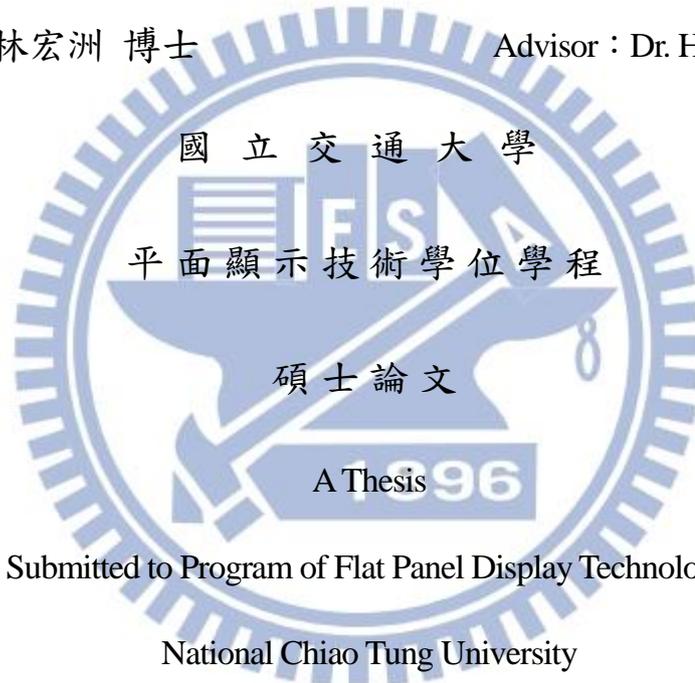
Study of Blue Phase LC Materials Containing Bent-Core Biaxial  
Nematic Hosts and Chiral Dopants

研究生：張皇賢

Student：Huang-Hsieh Chang

指導教授：林宏洲 博士

Advisor：Dr. Hong-Cheu Lin



Submitted to Program of Flat Panel Display Technology

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in

Program of Flat panel Display Technology

October 2011

Hsinchu, Taiwan

中華民國一十年十月

# 含彎曲核心雙光軸向列相主體及旋光摻雜體 藍相液晶材料之研究

研究生：張皇賢

指導教授：林宏洲 博士

國立交通大學平面顯示技術學位學程

## 摘要

本實驗以實驗室自行合成具旋光性之香蕉型液晶混入同系列雙光軸向列相香蕉型液晶來穩定藍相 (BPIII) 並改善其光電特性。利用此新混摻方式，在混摻系統 A、B 實驗中均使藍相液晶獲得穩定與光電性質改善。系統 A 中所誘導出的藍相最寬可由 39°C 持續到室溫，應答時間也達到數毫秒，最大亮度及對比獲得提高。而驅動電壓過高的課題留待後續實驗改善。系統 B 於分子連結段加入極性官能基 F 離子來增強 dipole，預期可以降低驅動電壓與增加亮度，但其藍相溫寬過窄 (<1.5°C) 而無法做光電量測。未來將於系列 A 香蕉型硬段增加 dipole 能力 (OMe→CN) 來加強分子自身的側向極性，使之較易被電場誘導，並藉由混摻可以在不影響應答時間下再提高最大亮度與對比。

關鍵字：藍相液晶、BPIII、雙光軸向列相香蕉型液晶

# Study of Blue Phase LC Materials Containing Bent-Core Biaxial Nematic Hosts and Chiral Dopants

Student : Huang-Hsieh Chang

Advisor : Dr. Hong-Cheu Lin

Program of Flat panel Display Technology

National Chiao Tung University

## Abstract

The liquid crystals synthesized which showed blue phase were mixed with compounds with similar structure and displayed nematic phase in order to stable mesophases, extend temperature ranges of liquid crystal (LC) range, increase the luminescence (L) and contrast ratio (CR) of our LC in in-plane switching cells. In our class A, BP was extend to 39 °C, as well, the L and CR were improved. The response times were all in millisecond class. However, the L was not saturated, and this issue needed to be resolved by synthesizing LC with functional groups with stronger dipole. For this purpose, class B containing fluorine and a chiral soft chain (OXD5B7\*) and with blue phase about 0.2 °C were studied. The mixture of OXD5B7\* and its derivatives displayed BPIII about 1.5 °C and O-E properties can not be done. In the future, class A will be modified by replacing

functional (OMe→CN) to induce stronger dipole and with BP range in room temperature, furthermore, by mixture process, the L and CR could be further improved.

Key word : Blue Phase Liquid Crystal, BPIII, Biaxial Nematic Liquid Crystal



## 致謝

兩年多的碩士進修過程讓我眼界格外開展，體會學識寶庫是需要自我深耕細讀才能豐收的。特別感謝林宏洲 教授開啟我這扇學習之門，並給予學生精神上的支持與課業上的解惑。另外，也感謝陳皇銘 教授與林怡欣 教授口試上的指導，讓學生我可以有多元思考訓練和邏輯上修正。

謝謝奕宏 學長一路來的相伴，在實驗上給予寶貴建議，論文撰寫上陪我規畫與研究，做人處事上更是學弟我日後需仿效的對象。感謝好友童騰賦、吳玫慧，與我在學業上一起打拼，互相加油打氣，更不時提醒我關心我。

最後，感謝女友 蘇昱瑄、和我親愛的家人，沒有你們的支持與幫助，工作與學業上的磨耗讓我格外感到煎熬與辛苦，這份得來不易的榮耀，願與你們一起共享。

# 目錄

頁次

摘要	.....	I
Abstract	.....	II
目錄	.....	V
表目錄	.....	VI
圖目錄	.....	VII
第一章 序論	.....	1
1-1 前言	.....	2
1-2 液晶簡介	.....	4
1-3 藍相液晶	.....	6
1-4 香蕉型液晶簡介	.....	12
1-5 研究動機與方向	.....	19
第二章 實驗部分	.....	20
第三章 結果與討論	.....	29
第四章 結論與未來望	.....	67
參考文獻	.....	70

## 表目錄

表一. 實驗室合成香蕉型 (bent-core) 化合物.....	21
表二. 混摻實驗系統設計.....	30
表三. 系統 A 香蕉型 OXD6 混摻 OXD7* 化合物 POM.....	32
表四. 系統 A 香蕉型 OXD6 混摻市售型 chiral dopant 化合物 POM....	33
表五. 系統 A 混摻化合物相轉變溫度及溫寬.....	41
表六. 磁場誘導對藍相液晶分子排列變化.....	47
表七. OXD6/市售型 chiral dopant 混摻化合物之最大亮度與對比.....	52
表八. 系統 B 香蕉型 OXD5B7F 混摻 OXD5B7F* 化合物 POM.....	60
表九. 系統 B 混摻化合物相轉變溫度及溫寬.....	64

## 圖目錄

圖一. 2008 SID 展覽 — 三星公司藍相液晶顯示器.....	3
圖二. 液晶排列方式 Nematic、Smectic、Cholesteric.....	6
圖三. 藍相液晶介於 Isotropic & Chiral nematic 溫寬間結構.....	7
圖四. 藍相液晶之 cylinder 排列結構.....	8
圖五. 藍相液晶 cubic 排列 BPI、BPII、BPIII.....	9
圖六. 藍相降溫產生之不同液晶結構.....	10
圖七. 藍相結構之分子旋性 (chirality) 差異.....	10
圖八. 彎曲型液晶分子基本結構.....	13
圖九. 雙光軸向列香蕉型液晶之 XRD 結構區分示意.....	14
圖十. 香蕉型藍相液晶 (Bent-core BPLC).....	15
圖十一. Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子.....	16
圖十二. 不對稱雙分子結構(單一成份)具有藍相液晶相.....	17
圖十三. 不同 dipole 強度( $\kappa$ )形成雙光軸向列( $N_B$ )角度變化.....	18
圖十四. 測試樣品於 Isotropic 溫度利用重力注入 IPS cell .....	25
圖十五. 應答時間量測曲線定義.....	28
圖十六. 電壓對穿透度曲線量測方式與設備架構.....	28
圖十七. OXD 系列雙光軸向列香蕉型化合物之 N 相溫寬比較.....	31
圖十八. 化合物 OXD6 之 DSC 圖譜 10°C/min.....	34

圖十九. OXD6 / OXD7* (80/20 wt%) 之 DSC 圖譜 5°C/min.....	35
圖二十. OXD6 / OXD7* (60/40 wt%) 之 DSC 圖譜 5°C/min.....	35
圖二十一. OXD6 / OXD7* (60/40 wt%) 之 DSC 圖譜 10°C/min.....	36
圖二十二. OXD6 / OXD7* (40/60 wt%) 之 DSC 圖譜 5°C/min.....	37
圖二十三. OXD6 / OXD7* (40/60 wt%) 之 DSC 圖譜 10°C/min.....	37
圖二十四. OXD6 / OXD7* (20/80 wt%) 之 DSC 圖譜 5°C/min.....	38
圖二十五. 化合物 OXD7* 之 DSC 圖譜 10°C/min.....	39
圖二十六. OXD6 / ZLI 4572 (87/13 wt %) 之 DSC 圖譜 5°C/min.....	39
圖二十七. OXD6 / ISO60BA (87/13 wt %) 之 DSC 圖譜 5°C/min.....	40
圖二十八. OXD6 / OXD7* (40/60、20/80、0/100 wt %) 之 IPS cell UV- Vis 穿透度.....	43
圖二十九. 13A1 : OXD6、OXD7*、OXD6 / OXD7* (30/70 wt %)之 XRD 圖案.....	45
圖三十. 17A1 : OXD6 / OXD7* (30/70 wt %)之磁場誘導與分子層間角 度變化.....	47
圖三十一. 17A1 : OXD6、OXD7*、OXD6 / OXD7* (30/70 wt %)之 XRD 圖案.....	48
圖三十二. OXD6 / OXD7* (60/40、40/60、20/80、0/100 wt%)之 V-T curve.....	50

圖三十三. OXD6 加入市售型 chiral dopant (ZLI 4572、ISO60BA) V-T curve.....	51
圖三十四. OXD6 / OXD7* (60/40、40/60、20/80、0/100 wt%)之最大亮度與對比度量測.....	52
圖三十五. OXD6 / OXD7* (40/60、0/100 wt%)之工作頻率對亮度、對比度影響.....	53
圖三十六. 應答時間測試之液晶分子變化示意圖.....	54
圖三十七. OXD6 / OXD7* (60/40、40/60、0/100 wt%)之 RT 量測....	55
圖三十八. OXD6 / ZLI4572、ISO60BA (87/13 wt%)之 RT 量測.....	56
圖三十九. 系統 A 混摻化合物驅動電壓 (V <sub>th</sub> ) 比較.....	56
圖四十. 系統 A 混摻化合物最大亮度 (L <sub>max</sub> ) 比較.....	57
圖四十一. 化合物 OXD5B7、OXD5B7F、OXD5B7F* N 相溫寬比較..	59
圖四十二. 化合物 OXD5B7 之 DSC 圖 10°C/min.....	61
圖四十三. 化合物 OXD5B7F 之 DSC 圖 10°C/min.....	61
圖四十四. 化合物 OXD5B7* 之 DSC 圖 1°C/min.....	62
圖四十五. 化合物 OXD5B7* 之 DSC 圖 1°C/min.....	63
圖四十六. OXD5B7F / OXD5B7* (40/60 wt%)之 DSC 圖譜 5°C/min...	63
圖四十七. 13A1 : OXD5B7、OXD5B7F、OXD5B7* 之 XRD 圖案....	65
圖四十八. 17A1 : OXD5B7、OXD5B7F 之 XRD 圖案歐.....	66



## 1-1 前言

經過近幾十年來的積極研究與發展，液晶顯示器 (liquid crystal display, LCD) 相關研究為光電產業發展之重點。它廣泛的應用包括手機、筆記型電腦、桌上型電腦、電視、車用顯示器等，成為人們日常生活中不可或缺的一部分。液晶顯示技術具備：厚度薄、質量輕、耗電量小、解析度高、輻射量低等優點<sup>[1]</sup>，因此能快速蓬勃發展並取代傳統陰極射線管 (cathode ray tube, CRT) 顯示器，成為市場上的主流。作為電子資訊設備與使用者之間的界面，顯示器應具備高效率顯示及傳輸資訊的特性。液晶之所以能應用在諸多種類的電子機械上，主要受益於三項顯著進步的技術<sup>[2]</sup>：

- A. 新液晶材料的研發
- B. 液晶驅動迴路
- C. 液晶面板周遭技術 (如背光源、彩色濾光片等)

新一代液晶面板基本特性如廣視角、無殘影、高亮度、3D 顯示與低耗能等，無一不與液晶材料技術發展緊密相關。液晶材料的演進已成為各項面板規格表現優劣與差異化的關鍵因素之一，各項液晶材料特性開發隨著顯示器性能需求的多樣變化而正在持續演變。未來液晶顯示器產業下一步發展的重要關鍵技術為**藍相液晶 (Blue Phase Liquid Crystal, BPLC)**，相較於傳統技術，藍相液晶模式面板擁有

比 OCB (Optically Compensated Bend ) 模式更快的超高速應答、比 IPS (In-plan Switch) 模式更寬的超高視角。另外，現在現行液晶顯示器多採用的是 120Hz 驅動，而藍相液晶模式液晶面板的應答時間短，可實現 240Hz 以上的高速驅動。



圖一. 2008 SID 展覽 — 三星公司藍相液晶顯示器

三星公司 (Samsung) 2008 年 SID (Society for Information Display) 展覽中推出藍相的 TFT-LCD 技術後，是為第一個以藍相液晶相為主要驅動方式的液晶面板，同時開啟了藍相液晶顯示器與材料的研究，許多公司及研究單位爭相投入此領域的技術研究與發展，因此，藍相液晶技術的時間競爭又是另一項關鍵指標。

## 1-2 液晶簡介

一般的固體會因升溫至熔點處而變成透明的液體，但是有一些特殊構造的物質不會由固體轉為液體，而是經由被稱為液晶態的中間狀態，轉變至一般液體。此液晶態可被稱為第四狀態，是介於液態和固態間的狀態。通常固體的分子間作用力很強，液體的分子間作用力很弱，具有形成液晶狀態的物質其固體融化後，會先出現液晶狀態，此時分子之間仍存在相當程度的分子間作用力，促成分子整齊的排列，因此表現出晶體的性質。但是，由於其具有不穩定的光學性質，當受到光、熱、電場、磁場等外界刺激時，分子的排列容易產生變化，會顯現出特殊的光學效果。如此，某一溫度範圍內具有液態和結晶雙重性質的物質，則稱之為液晶。液晶在許多物理特性上均展現非等向性 (anisotropic) 的特點，所以被廣泛低運用在許多光電元件上；其中，平面顯示元件的發展歷史，液晶顯示元件更是占了不可或缺的地位。液晶的理論發展、研究與運用，絕大部分都集中在長棒狀之液晶分子，以及因不同位置秩序 (Position Order) 或方向秩序 (Orientation Order) 所形成的相態為主。

依形成方式可分為<sup>[3]</sup>：液向性 (Lyotropic) 液晶與熱向性 (Thermotropic) 液晶。

(1) 液向性液晶：

液晶物質加入某一溶劑中，當濃度增加至某一範圍時，液體的黏度會驟降，形成液晶相，此液晶相可存在於某個濃度範圍內。

(2) 熱向性液晶：

溫度的變化使化合物呈現固相→液晶相→澄清液相的相轉移，相變化過程中，液晶分子的物理性質都會隨之改變，如折射率、介電異向性、彈性係數和黏度等。

依排列方式可分為：向列型液晶 (Nematic)、層列型液晶液 (Smectic)、膽固醇型液晶 (Cholesteric)

(1) 向列型：

分子間長軸方向平行，具一維排列規則度，分子於長軸方向易於滑動，故黏度小、易流動，最為接近澄清相 (Isotropic phase) 的中間相。

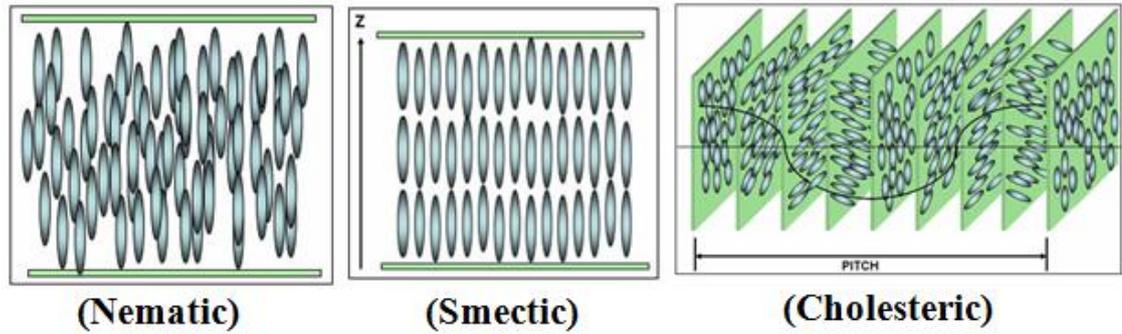
(2) 層列型：

分子間呈現層狀排列，具二維排列規則度，依各層之間分子排列或傾斜方式不同可區  $S_A \sim S_K$  等十一種層列相。光學上具有複折射性。

(3) 膽固醇型：

亦稱為旋光向列型液晶 (chiral nematic liquid crystal)，多層向列型

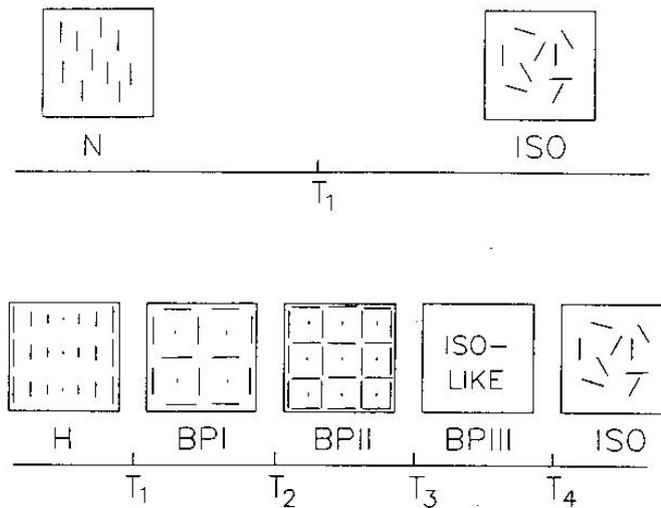
液晶相堆積而成，各層分子長軸方向漸次相差某一角度而呈螺旋狀。光學上具有旋光性。



圖二. 液晶排列方式 Nematic、Smectic、Cholesteric

### 1-3 藍相液晶

藍相是存在於膽固醇相與澄清相間一種自聚組、有週期排列的結構。晶格週期大小約數百奈米，所以具有可見光 Bragg 反射特性。依液晶相溫度由低至高有三種型態結構：BPI 體心立方結構 (Body-Center Cubic ; BCC)、BPII 簡單立方結構 (Simple Cubic ; SC)、BPIII 巨觀的等向性結構 (Isotropic)<sup>[4]</sup>。



圖三. 藍相液晶介於 Isotropic & Chiral nematic 溫寬間結構

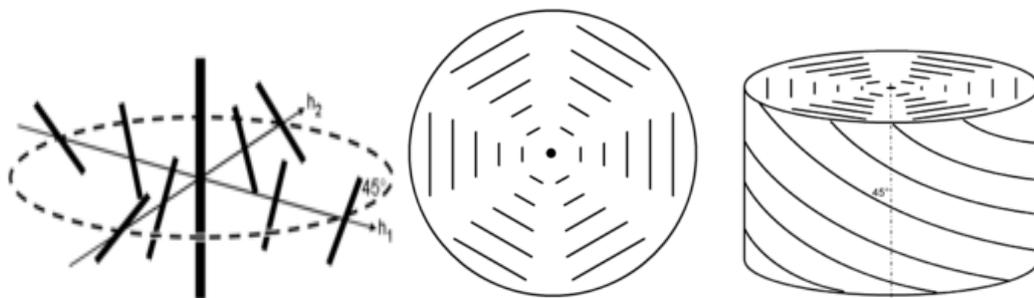
Friedrich Reinitzer 在觀察 Cholesteryl Benzoate 時首度發現不尋常的液晶現象，這種現象發生在澄清相 (isotropic) 液體降溫時會觀察到藍紫色，接著又再出現一般的液晶相，這樣的藍紫色現象我們稱它為藍相 (Blue Phase, BP)。1970 年時<sup>[5]</sup>，證實了這種不尋常的藍相是擁有兩種以上的流體晶格的新型液晶，並且具有缺陷的晶格排列。藍相 (Blue phase) 液晶<sup>[6~7]</sup> 存在於自旋螺距 (Pitch) 小於 $<1\mu\text{m}$  膽固醇相 (Cholesteric) 或掌性向列相 (Chiral Nematic Phase) 與澄清相 (Isotropic phase) 之間。

1980 年後，藍相液晶相關研究報告被大量提出，藍相液晶具有以下特性<sup>[8]</sup>：

- (1) 藍相液晶屬於一種自聚組、有週期性排列結構。

- (2) 可以靠週期性結構反射炫麗顏色，由於 BP 體積之折射率異方性幾近於零，所以不具光子晶體的能隙結構。
- (3) 不同的藍相液晶隨著系統螺旋能力增加有不同改變。
- (4) 因缺陷形成之晶格結構有可能因外加電場的作用發生扭曲或進一步造成相態轉移。

藍相液晶的溫度區間大致上是介於等方向液體 (isotropic state) 與膽固醇相(Chiral nematic phase) 之間，分子由於導入了含有旋光對掌中心 (Chiral center) 的官能基，於膽固醇相堆疊中，由中心主軸分子垂直排列開始向外延伸其旋轉排列，而越往外延伸的分子會做螺旋扭轉直至最外圍的  $45^\circ$  為止 (再往外延伸旋轉便失去安定性)，從垂直中心向四週圍旋轉排列後形成一個圓柱形 (cylinder) 排列，其圓柱直徑為  $1/4$  個螺距( $1/4$  Pitch)，而這樣的圓柱也會以不同方式堆疊，形成自我交錯的排列，於圓柱排列中的交錯銜接點產生晶格缺陷。如下圖:

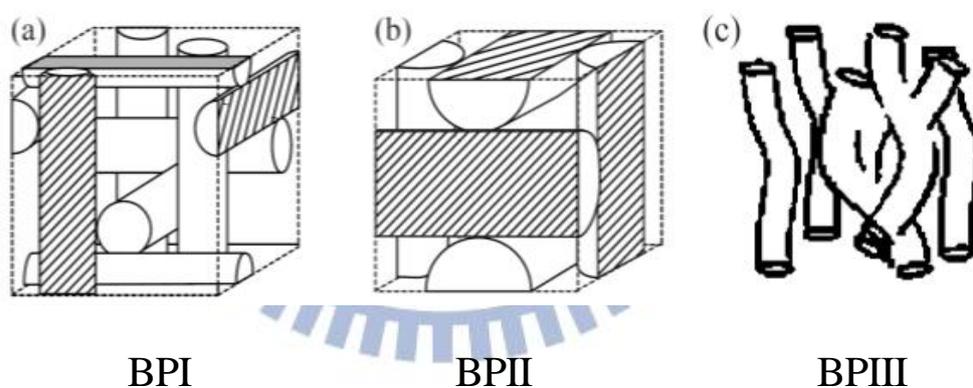


圖四. 藍相液晶之 cylinder 排列結構

這樣的晶格缺陷點會形成立方體 (Cubic) 的堆疊排列，可分成三種方式排列：

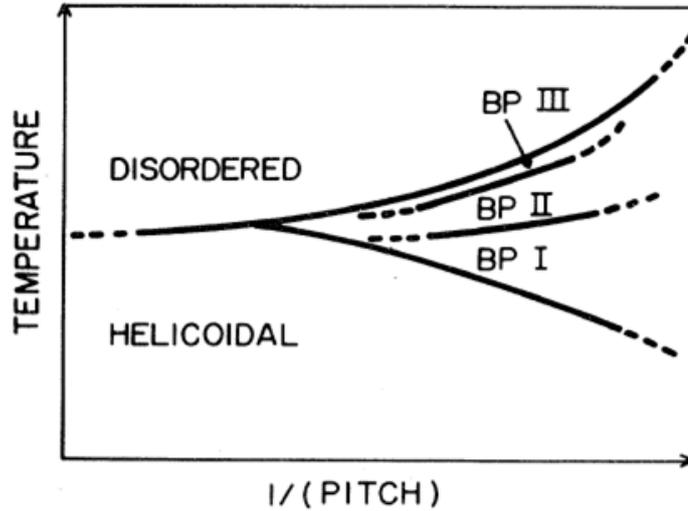
1. 體心立方 (Body-center-cubic) 排列
2. 簡單立方 (Simple-cubic) 排列
3. 近似等方向 (Iso-like) 排列

分別被命名為 BPI、BPII、BPIII 三種藍相液晶。但不論是哪種藍相液晶，因為巨觀上都是等方向性排列，所以在任意方向之晶格軸向性是一致的，因此也可視為是一種巨觀上近似於 Isotropic 的液晶相。如下圖：



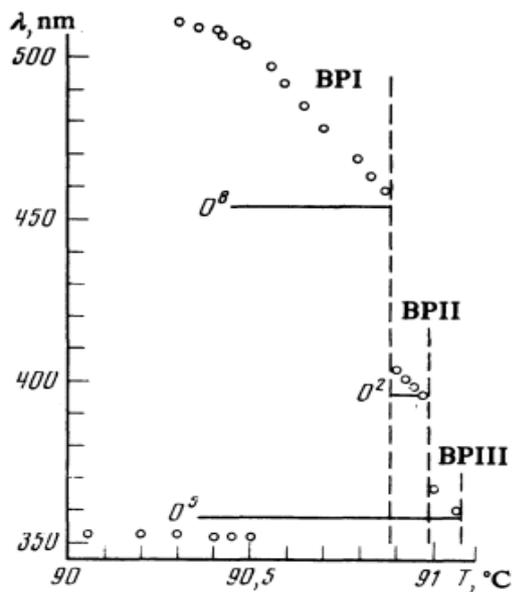
圖五. 藍相液晶 cubic 排列 BPI、BPII、BPIII

圖六<sup>[9]</sup>為藍相結構溫度對  $1/\text{Pitch}$  示意圖，產生藍相溫度前區分為 Helicoidal 與 Disordered，變化點 pitch 約  $0.5\mu\text{m}$  開始，當溫度降溫時，液晶由 disordered 排列開始形成 iso-like BPIII 依序至 BPII、BPI 結構。



圖六. 藍相降溫產生之不同液晶結構

圖七<sup>[10]</sup>顯示依序降溫可得不同藍相結構 BPI、BP II、BP III，其晶格所對應之反射波長 BP III 偏向紫外光波段，BPI 遠離紫外光波段。BP III 擁有較高分子旋性(chirality)，因此分子內受旋性扭轉導致其 pitch 長度較 BPI、BP II 短，反射波長落於紫外光區。



圖七. 藍相結構之分子旋性 (chirality) 差異

## 藍相性質<sup>[11~12]</sup>

藍相的電場效應也一直引起眾人的興趣。在電場的影響下，會引起包括晶格或分子的指向改變、晶格的變形、相轉換等。除此之外，藉由電場引致出藍相雙折射性效應<sup>[13]</sup>也在最近被廣泛的討論。另外，針對藍相模組的液晶顯示驅動方式而言，在無電場狀態下 (off state) 液晶是以無配向之藍相作為基本排列，不論是任何藍相 (BPI、BPII、BPIII 三種液晶) 均為巨觀上 Isotropic 狀態。所以在 cross-polarizer 下的液晶 cell 是為暗態；當施加電場 (on state) 時，由於藍相的 isotropic 的排列狀態被電場破壞，變成液晶電偶極隨電場方向排列，所以在液晶 cell 內是為亮態。由此可知，在 IPS 模組的電壓驅動下，藍相液晶顯示器是種 normally black 的液晶顯示器。而這類型的液晶顯示器具有超快速的應答的特點，最快可到達次毫秒之等級。

在文獻<sup>[14~18]</sup>的搜尋中發現，要具有藍相的液晶分子大致上都具備幾個結構上要素：

- (1) 有芳香環的硬端
- (2) 旋光中心之軟端結構
- (3) 側向極性

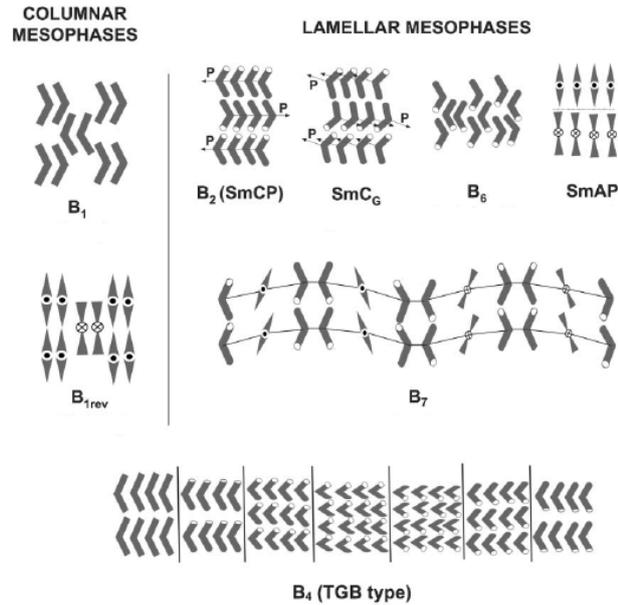
等要素。在分子組成上，有單分子結構、雙分子（兩硬段中間以軟段相連）結構、或添加摻雜體 (Chiral dopant) 等多樣化結構。2002 年以

來，解決藍相液晶相溫狹窄近技術急速發展：以調配不同比例的反應型單體，在藍相的溫度範圍內透過照光聚合之方式<sup>[19]</sup>，將藍相溫寬拉大到幾十度 ( $>60^{\circ}\text{C}$ )，也因此暫時解決了溫寬過窄的問題。

## 1-4 香蕉型液晶簡介

### 香蕉型液晶簡介<sup>[20]</sup>

香蕉型液晶是一種具有彎曲型硬段的液晶結構，狀似香蕉而名之的液晶型態 (bent-core LC)，彎曲型液晶是一種不含旋光中心 (chiral center) 而有光學掌性 (chirality) 或自發極化性質 (spontaneous polarization) 的鐵電液晶材料。1996 年，Niori 首先報導非旋光性彎曲型液晶分子，具有鐵電行為，推翻了形成鐵電液晶相，需具備傾斜層列相與旋光性才會產生宏觀自發性極化的觀念<sup>[21]</sup>。另一個彎曲型液晶分子廣受矚目原因在於其彎曲結構緊密堆疊排列，除了能在層與層之間引導出極化秩序外，進而限制分子旋轉，因此分子生成另一新型態液晶相。這些新型液晶相以 Bent-core 和 Banana-shaped 的開頭字母 B 命名，分別為 B1、B2、B3……B8，各相之間主要依光學紋理及 X-Ray 繞射為鑑定基礎<sup>[22-24]</sup>。



圖八. 彎曲型液晶分子基本結構

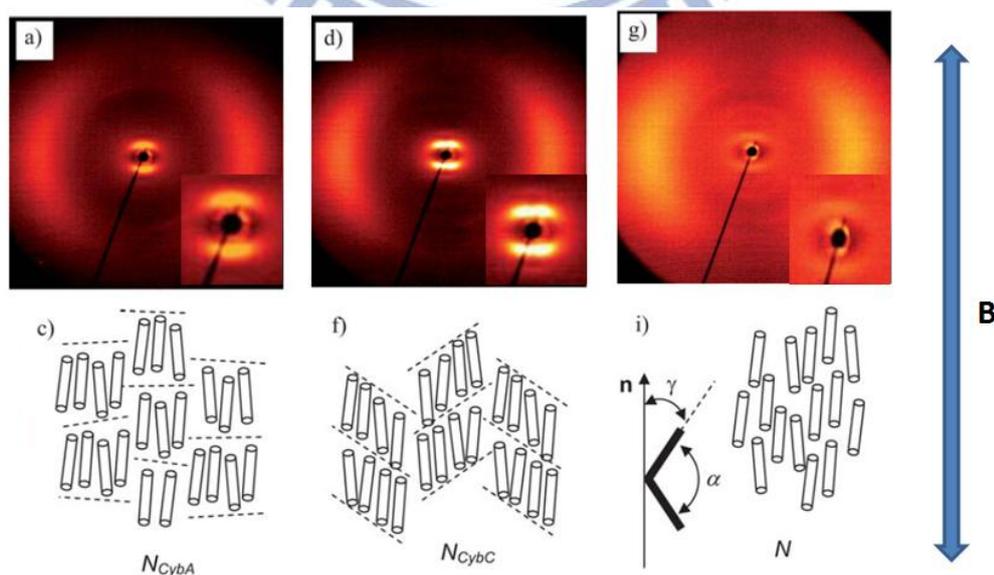
### 雙光軸向列香蕉型液晶

一般而言，層列型 C (SmC) 為雙光軸液晶的典型例子，在向列型液晶要具備有雙光軸性質則其形狀類似板條，因其形狀緣故導致分子本身無法自由的繞著分子長軸轉動，因此分只會形成具有雙光軸性質的向列型液晶。參考文獻<sup>[25]</sup> XRD 雙光軸紋理圖特徵的圖案可判斷雙光軸與否。根據  $2d\sin\theta = n\lambda$  公式，得知分子間有長距離間距排列有小繞射角度，XRD 圖形中心會形成繞射圖譜。短距離間距排列有廣繞射角度有，XRD 圖形外圍會形成繞射圖譜。給予縱向磁場分析 XRD 圖案：(a)(c) 為 SmA (Ncyba) 的雙光軸液晶其分子排列正交於液晶的層向排列，當入射 X-ray 進入 SmA (Ncyba) 雙光軸液晶，中心形成上下兩瓣繞射

圖譜，這是由於 SmA (Ncyba) 不同分子層上下堆疊屬 layer to layer 正交排列，距離  $d$  較大，因此繞射  $\Theta$  較小。另外，外圈有左右兩瓣繞射圖譜，為圓柱體間左右距離  $d$  較小，因此繞射  $\Theta$  較大。

(d)(f)為 SmC (Ncybc)的雙光軸液晶其分子排列斜交於液晶的層向排列，當入射 X-ray 進入 SmC (Ncybc) 雙光軸液晶，中心形成上下四瓣繞射圖譜，這是由於 SmC (Ncybc) 不同分子層上下堆疊屬 layer to layer 斜交排列，距離  $d$  較大，因此繞射  $\Theta$  較小，而其分子層間斜交角度也可由 XRD 圖譜計算得知。另外，外圈有左右兩瓣繞射圖譜，為圓柱體間左右距離  $d$  較小，因此繞射  $\Theta$  較大。

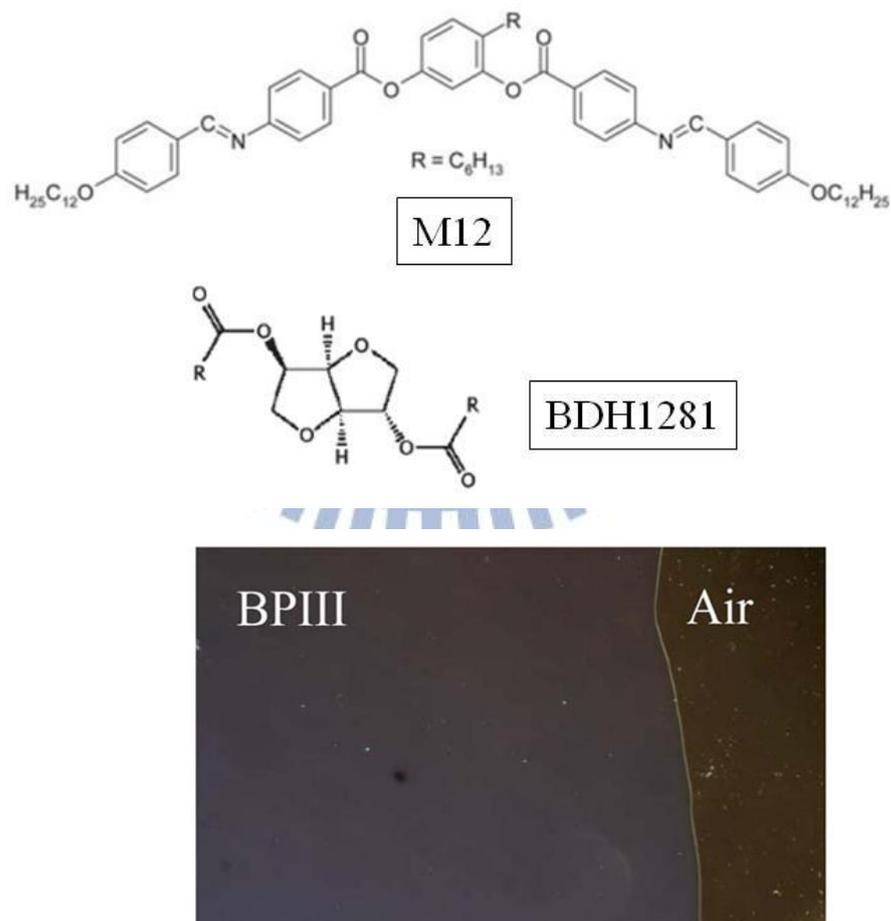
(g)(i)為單光軸向列型液晶。分子層間無堆疊排列，因此中心無繞射圖譜，外圈有左右兩瓣繞射圖譜，為圓柱體間距離短所產生之繞射圖形。



圖九. 雙光軸向列香蕉型液晶之 XRD 結構區分

## 香蕉型藍相液晶<sup>[26~28]</sup>

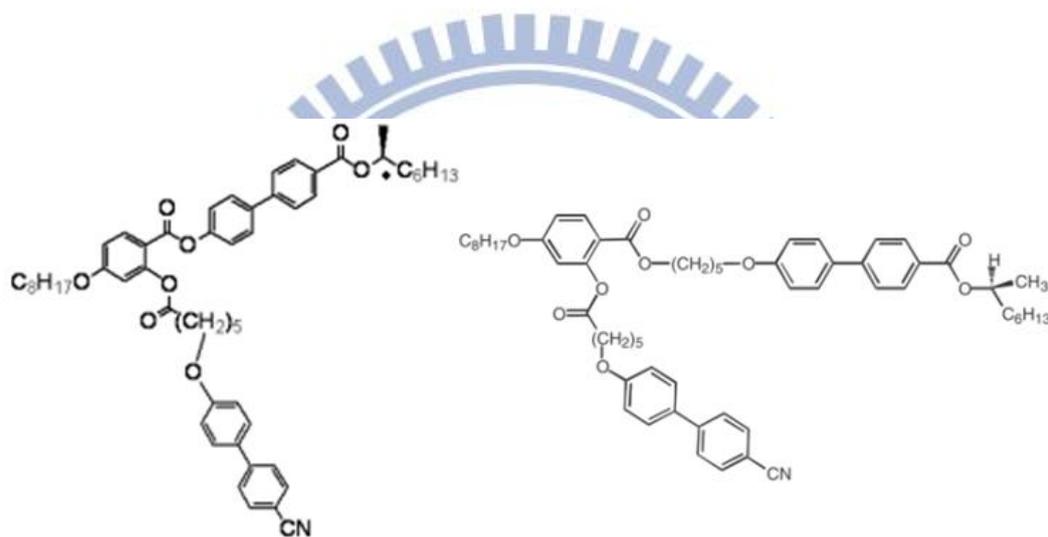
如何提高穩定性與溫寬之香蕉型藍相液晶的機制，近來被研究單位熱烈探討著。不同於棒狀型液晶材料，作為主體材料 (host material) 的雙光軸向列香蕉型液晶 (bent-core LC) 藉由加入高 HTP (high twisting power) chiral dopant 可誘導出藍相結構。雙光軸向列型液晶的混摻可能有助於協助穩定藍相液晶，以文獻中討論的BPIII結構為例，其溫寬最高可達 20°C，如下圖。



圖十. 香蕉型藍相液晶 (Bent-core BPLC)

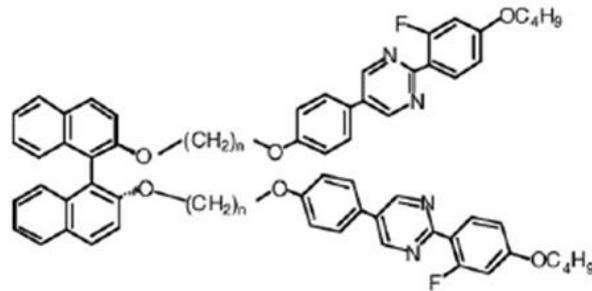
## T 型(T-shape)、雙截棍 (Dimeric)藍相液晶

除了香蕉型藍相液晶外，T 型(T-shape)、雙截棍 (Dimeric) 藍相液晶也被討論與研究。T 型液晶為硬段以一軟段連接另一硬段側面，形成 T 字型故稱之。近幾年來，由日本 Yoshizawa 團隊的研究中，開發出多種 T 型(T-shaped) 的藍相液晶分子，如圖十一所示，這系列的 T 型分子中(單一成份中)最寬廣的藍相溫度範圍約  $40^{\circ}\text{C}$  [14,17,29]。



圖十一. Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子

雙截棍 (Dimeric) 液晶為兩硬段間以一軟段連結，形成似雙截棍而稱之。依兩端硬段結構不同可分為對稱雙分子(symmetric dimer) (A to A) 及不對稱雙分子(A to B)。針對不對稱雙分子(asymmetric dimeric)而言，一篇發表在最近的文獻<sup>[30]</sup>充分顯示在藍相液晶溫寬的潛力，其單一成份的藍相溫度範圍可達約  $9^{\circ}\text{C}$ 。



<i>n</i>	SmA	N*	BP	I	Mp <sup>a</sup>
6	• 63 (0.7)	• 113 (1.4)		•	99
7	• 94 (6.7)		• 103 (2.0)	•	54
8	• 105 (5.2)	• 124 (3.2)	• 120 (2.2)	•	100
9	• 116 (8.6)			•	46
10	• 108 (3.5)	• 122 (2.5)		•	41
11	• 127 <sup>b</sup>		• 127 <sup>b</sup>	•	62
12	• 135 (9.4)			•	74

<sup>a</sup> Melting points were measured using DSC. <sup>b</sup> The I-BP and BP-SmA transitions occurred simultaneously. The total value of both transition enthalpies was 5.9 kJ mol<sup>-1</sup>.

圖十二. 不對稱雙分子結構(單一成份)具有藍相液晶相

### 香蕉型藍相液晶與 T 型(T-shape) 藍相液晶比較

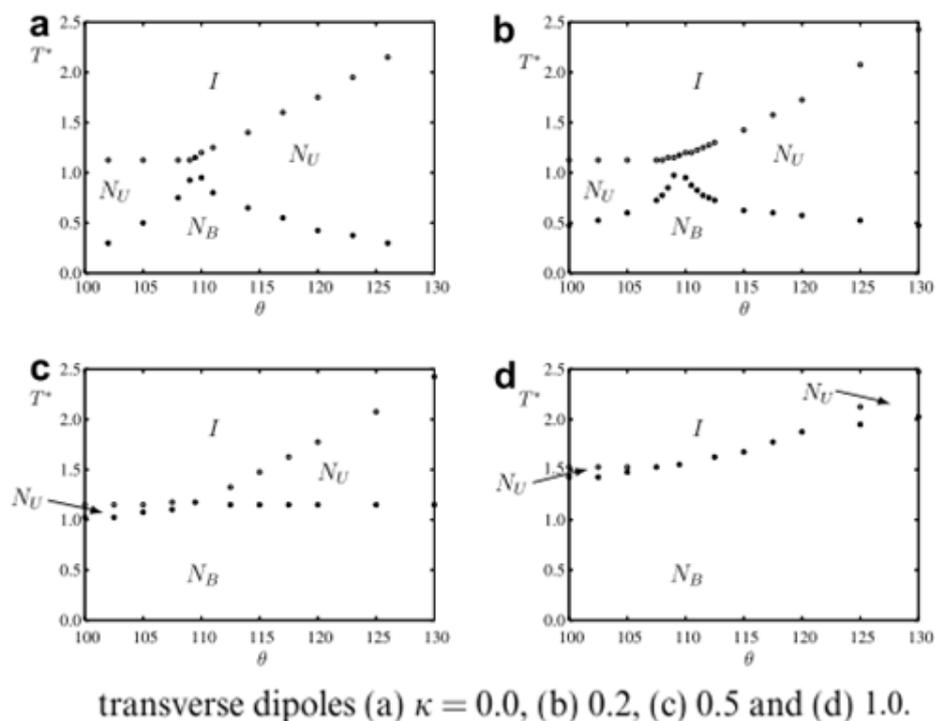
雙光軸向列相液晶本身分子具側向 dipole，dipole 大小與雙軸間夾角大小有影響<sup>[31]</sup>。雙光軸向列液晶混摻高 HTP chiral dopant 時，容易誘導出 BPIII 藍相結構。因為雙光軸向列液晶本身 dipole 及旋性加上高 HTP chiral dopant 有助於液晶分子得到更高旋性<sup>[25]</sup>，如前言所提及 BPIII 旋性大於 BPI、BPII。因此雙光軸向列相液晶易產生 BPIII 藍相。

香蕉型液晶 (bent-core) 為彎曲型硬段的液晶結構，T 型液晶 (T-shape) 為為硬段以一軟段連接另一硬段側面形成，香蕉型硬段彎曲結構較 T 型液晶維持固定夾角，而有較穩定之 dipole 值。此外，參考文獻<sup>[31]</sup> 說

明雙軸間夾角大小影響。

$T^*$ : 溫度； $\Theta$ : 兩硬段間夾角； $\kappa$ : dipole 間相互作用的相對強度

以溫度  $T=0.5$  時，當圖十三-a  $\kappa = 0$  時，形成雙光軸向列相 ( $N_B$ ) 夾角約需 105~116 度，其於為單光軸向列相 ( $N_U$ )。當圖十三-d  $\kappa = 1$  時，形成雙光軸向列相 ( $N_B$ ) 所需夾角可至 100~130 度。T 型液晶 (T-shape) 兩硬段夾角約 60~90 度，香蕉型液晶 (bent-core) 約 100~130 度，因此香蕉型液晶有利於形成穩定之雙光軸向列液晶。



圖十三. 不同 dipole 強度( $\kappa$ )形成雙光軸向列( $N_B$ )角度變化

## 1-6 研究動機與方向

根據文獻討論<sup>[26~28]</sup>結果，具雙光軸向列相的香蕉型液晶 (bent-core LC) 加入 chiral dopant 可引發 BPIII 藍相結構，並於室溫下呈現溫寬 20°C 的最佳性質，此對後續學術研究與光電商業應用帶來拓展的契機。不同於其他文獻研究機制，以實驗室發表於 Liquid Crystal<sup>[32]</sup>期刊上具備有雙光軸性質的向列型液晶 (OXD6) 為基礎點，進行探討將雙光軸之性質導入液晶分子的衍生合成。我們採用新穎性的混摻設計，將實驗室自行合成的具相似結構之含掌性中心具旋光性香蕉型液晶(OXD7\*) 材料，混摻以雙光軸向列香蕉型液晶 (OXD6)<sup>[32~33]</sup>。OXD7\* 已經具有 blue phase，本實驗利用混摻不同重量百分比率的雙光軸液晶，預期能改善藍相液晶的光電性質。我們希望藉由相似結構混摻得到的藍相液晶，能於室溫下擁有大於 20°C 的溫寬，並於光電性質上同樣擁有優異的表現。



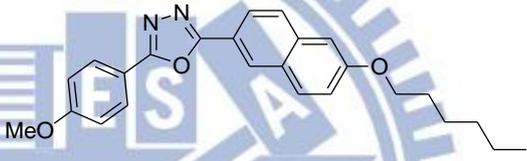
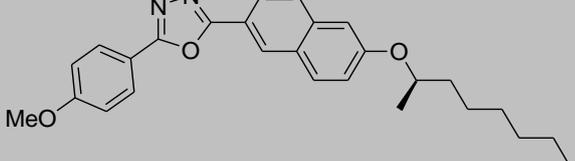
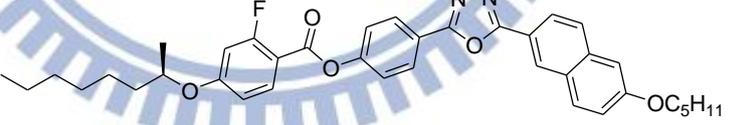
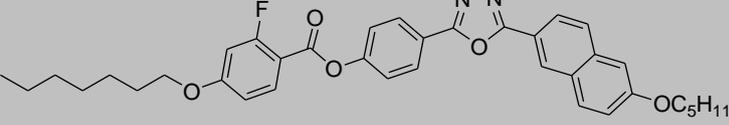
## 第二章 實驗部分

## 2-1 實驗藥品

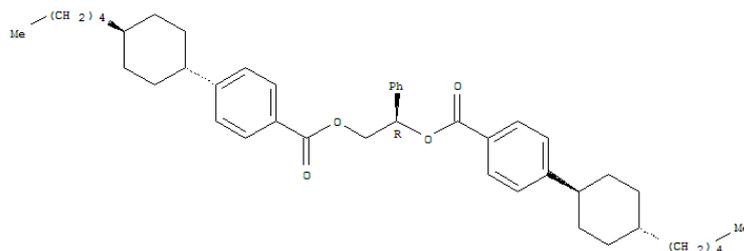
實驗所需要用來混摻的香蕉型 (bent core) 化合物，皆由實驗室自行合成。以本實驗室已經發表過的 OXD6 結構<sup>[32]</sup> 為主架構，來作簡單的衍生物修改，得到以下化合物結構。如下表所示：

(1) 實驗室合成藥品：

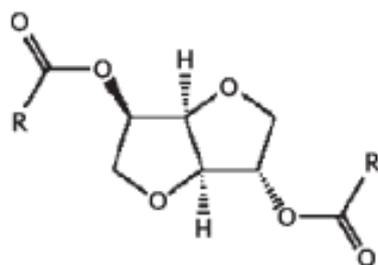
表一. 實驗室合成香蕉型 (bent-core) 化合物

OXD6 (實驗室已發表)	
OXD7*	
OXD5B7*	
OXD5B7F	

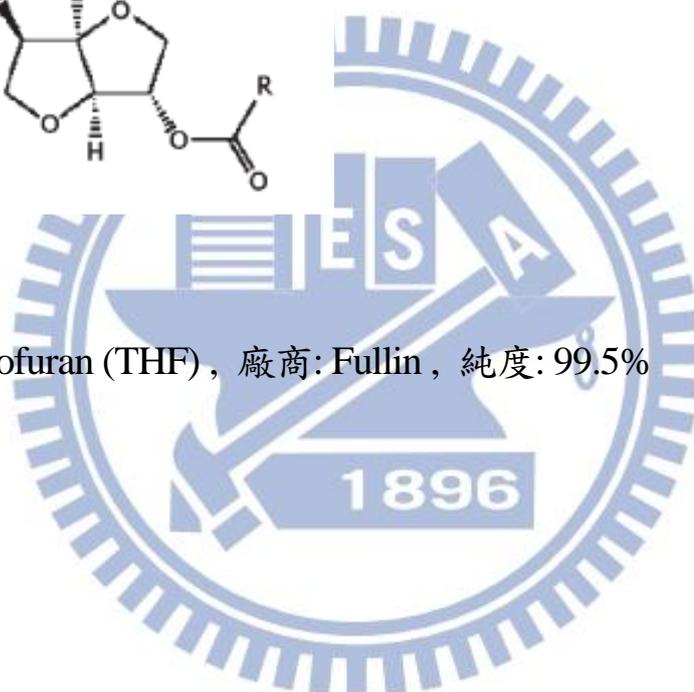
(2) ZLI4572 (市售 chiral dopant)



(3) ISO60BA (市售 chiral dopant)



(4) Tetrahydrofuran (THF), 廠商: Fullin, 純度: 99.5%



## 2-2 實驗儀器

### 1. 真空烘箱

型號：DOV-30

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

型號：Pyris 7 (Perkin Elmer)

### 3. 偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope)

型號：LEICA DMLP

### 4. X-ray 粉末射線繞射儀 (Powder X-ray Diffractometer, PXRD)

### 5. 任意波形產生器 (Arbitrary Waveform Generator, AWG)

型號：AFG 3021 (Tektronix)

### 6. 數位示波器 (Digital Oscilloscope)

型號：3012B (Tektronix TDS)

### 7. 加熱控溫系統 (Therm-Control System)

型號：Models FP 800, FP900 (Mettler Instruments)

### 8. 高速電源放大器 (High Speed Power Amplifier)

型號：自組裝 (固緯電子公司)

### 9. 超音波洗淨器

型號：521Q (BRANSON)

### 10. 高精度天平

型號：TB214 (DENVER INSTRUMENT)

## 11. 加熱台 (Hot Plat)

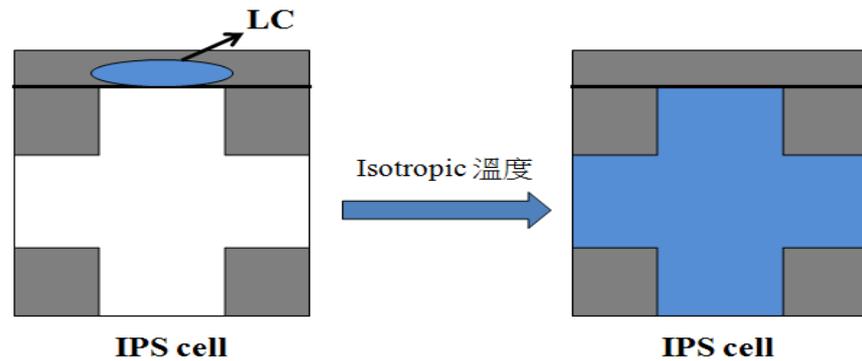
型號：SP131325 (Barnstead International)

## 2-3 實驗流程

### 2-3-1 混摻流程

1. 利用高精度天平(誤差 0.1 mg)取 9-1 mg 之彎曲型液晶 (OXD6)，與 1-9 mg 之彎曲型且末端含掌性 (chiral) 中心之液晶 (OXD7\*) 混合成 0 wt% 至 90 wt%，以 10 wt% 為間隔，共九種比例混摻物。依比例不同所取之 OXD7\* 及 OXD6 量不同，使總重量約在 10 mg 即可。
2. 將混摻完畢之混合物加入 THF 約 0.5 c.c，置於超音波洗淨器上震盪，溫度設定 60°C，使樣品完全融於溶劑中，使溶劑成為澄清透明，並等溶劑揮發完畢即可作為性質量測所需之樣品(一般約需 90 分鐘)
3. 取樣品 4~5mg 置於錫箔紙上，並將錫箔紙輕輕平放於真空烘箱中，並加熱至 110~150 °C，取兩種液晶盒 (cell) 灌入液晶：a. cell gap = 4 $\mu$ m，電極面積  $\sim 2 \text{ cm}^2$ ，線寬與線距皆為 4 $\mu$ m 之 IPS cell (奇美電子提供)，將液晶由上方孔洞注入液晶盒中，藉由重力使液晶填滿

液晶盒中電極的範圍後可取出烘箱。 b. cell gap = 9  $\mu\text{m}$ ，電極面積 = 0.25  $\text{cm}^2$ ，無配向之上下電極 cell (美相公司製作)；將此 cell 垂直置入烘箱並立於液晶中，待液晶以毛細現象往上填滿整個 cell 即可取出烘箱。



圖十四. 測試樣品於 Isotropic 溫度利用重力注入 IPS cell

### 2-3-2 偏光顯微鏡 (POM) 鑑定流程

偏光顯微鏡以二片偏光片配合 Mettler FP900 與 FP82HT 組合之加熱裝置，觀察樣品在加熱或冷卻過程中光學紋理變化，可初步判斷樣品是否具有液晶性質及其液晶相種類與溫度範圍。二片偏光片（下稱為 Polarizer，上稱為 Analyzer）偏光角度差通常調為 90 度。將 2-3-1 步驟最後所得之樣品取 1-2mg 置於兩層蓋玻片之中，並將此兩片蓋玻片置於加熱控溫系統之加熱台上，先加熱至等向性液體狀態 (isotropic state)，然後靜置約半分鐘後，以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的速率降溫至液晶相溫度 (liquid crystalline state) 以上 5  $^{\circ}\text{C}$ ，再以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的速率降溫至液晶相溫

度，以 POM 觀察是否有相分離，若有，重複 2-3-1 步驟，若無相分離，持溫，以 200x 觀察各液晶相並拍照記錄。

### 2-3-3 示差掃描熱量計 (DSC) 鑑定

將欲鑑定之樣品取 2-5mg 將其裝在金屬鋁盤中，以壓片機加蓋密閉後便可進行量測，利用熱焓值對溫度的曲線推測出大約的液晶相變化溫度，所有樣品之量測最高溫度為化合物在偏光顯微鏡得到的澄清點再高約 10 °C；最低點約 -145 °C，升降溫速率 10 °C/s ~ 1 °C/s，並利用 DSC 所得到的相變化溫度，配合 POM，PXRD 及光電量測可以準確判斷出液晶相。

### 2-3-4 X-ray 粉末射線繞射儀 (Powder-XRD) 鑑定

平行之入射光遇到原子或質點後反射光之干涉現象，當反射的 X-ray 皆同相時，可形成建設性干涉而得高強度之繞射線，X-ray 繞射情形可用 Bragg's Law ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ) 來描述，本實驗於同步輻射中心的 beam line 17A1 與 13A1 進行，所用之光源波長分別為 1.330001Å 與 1.0264174Å 。

入射光使用 X-ray 而不使用紅外光等其他可見光源，因 X-ray 光源波長約 1~2 Å，紅外光源約 6000 Å。根據  $n\lambda = 2d \sin\theta$  公式，當 n、d

固定時， $\lambda$ (入射波長) 越大，所得  $\Theta$ (繞射角) 越大。分析樣品繞射光譜收光角度太大時，由於收光範圍極限約 35 度，特徵峰超過此角度將，不易得到其繞射圖形來觀察樣品結構。

Beam line 17A1 步驟：取 3-5 mg 液晶置於加熱台加熱至等向性液體，並以厚度 0.01 mm 之玻璃毛細管吸起後，將玻璃管中液晶樣品置於 X-ray 光源處，以加熱槍加熱至等向性液體狀態後，降溫至液晶相出現溫度以上 10 °C，再緩慢降溫至液晶相溫度並持溫，並於持溫時照射 X-ray 約 10 秒，待完成後讀取並作成 2-D 繞射圖譜。

Beam line 13A1 步驟：與 17A1 不同處在於 13A1 使用一蓋玻片置於一銅製加熱平台上，再將液晶 3-5 mg 置於蓋玻片上，將 X-ray 光源平行於銅台射向液晶，其餘操作步驟同 17A1。

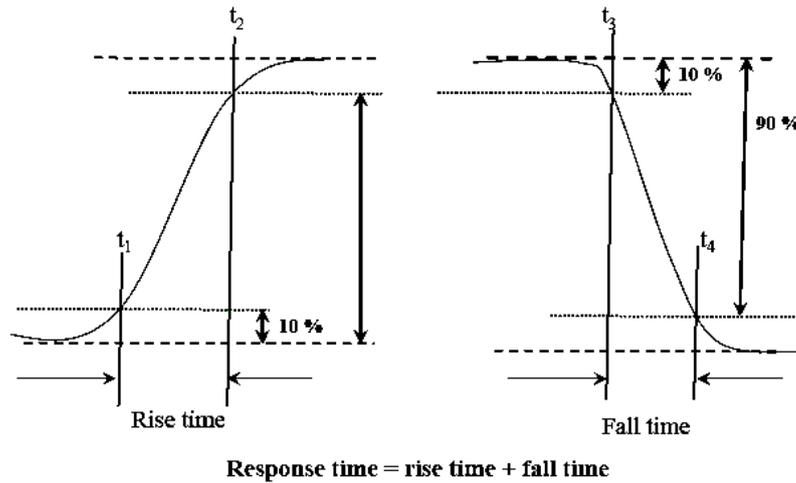
### 2-3-5 光電量測

#### 1. 應答時間 (Response time):

上升時間 (rise time) + 下降時間(fall time) 之總和

上升時間：透光度由 10% 至 90% ( $t_1-t_2$ ) 變化時間

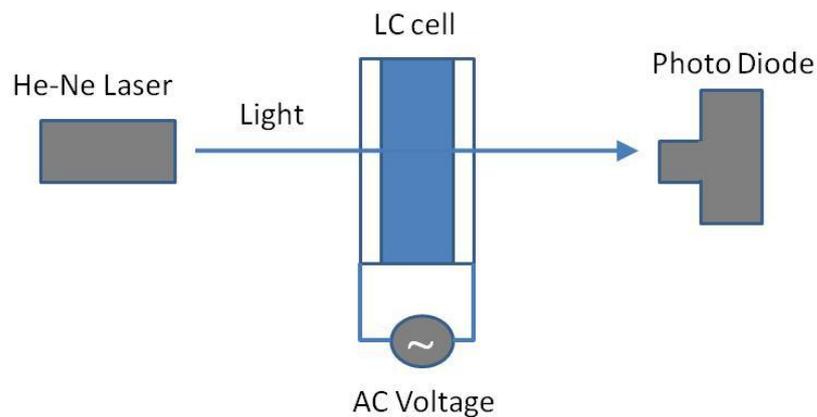
下降時間：透光度由 90% 至 10% ( $t_3-t_4$ ) 變化時間



圖十五. 應答時間量測曲線定義

## 2. V-T curve (電壓對穿透度曲線):

將設備以下圖方式排列，光通量檢測-液晶 cell (置於可旋轉盤)-雷射光。使用方波，使  $V_{rms}$  從未接通開始，每次增加  $V_{rms}$  值，觀察其光通量 (在此相當於穿透度)，並記錄下來，將電壓對光通量作圖，即為 V-T curve。



圖十六. 電壓對穿透度曲線量測方式與設備架構



### 第三章 結果與討論

實驗結果討論分兩組香蕉型液晶 (bent-core LC) 系統來作比較，依序命名為系統 A、系統 B，其中以系統 A 為承續實驗室<sup>[33]</sup>之後續光電性質研究，是主要討論之混摻系統，系統 B<sup>[33]</sup>、為實驗室後續開發之比較組。我們將混摻所得到液晶化合物作進一步藍相液晶性質鑑定。

表二. 混摻實驗系統設計

	Host material	Chiral dopant
系統 A	OXD6	OXD7*、ZLI4572、ISO60BA
系統 B	OXD5B7F	OXD5B7*

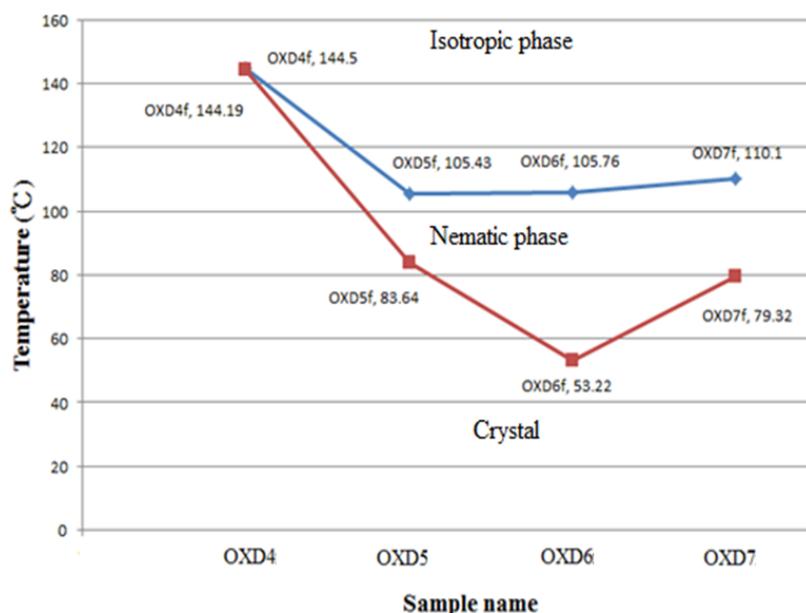
藍相液晶結構與光電性質鑑定內容主要有以下幾項作研究討論：

- (1) 偏光顯微鏡 (POM)
- (2) 示差掃描熱量計 (DSC)
- (3) 紫外-可見光穿透光譜 (UV-Vis Transmittance)
- (4) X-ray 繞射分析 (XRD)
- (5) 電壓對穿透度曲線 (V-T curve)
- (6) 應答時間 (Response-Time)

### 3-1 系統 A (OXD6 + OXD7\*、ZLI4572、ISO60BA)

系統 A 採用 OXD6 為主體材料 (Host material)，乃取決於同系列化合

物材料 OXD4~5、7 之 DSC 鑑定中，OXD6 有較寬廣的 Nematic Phase<sup>[33]</sup>，且經由 POM 與 XRD 鑑定為雙光軸 N 相，預期加入 OXD7\* 等 chiral dopant 後，獲得較大溫寬且接近室溫之性質穩定的藍相結構。



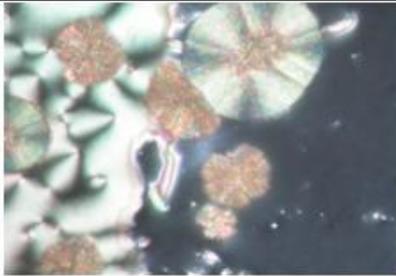
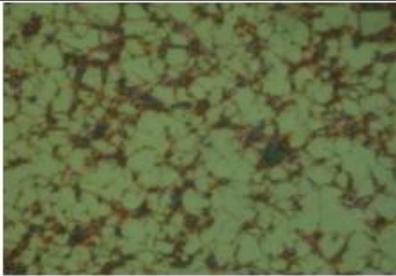
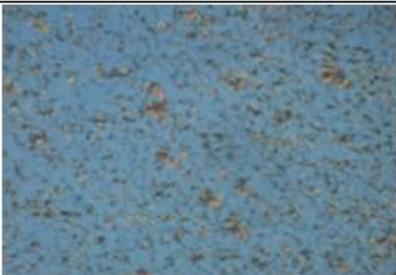
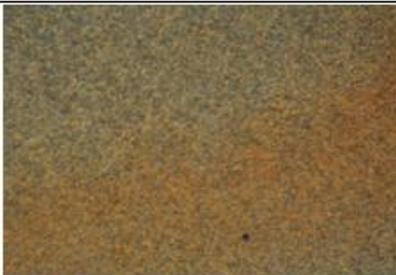
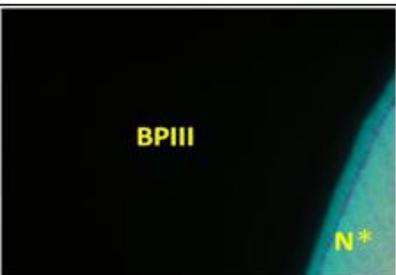
圖十七. OXD 系列雙光軸向列香蕉型化合物之 N 相溫寬比較

### 3-1-1 偏光顯微鏡 (POM)

將不同比例的混摻化合物以偏光顯微鏡作初步的液晶相判定，另外輔以加熱控溫系統來鑑定其溫度區間以及溫寬，不同的液晶相會有各自特徵的紋理圖，隨後以此作為基礎利用 DSC 來做更進一步準確的溫度量測。將不同比例 (10~90wt%) 的 OXD7\* 加入 OXD6 (90~10wt%)，於偏光顯微鏡 (POM) 下觀察液晶相。OXD7\* 10wt% 時為 Nematic 相紋理圖，OXD7\* 10~40wt% 區間為膽固醇相 (Chiral Nematic, 簡稱

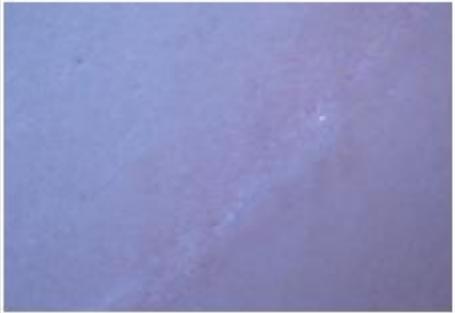
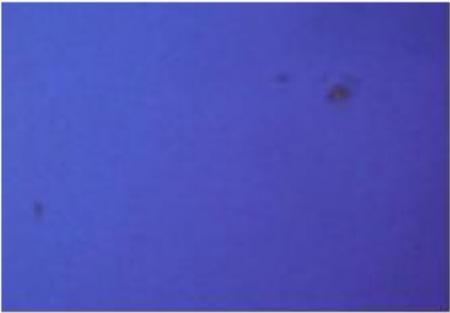
N\*)，其溫寬約 20~30°C，皆沒有辦法誘導出藍相液晶。當 OXD7\* 40~90wt% 區間，POM 觀察下有 Isotropic-like 紋理圖，推斷為 BPIII 藍相液晶，但還是需要 DSC 與光電量測作進一步更精準的溫度量測。

表三. 系統 A 香蕉型 OXD6 混摻 OXD7\* 化合物 POM

Ratio	OXD6	OXD7*
Phase	N	BPIII
POM		
Ratio	OXD6/OXD7* (90/10 wt%)	OXD6/OXD7* (80/20 wt%)
Phase	N	N*
POM		
Ratio	OXD6/OXD7* (70/30 wt%)	OXD6/OXD7* (60/40 wt%)
Phase	N*	N*
POM		
Ratio	OXD6/OXD7* (50/50 wt%)	OXD6/OXD7* (40/60~10/90 wt%)
Phase	BPIII	BPIII
POM		

OXD6 化合物加入 13wt% 市售型 ZLI4572、ISO60BA 之 chiral dopant，輔以加熱控溫系統，於 POM 下可觀察到藍相液晶紋理圖，同樣的，需要 DSC 作進一步更精準的溫度量測。

表四. 系統 A 香蕉型 OXD6 混摻市售型 chiral dopant 化合物 POM

Ratio	OXD6/ZLI 4572 (87/13 wt%)	OXD6/ISO60BA (87/13 wt%)
Phase	BPIII	BPIII
POM		

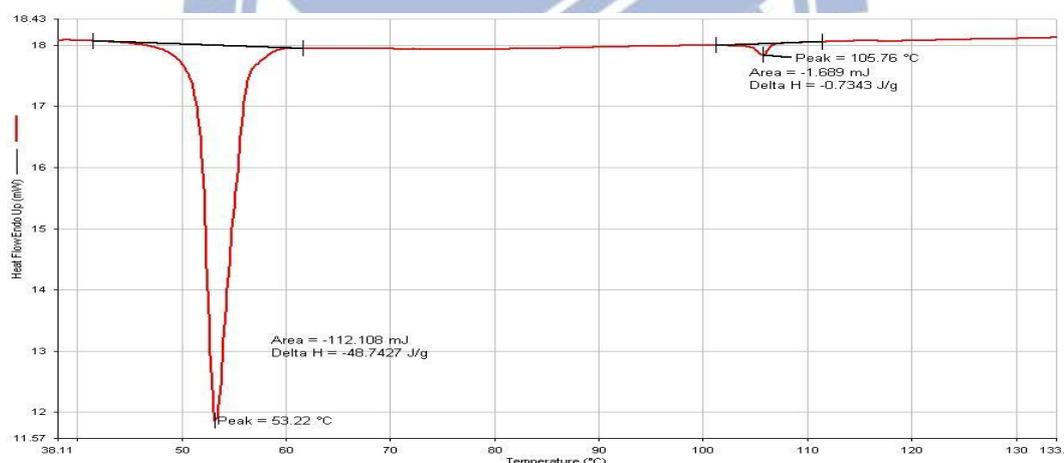
根據實驗室發表<sup>[33]</sup>之參考文獻，鑑定 OXD7\* 本身為 BPIII 藍相液晶，預期 OXD6（雙光軸向列相香蕉型液晶）加入相同結構之 OXD7\* chiral compound，可獲得穩定藍相結構。實驗結果 OXD7\* 40~90wt% 時可穩定 BPIII 藍相液晶，其藍相溫寬接近室溫 (<40°C)。比較組方面，加入市售型 ZLI4572、ISO60BA 等 chiral dopant，雖可誘導出藍相結構，但其藍相溫度無法於室溫呈現，而進一步藍相溫度與溫寬需 DSC 來作精密的溫度量測。

### 3-1-2 示差掃描熱量計 (DSC)

DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質之有效儀器，藉由吸熱或放熱的熱分析圖形，得其熱焓值大小及相轉變時的溫度，藉此儀器的輔助來確認更精準的相轉移溫度。

#### 化合物 OXD6 之 DSC 量測

DSC 量測是以每分鐘  $10^{\circ}\text{C}$  降溫之速率進行，在此發現降溫過程中發現在  $105.76^{\circ}\text{C}$  和  $53.22^{\circ}\text{C}$  分別有兩個放熱峰，而其兩峰之間的相藉由 POM 的觀察可知其為 Nematic 相 (N)，其溫度寬為  $52.54^{\circ}\text{C}$ 。

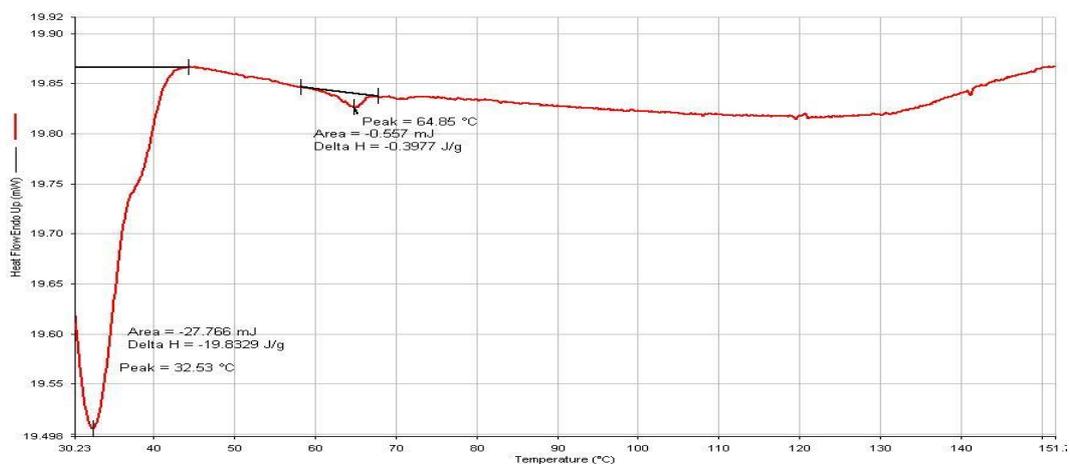


圖十八. 化合物 OXD6 之 DSC 圖譜  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

#### 化合物 OXD6 / OXD7\* (80 / 20wt%) 之 DSC 量測

DSC 量測是以每分鐘  $5^{\circ}\text{C}$  降溫之速率進行，在此發現降溫過程中發現在  $64.85^{\circ}\text{C}$  和  $32.53^{\circ}\text{C}$  分別有兩個放熱峰，而其兩峰之間的相藉由

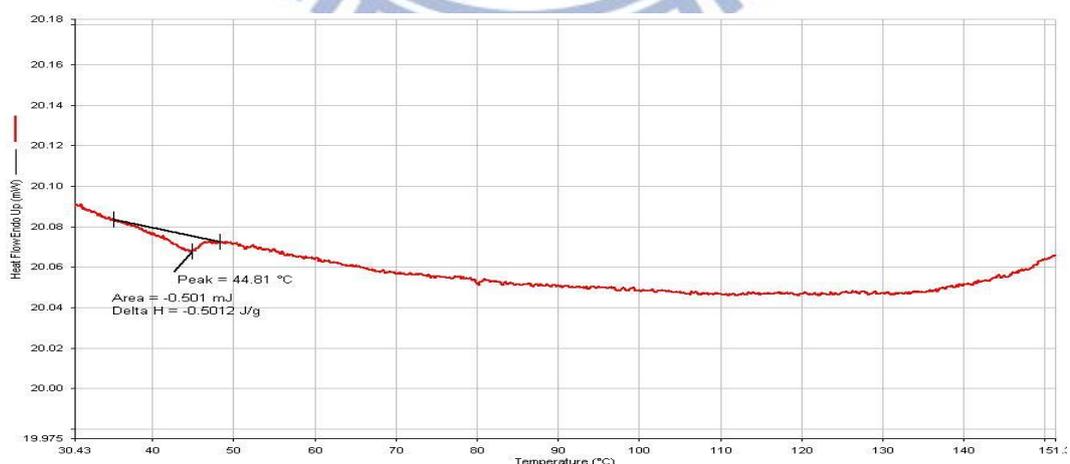
POM 的觀察可知其為膽固醇相 (N\*)，其溫度寬為 32.32°C。



圖十九. OXD6 / OXD7\* (80/20 wt%) 之 DSC 圖譜 5°C/min

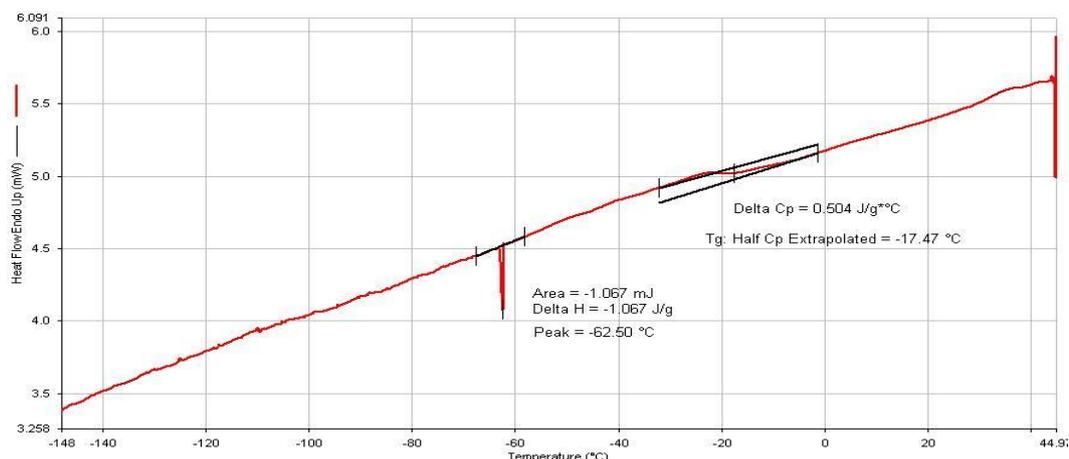
### 化合物 OXD6 / OXD7\* (60 / 40wt%)之 DSC 量測

DSC 量測是以每分鐘 5°C 降溫之速率進行，在此發現降溫過程中發現在 44.81°C 有放熱峰，另一放熱峰低於測定溫度 (30°C)，藉由 POM 的觀察可知其為藍相轉變溫度(BPIII)。



圖二十. OXD6 / OXD7\* (60/40 wt%) 之 DSC 圖譜 5°C/min

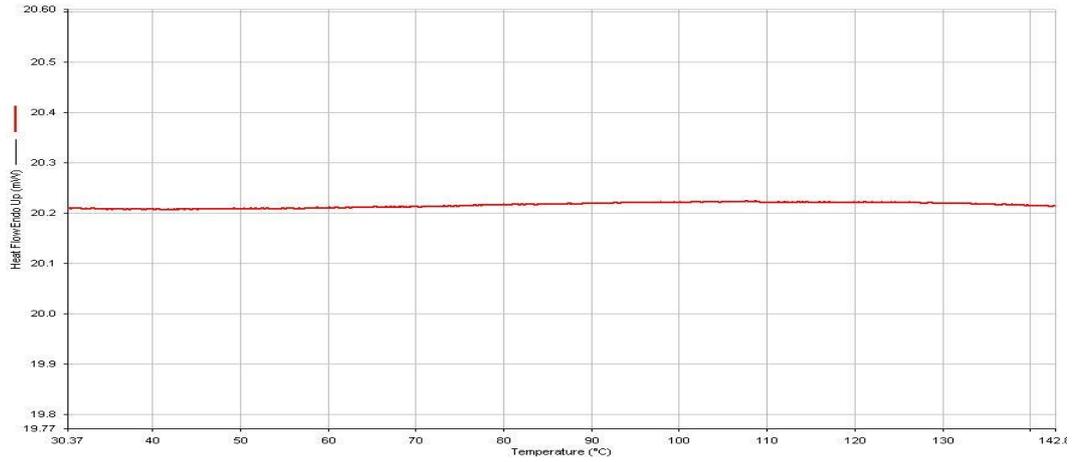
利用液態氮冷卻效應，將測定溫度設定於 45 ~ -145°C，以每分鐘 10°C 降溫之速率進行，在 -62.50°C 有放熱峰，為化合物的結晶相溫度變化。 -17.47°C 有一 T<sub>g</sub> 點相溫度變化，為膽固醇相 (N\*)。



圖二十一. OXD6 / OXD7\* (60/40 wt%) 之 DSC 圖譜 10°C/min

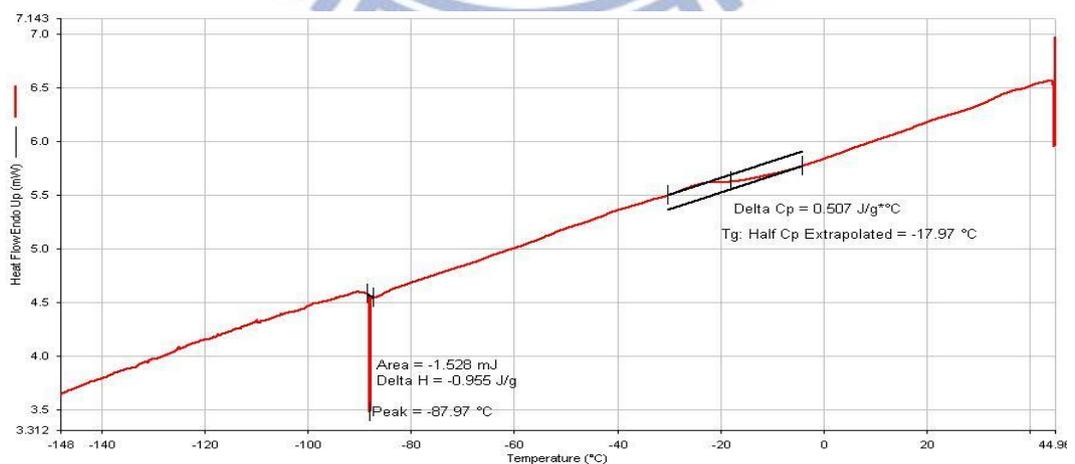
### 化合物 OXD6 / OXD7\* (40 / 60wt%) 之 DSC 量測

DSC 量測是以每分鐘 5°C 降溫之速率進行，在此發現降溫過程中，發現在測定溫度 30~142°C 皆無放熱峰顯現。藍相液晶是介於 Isotropic 與 N\* 之間，此化合物從 Isotropic 降溫至室溫皆無放熱峰顯現，推測原因為藍相顯現放熱峰 peak 不明顯，推斷此混摻化合物之藍相液晶溫寬包含室溫溫度，以致於 DSC 量測圖形為近似一直線。



圖二十二. OXD6 / OXD7\* (40/60 wt%) 之 DSC 圖譜 5°C/min

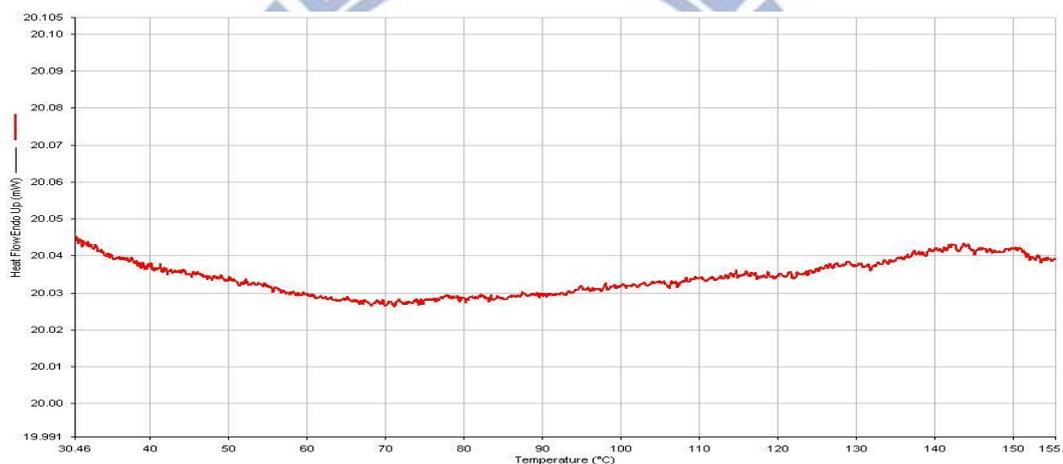
利用液態氮冷卻效應，將測定溫度設定於 45 ~ -145°C，以每分鐘 10°C 降溫之速率進行，在此發現降溫過程中發現在 -87.97°C 有放熱峰，此為化合物的結晶相轉變溫度。-17.97°C 有一 Tg 溫度變化點，此應為藍相轉變溫度 (BPIII)。



圖二十三. OXD6 / OXD7\* (40/60 wt%) 之 DSC 圖譜 10°C/min

### 化合物 OXD6 / OXD7\* (20 / 80wt%) 之 DSC 量測

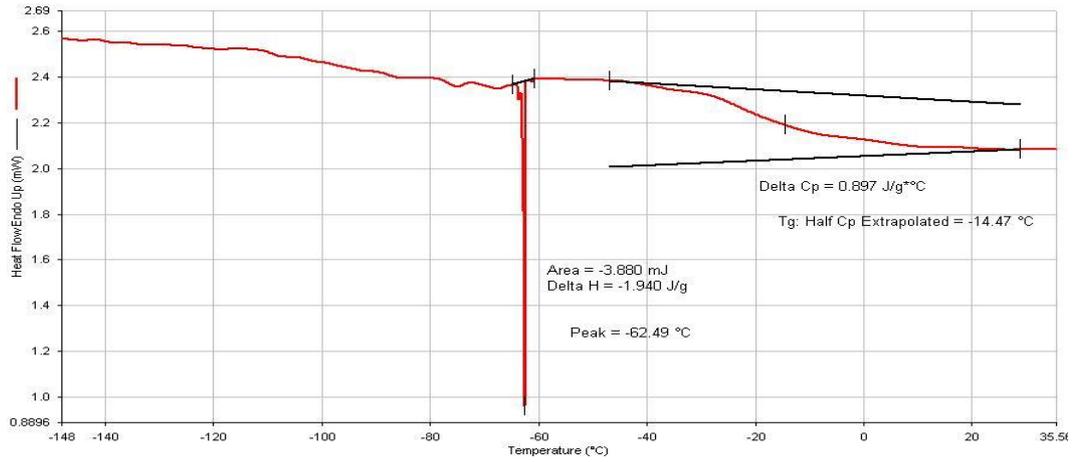
DSC 量測是以每分鐘 5°C 降溫之速率進行，在此發現降溫過程中，發現在測定溫度 30~155°C 皆無放熱峰顯現。以上述結果推知，若以液態氮冷卻效應，確認其結晶溫度應低於 -100°C 以下。同上所述，推測藍相顯現放熱峰 peak 不明顯，而此混摻化合物之藍相液晶溫寬包含室溫溫度，以致於 DSC 量測圖形為近似一直線。但是，藉由 POM 的觀察我們得知其為藍相 (BPIII)。



圖二十四. OXD6 / OXD7\* (20/80 wt%) 之 DSC 圖譜 5°C/min

### 化合物 OXD7\* 之 DSC 量測

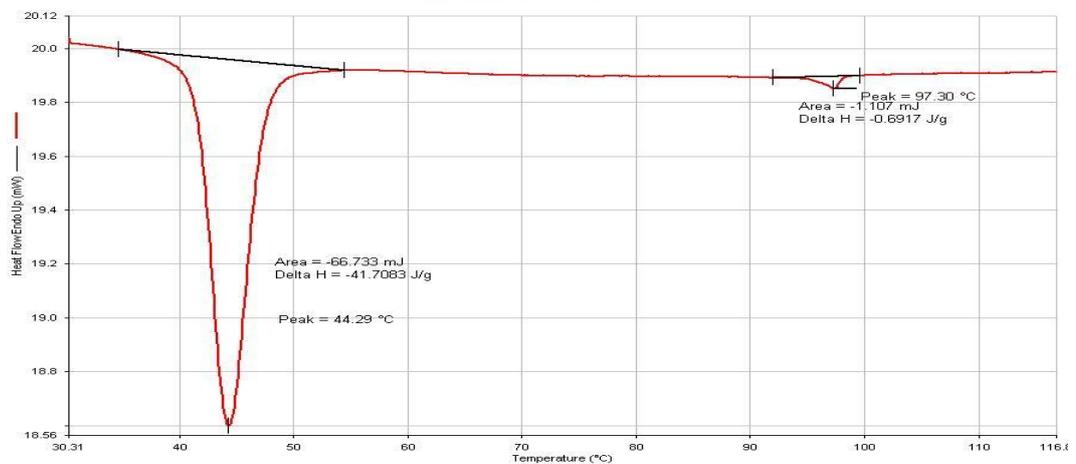
DSC 量測是以每分鐘 5°C 降溫之速率進行，在此發現 120~30°C 降溫過程中 DSC 圖無明顯的放熱峰變化，無法定義出藍相的溫寬範圍。利用液態氮冷卻效應，發現降溫過程中發現在 -87.97°C 有放熱峰，此為化合物的結晶溫度。 -14.47°C 有一 Tg 溫度變化點，此應為藍相 (BPIII)。



圖二十五. 化合物 OXD7\* 之 DSC 圖譜 10°C/min

**化合物 OXD6 / ZLI 4572 (87 / 13 wt%) 之 DSC 量測**

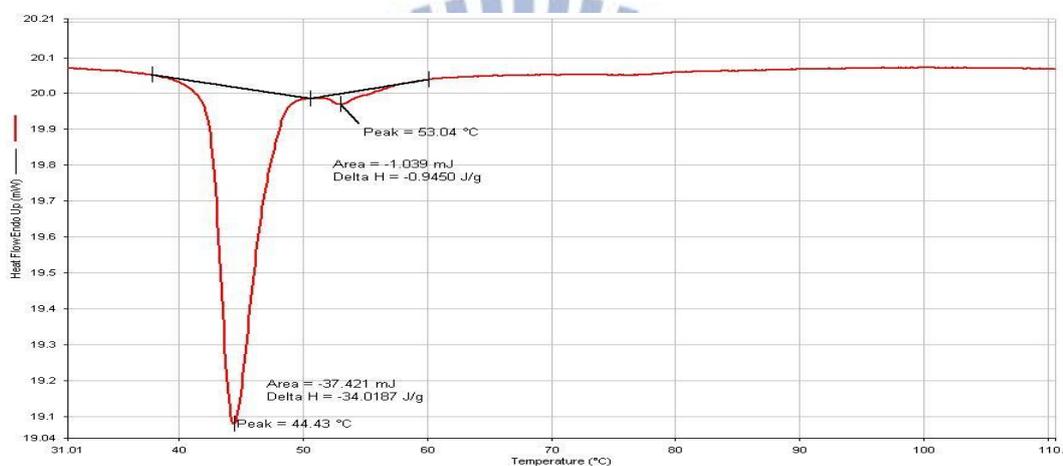
DSC 量測是以每分鐘 5°C 降溫之速率進行，在此降溫過程中發現在 97.30°C 和 44.29°C 分別有兩個放熱峰，而其兩峰之間的相藉由 POM 的觀察可知其為膽固醇相 (N\*)，其溫度寬為 53.01°C。而放熱峰 97°C 已上無明顯之放熱峰 peak 顯現。但是，於 POM 下的觀察為藍相 (BPIII)。



圖二十六. OXD6 / ZLI 4572 (87/13 wt %) 之 DSC 圖譜 5°C/min

## 化合物 OXD6/ISO60BA (87/13 wt%) 之 DSC 量測

DSC 量測是以每分鐘 5°C 降溫之速率進行，在此降溫過程中發現在 53.05°C 和 44.43°C 分別有兩個放熱峰，而其兩峰之間的相藉由 POM 的觀察可知其為膽固醇相 (N\*)，其溫度寬為 8.62°C。放熱峰 53.05°C 已上無明顯之放熱峰 peak 顯現。但是，於 POM 下的觀察為藍相 (BPIII)。



圖二十七. OXD6/ISO60BA (87/13 wt %) 之 DSC 圖譜 5°C/min

由 DSC 升溫至 Isotropic 後，開始降溫量測過程中，我們得知藍相的溫度區間並無法確切的被定義，主要為藍相的放熱峰並不顯著。但藉由 POM 的手法，我們得知混摻化合物由 Isotropic 降溫至膽固醇相 (N\*) 過程中，觀察到 Isotropic like 紋理圖之藍相 (BPIII) 液晶相結構，後續藉由光電量測的方式證明此混摻化合物具備有藍相 (BPIII) 的性質。因此，化合物的相轉變溫度及溫寬，將由 POM 觀察到的溫度變化

來作歸納，如下表所示：

表五. 系統 A 混摻化合物相轉變溫度及溫寬

LC host/chiral compound (wt%)	Phase transition temp (°C)
OXD6	K 53 [48.743] Ncyba 105 [0.734] Iso
OXD6 / OXD7* (80 / 20 wt%)	K 32 [19.83] N* 64 [0.3977] Iso
OXD6 / OXD7* (60 / 40 wt%)	K2 -62.5 [1.067] K1 -17.5 (0.504) N* 44.8 [0.501] BPIII 65* Iso
OXD6 / OXD7* (40 / 60 wt%)	K2 -88 [0.955] K1 -18 (0.507) BPIII 39* Iso
OXD6 / OXD7* (20 / 80 wt%)	BPIII 37* Iso
OXD7*	K2 -62.5 [1.940] K1 -14.5 (0.897) BPIII 36* Iso
OXD6 / ZLI 4572 (87 / 13 wt%)	K 44 [47.71] N* 97 [0.691] BPIII 105** Iso
OXD6 / ISO60BA (87 / 13 wt%)	K 44 [34.01] N* 54 [0.945] BPIII 78** Iso

註 1: () 單位 J/g\*°C ; [] 單位 J/g

註 2: 表中相變化以 (溫度\*) 表示者，其轉變溫度是以光電量測之 response time 所得到的，相變化以 (溫度\*\*) 表示者，其轉變溫度是以 POM 觀察得到的。；在 isotropic 下沒有光電應答，在 BPIII 下 rise time 與 fall time 均應在 8ms 以下<sup>[26-28]</sup>。

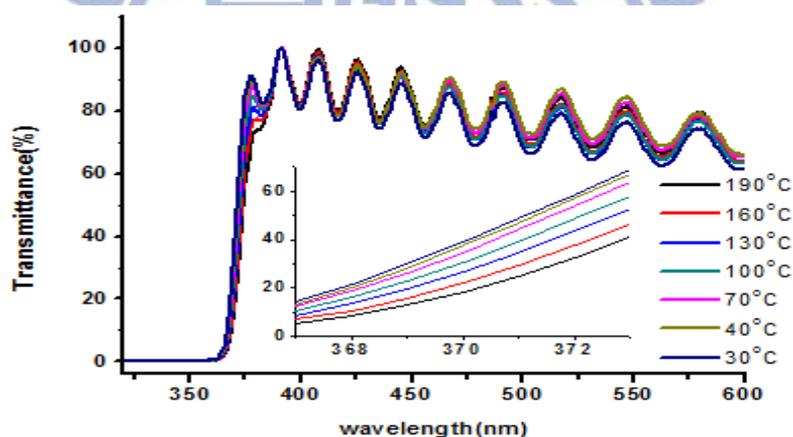
### 3-1-3 紫外-可見光穿透光譜 (UV-Vis Transmittance)

利用 UV-Vis 穿透度光譜，針對系統 A 之混摻化合物，比較其不同重量百分比率 (wt%) 的 chiral compound 在香蕉型液晶 (bent-core LC) 分子中的 UV-Vis 穿透度變化，來證明藍相液晶的存在。取 OXD6/OXD7\* 混摻比率分別為 (40/60)、(20/80)、(0/100) wt% 作量測實驗。

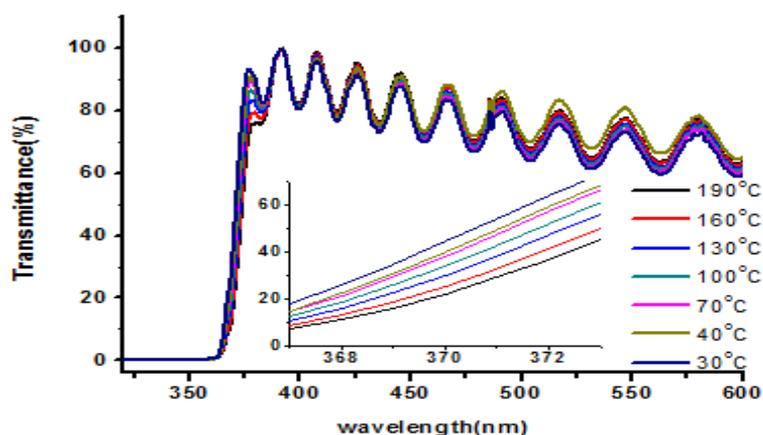
將化合物注入線寬與線距皆為 4 $\mu$ m 之 IPS cell，升溫至 Isotropic 以上

溫度後，開始降溫並每隔 30°C 量測 UV-Vis 穿透度曲線。由圖二十八可看出溫度越高時，有細微的紅位移現象發生，推斷為含有對掌性中心的 OXD7\* 因溫度升高時導致 pitch 的改變伸長，造成光線通過液晶時其波長紅位移的發生。當溫度降低時，pitch 的改變慢慢回復，UV-Vis 穿透度往紫外光波段偏移，顯現出藍相液晶穿透波長。而可見光區域波段 (400~800nm) 為 IPS cell 玻璃形成之干涉條紋影響所致。

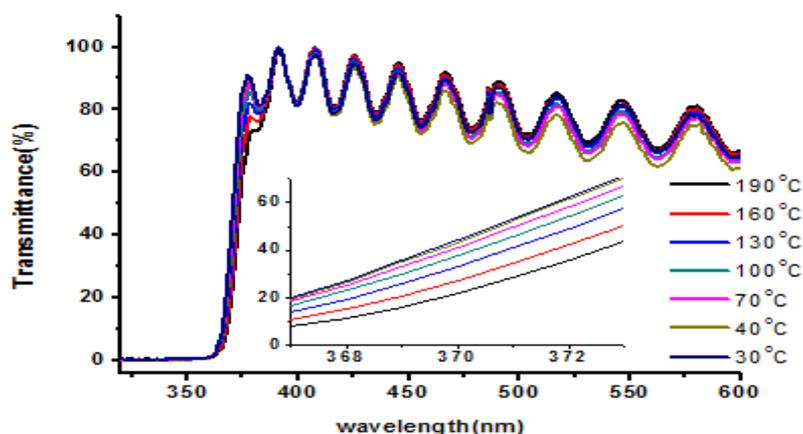
#### 化合物 OXD7\* 之 UV-Vis 量測



#### 化合物 OXD6 / OXD7\* (20/80 wt%) 之 UV-Vis 量測



## 化合物 OXD6 / OXD7\* (40/60 wt%) 之 UV-Vis 量測



圖二十八. OXD6 / OXD7\* (40/60、20/80、0/100 wt %) IPS cell UV-Vis 穿透度

至此作一階段的結果討論：DSC 量測結果而言，主要為藍相的放熱峰並不顯著。UV-Vis 穿透度量測結果而言，藍相的穿透度只有細微的紫外光波段 (<400nm) 偏移。分析手法之 DSC 量測與 UV-Vis 穿透度量測皆無法確切定義出藍相 (BPIII) 溫度與溫寬。推測其原因為測試溫度大於熔融溫度時，理當混摻化合物處於 Isotropic state，分子間為 random 排列。逐次降溫至室溫過程中，分子間形成一微觀非 random 排列的狀態，但本實驗使用之液晶在高溫與低溫均有反射波長的行為，因此無法量測到 Isotropic state 至 BPIII 的轉變溫度。我們利用以下兩個方式證明藍相性質：

### (1) 應答時間 (Response-Time)

由參考文獻歸納出，藍相液晶有快速應答時間，於高頻時 (1kHz) 之

on/off 時間各約小於 8ms 內。

(2) 由文獻<sup>[34, 35]</sup>得知，BPIII 相較於 BPI 或 BPII 的反射波段很可能在紫外光，又在此旋性下另一可能性為膽固醇相液晶，如果是膽固醇相液晶，應答時間應該會達到數百 ms 等級，我們量測到的上升與下降時間均約在 8ms 等級以下(10Hz 或 1k Hz 均是)，故應該為 BPIII。

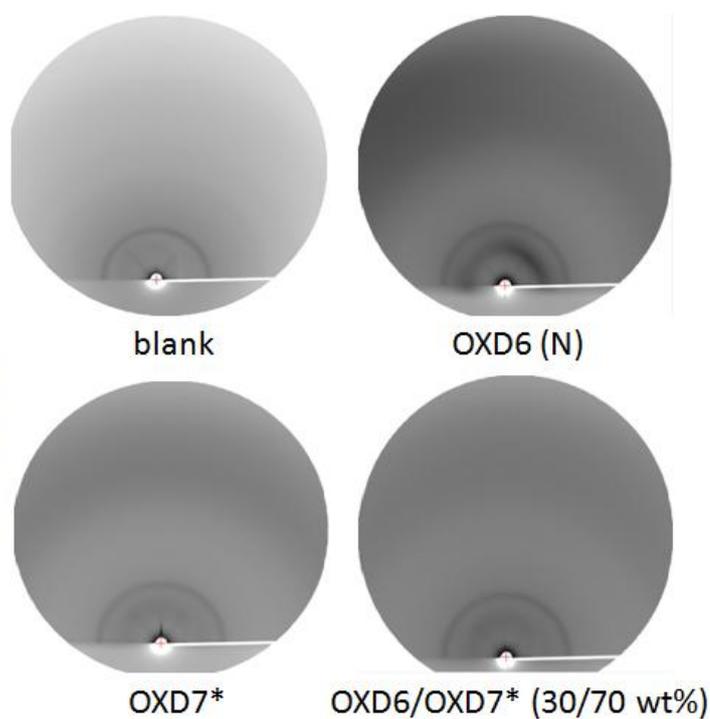
### 3-1-4 X-ray 繞射分析 (XRD)

利用 X-ray 繞射來了解 bent-core 液晶分子其內部之堆疊及內部之排列情形，bent-core 液晶分子本體結構具有較多酯基基團，因此彼此間之作用力較強，容易產生為微聚集效應，因此可藉由 X-ray 繞射，來探討混摻化合物液晶結構。利用同步輻射中心儀器 13A1 (光束線並無加入磁場配件) 與 17A1 (光束線加入磁場配件) 的 XRD 圖案為標準，來鑑定液晶結構。

#### *13A1 (光束線並無加入磁場配件)*

從 blank wafer 看出圖形有一繞射圓形，主要為光束線平行通過平台上測試玻璃時，於 2D pattern 上 8~20° 之間有一訊號出現。此為 normally 顯現之圖形，不影響繞射圖形判斷。由測試樣品 OXD6 繞射圖形觀察，中心與外圍有似微分裂成兩瓣的繞射光譜，比對文獻<sup>[25]</sup>其結構相似雙

光軸向列相結構。緊接再觀察測試樣品 OXD7\* 及 OXD6/OXD7\* (30/70 wt%) 之繞射圖形，無明顯之繞射圖譜，與 blank wafer 圖形相似。一般文獻對藍相液晶(BPI、BPII、BPIII) 的繞射圖形敘述，皆無明顯之繞射圖譜。根據  $2d\sin\theta = n\lambda$  公式，藍相液晶分子間排列距離 (d) 很大時，其  $\theta$  值越小，因此其繞射圖形不易於判斷。



圖二十九. 13A1 : OXD6、OXD7\*、OXD6 / OXD7\* (30/70 wt %) 之 XRD

圖案

### 17A1 (光束線加入磁場配件)

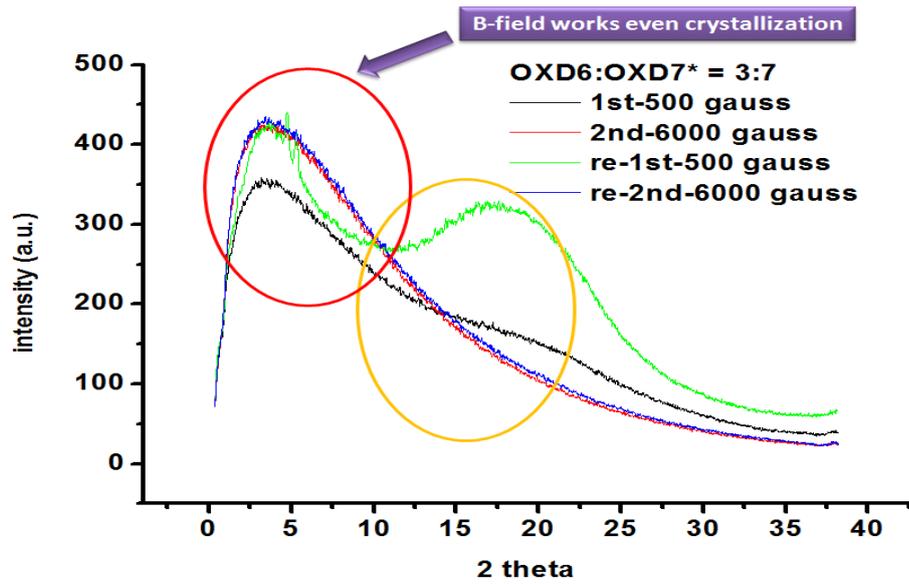
OXD6 於磁場 (縱向) 開啟 (3000 gauss) 同文獻中<sup>[25]</sup>提及的雙光軸

XRD 圖案比較，我們得知圖形內部分裂與文獻中的 SmA (Ncyba) 雙

光軸液晶之 XRD 圖案相似，所以可判定 OXD6 具有雙光軸向列相液晶的性質。

OXD7 於磁場未開啟 (0 gauss) 其液晶相應為向列相，當磁場開啟(縱向) (3000 gauss) 後圖形內部分裂與文獻所提及的 SmA (Ncyba) 雙光軸液晶之 XRD 圖形相似，判定同樣具有雙光軸向列相液晶的性質。

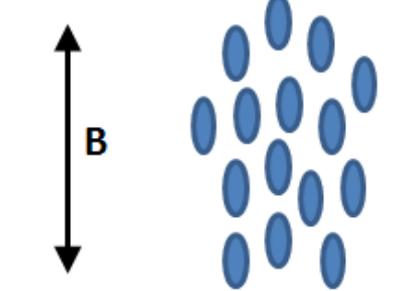
樣品 OXD6/OXD7\* (30/70 wt%) 繞射角度(2 theta) 對強度 (Intensity) 曲線圖得知，當第一次(1st) 開磁場 500 gauss 時，於 2 theta = 5、20 分別有一小繞射角度與廣繞射角度。同樣根據  $2d\sin\theta = n\lambda$  公式，得知小繞射角度分子間有長距離間距排列，廣繞射角度有短距離間距排列。當磁場加大至 6000 gauss 時 (2nd)，已無 2 theta = 20 的廣繞射角度 peak。關閉外加磁場，並再次擺放 sample 並升降溫至液晶相(re-1st、re-2nd) 開啟磁場 500 gauss 與 6000 gauss，同樣於 2 theta = 5、20 分別有一小繞射角度與廣繞射角度變化。這樣驗證結果說明液晶結構有不同距離 (d) 的 random 堆疊排列，於加大磁場時，改變原本液晶分子 random 的堆疊排列，使分子受磁場影響而朝同一方向排列，不易有分子間短距離堆疊情形產生。即使磁場關閉重新開啟仍顯著有此排列特性，推斷應為藍相液晶結構。

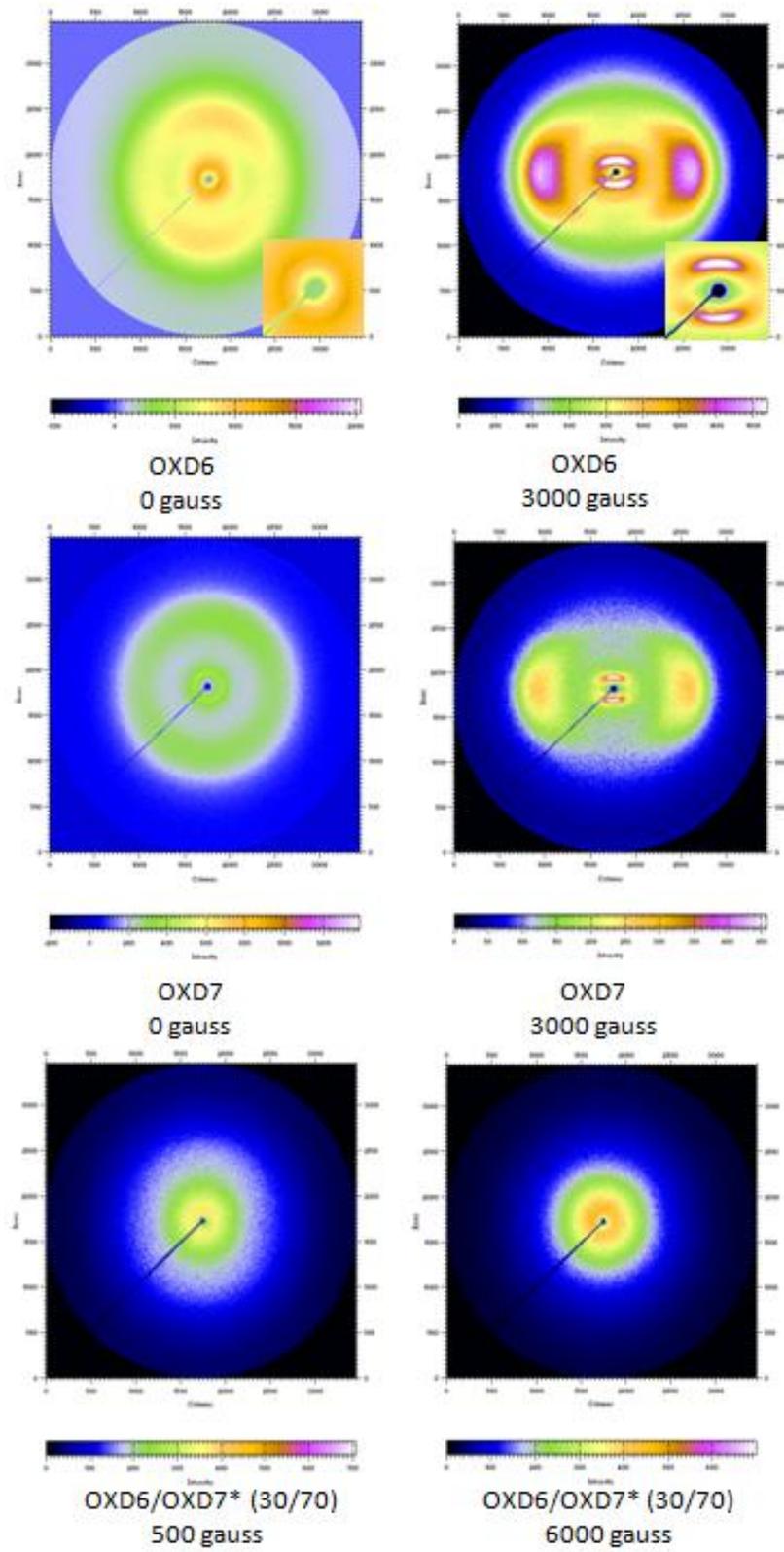


圖三十. 17A1 : OXD6 / OXD7\* (30/70 wt %) 之磁場誘導與分子層間

角度變化

表六. 磁場誘導對藍相液晶分子排列變化

藍相液晶 (未受磁場誘導)	藍相液晶 (受磁場誘導)
	

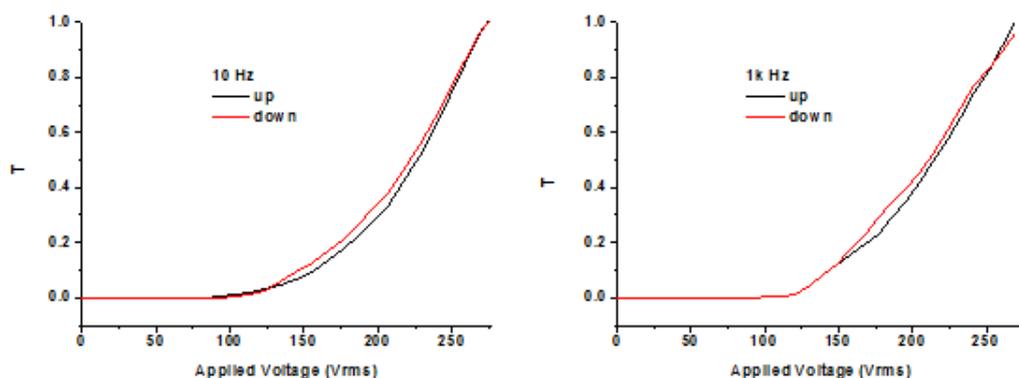


圖三十一. 17A1 : OXD6、OXD7\*、OXD6/OXD7\* (30/70 wt %)XRD 圖案

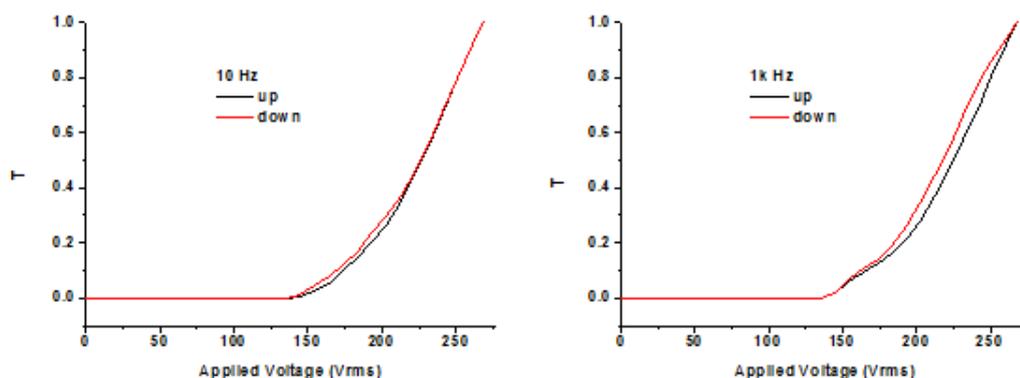
### 3-1-5 電壓對穿透度曲線 (V-T curve)

電壓對穿透度量測上使用奇美電子提供的 IPS cell，規格之線寬、線距、cell gap 皆為  $4\mu\text{m}$ ，量測頻率使用 10 Hz、1 KHz，雷射光源波長 633nm。將測試 IPS cell 置於加熱平台並加熱至 Isotropic 後再降溫，持溫於樣品之藍相狀態。由 OXD7\* V-T curve 顯示無法觀測到飽和電壓，主要為所需驅動電壓太高所致，超出實驗室設備能提供最高電壓。

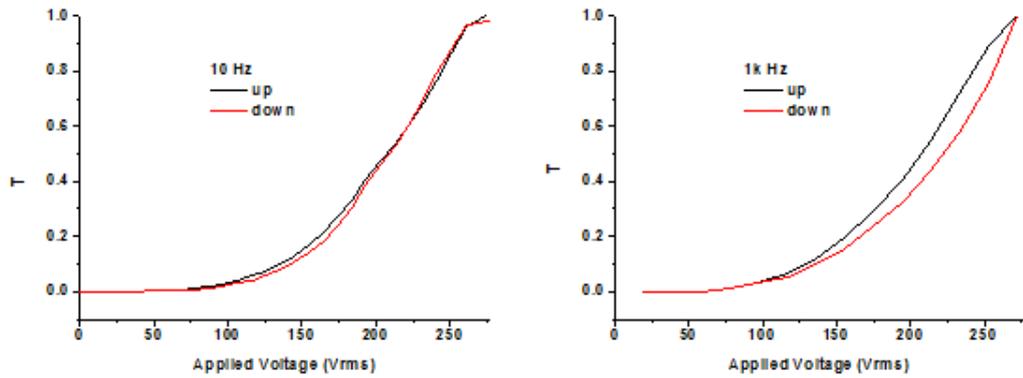
#### 化合物 OXD7\*



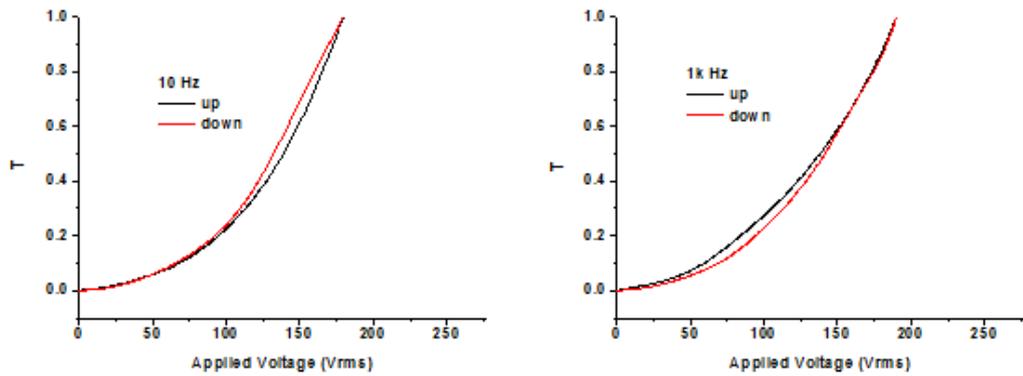
#### 化合物 OXD6 / OXD7\* (20/80 wt%)



化合物 OXD6 / OXD7\* (40/60 wt%)



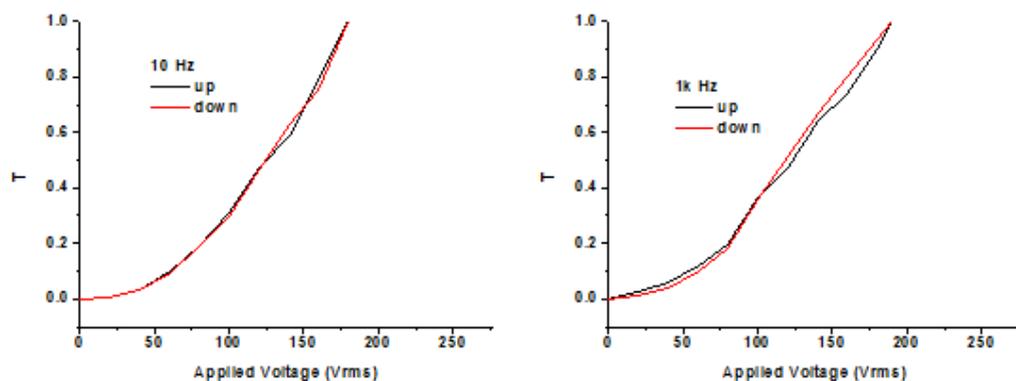
化合物 OXD6 / OXD7\* (60/40 wt%)



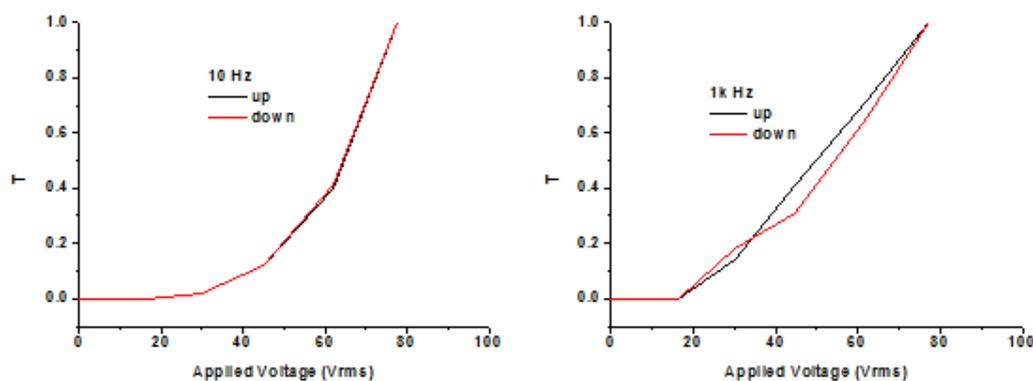
圖三十二. OXD6 / OXD7\* (60/40、40/60、20/80、0/100 wt%)之 V-T Curve

OXD6 加入市售型 chiral dopant ZLI 4572、ISO60BA (各約 13 wt%) 所得到的 V-T curve 無法觀測到飽和電壓，但其  $V_{th}$  值約 40~70 Vrms 遠比 OXD7\* 100~150Vrms 低。

化合物 OXD6 / ZLI 4572 (87/13 wt%)



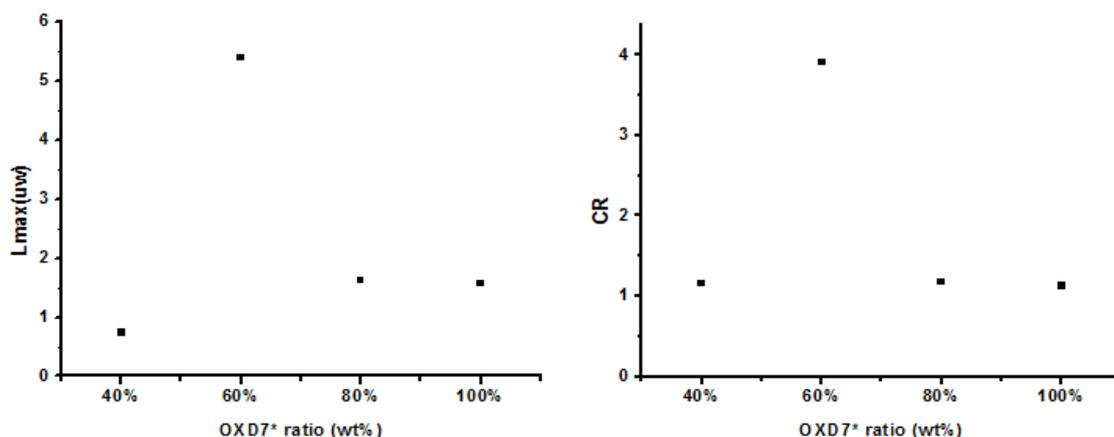
化合物 OXD6 / ISO60BA (87/13 wt%)



圖三十三. OXD6 加入市售型 chiral dopant (ZLI 4572、ISO60BA) V-T Curve

隨 OXD7\* 混摻比率增加 (>60wt%)，最大亮度 (Lmax) 與對比度 (CR) 會降低，這是因為 OXD7\* 軟鏈段部分 chiral center 會不利於分子間轉動，且硬段之 dipole 也較弱而導致驅動電壓增加，進而無法得到較佳的亮度與對比度。實驗中 OXD6/OXD7\* (40/60 wt%) 時，有

較佳的亮度 ( $5.5\mu\text{W}$ )與對比度 (3.9)。



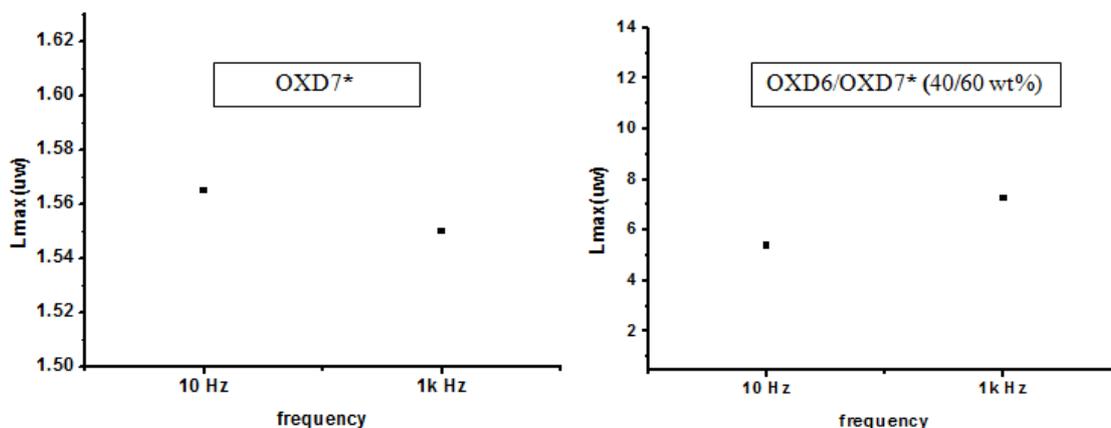
圖三十四. OXD6 / OXD7\* (60/40、40/60、20/80、0/100 wt%)之最大亮度與對比度量測

OXD6 加入市售型 chiral dopant ZLI 4572 (13 wt%) 最大亮度 ( $L_{\text{max}}$ ) 約  $10.64\mu\text{W}$ ，對比 (CR) 約 16.12。另以市售型 chiral dopant ISO60BA (13 wt%) 加入 OXD6 時，最大亮度 ( $L_{\text{max}}$ ) 可提升至  $37.3\mu\text{W}$ ，對比 (CR) 為 42.8。其原因可能為: chiral dopant ISO60BA 較其他 chiral dopant 於 OXD6 混摻時，擁有較高的分子旋性所致。

表七. OXD6/市售型 chiral dopant 混摻化合物之最大亮度與對比度

LC host/chiral compound (wt%)	10 Hz			1 KHz		
	$L_{\text{min}}$	$L_{\text{max}}$	CR	$L_{\text{min}}$	$L_{\text{max}}$	CR
OXD6 / ZLI 4572 (87 /13 wt%)	0.66	10.64	16.12	0.73	7.84	10.73
OXD6 / ISO60BA (87 /13 wt%)	0.86	36.9	42.9	0.87	37.3	42.8

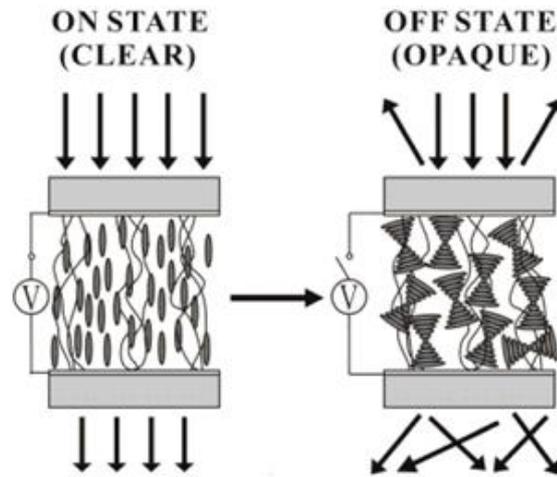
由下圖得知，不同的 OXD7\* 之 chiral dopant 混摻比率，於不同量測頻率 10Hz、1 KHz 中，對於亮度與對比度無顯著的影響。



圖三十五. OXD6 / OXD7\* (40/60、0/100 wt%)之工作頻率對亮度、對比度影響

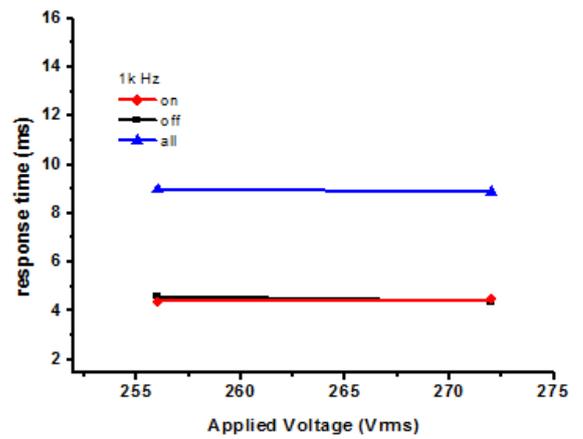
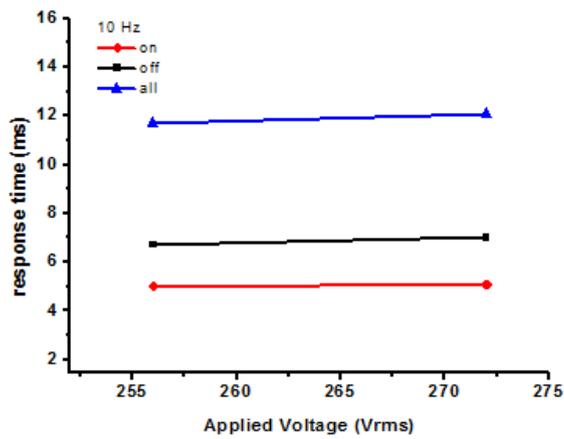
### 3-1-5 應答時間 (Response-Time)

當給予驅動電壓與量測頻率時，液晶的亮暗態變化 (on ,off) 會得到一反應的應答時間。OXD7\* 與 OXD6/OXD7\* (40/60 wt%) 的化合物於測試電壓內，其應答時間 (on ,off) 變化皆小於 8ms。符合參考文獻歸納出的藍相液晶應答時間 (<8ms)。測試電壓區間不同乃取決於化合物亮暗態不同所影響的應達時間。工作頻率 10Hz 應答時間大於 1kHz 應答時間原因推測為，當香蕉型藍相液晶分子給予電壓消失後 (off 態)，分子於 1kHz 工作頻率尚未回復 random 態，又給予電壓。因此受到的回復阻力比 10Hz 工作頻率小，因此應答時間較低。

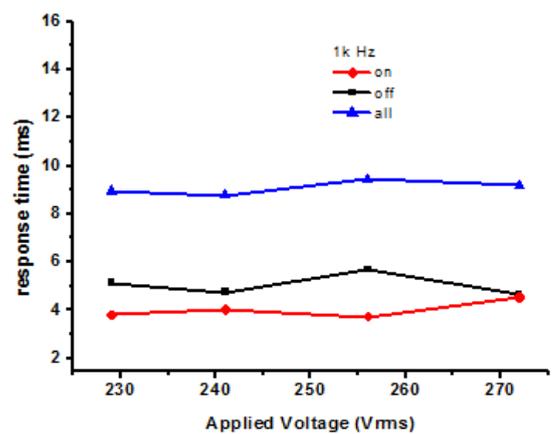
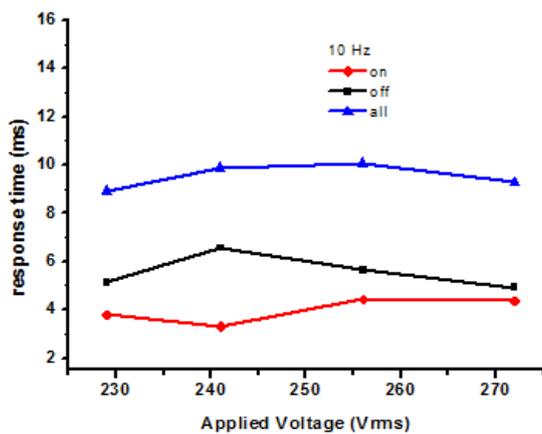


圖三十六. 應答時間測試之液晶分子變化示意圖

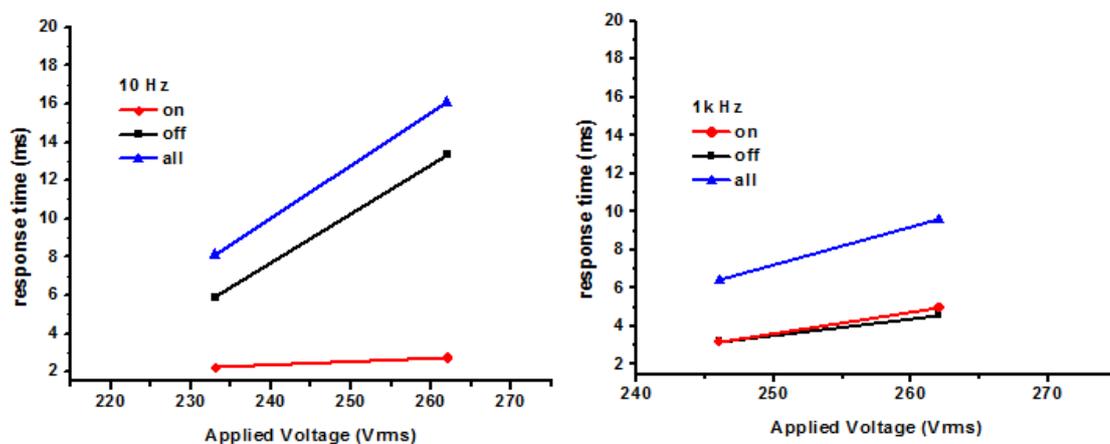
化合物 OXD7\*



化合物 OXD6 / OXD7\* (40/60 wt%)



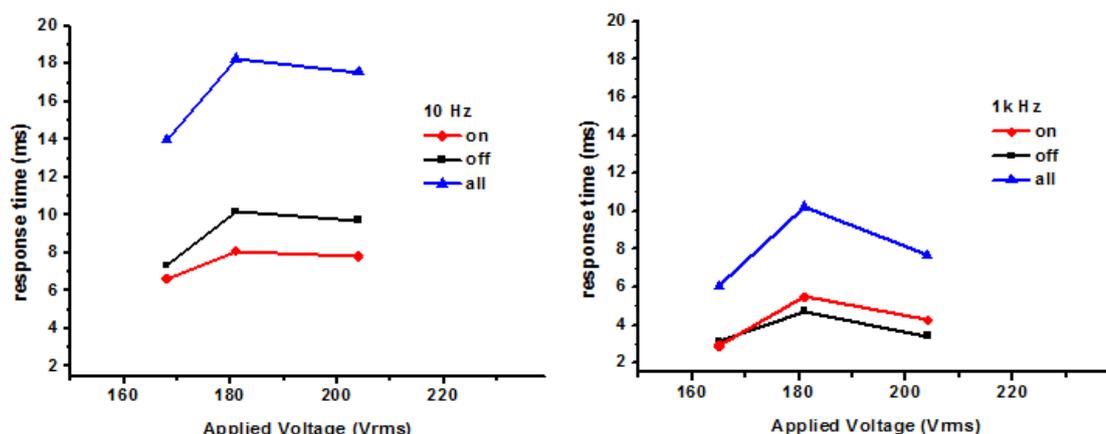
化合物 OXD6 / OXD7\* (60/40 wt%)



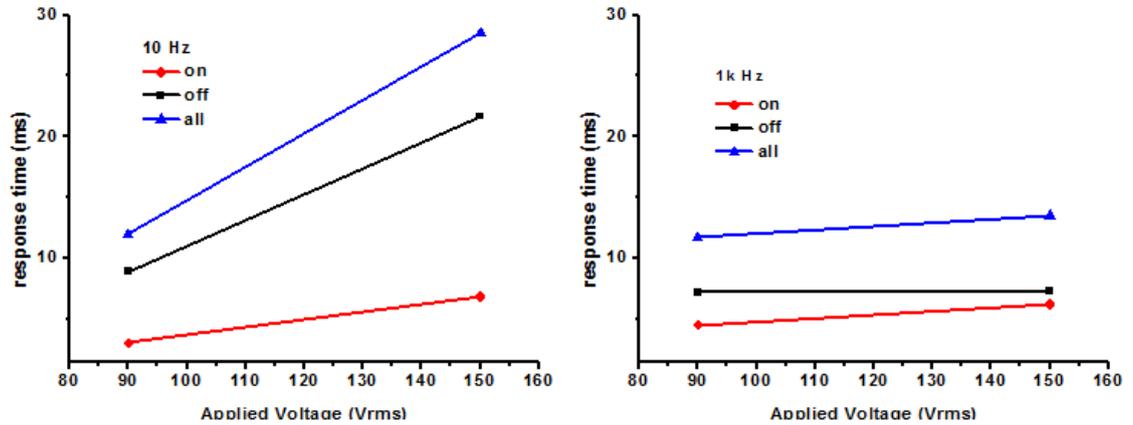
圖三十七. OXD6 / OXD7\* (60/40、40/60、0/100 wt%)之 RT 量測

OXD6 加入市售型 chiral dopant ZLI4572、ISO60BA (各約 13 wt%) 所得到的應達時間 (on, off) 變化皆小於 8ms。符合參考文獻歸納出的藍相液晶應答時間 (<8ms)。

化合物 OXD6 / ZLI4572 (87/13 wt%)



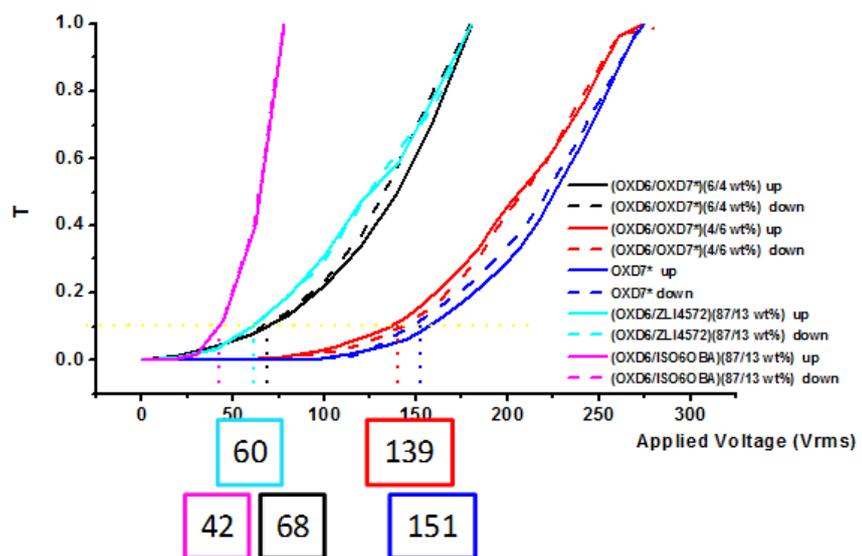
化合物 OXD6 / ISO60BA (87/13 wt%)



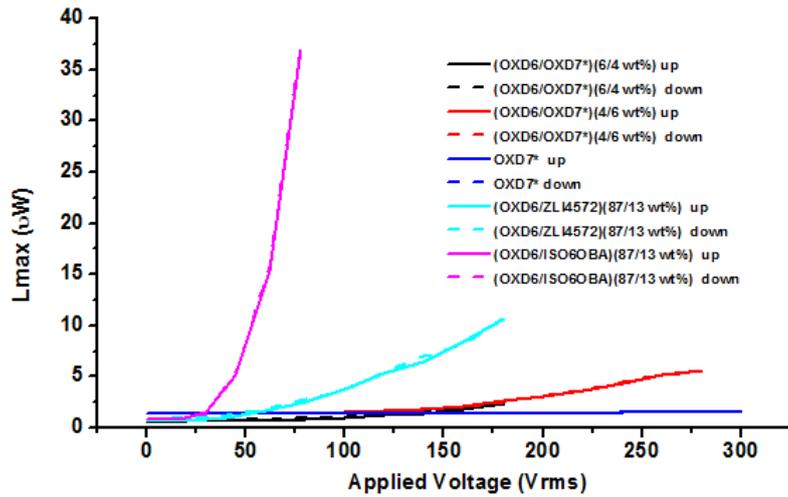
圖三十八. OXD6 / ZLI4572、ISO60BA (87/13 wt%)之 RT 量測

3-1-6 系統 A 混摻化合物驅動電壓 (Vth) 比較

OXD6/ OXD7\*(60/40 wt%) 混摻比例有較低驅動電壓 (68V)，最大亮度為 $<1\mu\text{W}$ 。而當 OXD6 混摻市售型 chiral dopant (ISO60BA)時，驅動電壓可降低至小於 42V，最大亮度為 $37.3\mu\text{W}$  為最佳。



圖三十九. 系統 A 混摻化合物驅動電壓 (Vth) 比較



圖四十. 系統 A 混摻化合物最大亮度 (Lmax) 比較

為何 OXD6 混摻市售型 chiral dopant (ZLI 4572、ISO60BA) 後，Vth 降至最低 42V。但是，應答時間 (1kHz) 卻同 OXD6/OXD7\*混摻系列 (on ,off) <8ms，而不會表現更低？根據<sup>[36]</sup>驅動電壓  $E_c (=V_{th})$ 、應答時間 ( $\tau_{on}, \tau_{off}$ ) 公式推斷原因：

$$\tau_{on} = \frac{\eta}{\Delta\epsilon \frac{V^2}{d^2} - \frac{K_{22}}{P_0^2}} \quad E_c = \frac{2\pi}{P_0} \sqrt{\frac{\pi K_{22}}{\Delta\epsilon}}$$

$$\tau_{off} = \frac{\eta P_0^2}{K_{22}}$$

$K_{22}$  為扭曲彈性常數， $\Delta\epsilon$  為介電異向性常數， $P_0$  為螺旋距長度

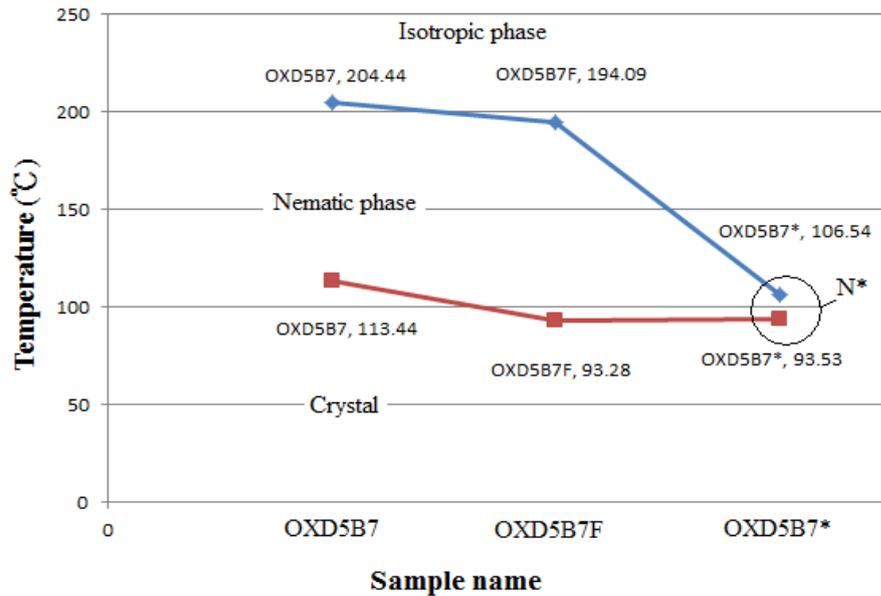
其中  $\eta$  為液晶分子的黏滯係數

我們知道當混摻香蕉型分子 (bent-core) 結構容易卡在一起使液晶黏

度 ( $\eta$ ) 跟彈性常數 ( $K$ ) 上升，膽固醇分子 (chiral nematic ; N\*) 混摻香蕉型分子(bent-core) 會使旋性 (chirality) 較高並使  $K_{22}$  加大。因此，以兩者比較而言，OXD6/(市售型) 混摻系列因為香蕉型分子 OXD6 比例下降，其  $K_{22}$  值小、 $\eta$  值小。OXD6/OXD7\*混摻系列其  $K_{22}$  值大、 $\eta$  值大。影響於驅動電壓  $V_{th}$  方面，OXD6/(市售型) 混摻系列會低於 OXD6/OXD7\*混摻系列。應答時間比較方面，我們推斷原因可能為  $K_{22}$  值小則  $V_{th}$  值小，故  $\tau_{on,off}$  值變大， $\eta$  值小則  $\tau_{on,off}$  值變小。兩者相互影響結果，因此 OXD6/(市售型) 混摻系列的應答時間不會表現比 OXD6/OXD7\*混摻系列更低。

### 3-2 系統 B (OXD5B7F + OXD5B7\*)

不同於系統 A，系統 B 香蕉型雙光軸向列型液晶 (bent-core LC) 於連結段加入極性官能基 F 離子來增加 dipole 能力，預期可以降低驅動電壓與增加亮度。而透過混摻方式來降低化合物黏度，進一步降低驅動電壓與提升亮度。對於應答時間，由系統 A 實驗結果得知，混摻不影響應答時間。混摻實驗以 OXD5B7F 為主體材料 (Host material)，取決於同系列化合物材料 DSC 鑑定中，OXD5B7F 有較寬廣的 Nematic Phase<sup>[33]</sup>，預期加入 OXD5B7\* 作為 chiral dopant 後，可以獲得性質穩定的藍相結構。

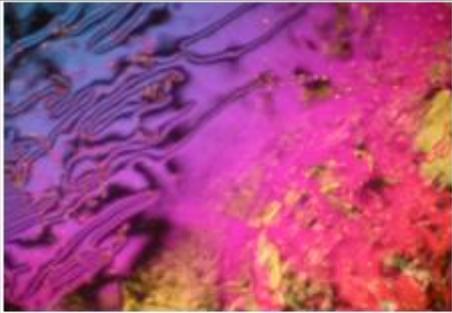
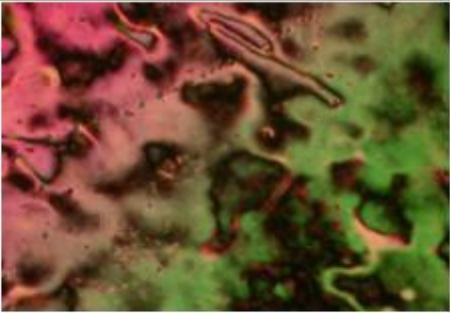
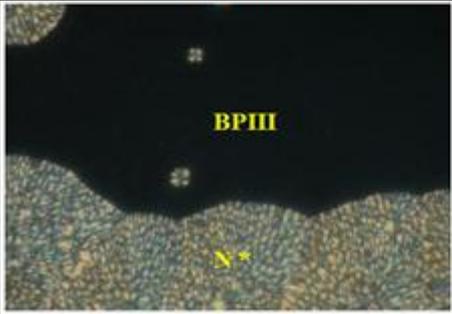


圖四十一. 化合物 OXD5B7、OXD5B7F、OXD5B7F\* N 相溫寬比較

### 3-2-1 偏光顯微鏡 (POM)

同樣以偏光顯微鏡作初步的液晶相判定，另外輔以加熱控溫系統來鑑定其溫度區間以及溫寬。以下分別介紹化合物液晶相。首先，初步觀察化合物 OXD5B7 液晶相有存在混相的狀況，以 Nematic 相為主。另外，化合物 OXD5B7F 在 POM 觀察中，同樣出現 Nematic 相紋理圖。化合物 OXD5B7\* 在 POM 觀察中，出現約 0.5°C 的藍相，其後出現 Nematic 相紋理圖。最後，觀察化合物 OXD5B7F / OXD5B7F\* (40/60 wt%) 時，出現約 1.5 °C 的藍相。藍相溫度與溫寬需進一步以 DSC 來作精密的溫度量測。

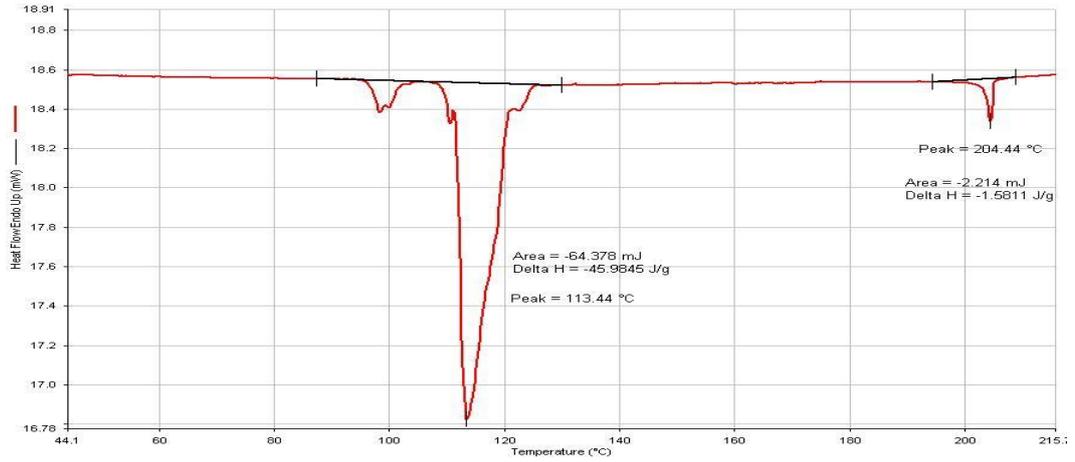
表八. 系統 B 香蕉型 OXD5B7F 混摻 OXD5B7F\* 化合物 POM

Ratio	OXD5B7	OXD5B7F
Phase	N	N
POM		
Ratio	OXD5B7*	OXD5B7F/OXD5B7* (40/60 wt%)
Phase	BPIII	BPIII
POM		

### 3-2-2 示差掃描熱量計 (DSC)

#### 化合物 OXD5B7 之 DSC 量測

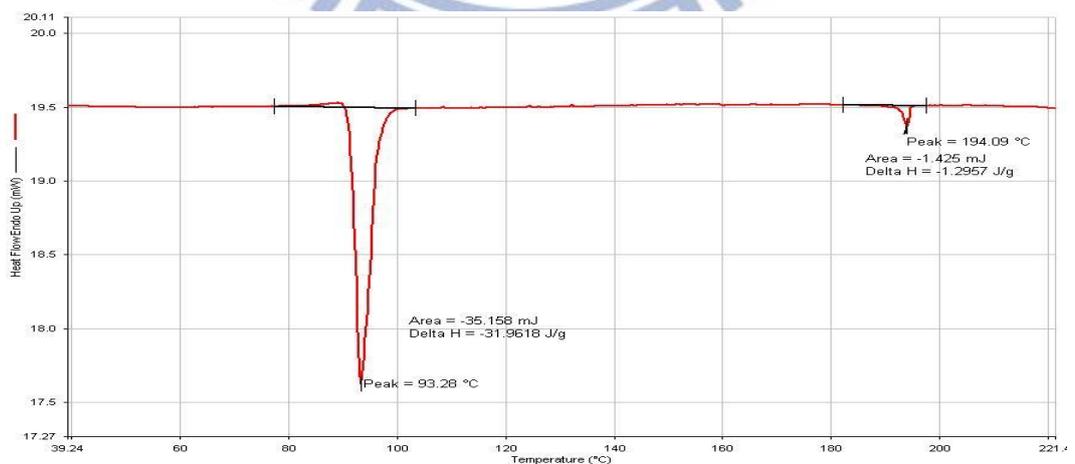
DSC 量測是以每分鐘 10°C 降溫之速率進行，在此發現降溫過程中發現在 204.44°C 和 113.44°C 分別有兩個放熱峰，而其兩峰之間的相藉由 POM 的觀察可知其為 Nematic 相 (N)，其溫度寬為 91°C。



圖四十二. 化合物 OXD5B7 之 DSC 圖譜 10°C/min

### 化合物 OXD5B7F 之 DSC 量測

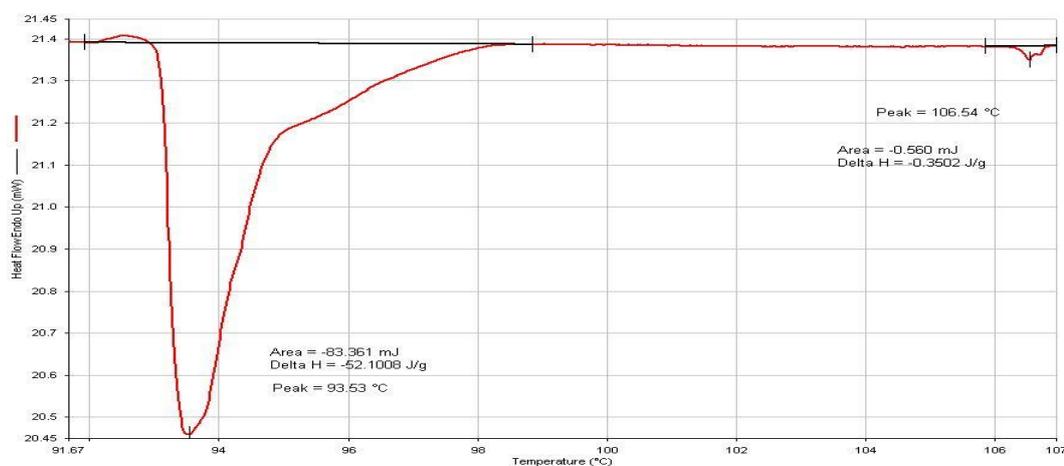
DSC 量測是以每分鐘 10°C 降溫之速率進行，在此發現降溫過程中發現在 194.09°C 和 93.28°C 分別有兩個放熱峰，而其兩峰之間的相藉由 POM 的觀察可知其為 Nematic 相 (N)，其溫度寬為 100.81°C。



圖四十三. 化合物 OXD5B7F 之 DSC 圖譜 10°C/min

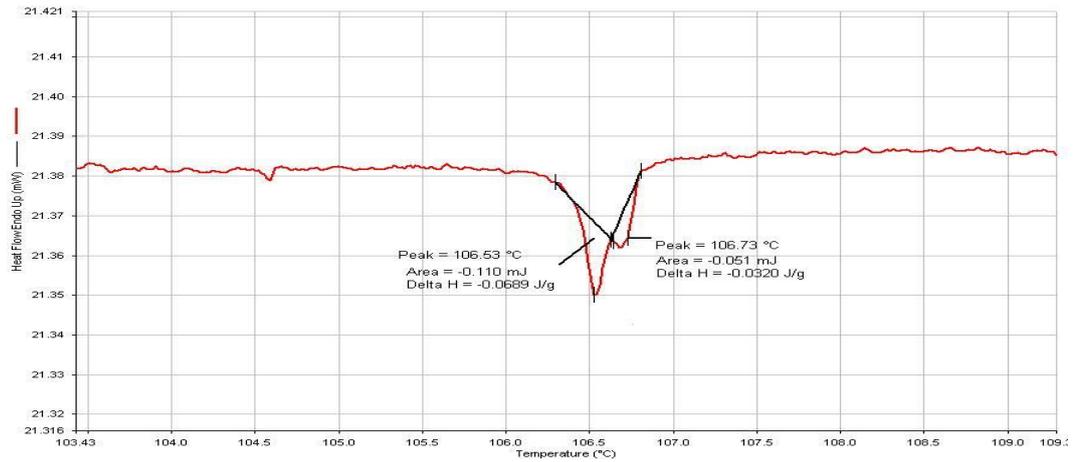
## 化合物 OXD5B7\* 之 DSC 量測

DSC 量測是以每分鐘  $1^{\circ}\text{C}$  降溫之速率進行，在此發現降溫過程中發現在  $106.54^{\circ}\text{C}$  和  $93.53^{\circ}\text{C}$  分別有兩個放熱峰，而其兩峰之間的相藉由 POM 的觀察可知其為膽固醇相 ( $\text{N}^*$ )，其溫度寬為  $13.01^{\circ}\text{C}$ 。



圖四十四. 化合物 OXD5B7\* 之 DSC 圖譜  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

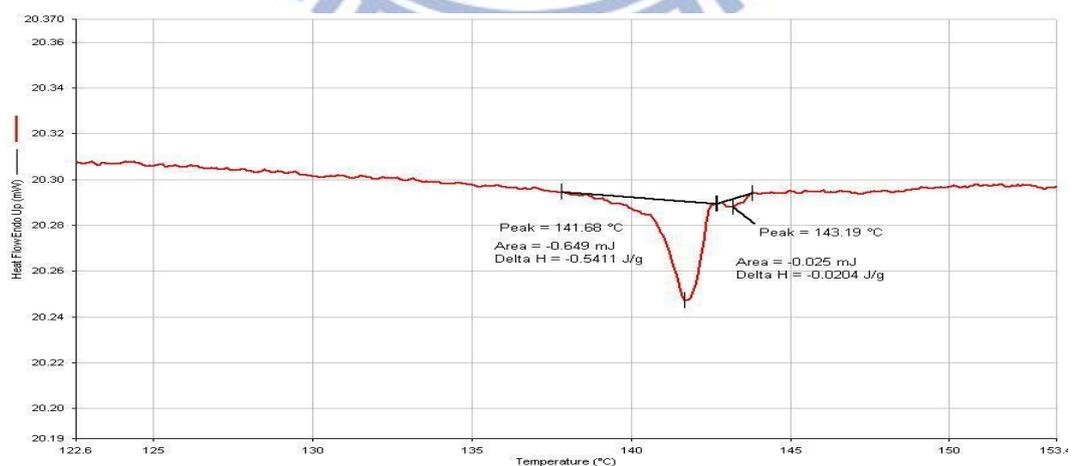
在 POM 的觀察中在接近澄清點附近約有極短的 BPIII，卻在 DSC 中無法觀察出，推測是因為 BPIII 溫寬太短且降溫速率對其溫寬而言太大造成。因此，使用  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  降溫速度觀察接近澄清點的溫度範圍時，我們發現會有些微分裂為兩個放熱峰。由此可證明在接近澄清點時還有另一個液晶相的存在，根據 POM 的觀察結果，推論為藍相。其溫寬約  $0.2^{\circ}\text{C}$  左右。



圖四十五. 化合物 OXD5B7\* 之 DSC 圖譜 1°C/min

### 化合物 OXD5B7F / OXD5B7\* (40/60 wt%) 之 DSC 量測

DSC 量測是以每分鐘 5°C 降溫之速率進行，在此發現降溫過程中發現在 143.19°C 和 141.68°C 分別有兩個放熱峰，而其兩峰之間的相藉由 POM 的觀察可知其為藍相 (BPIII)，其溫度寬為 1.5°C。



圖四十六. OXD5B7F / OXD5B7\* (40/60 wt%) 之 DSC 圖譜 5°C/min

由 DSC 升溫至 Isotropic 後，開始降溫量測過程中，化合物的相轉變溫度及溫寬的變化來作歸納，如下表所示：

表九. 系統 B 混摻化合物相轉變溫度及溫寬

LC host/chiral compound (wt%)	Phase transition temp (°C)
OXD5B7	K 113 [45.98] Ncybc 204 [1.581] Iso
OXD5B7F	K 93 Ncybc 194 [1.295] Iso
OXD5B7*	K 93 [52.10] N* 106.5 [0.068] BPIII 106.7 [0.032] Iso
OXD5B7F / OXD5B7* (40 / 60 wt%)	N* 141.7 [0.541] BPIII 143.2 [0.020] Iso

### 3-2-2 X-ray 繞射分析 (XRD)

#### 13A1 (光束線並無加入磁場配件)

利用同步輻射 13A1 光束線(光束線並無加入磁場配件) 作結構分析:

化合物 OXD5B7 與 OXD5B7F 的 XRD 圖案可看出未加入磁場時的

XRD 圖案與文獻<sup>[25]</sup>所提及的雙光軸 XRD 圖案作為比較，我們觀察其

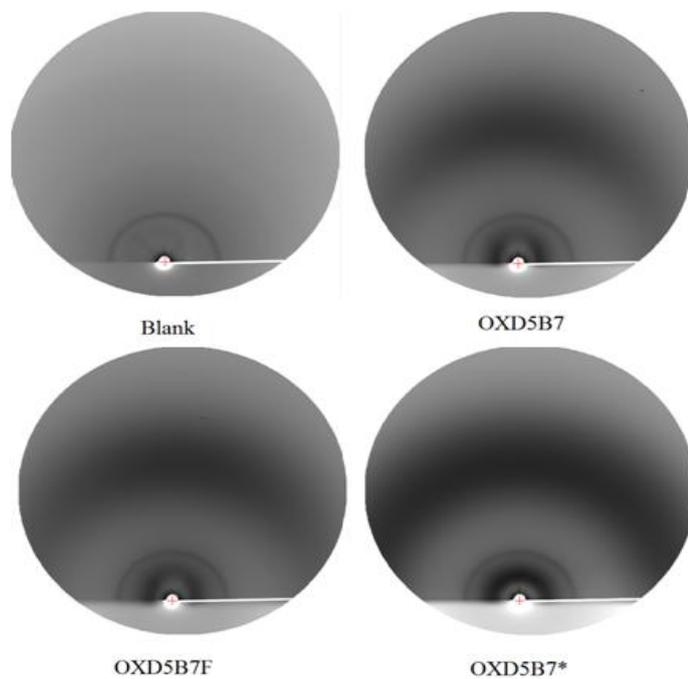
圖案與文獻中提及的雙光軸液晶之 XRD 圖案相似。另外，OXD5B7\*

的 XRD 圖案，並無文獻提及的雙光軸液晶之 XRD 圖案的特徵出現，

所以在此我們推斷其不具備雙光軸向列型液晶的性質，其結果也正符

合在 POM 上所觀察到的 N\*性質。後續再以 17A1 分析(給予磁場) 詳

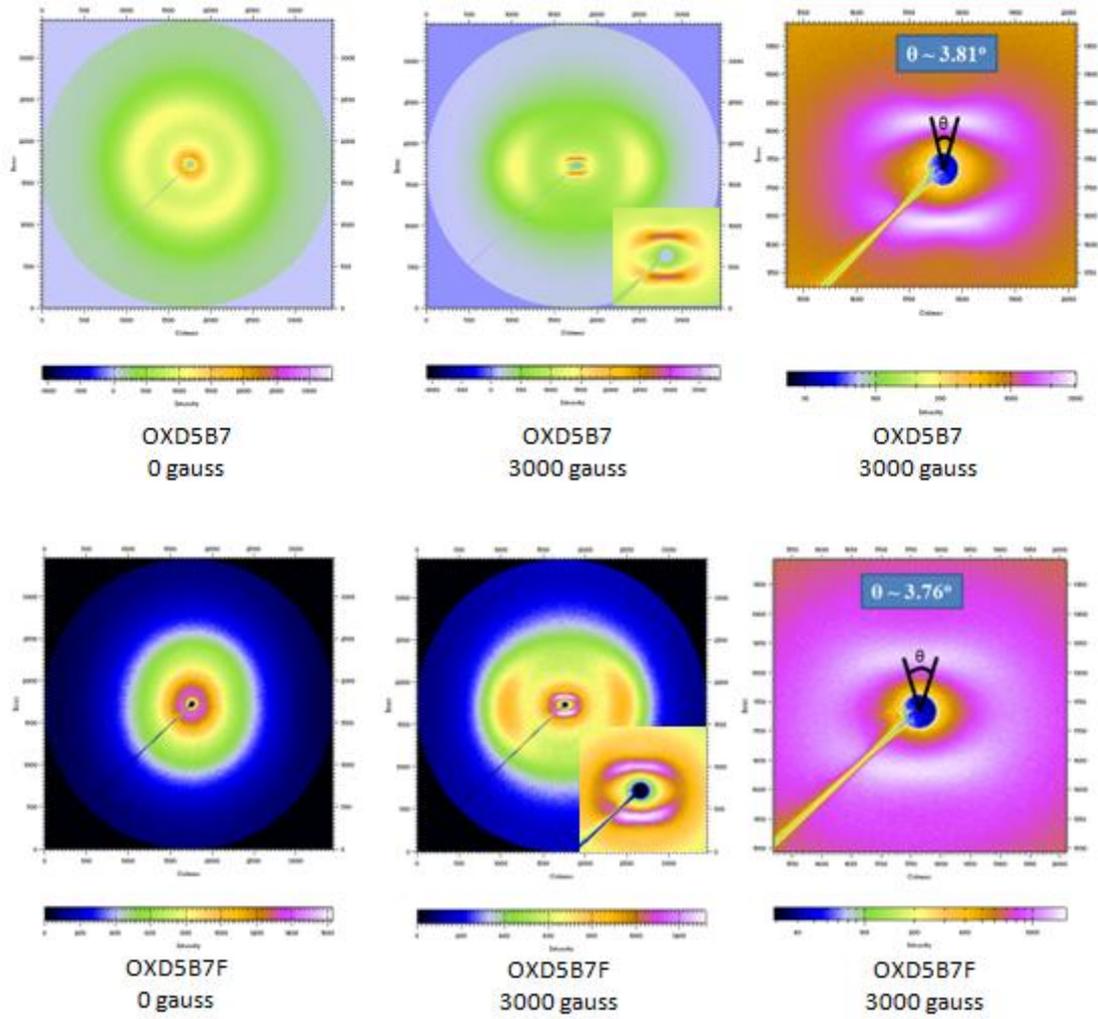
細觀察確認。



圖四十七. 13A1 : OXD5B7、OXD5B7F、OXD5B7\* 之 XRD 圖案

### 17A1 (光束線加入磁場配件)

化合物 OXD5B7 與 OXD5B7F 的 XRD 圖案 於磁場 (縱向) 開啟 (3000 gauss) 同文獻中<sup>[25]</sup>提及的雙光軸 XRD 圖案比較，我們得知圖形內部分裂與文獻中的 SmC (Ncybc) 雙光軸液晶之 XRD 圖案相似。由兩瓣繞射圖形計算分子層斜交所形成的角度約 4 度，因此可判定 OXD5B7 與 OXD5B7F 具有雙光軸向列相液晶的性質。



圖四十八. 17A1: OXD5B7、OXD5B7F 之 XRD 圖案



## 第四章 結論與未來展望

## 系統 A

1. 採用 OXD6 為主體材料 (Host material)，混摻加入同為香蕉型結構之 OXD7\* 為 chiral component，當 OXD7\* 40~90wt% 時可穩定 BPIII 藍相液晶，其藍相溫寬接近室溫 ( $<40^{\circ}\text{C}$ )。
2. OXD6/OXD7\* 混摻化合物 V-T curve 無法觀測到飽和電壓，主要為所需驅動電壓太高所致。OXD6/OXD7\*(60/40 wt%) 混摻比例有較低驅動電壓 (68V)，而當 OXD6 加入市售型 chiral dopant 時，驅動電壓可降低至 42V。驅動電壓大小差異推斷為  $K_{22}$  值不同。
3. 最大亮度 ( $L_{\max}$ ) 與對比度 (CR) 以 OXD6/OXD7\* (40/60wt%) 表現最佳( $L_{\max}=5.5$ 、 $\text{CR}=3.9$ )。市售型 chiral dopant 以 ISO60BA 加入 OXD6 得到的最大亮度( $L_{\max}=37.3$ ) 與對比度 ( $\text{CR}=42.8$ )表現最佳。推斷 ISO60BA 擁有較高的分子旋性所致。最大亮度與對比不受量測頻率 (10Hz、1kHz) 影響。
4. OXD7\* 與 OXD6/OXD7\* (40/60 wt%) 的化合物於測試電壓內，其應答時間(1kHz) (on/off) 變化皆小於 8ms。符合參考文獻歸納出的藍相液晶應答時間 ( $<8\text{ms}$ )。OXD6 加入市售型 chiral dopant ZLI 4572、ISO60BA (各約 13 wt%) 所得到的應達時間 (on/off) 變化皆小於 8ms。

## 系統 B

1. 採用 OXD5B7F 為主體材料 (Host material)，混摻加入同為香蕉型結構 OXD5B7\* 為 chiral dopant，由 POM 觀察與 DSC 量測得知，當 OXD5B7\*、OXD5B7F / OXD5B7\* (40/60 wt%) 分別可穩定溫寬 0.2°C、1.5°C 藍相液晶 (BPIII)。
2. 系統 B 主要規劃實驗是以 OXD5B7F 加入 OXD5B7\* 來擴展藍相溫寬並獲得良好光電性質。但是，藍相溫寬由 0.2 °C 增加至 1.5 °C 效果不如預期。光電性質量測也因藍相溫寬過窄而不易量測。

本實驗利用具有雙光軸向列型液晶導入對掌性中心可有效的誘導出藍相液晶，未來實驗室將利用本論文結果，於香蕉型硬段增加 dipole 能力 (OMe→CN) 或加入極性官能基來加強分子自身的側向極性，合成出具有寬廣溫度區間與良好光電性質的藍相液晶。

## 參考文獻

- [1] 顧鴻壽,“光電液晶平面顯示器-技術基礎及應用”, 第二版, 新文  
京開發出版, Page27, 2004
- [2] 西久保靖彥,“大顯示器疑問全攻略”, 游念玲譯, 晨星出版社,  
Page34, 2010
- [3] 松本正一、角田市良,“液晶的基礎與應用”, 劉瑞祥譯, 國立編譯  
館, 1996
- [4] Harry J. Coles<sup>1</sup>、Mikhail N. Pivnenko<sup>1</sup>, *Nature Publishing Group*,  
vol. 436, Page 997, 2005
- [5] D. Coates, G.W.G. Gary, *Phys. Lett.*, 1973, 115
- [6] Hirotsugu Kikuchi, *Struc. Bond.*, vol.128, page 99-117, 2008
- [7] Dierking, Ingo, *WILEY-VHC, Weinheim*, 2003
- [8] 陳惠玉,“藍相液晶的過去、現在與未來”, *化工技術* vol. 201,  
Page64~75, 2009.
- [9] H. Grebel, R. M., Hornreich, and S. Shtrikman, *PHYSICAL  
REVIEW A VOLUME 28, NUMBER 2 AUGUST 1983*
- [10] V. A. Belyakov, E. I. Demikhov *et al.*, *Sov. Phys. JEPT* 62 (6) ,  
December, 1985
- [11] 魏崇倫,“高分子安定藍相液晶材料之研究與應用”, 國立交通

- 大學材料科學與工程學系碩士班論文, page 5-8, 11-13, **2010**
- [12] 謝葆如, “藍相液晶顯示材料”, 工業技術材料 vol. 270, page 113-120, **2009**
- [13] Linghui Rao, Zhibing Ge, Shin-Tson Wu, and Seung Hee, *App. Phys. Lett.* **2009**, 95, 231101
- [14] Atsushi Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3285.
- [15] Atsushi Yoshizawa, *Liq. Cryst.*, **2007**, 34, 1039.
- [16] Atsushi Yoshizawa, *Appl. Phys. E.*, **2008**, 1, 111801.
- [17] Atsushi Yoshizawa, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 4145.
- [18] Huai Yang, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 1.
- [19] Hirotsugu Kikuchi, *Nature materials*, **2002**, 1, 64.
- [20] 江奕宏, “共價鍵結構混摻香蕉型氫鍵液晶分子之效應”, 國立交通大學工學院影像顯示科技產業研發碩士班論文, page 4, **2008**
- [21] T. Niori *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1231, **1996**
- [22] D. M. Walba, E. Korblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, and N. A. Clark, *Science*, 288, 2181, **2000**.
- [23] M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. de la Fuente, and C. L. Foicía, *J. Mater. Chem.*, 15, 5093, **2005**
- [24] H. Takezoe and Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 598, **2006**

- [25] Carsten Tschierske , DemetriJ.Photinos. , *J.Mater.Chem.*, 20 , 4263, **2010**
- [26] Stefanie Taushanoff et al., *J. Mater. Chem.*, **20**, 5893, **2010**
- [27] Khoa V., Satoshi Aya et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 2855, **2011**
- [28] Mongryong Lee, Sung-Taek et al., *J. Mater. Chem.*, **20**, 5813, **2010**
- [29] Hirotoishi Iwamochi, Tetsu Hiroshi, Yutora Kogawa, Atsushi Yoshizawa, *Chem Lett*, 39, 170-171, **2010**
- [30] Atsushi Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 2877
- [31] Martin A. Bates, *Chemical Physical Letters*, 437, 189, **2007**
- [32] Hsiao-Hsien Sung, Hong-Cheu Lin, *Liquid Crystal*, 31, 831, **2004**
- [33] 龍春吉, “新穎性 1,3,4-Oxadiazole 彎曲核心結構作為藍相液晶材料之設計與應用”, 國立交通大學材料科學與工程學系碩士班論文, **2011**
- [34] D. K. Yang *et al.*, *Phys. Rev. A.* , 37, 4001, **1988**
- [35] A. Jakli *et al.*, *Chem .Mater.* , 18, 6100, **2006**
- [36] 王建智, “光學活性單體對高分子穩定化膽固醇液晶膜之誘導研究”, 國立成功大學化學工程系碩士班論文, **2006**