

第一章 緒論



1-1 液晶

1-1.1 液晶之簡介

液晶的原文為 liquid crystal，表示「結晶性液體」，一般人熟知的大部份液體在靜止狀態時，分子在空間、時間上都隨意分佈，故呈等方性。不過，在細長形分子構成的液體中，有的方位配列在數 μ 以上的範圍成方向一致的狀態，此即液晶。

回顧液晶材料歷史，熱向型液晶 (thermotropic liquid crystal) 的發現導源於 1888 年時，奧地利的植物學者 Reinitzer 在觀察安息香酸膽固醇(cholesteryl benzoate) 的溶解行為時，發現此物質在 145.5°C 時溶解為白濁狀的液體，加熱到 178.5°C 時，才變成完全透明的液體，於是他宣稱此物質[安息香酸膽固醇 (Cholesteryl benzoate)] 具有兩個熔點。他稍後將此樣品寄給各德國的物理學家 Lehmann，Lehmann 以偏光顯微鏡觀察出此白濁狀的液體在外觀看來是一個流體，其性質可影響偏極光，像是一個固態晶體，於是他根據此兩個特性(流動性質像液體、光學性質像固體)，稱此種物理狀態為液晶(liquid crystal)。

液晶(liquid crystal)其所以被廣泛的應用，主要是其性質介於結晶固態與液態之間，且有別於氣態之第四態；稱為液晶相或中間(mesophase)。其結構並隨著溫度之不同而有不同之排列狀態：當分子為高度地幾何非等方向性排列時(high geometrically anisotropic

array)，即產生液晶相 (mesophase)；液晶相是藉著液晶基(mesogenic group) 間的相互作用而產生。因此液晶原基彼此相互作用結果，不僅影響結晶相之長範圍(long range)方向的規則性，同時也對短範圍(short range)內方向規則性，有某些程度影響。

一般的液晶結構如圖 1-1 所示：

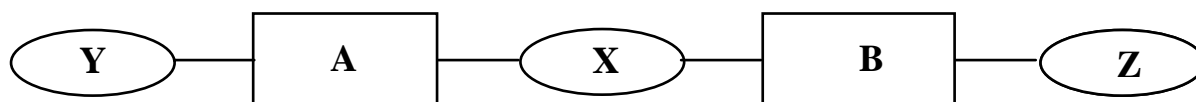


圖 1-1 常見的液晶結構

目前大部分的液晶分子都是長條型(rod-shaped)結構。基本構造是以二個以上的環(飽和或不飽和)為主幹，頭尾再接長短不同的碳氫鏈或其它官能基。如圖 1-1 所示，A、B 部份是屬於硬段部份，通常是一些環狀的結構，如苯環(benzene)、萘環(naphthalene)等具有較剛硬的結構；X 部份為連接基(linking group)，如含氮基【1】【2】(Nitrogen group)、酯基(ester group)等；而 Y、Z 部份則是末端基(terminal group)，通常是長碳鏈的烷基(alkyl chain)或鹵素等的取代基。

1-1.2 液晶之分類

依分子間排列之不同液晶相可分為：

(1) 向列型相(Nematic phase)

向列型(Nematic)液晶，最接近澄清相(isotropic phase)，亦即秩序度最小的向列型液晶，在此相中，液晶分子的質心是混亂，沒有位置

秩序度(Positional order), 其分子方向大致平行於主軸且具有沿著主軸移動及轉動的自由度。如 1-2 所示。



圖 1-2 向列型液晶相



(2) 層列形液晶(Smectic phase)

其特性為層狀結構；在每一單層中，有多種可能的分子排列情形。依其發現之先後次序；以英文字母A、B、C、D...依序加以命名之。例如： S_A 、 S_B 、 S_C 、 S_M 、 S_I 、 S_F 、B、J、G、E、K、H。

§ Smectic A (S_A) 與 Smectic C (S_C)液晶相

層內分子位置(重心)沒有秩序性的二維液晶，有 S_A 相及 S_C 相，其 S_A 相的液晶分子，其分子主軸與層面(layer)為垂直如圖 1-3；而其 S_C 相的液晶分子，其分子主軸與層面法線(layer normal)的傾斜角度(tilt angle)則不為 0° ，如圖 1-4。在這二個液晶相中，層內分子皆沒有位

置秩序度，分子散亂地置於各層面。



圖 1-3 Smectic A 液晶相



圖 1-4 Smectic C 液晶相

§ Smectic B (S_B) 液晶相

在 S_B 相中分子與分子之間有著正交(orthogonal)之性質。分子呈六

方角錐(hexagonal layer)的型態排列，如圖 1-5 以相分子之結構常在 mosaic texture 中觀察到。

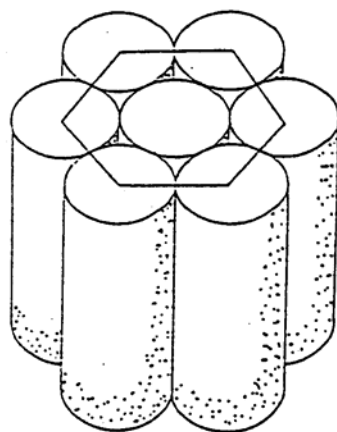


圖 1-5 Smectic B 液晶相



§ 膽固醇型液晶

膽固醇型液晶(cholesteric liquid crystals or chiral nematic liquid crystals)中；如圖 1-6 所示，其各層分子主軸間常因含旋光性中心，而產生某種角度交錯堆疊成螺旋狀之排列方式。由於第一個發現具此種螺旋排列方式之液晶是膽固醇安息香酸酯之衍生物，便將此相稱為膽固醇相(cholesteric phase or chiral nematic phase)。分子主軸交錯排列繞轉 360° 後之空間距離稱為螺距(pitch)，此螺距的大小會受溫度、壓力、濃度、電場、磁場影響而改變。物質因此螺距大小所以改變對光不同波長干涉而呈現不同的色彩，因此膽固醇相已廣泛運用在製成平

面型溫度計或將它塗佈於茶杯或衣服外層以感測溫度等用途上。

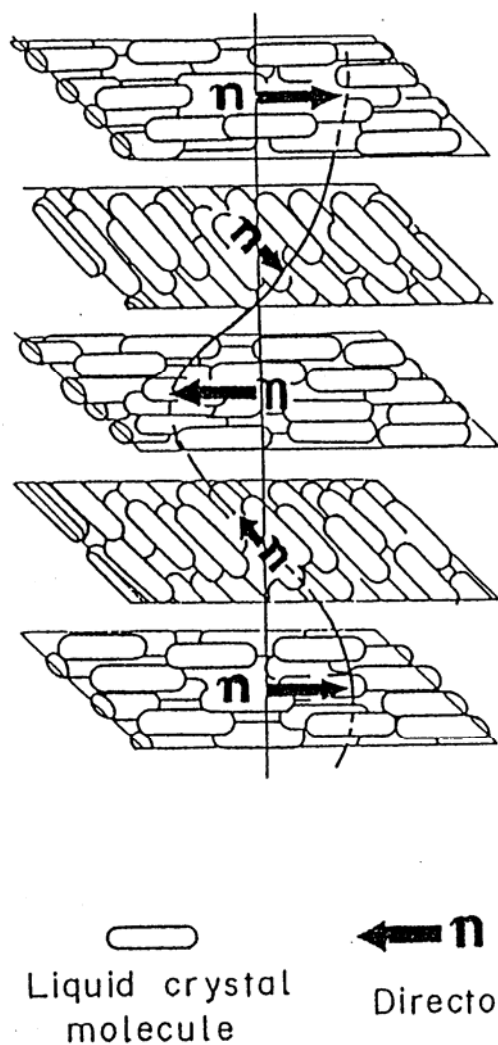


圖 1-6 膽固醇液晶相

§ 小分子液晶與高分子液晶

小分子液晶

係指未經聚合之液晶單體或小分子，此一類型之液晶通常使用液晶在顯示器上。

高分子液晶

液晶高分子依液晶基所在位置不同，可區分為主鏈型液晶高分子、側鏈型液晶高分子，如圖 1-7。

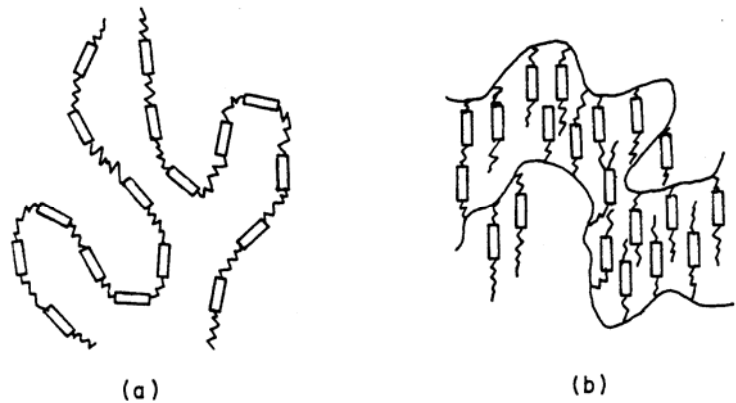


圖 1-7 (a) 主鏈型液晶高分子 (b) 側鏈型液晶高分子

§ 濃度相依性的液向型液晶

當液晶分子其液晶形成的原因與某溶質在另一溶劑中的濃度有關時，則稱之為濃度相依性液晶【3】(Lyotropic Liquid Crystals)。此一類型的分子中，大部份是由一端為疏水性碳氫長碳鏈及一端親水性的極性基的二性化合物水溶液所形成的。例如肥皂水溶液，當我們將肥皂置於水中時，其疏水基會聚集在一起，而使另一端的親水基排於在水中，此一結果常使分子的聚集具有方向維度及位置維度，因而具有液相。如圖 1-8 所示。

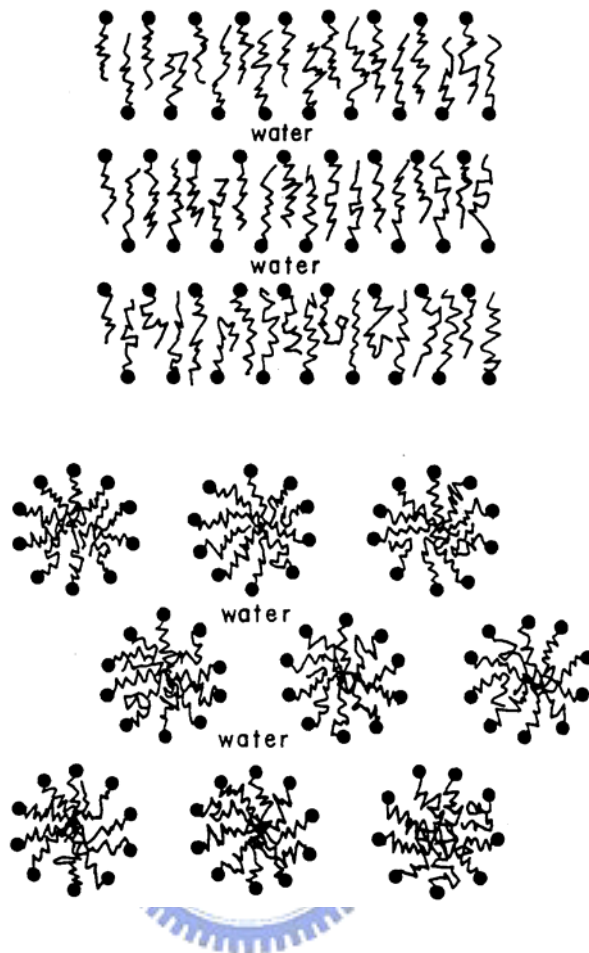


圖 1-8 疏水性和親水性液相型液晶

§ 溫度相依性的熱向型液晶【4】【5】

至於熱向形液晶則藉由溫度之變化來產生液晶相。液晶分子隨著溫度上升，吸收能量造成液晶分子結構中之柔軟側鏈基能擺動而有類似液體之流動性質，而從固態進入液晶態，因而具有液晶之性質，如圖 1-9 所示。

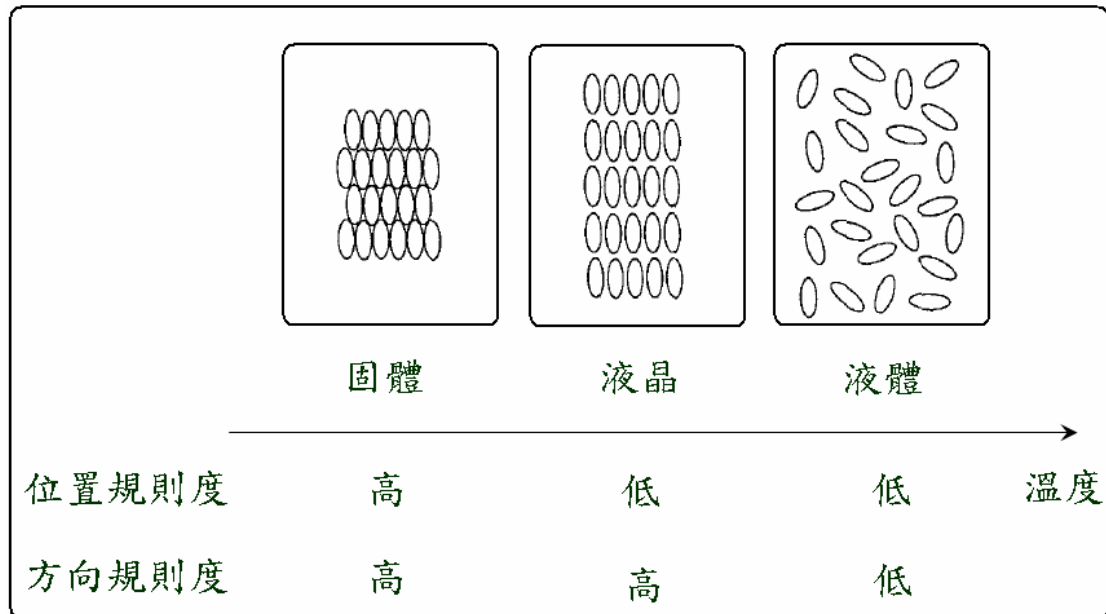


圖 1-9 熱向型液晶之形成方式

1-1.3 液晶相形成之要件

形成液晶相於分子結構上一般須具備有下列之特性：

1. 基本之分子結構中，需存在有較堅硬的核心部分(rigid core)與具有另一柔軟之長鏈結構 (flexible side chain)：此部分通常為 alkyl 或 alkoxy group 與核心部分連接。
2. 柔軟基之部分與堅硬之核心通常需存在某一適當之大小長寬比例 (aspect ratio)。此值要適當才有利於液晶相之形成，但目前尚無法理論估計。
3. 分子間之作用力，如：氫鍵、偶極作用力、瞬間分散力、凡得瓦爾力或配位作用力等。藉此微弱吸引力，分子間容易以某

種較具規則性之排列導致液晶相之產生。

大部分的液晶分子是由圖 1-10 所示之 X、Y、Z 三個部分組合而成，X 部分是屬於硬段部分(rigid core)，通常是一些芳香族的環狀結構，例如苯環(benzene)、萘環(naphthalene)等具較剛硬的結構；Y 部分是串連 X 部分的連結基(linking group)，例如偶氮基(azo group)、酯基(ester group)、碳碳雙鍵(C=C)等；Z 部分是屬於軟段部分(spacer)，通常是長碳鏈(alkyl chain)或是一些強拉電子基(CN)、鹵素等取代基。

分子構型除包含 rigid core 與 flexible side chains 外，且須具備適當的比例。若是 rigid core 比例太大，會形成吸引力太強，或是 flexible side chain 比例太大，則會造成吸引力太弱，都會使分子的特性趨向固態或是液態而失去中間態液晶相之性質。表 1.1 及 1.2 分別為常見之 X、Y、Z 結構一覽表。

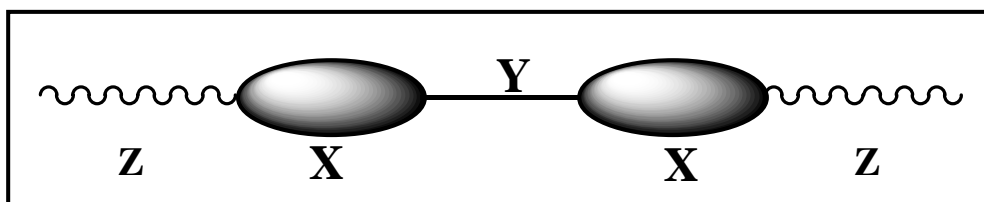


圖 1-10 液晶分子之基本結構

表 1.1 常見之硬段 X 結構

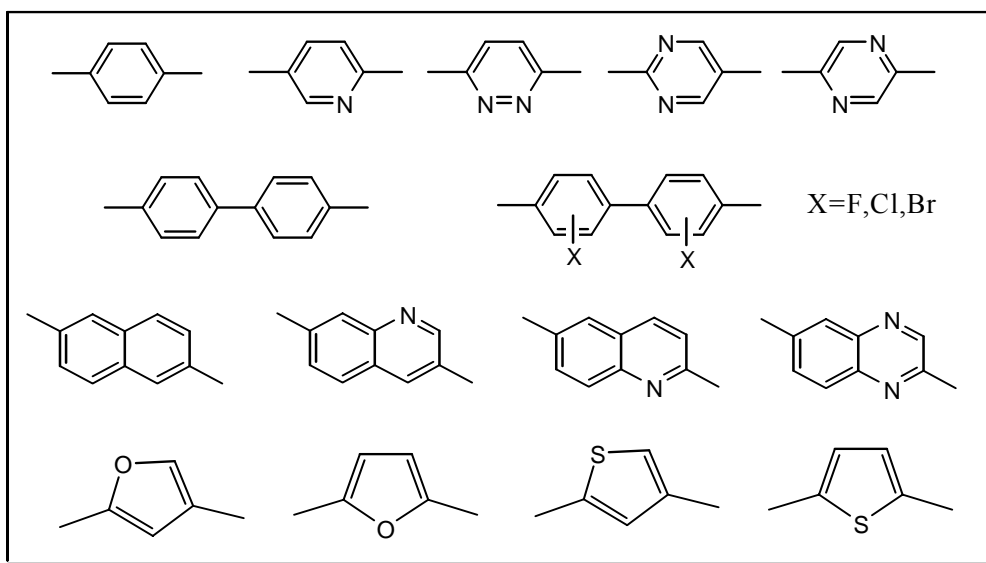


表 1.2 常見之 Y 與 Z 之結構

Y : 連結基		Z : 末端基	
結構	名稱	結構	名稱
$\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{N}\text{—}$	Schiff's base	$\text{—}\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	Alkyl
$\text{—}\text{N}=\text{N}\text{—}$	Azo	$\text{—}\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$	Alkoxy
$\text{—}\text{N}=\text{N}\text{—}$ ↓ O	Azoxy	$\text{—}\text{COOH}$	Carboxylic acid
$\text{HO—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$	Ester	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	Acyloxy
$\text{—}\text{C}=\text{C}\text{—}$	Stilbene	$\text{—}\text{CN}$	Cyano
$\text{—}\text{COS}\text{—}$	Thioester	$\text{—}\text{NO}_2$	Nitro
	Phenyl ring	$\text{—}\text{CHO}$	Formyl
$\text{—}\text{—}$	Direct coupling	$\text{—}\text{F}\quad\text{—}\text{Cl}$ $\text{—}\text{Br}\quad\text{—}\text{I}$	Halogen

1-2 高分子/液晶分散簡介

最近幾年高分子及液晶混參，相繼被應用在各種光電顯示元件上，而所形成的系統，主要可以區分成兩大類：高分子分散型液晶 (polymer-dispersion liquid crystal, PDLC) 和高分子穩定型液晶 (polymer-stabilized liquid crystal, PSLC)。

1-2.1 高分子分散型液晶(polymer-dispersion liquid crystal, PDLC)

高分子分散型液晶是一種將液晶小分子分散在其高分子組織中，其中液晶含量大約在 30%，所形成的珠狀(droplet)液晶大小約在微米(micrometer)等級，其光學行為如下圖所示：

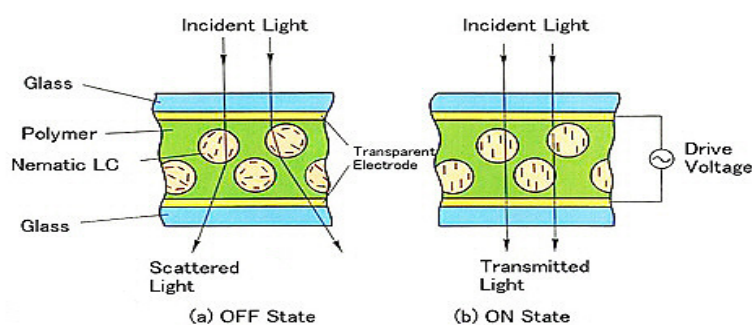


圖 1-11 PDLC 之示意圖

光從高分子液晶分散薄膜散射，主要是由於高分子和液晶不同的折射率所引起，在缺乏電場下，液晶分散在高分子中，彼此的光軸都呈現散亂的方向，此時若液晶的介電異方向性為正時，在電場驅動下，會使液晶光軸平行排列在電場方向，如圖 1-11 所示，缺乏電場下，光

線散射呈現不透明為乳白色，電場驅動下，使得液晶在電場下排列，若液晶的尋常折射率(ordinary refractive index)和高分子折射率相等，那光線通過則呈現透明狀態。

一般基本 PDLC 的製備方式有二種方法：encapsulation 和 phase separation 方法。

§ Encapsulation

這種方法是將液晶和水溶性高分子溶於水中形成乳化劑，而將其塗布在 ITO 上，當水被蒸發乾燥，液晶就會被圍繞分布在高分子中，數千像膠囊狀的液晶便在高分子中形成，然而這種方法所形成的珠狀液晶分散在高分子中並不均勻，屬於早期製作 PDLC 的方法，這種方法又可稱為“向列相曲線排列相”(Nematic curvilinear aligned phase, NCAP) **【6】**。

§ Phase separation

以相分離的方法來製備高分子分散型液晶又可以分為三種：

1. 將液晶溶在預聚物(pre-polymer)中，然後使之聚合產生相分離。

(Polymerization induced phase separation, PIPS)

2. 將液晶溶在高分子的熔點上，然後降低溫度產生相分離。

(Thermally induced phase separation, TIPS)

3.將液晶和高分子溶於溶劑中，然後將溶劑蒸發產生相分離。

(Solvent induced phase separation, SIPS)

上述方法都是將液晶包覆在高分子中，而液晶大小型態和密度等關係，則對材料的光電性質有關，亦即影響著 PDLC 的光電性質。【7】

1-2.2 高分子穩定型液晶(polymer-stabilized liquid crystal, PSLC)

這是一種和高分子分散型液晶相反的混合方式，在高分子穩定型液晶中，以液晶小分子為主，高分子在其中只佔小部份，約 1-10w%，而一般高分子穩定型液晶的概念主要是利用網狀高分子來穩定液晶小分子排列。而這類大多使用雙壓克力基的材料，如圖所示：

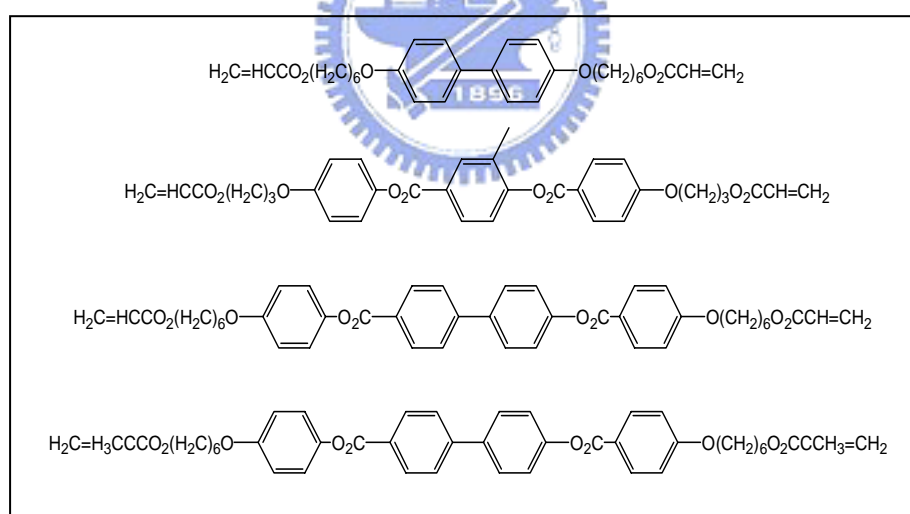


圖 1-12 常見的 PSLC 之雙壓克力基單體

製備方法，混合著 99-90w%的液晶小分子和 1-10w%的單體，以及少量的光起始劑(photoinitiator)，以毛細現象灌進液晶盒中，依造配向層或電場所希望排列方向給予適當強度的紫外光曝照數小時。【8】

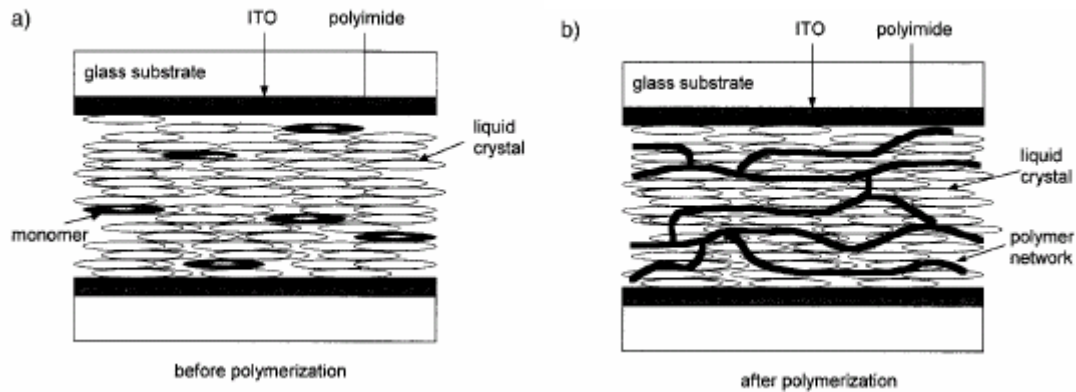


圖 1-13 (a) 製備 PSLC 曝光前 (b) 製備 PSLC 曝光後

§ 異方向性液晶膠(anisotropic liquid crystal gels)

在液晶膠中，所混合的是以液晶小分子為主體，而雙壓克力基單體所佔的比例較小(1%~10%)，而這些混合物灌入液晶盒後經過配向層的適當排列後，在無驅動電壓下，液晶盒呈現高穿透度狀態，而當電壓驅動下，電場對液晶所成的扭力和高分子網對液晶的錨定作用力互相影響著，而這些液晶區域順著高分子網路的方向，如果這些液晶區域的大小接近可見波長，那光進入液晶盒就會發生散射，而光會沿著液晶盒配向層摩擦(rubbing)的方向散射，從垂直於摩擦的方向通過，因此異方向性液晶膠可用來當作可轉換的偏光儀(switchable polarizer)的保護感應器或是平面顯示器等。

用在可轉換的偏光儀，可將兩個具有異方向性液晶膠的液晶盒，以正交(orthogonal)的方向疊在一起，而我們可以用電壓來控制偏極光的產生與否，例如在無電場驅動下，光可以很有效率的通過這兩個液

晶盒，若將其中一組液晶盒通電給予電場驅動，那麼入射光通過這兩組正交的液晶盒後，便可產生現性偏極光，若將兩個液晶盒同時通電，那光線便無法通過，這就有點類似正交的偏光片一樣。除了可應用在可轉換的偏光儀，異方向性液晶膠還可以用在反射式顯示器，圖 1-14 便是反射式顯示器示意圖，包含了一組異方向性液晶膠，四分之一波片(quarter-wave film)和反射鏡面。其中波片和液晶盒摩擦(rubbing)的方向夾 45° ，當電場關閉時，入射光經過液晶盒和波片很有效率的被鏡面反射回來，而當電場開啟時，入射光 p wave 被液晶盒中液晶膠所散射，而 s wave 通過，經過兩次四分之一波片後，s wave 變成 p wave 後，在經過一次液晶盒散射，而呈現不透明狀態，適合發展主客型(guest-host)顯示器。

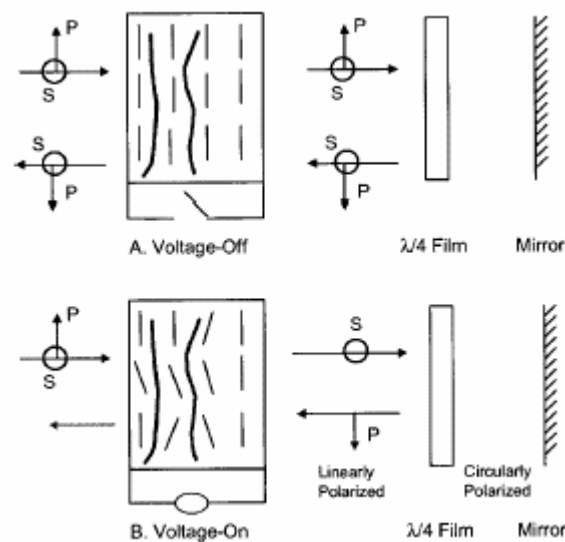


圖 1-14 anisotropic gels 應用在反射式顯示

而這類的異方向性液晶膠，單體的濃度和液晶盒的厚度影響著操作電壓和液晶膠的對比，而提高單體的濃度並不能有效的提高對比，反而有可能使這些液晶網狀區域縮小，一但這些液晶區域比可見光的波長還小，那就會影響到液晶盒散射的能力，因此單體的濃度和液晶盒的厚度須取得平衡，已獲得較低的驅動電壓和較高的對比。【9】

1-3 高分子隔牆(polymer walls)簡介

最近幾年，另一種形式的高分子和液晶混合系統被發展出來，這種形成高分子隔牆的技術分別被利用及證明在各種光電元件上面，例如：軸對稱微組織排列(axially symmetric aligned microcell, ASM) 【10】，高分子母體組織超扭轉向列相液晶(polymer matrix supertwisted nematic liquid crystal)，雙穩態膽固醇液晶混合【11】等，也成功發展在鐵電型液晶和 π -cell 上的應用。

1-3.1 高分子隔牆的形成方法

第一個將高分子隔牆應用在液晶顯示器上是由 T. Shinomiya and N. Yamada et al. 在 Sharp Corporation 利用紫外光曝照在光罩上所形成。這種形成高分子隔牆的方法是利用含有液晶及單體的液晶盒，經由紫外光曝照在光罩上而產生，而光罩的圖案使得液晶盒受到紫外光曝照的區域不同，在紫外光曝照的區域，單體藉由光化學反應聚合產

生相分離效果，進而形成高分子隔牆。【12】

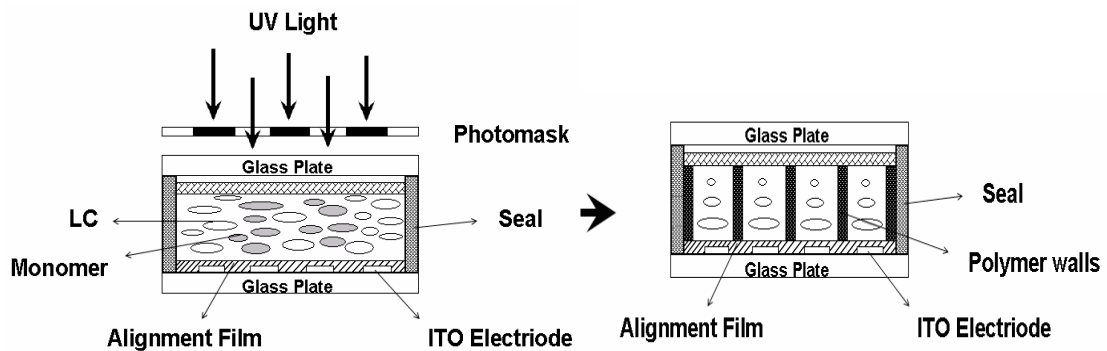


圖 1-15 紫外光曝照在光罩下形成高分子隔牆示意圖

隨後 Y. Kim et al. 則利用電場效應產生相分離進而形成高分子隔牆。其方法是將液晶和不同比例的單體混合，加熱至各向同性狀態 (isotropic state) 在將液晶盒緩慢降溫，再利用有圖樣的電場讓液晶在像素(pixel)內，而單體則在像素間(inter-pixel)，待格子狀的圖形產生後，利用紫外光曝照讓其單體反應而將格子狀圖形固定。

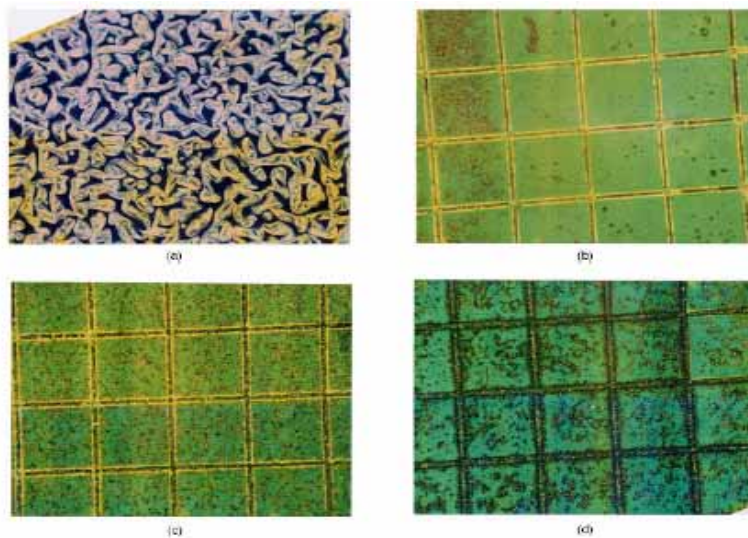


圖 1-16 electric field pattern 所形成 polymer walls

其中液晶和單體在電場下相分離的原因可由下列公式解釋：

$$F=P \cdot \nabla E$$

P 材料的極化率(polarizability)，E 為電場強度。由於液晶具有比單體較大的介電常數，故液晶受作用力往高電場移動，而單體則停留在低電場的像素間，故格子狀的相分離便形成。【13】

幾年後，E. Y. Park 利用不同的聚亞醯胺(polyimide)引起液晶不同的排列方式，形成高分子隔牆和高分子島(Polymer Islands)。其方法是將基材做成如圖 1-17，再將不同的聚亞醯胺塗布上去，做成液晶盒後，在等方向性狀態灌入液晶和單體，隨後緩慢冷卻形成相分離後，形成高分子隔牆或高分子島，再以紫外光曝照，使之單體聚合。而利用這種方法是不需要光罩或是電場形成高分子隔牆或高分子島。圖 1-18 則是高分子隔牆和高分子島形成的示意圖。【14】

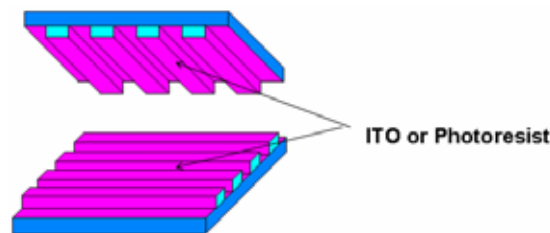
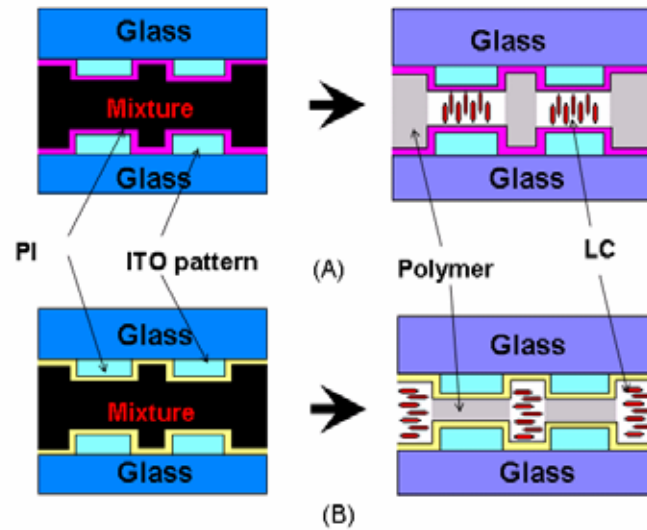


圖 1-17 基板圖案



(A) : Homotropic alignment structure (B) : Homogeneous alignment structure

圖 1-18 Polymer Walls 及 Polymer Island 形成示意圖

上述各種方法，都是利用單體和液晶產生相分離，然後再以紫外光曝照，形成高分子隔牆。然而形成高分子隔牆，不一定要用單體受紫外光形成高分子，亦可以直接用高分子和液晶利用 TIPS 和具有圖案的聚亞醯胺形成高分子隔牆。

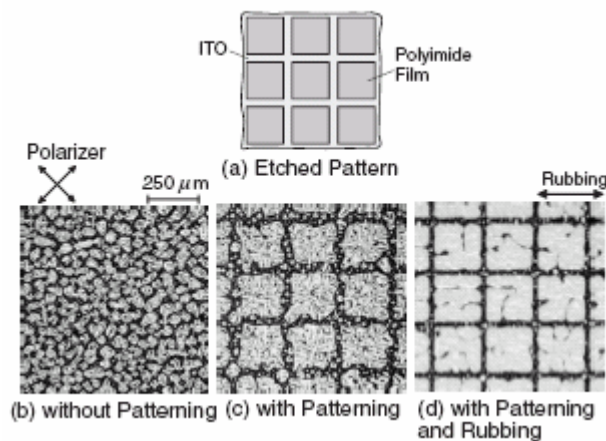


圖1-19 利用PI pattern所形成的Polymer Walls

然而上述系統形成原因來自自由能(free energy)，一般來說，液晶的成核(nucleation)和成長會降低表面的自由能。而最後相分離的形成結構決定於整體自由能最小值。因此液晶聚集在有 PI 的地方，以減少表面自由能，使系統趨於穩定。圖 1-20 則是液晶成核及成長的示意圖。【15】

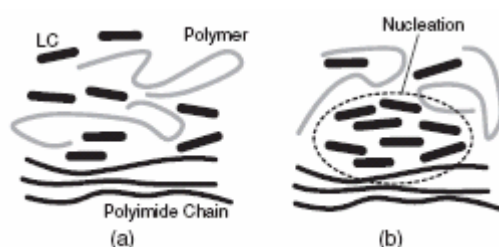


圖1-20 液晶形成Nucleation示意圖

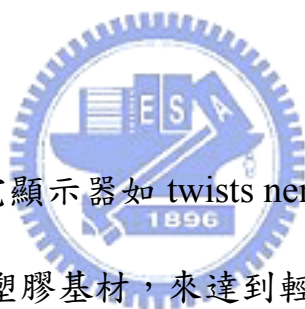
總而言之，高分子隔牆在像素間形成，不僅改善了液晶顯示器的光電特性，而且提供了抗壓的效果，避免因外力造成影像的扭曲。還可以用在軟性基板上，利用其黏性和支撐性固定著軟性基板，使的上下兩片基板不因太大外力而變形扭曲，也使得液晶盒的間距維持均勻。

1-3.2 高分子隔牆的應用

在 高 分 子 隔 牆 形 成 方 法 中 ， 以 單 體 和 液 晶 混 合 利 用 光 罩 及 紫 外 光 曝 照 為 最 簡 單 方 便 的 方 法 ， 就 應 用 而 言 ， 不 僅 可 以 應 用 在 軟 性 基 板 達 到 輕 、 薄 等 優 點 ， 對 於 外 力 的 影 響 也 不 會 造 成 影 像 的 扭 曲 ， 而 且 可 將 其 技 術 應 用 在 快 速 應 答 方 面 。 針 對 外 力 的 抵 抗 方 面 ， 高 分 子 隔 牆 目 前 可 應 用 在 鐵 電 型 液 晶 (Ferroelectric liquid crystal) 來 顯 示 其 外 力 的 穩 定 性 ， 針 對 快 速 應 答 方 面 高 分 子 隔 牆 目 前 可 應 用 在 光 學 補 償 彎 曲 排 列 (Optically compensated bend, OCB) 來 顯 示 具 有 成 為 動 態 影 像 的 能 力 。

§ 針 對 外 力 的 穩 定 性

最近幾年，各種光電顯示器如 twists nematic、cholesteric、PDLC、FLC 等模組，都想使用塑膠基材，來達到輕、薄、可繞式等功能，而不管什麼模組的使用，塑膠基板都沒辦法提供強烈支撐來維持液晶盒內的液晶排列。特別是鐵電型液晶模組(FLC)對於外力的影響顯著，原因是來自於層列相(smectic)容易招受外力所破壞而無法回覆。然而為了解決上述的問題，高分子網或是高分子隔牆等支撐物便被發展使用。如圖 1-21



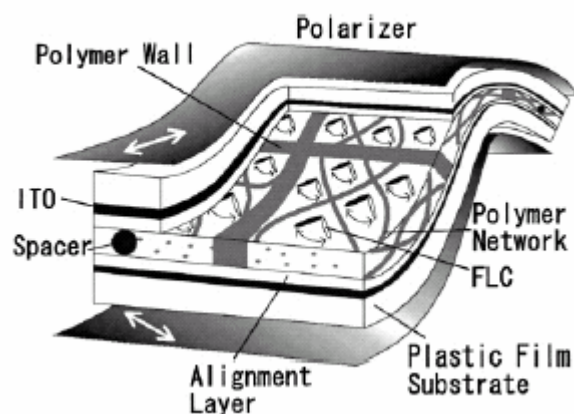


圖 1-21 Polymer Walls 及 Polymer Network 應用在 FLC 示意圖

為了測試其彎曲程度測試，H. Fujikake et al. 將 100mm×100mm 大小，厚度 2 μ m 的液晶盒，經過兩段式紫外光曝罩分別形成高分子隔牆和高分子網後，將液晶盒固定在以每 20 秒彎曲曲率 20mm 的儀器上作來回彎曲測試，如圖一裝置。

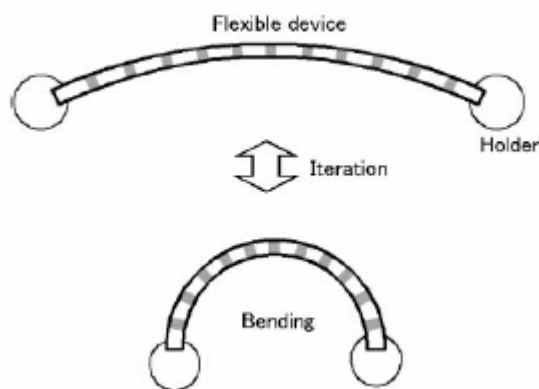


圖 1-22 PW-FLC 彎曲測試示意圖

經過來回 1000 次的彎曲測試後，在偏光顯微鏡下觀測，液晶盒再經過測試的前後並沒有漏光的現象發生，這表示分子排列並沒有因為彎

曲測試而改變，而光電特性在彎曲前和彎曲後並無明顯重大的改變，由圖 1-23 和圖 1-24 便可得知高分子隔牆和高分子網對外力抵抗的優越性。【16】【17】

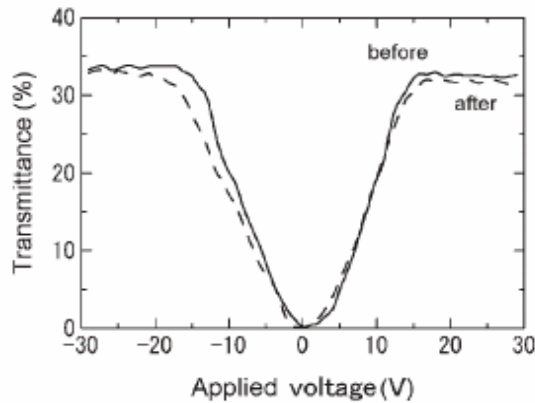


圖 1-23 PW-FLC 經彎曲測試前後 V-T curve



圖 1-24 . PW-FLC 經彎曲測試前後

然而對材料而言，在單體的選擇上可分為無液晶相和有液晶相的單體，對於高分子隔牆和高分子網的產生比較適合利用有液晶相的單體來製作相關元件，而無液晶相的單體則適合發展另一種模式的高分子隔牆，而這種模式稱為“像素隔絕液晶模組”(Pixel-Isolated Liquid Crystal Mode, PILC) 【18】。製作方式如圖 1-25 所示

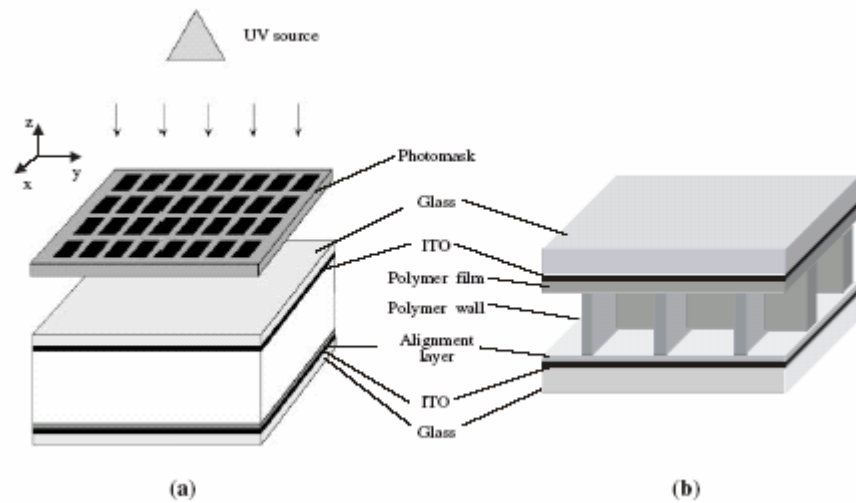


圖 1-25 PILC 製作示意圖

製作方式一樣經過兩段式紫外光曝照，在配向層方面則只有在下基版有，上基版則沒有配向層，目的在於利用配向層對液晶和單體的相分離加上單體在紫外光曝照時會以靠近紫外光源先行聚合的特性，在上基板產生一層高分子膜和液晶層分開，這樣的結構可由電子掃描顯微鏡證實。如圖 1-26 所示。

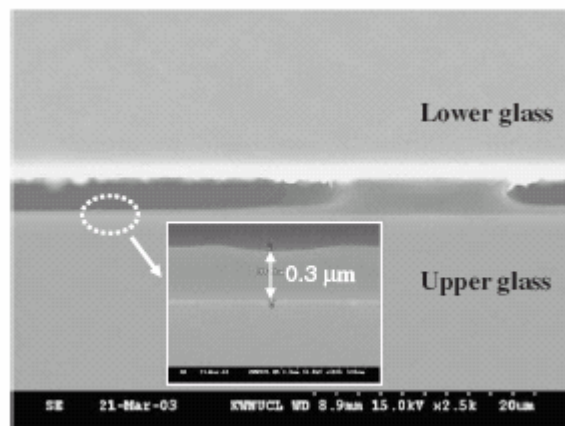


圖 1-26 PILC 之 SEM 圖

而在對外力的測試中，實驗證明也具有抵抗外力的能力。如圖 1-27

所示，所製作的“像素隔絕向列相液晶”(PINLC)和“像素隔絕鐵電液晶”(PIFLC)皆比無高分子隔牆所支撐的元件來的優越。

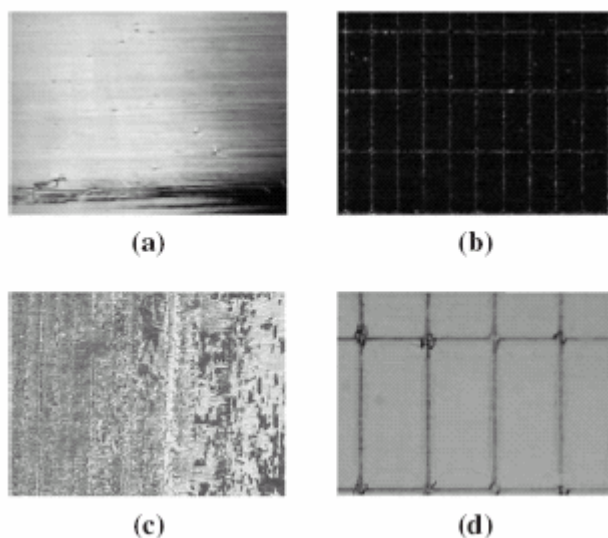


圖 1-27 (a) and (c) are normal NLC and FLC, respectively. (b) and (d) are Pixel-isolated NLC and FLC, respectively.

§ 針對快速應答方面

一般的液晶顯示模組，如 homogeneous cell 或 twisted-nematic cell，表面的配向層前傾角的方向相反，在電場關掉的時候，液晶在鬆弛(relaxation)的時候液晶盒中心產生回流(backflow effect)的力矩，而這力矩效應會使液晶回復速度減慢，進而影響反應速度。在 π -cell 中，由於配向層前傾角的方向一致，所以液晶在電場關掉時，並不會有力矩在液晶盒的中心產生，故不會影響反應速度【19】。如圖 1-28。

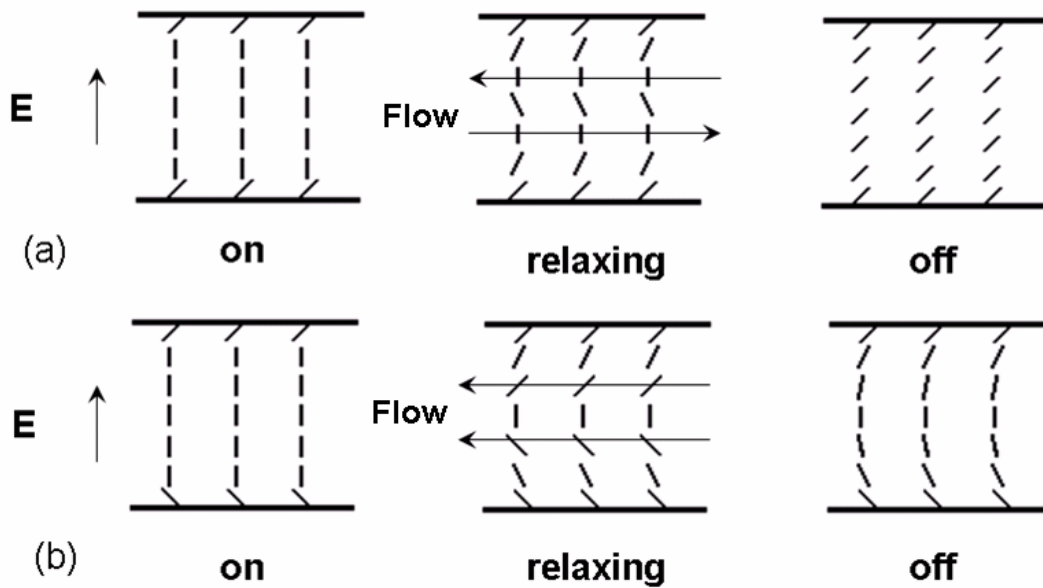


圖 1-28 一般顯示模組及 OCB backflow 的影響示意圖

這種模式有利於快速應答的應用，然而在 π -cell 中彎曲結構 (bend configuration) 在無電壓或低電壓並非是最穩定的狀態，而是以展開結構 (splay configuration) 存在。若要達到快速應答則必須克服這各能障關係，使展開結構轉變成彎曲結構。而由展開結構變成彎曲結構的時間從數秒到數分鐘不等，在應用上如何使 π -cell 不需經過展開-彎曲轉換 (splay-bend transition) 並維持在彎曲結構是達到快速應答的重要關鍵。

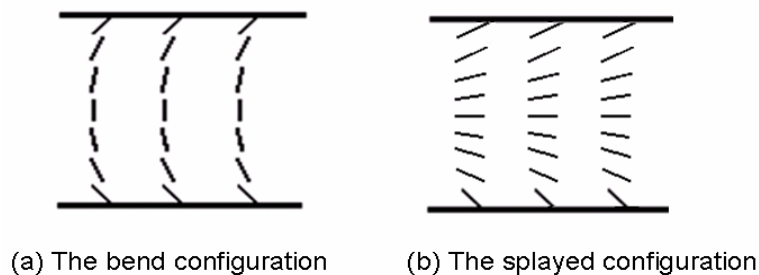


圖 1-29 OCB 之 bend 和 splayed 結構

為了克服這各問題，有兩種方式可使 π -cell 維持在彎曲結構而不需經過展開-彎曲轉換：1. 具有大的前傾角 2. 利用高分子來穩定。然而 H. Kikuchi et al. 利用了高分子隔牆來解決上述的問題，並從理論計算去探討彎曲和展開狀態的關係。由於展開狀態和彎曲狀態存在著轉換的能障關係，因此必須從液晶在平行配向的液晶盒中了解液晶的最小 Gibbs 自由能。以下是 Gibbs 自由能密度的公式：

$$G = 1/2 K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + 1/2 K_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + 1/2 K_{33} \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}^2 - 1/2 \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \quad (1)$$

其中 \mathbf{n} 單位向量方向， K_{11} 為 splay 彈性係數， K_{22} 為 twist 彈性係數， K_{33} 為 bend 彈性係數， \mathbf{D} 為 electrical displacement， \mathbf{E} 為電場。

由公式(1)便可得到 Gibbs free energy 和電壓的關係圖：

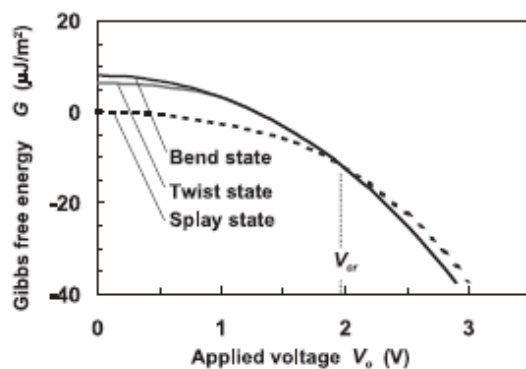


圖1-30 OCB之Gibbs free energy和電壓的關係圖

如圖所示，展開狀態比彎曲狀態來的穩定，若要使彎曲狀態呈現穩定狀態，必須大於臨界電壓值。圖一是利用 Gibbs 自由能計算出臨界電壓對於前傾角的關係圖。

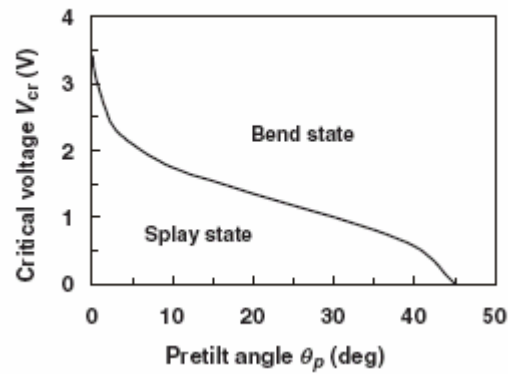


圖1-31 OCB之critical voltage和pre-tilt angle的關係圖

由圖可知 $7.5 \mu\text{m}$ 厚的液晶盒需要 45° 以上才能以彎曲狀態存在。若前傾角小於 45° 時，展開-彎曲轉換必須大於臨界電壓才能發生，這樣才能以彎曲型態穩定。由圖可知一般前傾角在 1° 到 13° 所需的臨界電壓約在 3V 到 1.7V 之間。

根據上述的資料，作者由偏光顯微鏡觀察到展開-彎曲轉換，並對各種前傾和展開-彎曲轉換時間做圖。由圖可知驅動電壓越高轉換的時間越快。【20】【21】

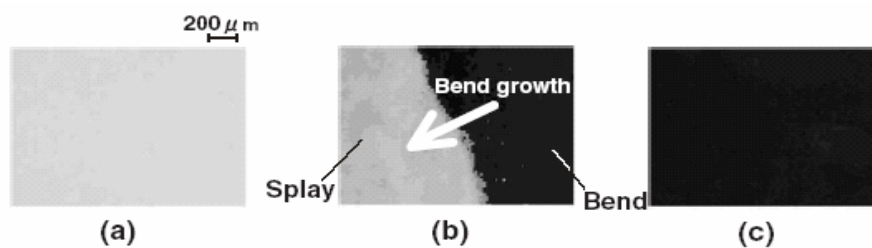


圖1-32 OCB之splayed-bend transitions

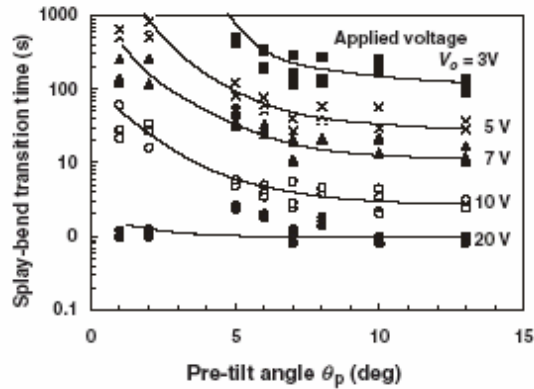


圖1-33 OCB之splay-bend transition time和pre-tilt angle的關係圖

§ 高分子隔牆的製作及材料的選擇

高分子隔牆的製作方式在先前已提過，而在單體的選擇方面，有不具液晶相的單體和具液晶相單體兩種。而不具液晶相的單體在材料的選擇方面，具有良好的流動性、反應快速和玻璃及塑膠基材有良好的接著效應等，但是因為不具液晶相單體和液晶混合會有相分離的現象產生，在製作方面必須考慮單體和液晶的相圖關係，溫度除了影響相分離的效果，而且和單體的擴散和反應動力有關，因此使用不具液晶相的單體在製備時須多加考量各方面的影響。圖一是溫度和紫外光強度對高分子隔牆的型態的影響，由圖可知溫度和紫外光強度對高分子隔牆的影響很重要。而高分子隔牆形態的好壞，影響著元件的光電反應。**【22】**

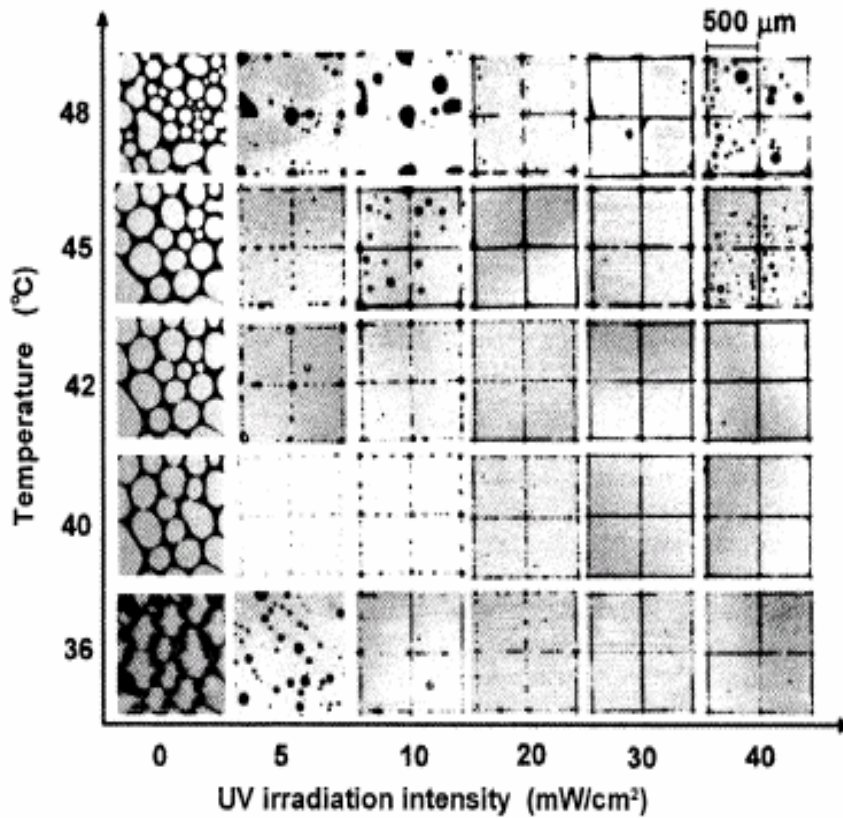


圖 1-34 溫度及 UV intensity 對 polymer wall 的影響



而具有液晶相的單體，液晶單體殘留於像素之中光電性質的影響遠比不具液晶相的單體來的小。

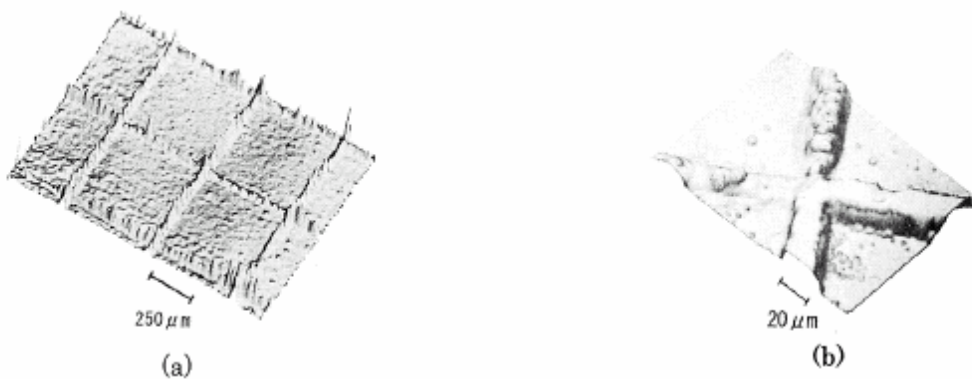


圖 1-35 不具液晶相之單體形成 polymer wall 之共聚焦雷射掃瞄圖

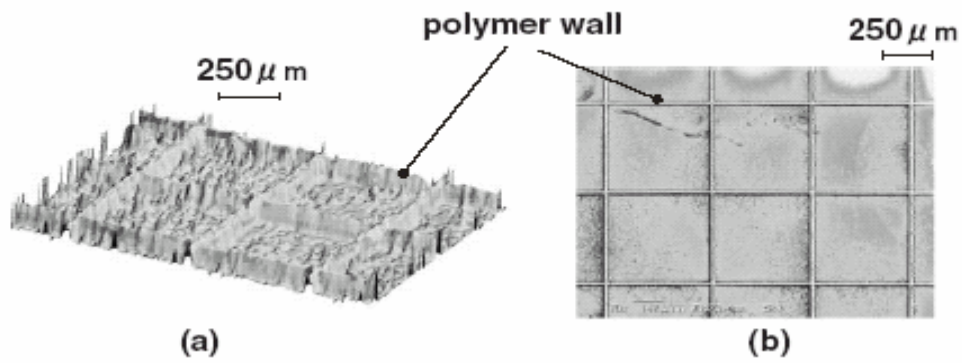


圖 1-36 具液晶相之單體形成 polymer wall 之共聚焦雷射掃描圖

由圖 1-35 看的出來，不具液晶相的高分子隔牆中，有些許的孔洞產生，而且高分子隔牆的周圍也有些許的單體殘留所造成的珠狀高分子。而具有液晶相的單體相對的所形成的高分子隔牆就比較平滑完整。對於光電性質的表現相對就比較佳。圖 1-36。

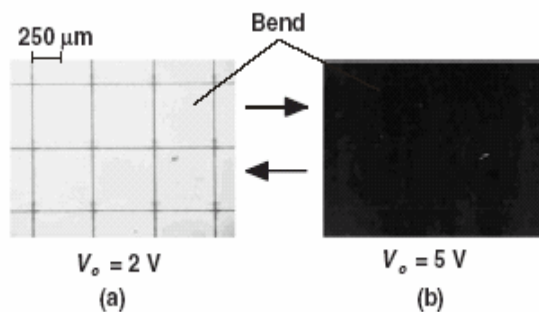


圖1-37 偏光顯微鏡下觀察PW-OCB之splay-bend轉換

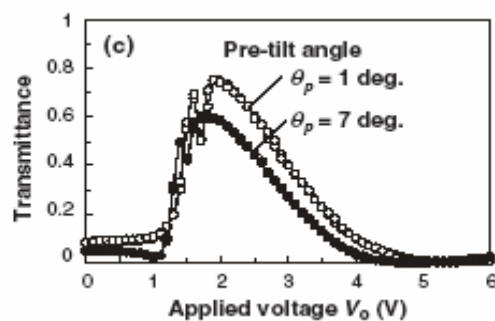


圖1-38 Transmittance 和 Applied voltage的關係圖

由圖 1-38 可看出，前傾角 7° 的液晶盒，對比可達到 300:1，穿透率達到 60%，而前傾角 1° 的液晶盒，穿透率更可達到 80%，這意味著此技術可能成為具有高對比和高亮度的顯示器。

§光學應答

在應答速度的定義上，穿透度由 100% 減少到 10% 的時間為“上升時間” (rise time)，穿透度由 0% 增加到 90% 的時間為“衰減時間” (decay time)。而 $7.5\mu\text{m}$ 的高分子隔牆液晶盒應答速度，rise time 為 0.5ms，decay time 為 3.8ms，若是 $4\mu\text{m}$ 的高分子隔牆液晶盒應答速度，rise time 為 0.4ms，decay time 為 1.7ms，結果顯示高分子隔牆應用在光學補償彎曲排列上，是非常適用在動態顯示器元件上。

1-4 研究動機

由於目前高分子和液晶混合研究上，在單體材料的選擇上，依所應用的方向來決定，例如：PSLC 在單體的選擇上，一般是以具有液晶相或是棒狀的雙壓克力基單體為主，而 PDLC 則是選用不具液晶相的單體居多，在分子隔牆方面，目前兩樣都有，各有優缺點。下表則是簡單的列出各種高分子混合液晶的比較。

表 1.3 各種高分子混合液晶比較

應用 單體	PSLC	PDLC	Polymer walls
重量比例 w%	1%~5%	10%~30%	10%~50%
是否具液晶相	可有、可無，通常是具棒狀結構	通常無	可有、可無
在室溫和液晶混合相分離程度	含量少幾乎互溶，無明顯相分離	含量大，相分離明顯	含量大，相分離依所選單體特性決定，單體特性影響大
形成的高分子型態	網狀、纖維狀、薄紙張狀	形成高分子基材包覆液晶	格子狀

在元件表現上，以高分子隔牆表現優異，而在單體材料的選擇上，不具液晶相的單體取得容易，雖然有些是有較好的流動性及反應性，但由於不具液晶相，在室溫下單體和液晶小分子不互溶，會有相分離的現象產生，在紫外光曝照下，若想形成良好的高分子隔牆，需針對眾多反應條件進行掌控，不易形成良好的高分子隔牆，甚至會有單體殘留在像素內，影響光電性質，故在高分子隔牆單體材料的選擇上，希望是具有液晶相，且在室溫下能和液晶小分子具有良好的互溶性。一來不用擔心單體殘留的問題，二來除了高分子隔牆還可以利用兩段式紫外光曝照使元件同時具有高分子隔牆和高分子網，應用的選擇上比較多樣化。



一般而言，液晶分子必須存在有較為堅硬的核心部分(rigid core)以及結合柔軟的長鏈結構(flexible chain)；因此堅硬核心的部分，採用三苯環以單鍵的方式連結而成，而在側邊分別以氟和甲基取代，目的在於利用側邊取代基大小和取代基的位置來調控具有向列相液晶的反應型單體形成，而在分子硬端設計方面，可由相關文獻報導推測其液晶相及其液晶溫度範圍，如表 1.4 至表 1.7 有簡單的說明事項。而適合向列相生成的分別為表中的結構 (一) 和結構 (三) 搭配液晶膠相關文獻中所設計的分分子，如圖 1-39，一般都還含有酯基連結而三苯

環採用單鍵連接的優點在於可以減少分子的黏度，再配合適當的軟端和末端反應基團改變。適合對各種反應基團的不同光化學反應性及動力學方面的研究。**【23】【24】【25】【26】【27】【28】【29】**



表 1.4 雙氟取代之三環 2',3 位置的相轉移溫度

分子結構(一) 側邊取代位置

軟段 → ← 軟段

Compound		Transition temperature/ °C			
R	R'	K	S _C	N	I
C ₆ H ₁₃ O	C ₅ H ₁₁	● 52	(● 41.5)	● 122	●
C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃ O	● 31.5	---	● 114	●
C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	● 43.5	---	● 85	●

液晶溫度範圍

由表說明：

軟段 R 與 R' 會影響液晶相轉移溫度及液晶相溫度範圍，亦即：

1. 軟段含氧有較高之澄清點。
2. R 與 R' 不對稱時有較寬廣之液晶相溫度範圍。

表 1.5 雙氟取代之三環 2',3' 位置的相轉移溫度

分子結構(二) 側邊取代位置

軟段 → ← 軟段

Compound		Transition temperature/ °C				
R	R'	K	S _C	S _A	N	I
C ₆ H ₁₃ O	C ₅ H ₁₁	● 45	● 64	● 156	---	●
C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃ O	● 41	● 72	● 131	● 140	●
C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	● 34	---	● 115	● 116.5	●

液晶溫度範圍

由圖說明：

- 1.軟段含氧有較高之澄清點，且 R 與 R' 不對稱時有較寬廣之液晶相溫度範圍。
- 2.側邊取代位置不同時會影響液晶相轉移溫度及液晶相種類，分子結構(二) 2' 及 3' 位置取代者相對於分子結構(一) 2' 及 3 位置取代者，前者具同方向之偶極故容易形成側邊堆疊，易形成層列相，且向列相溫度範圍較窄，澄清點亦較高。

表 1.6 雙氟取代之三環 1',3 位置的相轉移溫度

側邊取代位置

分子結構(三)

Compound		Transition temperature/ °C		
R	R'	K	N	I
C ₆ H ₁₃ O	C ₅ H ₁₁	● 45	● 131	●
C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	● 58.5	● 92	●

液晶溫度範圍

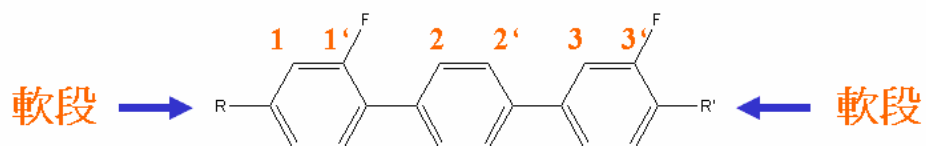
由表說明：

結構(三)對稱性之 1' 及 3 位置側邊取代與結構(一)對稱性之 2' 及 3 位置側邊取代相比較，前者對稱性側邊取代之液晶溫度範圍較窄，且其相轉移溫度較高。

表 1.7 雙氟取代之三環 1',3' 位置的相轉移溫度

分子結構(四)

側邊取代位置



液晶溫度範圍

Compound		Transition temperature/ °C				
R	R'	K	S _C	S _A	N	I
C ₆ H ₁₃ O	C ₅ H ₁₁	● 75.5	● 92.5	● 124.5	● 139	●
C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃ O	● 90	● 105.5	---	● 139	●
C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	● 69.5	(● 67)	● 83	● 115	●

由表說明：

結構(四) 1' 及 3' 位置側邊取代與結構(二) 2' 及 3' 位置側邊取代類似，兩者均具有兩個同向偶極，但結構(二)兩個偶極在相鄰的苯環上時，其溶解進入液晶相之溫度較低，但較易形成層列相，反而不利於向列相。

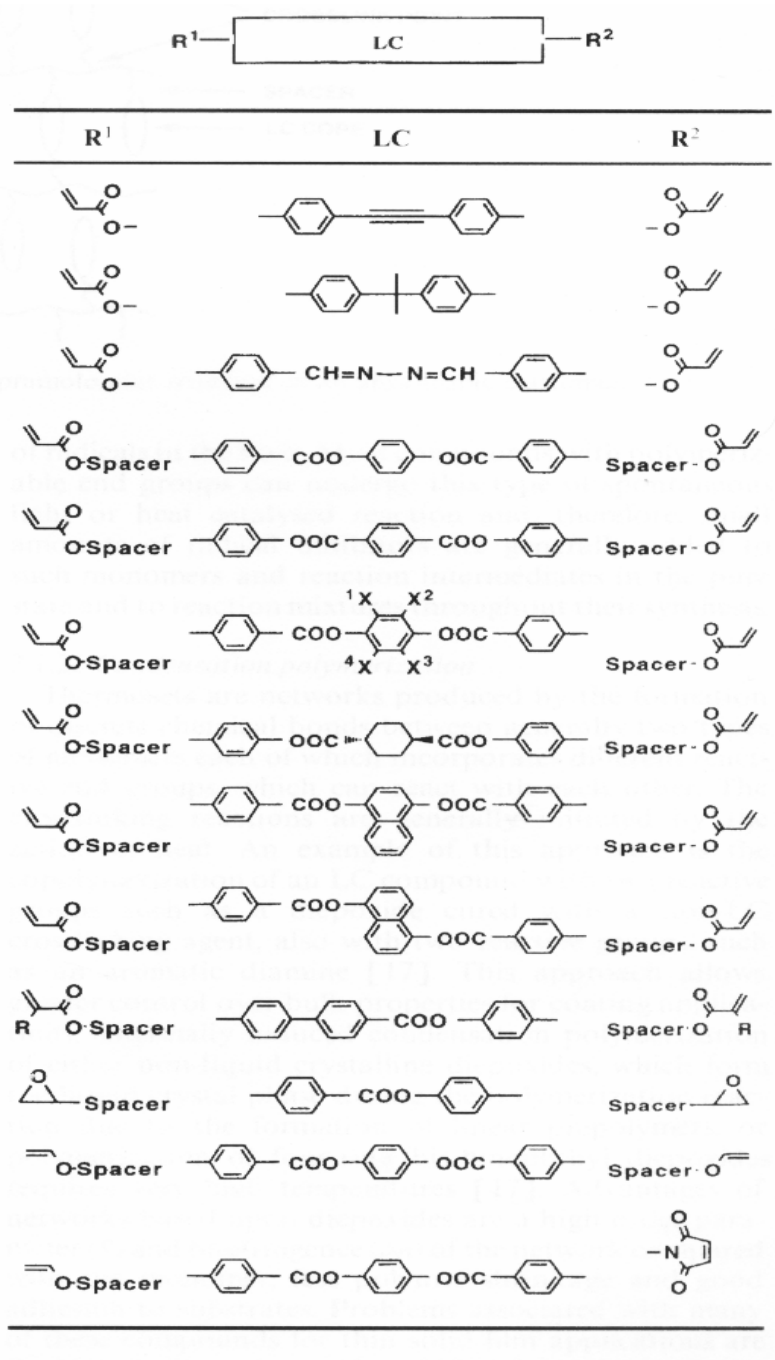
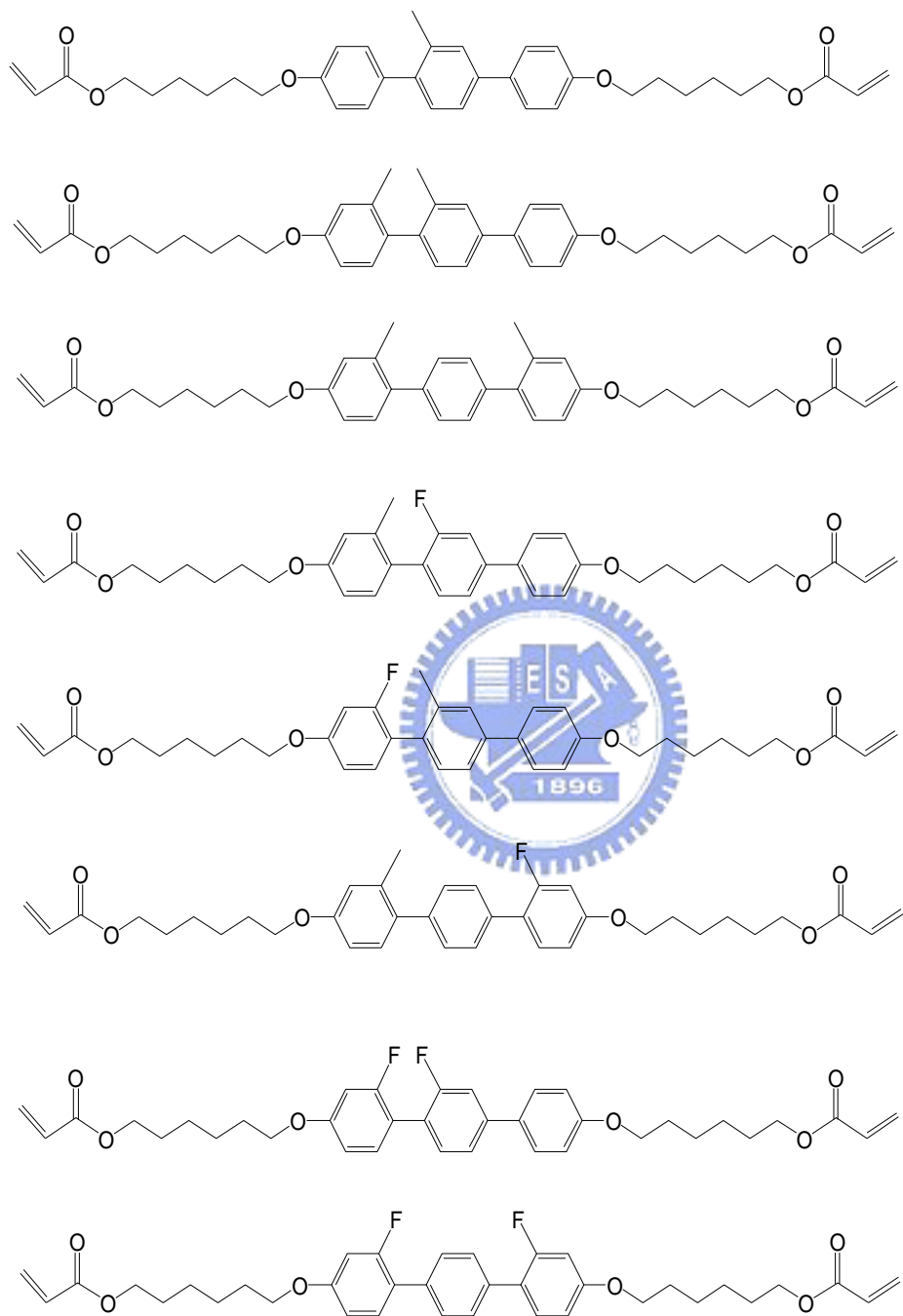


圖 1-39 常見的反應型液晶單體

除此之外，以三苯環設計的目的是希望藉由和市售液晶兩環或三環的結構相似，並期望能夠和市售液晶有良好的互溶性。

基於上述的理由，所設計的分⼦如下：





第二章 實驗部分

2-1 實驗藥品

表 2.1 本實驗所用的化學藥品

藥品名稱	廠商
Acryloyl chloride 96%	Lancaster
n-Butyllithium	ACROS
1-Bromo-3-fluoro-4-iodobenzene	ACROS
1-Bromo-4-iodobenzene 98%	ACROS
2-Bromo-5-methoxytoluene 97%	ACROS
Boron tribromide 99%	ACROS
4-Bromanisol	Merck
4-Bromo-3-methylaniline 98%	Lancaster
Bromine	ACROS
3-Fluoroanisole 99%	ACROS
Hydrobromic acid 48%	Lancaster
Hydrochloric acid 37%	Scharlan
1,6-Hexanediol 97%	Lancaster
Magnesium sulfate, anhydrous	SHOWA
Potassium carbonate	SHOWA
Potassium iodide	SHOWA
Sodium carbonate	SHOWA
Sodium nitrite	SHOWA
Sodium thiosulfate	SHOWA
Tetrakis(triphenylphosphine) palladium 99%	Lancaster
Triethylamine	TEDIA
Triisopropyl borate 98%	Lancaster

表 2.2 本實驗所使用的溶劑種類

溶劑	廠商
Acetone	Aldrich
Chloroform	Aldrich
Dichloromethane	Fisher scientific
Ethyl Acetate	Janssen
<i>n</i> -Hexane	Lancaster
Tetrahydrofuran (THF)	TEDIA
1,2-Dimethoxyethane (DME)	Fisher scientific
Toluene	TEDIA

註：無水的 THF 是以金屬鈉乾燥，煮沸蒸餾而得。



2-2 實驗儀器

1. 真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)

2. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer)

型號：Varian 300 型

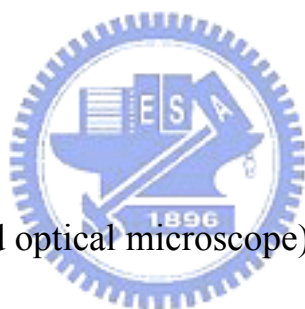
檢驗方法：將Sample溶於*d*-chloroform中，利用所測得之¹H與¹³C光譜判斷化合物之結構與純度。化學位移單位為ppm，耦合常數單位為Hz，並以CDCl₃為內標(¹H δ = 7.24 ppm，¹³C δ = 77 ppm)。s代表singlet，d代表doublet，t代表triplet，m代表multiplet。

3. 元素分析儀 (Elemental Analyzer)：Perkin-Elmer 240C 型

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

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型

DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質之有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品稱重在 1.5~5.0mg 之間，將其裝在金屬鋁盤中加蓋密閉後便可進行量測，並從吸熱或放熱的熱分析圖形，得之其熱焓值之大小，及相轉變時的溫度。DSC 分析只可觀察相變化之存在，並無法鑑定出液晶相之轉移 (可能有結晶相-結晶相轉換)，因此液晶相之確定須輔以其他儀器如偏光顯微鏡，X-射線繞射等。



5. 偏光顯微鏡 (Polarized optical microscope)

型號：LEICA DMLP

偏光顯微鏡以兩片偏光片配合 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條紋之變化。可初步判斷樣品是否具有液晶性質及其液晶相種類與溫度範圍。兩片偏光片 (下稱為 Polarizer，上稱為 Analyzer) 的偏光角度差通常調為 90° 。偏光顯微鏡之主要分析原理：在交叉偏光的兩片偏光片中的試樣，若是等向性的，光無法透過，顯微鏡下呈黑暗；反之，試樣若具有雙折光性，光則可通過，顯微鏡下可呈現條紋。液晶相較具有規則排

列，為異向性，因此具有雙折光性。

6. 紫外光照射儀器

型號：Toscure 751

為光聚合反應所曝照的紫外光束，波長吸收在 436nm、405nm、365nm，以下則為紫外光 UV 吸收圖。

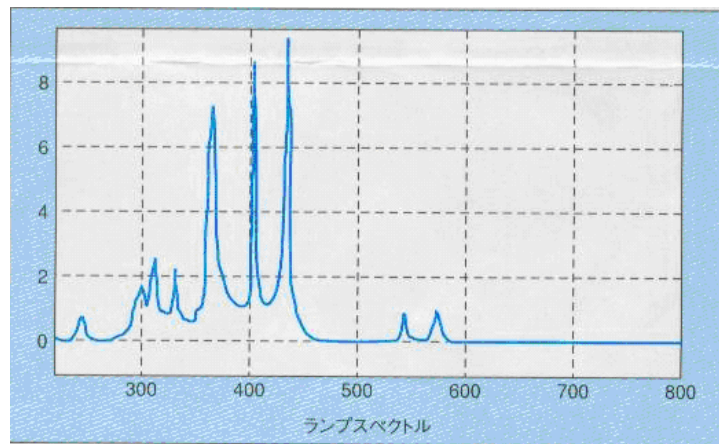
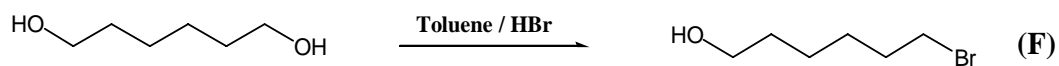
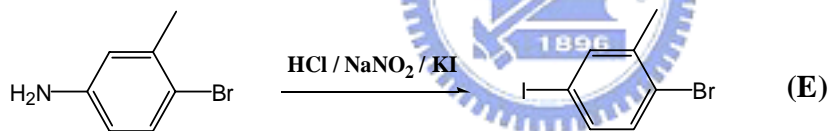
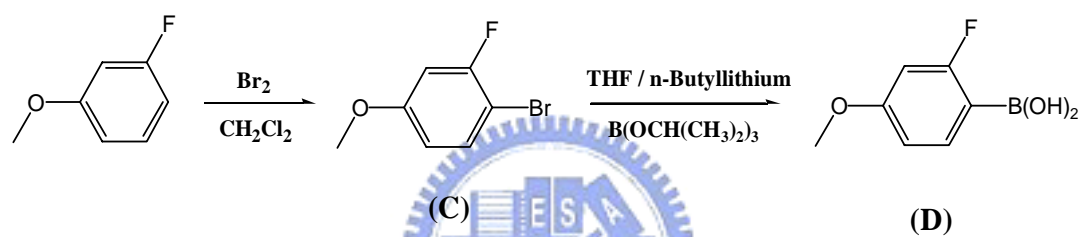
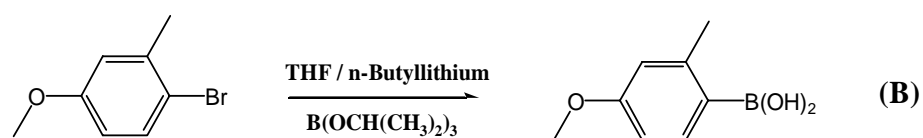
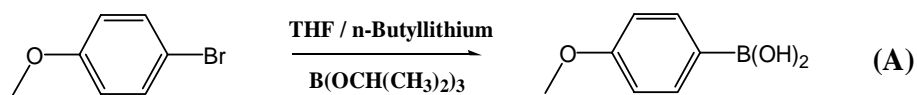


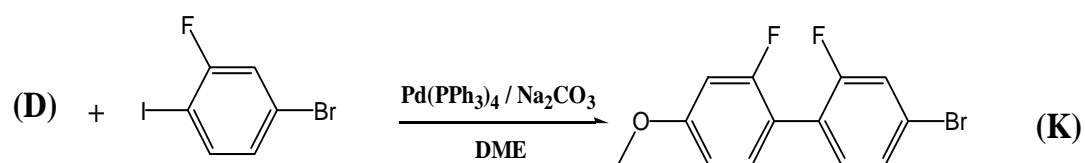
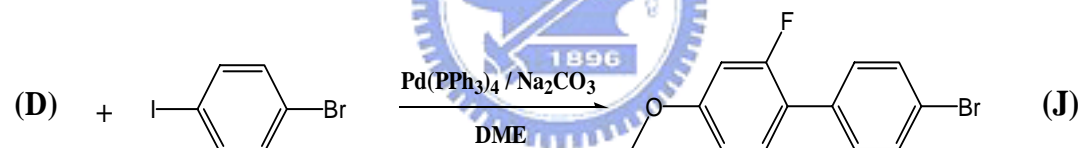
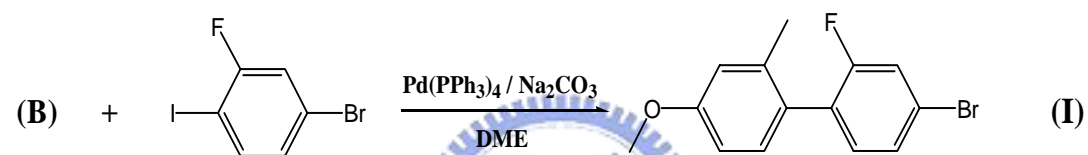
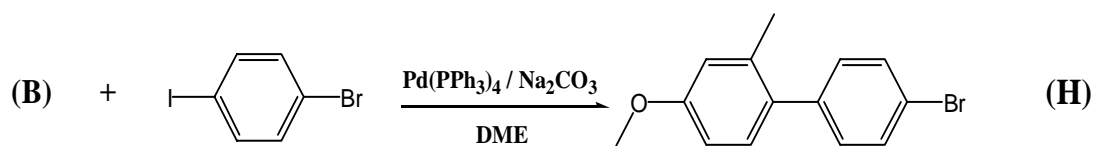
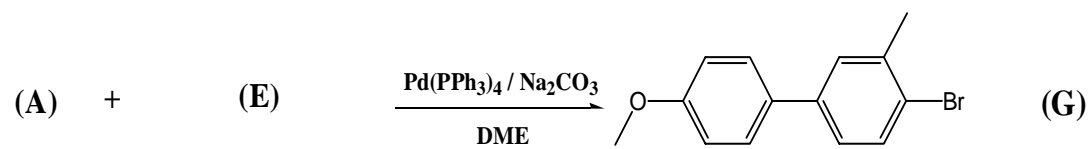
圖 2-1 紫外光照射儀器之 UV 吸收波長

2-3 合成流程

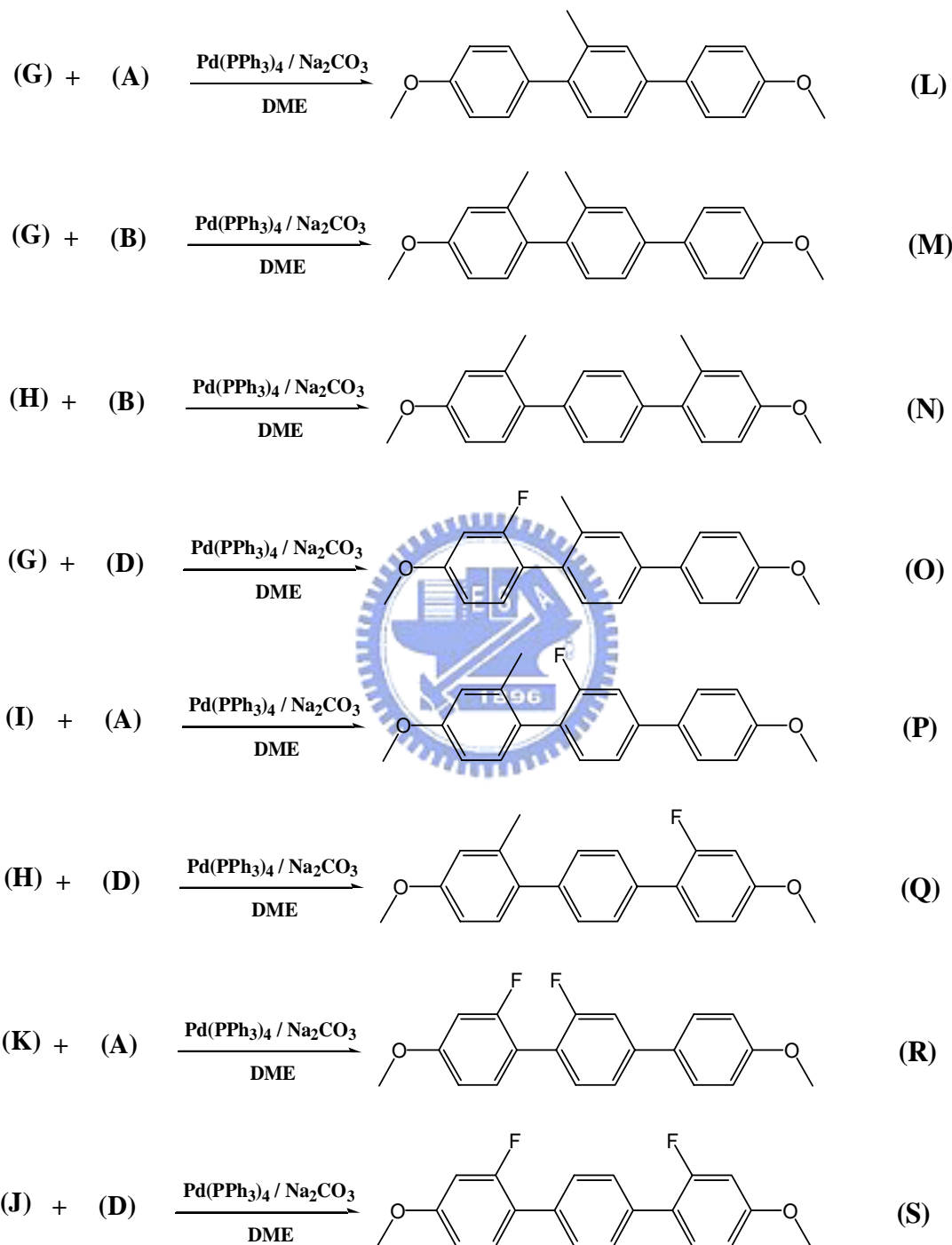
流程一



流程二



流程三



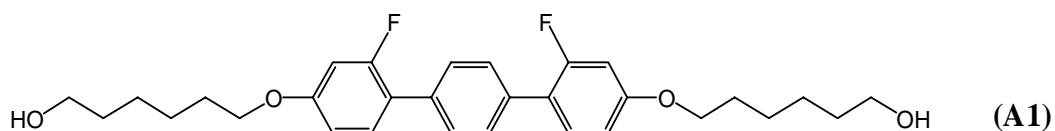
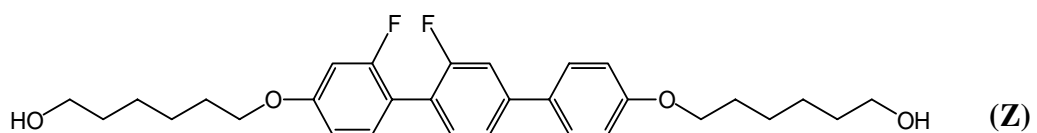
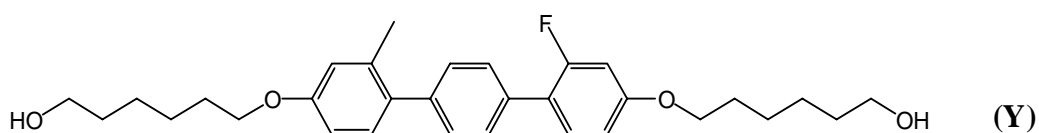
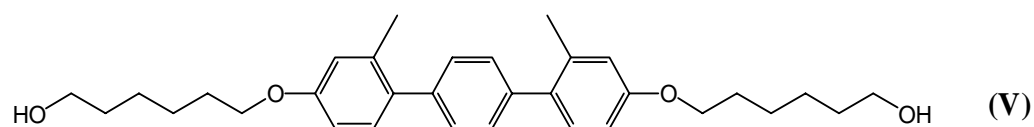
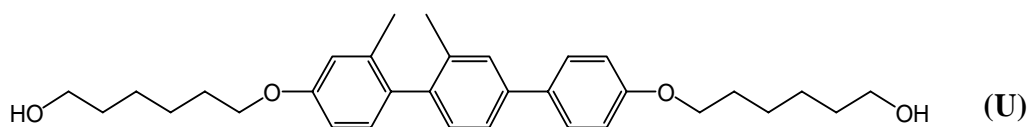
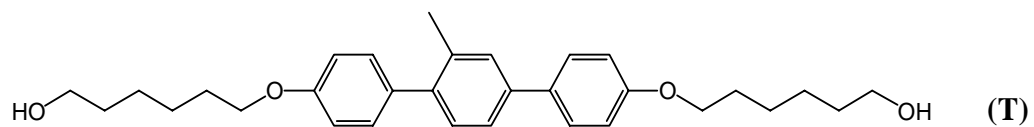
流程四

(L) , (N) , (M) , (O)

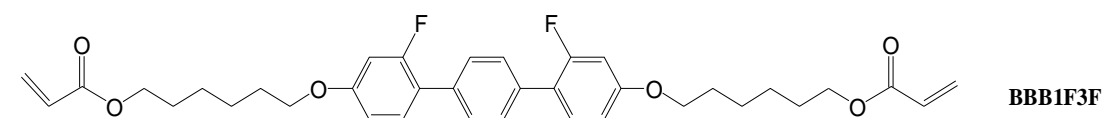
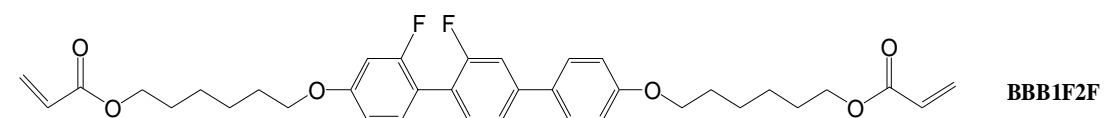
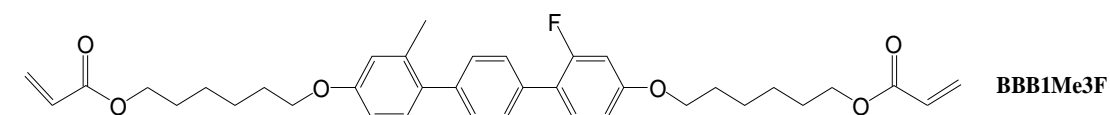
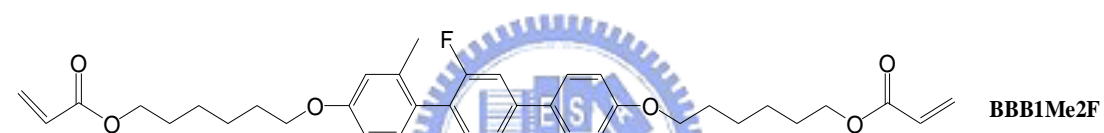
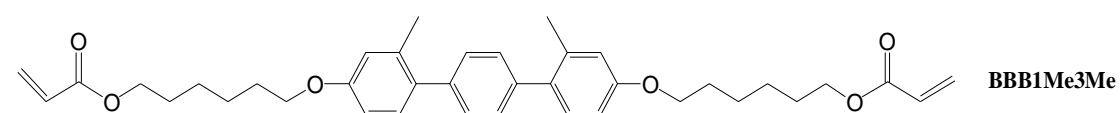
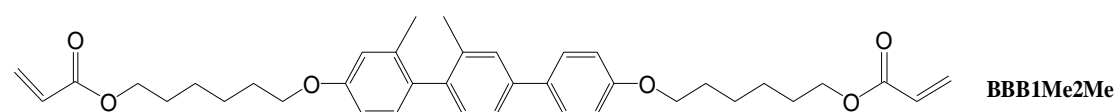
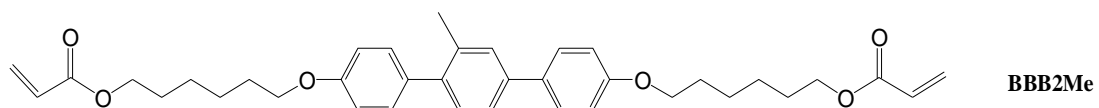
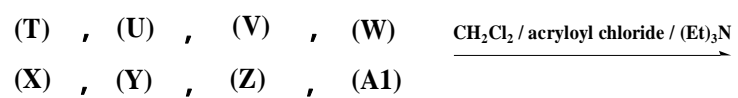
1. BBr_3 / CH_2Cl_2

(P) , (Q) , (R) , (S)

2. Acetone / KI / K_2CO_3 / $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Br}$



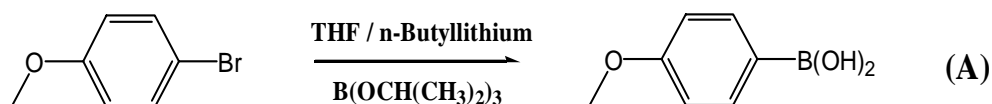
流程五



2-4 合成步驟

流程一：

(A) 的合成步驟

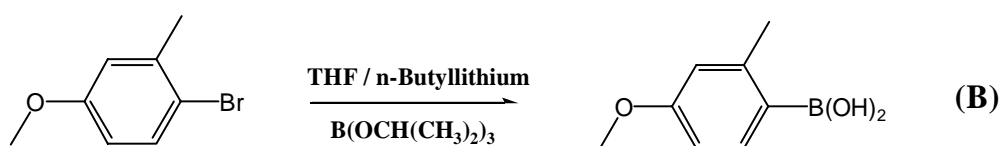


取 4-Bromanisol (20 克，107 毫莫耳)，放入 500 mL 雙頸瓶中，抽真空並於氮氣下加入 200 mL THF，隨後降溫至 -78° 加入 n-Butyllithium 2.5M (56 mL，139 毫莫耳) 攪拌一小時後，加入 Triisopropyl borate (48.4 mL，214 毫莫耳) 後，緩慢回室溫，攪拌 overnight，取 10% HCl 加入並將 THF 抽乾，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，加入少量二氯甲烷且以大量 hexane 使產物白色固體析出，過濾得白色固體 12.5 克，產率 77%。

光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :
8.15 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 6.99 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 3.87 (s, 3H)

(B)的合成步驟

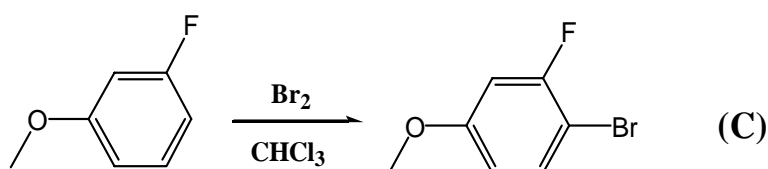


取 2-Bromo-5-Methoxytoluene (25 克，124 毫莫耳)，放入 500 mL 雙頸瓶中，抽真空並於氮氣下加入 250 mL THF，隨後降溫至 -78° 加入 n-Butyllithium 2.5M (65 mL，161 毫莫耳) 攪拌一小時後，加入 Triisopropyl borate (48.4 mL，248 毫莫耳) 後，緩慢回室溫，攪拌 overnight，取 10% HCl 加入並將 THF 抽乾，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，加入少量二氯甲烷且以大量 hexane 使產物白色固體析出，過濾得白色固體 14 克，產率 68%。

光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :
8.14 (d, 1H, $J = 8.4$), 6.80 (m, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.77 (s, 3H)

(C)的合成步驟



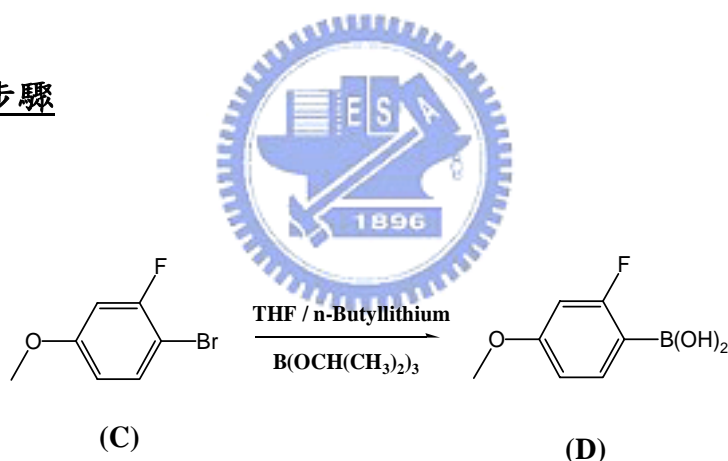
在 100 mL 錐形瓶中取 40 mL 的 Chloroform 並加入 Br_2 (25.6 克，160

毫莫耳)，在室溫緩慢加入裝有Chloroform 20 mL 的m-Fluoroanisole (20 克，159 毫莫耳)，滴加完成後，加熱至reflux 八小時後回室溫，並攪拌overnight。反應結束後，加入 10 % NaOH 60 mL 萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得無色液體 30 克，產率 90%。

光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :
7.37 (t, 1H, $J = 8.4$ Hz), 6.66 (dd, 1H, $J_1 = 2.9$ Hz, $J_2 = 10.4$ Hz), 6.58 (dd, 1H, $J_1 = 2.6$ Hz, $J_2 = 8.6$ Hz), 3.76 (s, 3H)

(D)的合成步驟



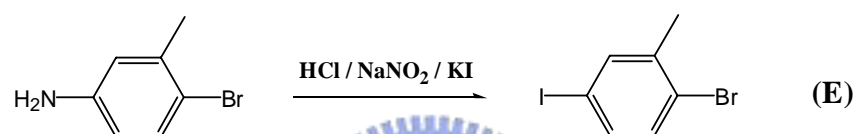
取 C (15 克，73 毫莫耳)，放入 500 mL 雙頸瓶中，抽真空並於氮氣下加入 200 mL THF，隨後降溫至 -78° 加入 n-Butyllithium 2.5M (38 mL，95 毫莫耳) 攪拌一小時後，加入 Triisopropyl borate (33 mL，146 毫莫耳) 後，緩慢回室溫，攪拌 overnight，取 10% HCl 加入並將 THF 抽乾，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾

抽乾，加入少量二氯甲烷且以大量 Hexane 使產物黃色固體析出，過濾得黃色固體 3.5 克，產率 28%。

光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :
7.72 (t, 1H, $J=8.3$ Hz), 6.73 (dd, 1H, $J_1 = 2.4$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz), 6.57 (dd, 1H, $J_1 = 2.4$ Hz, $J_2 = 12.9$ Hz), 5.15 (d, 2H, $J = 6.6$ Hz), 3.82 (s, 3H)

(E)的合成步驟

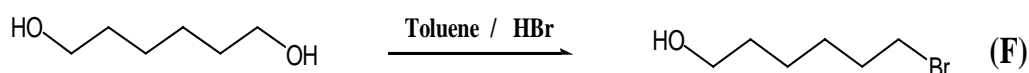


取 4-Bromo-3-Methylaniline (9.3 克，0.05 莫耳) 至於 500 mL 單頸瓶中，並取 6M HCl (200 mL) 加熱至 90 度，反應 1.5 小時後，使之降溫，並維持在 0°C。另外取 NaNO_2 (3.9 克，56.5 毫莫耳) 容於 18 mL 的水，滴入 500 mL 單頸瓶中，反應 30 分鐘，隨後另外準備 500 mL 單頸瓶取 KI (83.5 克，0.5 莫耳) 並溶於 138 mL 水，將先前混合物緩慢低入 KI 中，結束後回溫並攪拌 overnight。反應完後，取 1 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (150 mL) 加入，並用 ether (3 x 100 mL) 萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷作管柱層析分離，得無色液體 9 克，產率 61%。

光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :
7.55 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.33 (dd, $J_1 = 8.6$ Hz, $J_2 = 2.2$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 2.3 (s, 3H)

(F)的合成步驟



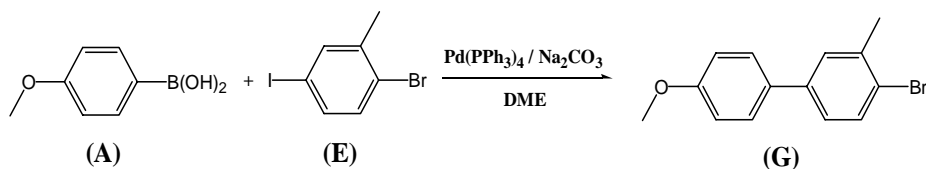
取 1,6 Hexandiol (50 克，424 毫莫耳) 於 500 mL 的單頸瓶中並加入 200 mL 的 toluene，升高溫度至 80°後，加入 HBr (77.7 克，466 毫莫耳) 後，架 Dean-Stark，並加熱迴流，反應至無水產生後，溶液成淡黃色，將 toluene 抽乾，並以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得無色液體 54 克，產率 70%。

光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :
3.6 (t, 2H, $J = 3.3$ Hz), 3.38 (t, 2H, $J = 6.9$ Hz), 1.83 (m, 2H) 1.50 (m, 6H)

流程二：

(G)的合成步驟

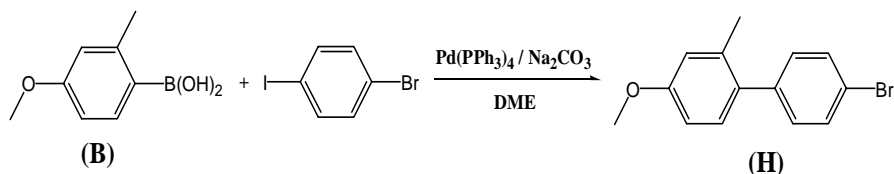


取A (2 克，13 毫莫耳) 及E (3.9 克，13 毫莫耳) 至於雙頸瓶中，於氮氣下，加入 105 mL DME，並加熱至 60°後，取催化劑Pd (PPh₃)₄ (0.3 克，0.26 毫莫耳) 加入後並升高溫度至 80°，加入 2M Na₂CO₃水溶液 69 mL，攪拌overnight。反應結束後，以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得白色固體 3 克，產率 83 %。

光譜數據如下：

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :
7.53 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 7.47 (dd, 2H, J₁ = 2.4 Hz, J₂ = 6.6 Hz), 7.39 (d, 1H, J = 2.1 Hz), 7.20 (dd, 1H, J₁ = 1.8 Hz, J₂ = 8.4 Hz), 6.95 (dd, 2H, J₁ = 2.1 Hz, J₂ = 6.6Hz), 3.83 (s, 3H), 2.43 (s, 3H)

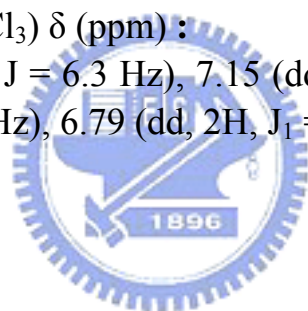
(H)的合成步驟



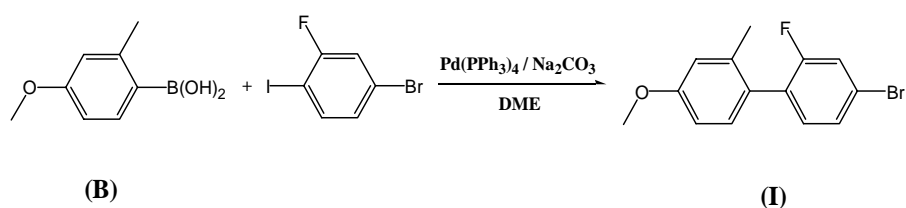
取B (2.16 克，13 毫莫耳) 及 1-Bromo-4-Iodobenzene (3.68 克，13 毫莫耳) 至於雙頸瓶中，於氮氣下，加入 105 mL DME，並加熱至 60° 後，取催化劑Pd (PPh₃)₄ (0.3 克，0.26 毫莫耳) 加入後並升高溫度至 80°，加入 2M Na₂CO₃水溶液 69 mL，攪拌overnight。反應結束後，以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得無色液體 3.14 克，產率 87%。

光譜數據如下：

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm):
 7.50 (dd, 2H, J = 2.1 Hz, J = 6.3 Hz), 7.15 (dd, 2H, J₁ = 2.1 Hz, J₂ = 6.6 Hz), 7.10 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 6.79 (dd, 2H, J₁ = 1.5 Hz, J₂ = 2.1 Hz)



(I)的合成步驟



取B (2.16 克，13 毫莫耳) 及 1-Bromo-3-Fluoro-4-Iodobenzene (3.9 克，13 毫莫耳) 至於雙頸瓶中，於氮氣下，加入 105 mL DME，並加熱至 60°後，取催化劑Pd (PPh₃)₄ (0.3 克，0.26 毫莫耳) 加入後並升高

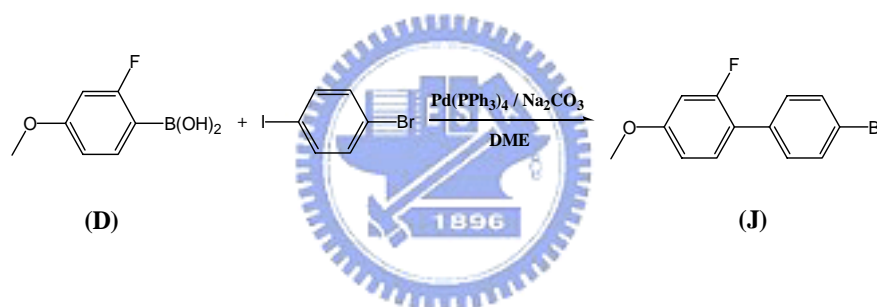
溫度至 80°，加入 2M Na₂CO₃水溶液 69mL，攪拌overnight。反應結束後，以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得白色液體 2.7 克，產率 70%。

光譜數據如下：

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :

7.30 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 6.81 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 2.16 (s, 3H)

(J)的合成步驟

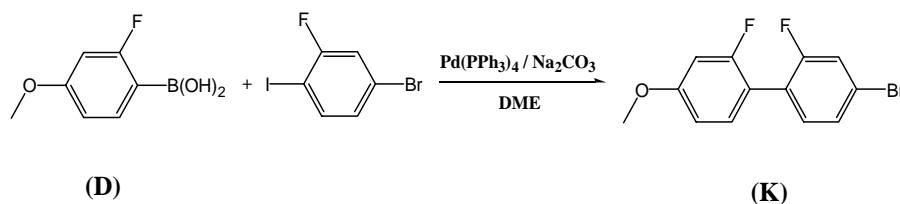


取D (2.21 克，13 毫莫耳) 及 1-Bromo-4-Iodobenzene (3.68 克，13 毫莫耳) 至於雙頸瓶中，於氮氣下，加入 105 mL DME，並加熱至 60° 後，取催化劑Pd (PPh₃)₄ (0.3 克，0.26 毫莫耳) 加入後並升高溫度至 80°，加入 2M Na₂CO₃水溶液 69 mL，攪拌overnight。反應結束後，以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得白色固體 2.74 克，產率 75%。

光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :
7.53 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz), 7.35 (m, 3H), 6.75 (m, 2H), 3.82 (s, 3H)

(K)的合成步驟



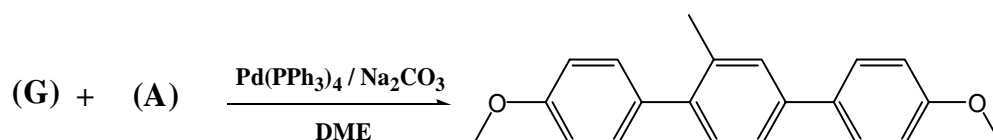
取D (2.21 克, 13 毫莫耳) 及 1-Bromo-3-Fluoro-4-Iodobenzene (3.9 克, 13 毫莫耳) 至於雙頸瓶中, 於氮氣下, 加入 105 mL DME, 並加熱至 60° 後, 取催化劑 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.3 克, 0.26 毫莫耳) 加入後並升高溫度至 80° , 加入 2M Na_2CO_3 水溶液 69 mL, 攪拌 overnight。反應結束後, 以二氯甲烷和水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離, 得白色固體 3 克, 產率 78%。

光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :
7.33 (m, 3H), 7.21 (s, 1H), 6.75 (m, 2H), 3.82 (s, 3H)

流程三：

(L)的合成步驟

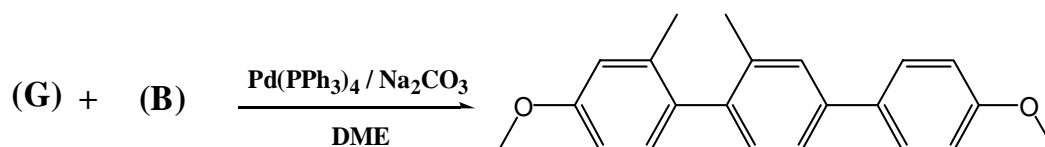


取G (3 克, 10.8 毫莫耳) 及A (1.65 克, 10.8 毫莫耳) 至於雙頸瓶中，於氮氣下，加入 87 mL DME，並加熱至 60°後，取催化劑Pd (PPh₃)₄ (0.25 克, 0.22 毫莫耳) 加入後並升高溫度至 80°，加入 2M Na₂CO₃水溶液 58 mL，攪拌overnight。反應結束後，以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得白色固體 2.4 克，產率 73 %。

光譜數據如下：

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :
7.55 (dd, 2H, J₁ = 2.1 Hz, J₂ = 6.6 Hz), 7.42 (m, 2H), 7.27 (m, 3H), 6.96 (m, 4H), 3.84 (s, 6H), 2.33 (s, 3H)

(M)的合成步驟



取G (3 克, 10.8 毫莫耳) 及B (1.79 克, 10.8 毫莫耳) 至於雙頸瓶中，

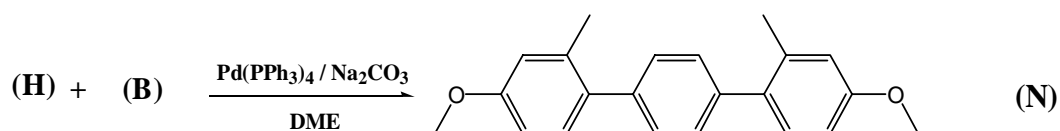
於氮氣下，加入 87 mL DME，並加熱至 60°後，取催化劑Pd (PPh₃)₄ (0.25 克，0.22 毫莫耳) 加入後並升高溫度至 80°，加入 2M Na₂CO₃水溶液 58 mL，攪拌overnight。反應結束後，以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得白色固體 2.2 克，產率 64 %。

光譜數據如下：

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :
 7.59 (dd, 2H, J₁ = 1.8 Hz, J₂ = 6.6 Hz), 7.47 (s, 1H), 7.41 (dd, 1H, J₁ = 1.8 Hz, J₂ = 7.8 Hz), 7.16 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 7.08 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 7.00 (dd, 2H, J₁ = 2.1 Hz, J₂ = 6.9 Hz), 6.82 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.06 (s, 3H)



(N)的合成步驟



取H (3.14 克，11.3 毫莫耳) 及B (1.87 克，11.3 毫莫耳) 至於雙頸瓶中，於氮氣下，加入 90 mL DME，並加熱至 60 度°後，取催化劑Pd (PPh₃)₄ (0.25 克，0.22 毫莫耳) 加入後並升高溫度至 80°，加入 2M Na₂CO₃水溶液 60 mL，攪拌overnight。反應結束後，以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合

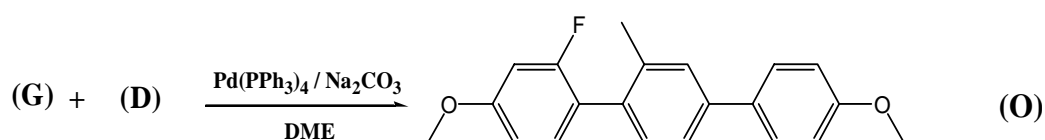
液作管柱層析分離，得白色固體 2.5 克，產率 78 %。

光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.30 (s, 4H), 7.18 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 6.79 (m, 4H), 3.86 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 2.30 (s, 6H)

(O)的合成步驟



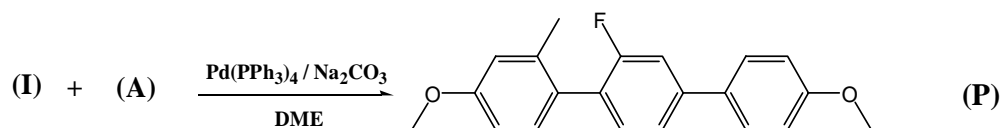
取G (3 克，10.8 毫莫耳) 及D (1.84 克，10.8 毫莫耳) 至於雙頸瓶中，於氮氣下，加入 87 mL DME，並加熱至 60°後，取催化劑Pd (PPh₃)₄ (0.25 克，0.22 毫莫耳) 加入後並升高溫度至 80°，加入 2M Na₂CO₃水溶液 58 mL，攪拌overnight。反應結束後，以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得白色固體 2.3 克，產率 66 %。

光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.59 (dd, 2H, $J_1 = 1.8$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz), 7.49 (s, 1H), 7.44 (dd, 2H, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 8.1$ Hz), 7.27 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.22 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz), 7.01 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 6.77 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 2.30 (s, 3H)

(P)的合成步驟



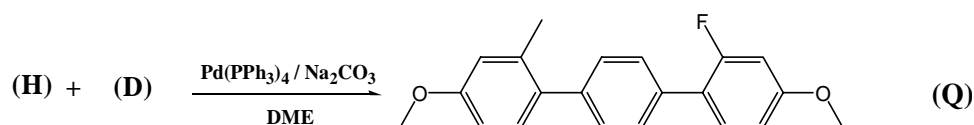
取I (2.7 克, 9.1 毫莫耳) 及A (1.39 克, 9.1 毫莫耳) 至於雙頸瓶中，於氮氣下，加入 73 mL DME，並加熱至 60°後，取催化劑Pd (PPh₃)₄ (0.25 克, 0.22 毫莫耳) 加入後並升高溫度至 80°，加入 2M Na₂CO₃水溶液 49 mL，攪拌overnight。反應結束後，以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得白色固體 2.4 克，產率 82%。

光譜數據如下：

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :

7.53 (dd, 2H, J₁ = 2.1 Hz, J₂ = 6.9 Hz), 7.44 (s, 1H), 7.39 (dd, 1H, J₁ = 1.5 Hz, J₂ = 7.8 Hz), 7.20 (s, 1H), 7.14 (t, 1H, J = 8.4 Hz), 6.94 (dd, 2H, J₁ = 2.1 Hz, J₂ = 6.9 Hz), 6.71 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 3.85 (s, 3H)

(Q)的合成步驟



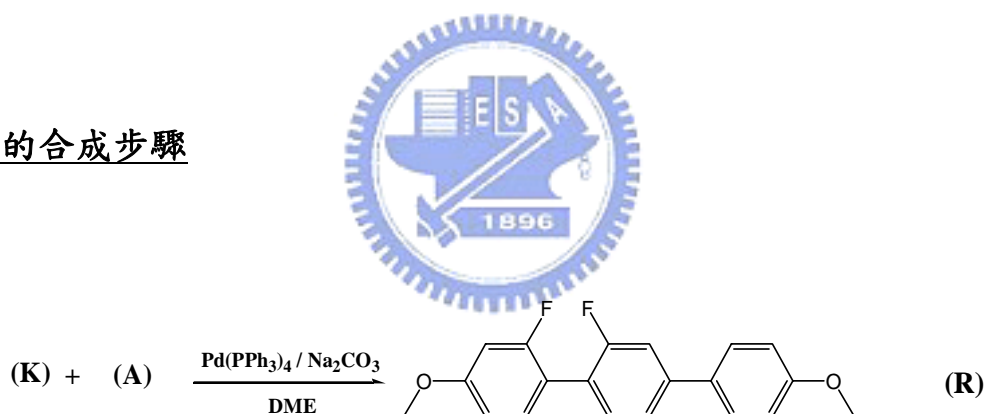
取H (3.14 克, 11.3 毫莫耳) 及D (1.92 克, 11.3 毫莫耳) 至於雙頸瓶

中，於氮氣下，加入 90 mL DME，並加熱至 60°後，取催化劑Pd (PPh₃)₄ (0.25 克，0.22 毫莫耳) 加入後並升高溫度至 80°，加入 2M Na₂CO₃水溶液 60 mL，攪拌overnight。反應結束後，以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得白色固體 2.3 克，產率 63 %。

光譜數據如下：

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :
7.53 (dd, 2H, J₁ = 1.5 Hz, J₂ = 8.1 Hz), 7.41 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 7.34 (dd, 2H, J₁ = 1.5 Hz, J₂ = 6.3 Hz), 7.19 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 6.77 (m, 4H), 3.84 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 2.30 (s, 3H)

(R)的合成步驟



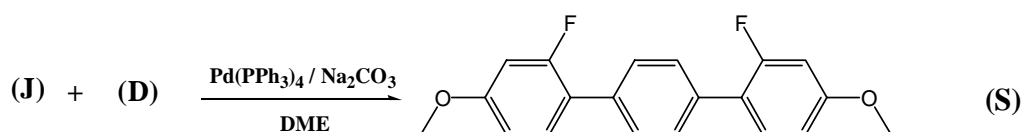
取K (3 克，10 毫莫耳)及A (1.65 克，10 毫莫耳) 至於雙頭瓶中，於氮氣下，加入 80 mL DME，並加熱至 60°後，取催化劑Pd (PPh₃)₄ (0.25 克，0.22 毫莫耳) 加入後並升高溫度至 80°，加入 2M Na₂CO₃水溶液 53 mL，攪拌overnight。反應結束後，以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得白色固體 2.2 克，產率 67 %。

光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.54 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz), 7.36 (m, 4H), 6.98 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz), 6.76 (m, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.82 (s, 3H)

(S)的合成步驟



取J (2.74 克, 9.8 毫莫耳) 及D (1.65 克, 9.8 毫莫耳) 至於雙頸瓶中，於氮氣下，加入 79 mL DME，並加熱至 60° 後，取催化劑 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.25 克, 0.22 毫莫耳) 加入後並升高溫度至 80° ，加入 2M Na_2CO_3 水溶液 53 mL，攪拌overnight。反應結束後，以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得白色固體 2.1 克，產率 65 %。

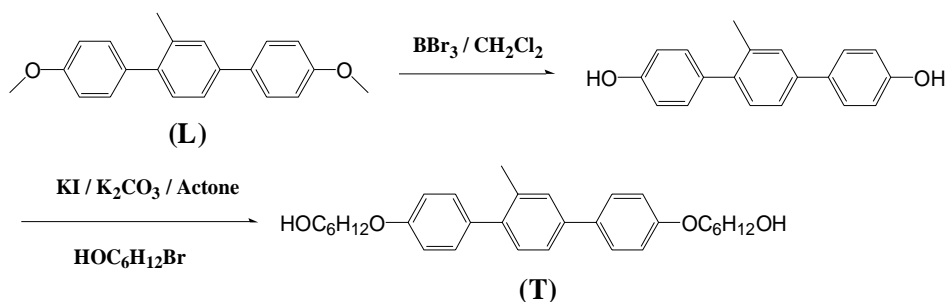
光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.56 (d, 4H, $J = 8.7$ Hz), 7.39 (t, 2H, $J = 8.7$ Hz), 6.77 (m, 4H), 3.82 (s, 6H)

流程四：

(T)的合成步驟



取L (2.4 克, 7.9 毫莫耳) 至於 250 mL 雙頸瓶中，抽真空並灌氮氣後，加入 30 mL 二氯甲烷，降溫至 -78 度後，加入 BBr_3 (1.9 mL, 20.5 毫莫耳)，緩慢回室溫並攪拌 overnight。反應結束後，加水終止反應，以 EA 和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以 EA 作管柱層析分離，得白色固體 2 克，產率 92%。

隨後將固體 2 克至於 250 mL 單頸瓶中，並加入少許 KI 及 K_2CO_3 (3 克, 21.7 毫莫耳)，溶於丙酮 120 mL，待 reflux 後，加入 F (1.69 克, 9.4 毫莫耳)，攪拌 overnight，反應結束，將丙酮抽乾，以二氯甲烷和水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得白色固體 2.5 克，產率 66%。

光譜數據如下：

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.53 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz), 7.39 (m, 2H), 7.26 (m, 3H), 6.94 (m, 4H), 6.42 (dd, 1H, $J_1 = 0.6$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz), 6.36 (dd, 1H, $J_1 = 0.6$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz), 6.13 (dd, 1H, $J_1 = 0.6$ Hz, $J_2 = 10.5$ Hz), 6.08 (dd, 1H, $J_1 = 0.6$ Hz, $J_2 = 10.5$ Hz), 5.82 (dd, 1H, $J_1 = 0.6$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz), 5.78 (dd, 1H, $J_1 = 0.6$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz), 4.16 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 4.00 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 2.32 (s, 3H), 1.80 (m, 4H), 1.54 (m, 12H)

(U)的合成步驟

取 M (2.2 克, 6.9 毫莫耳), 作法和 (T) 之合成方法一樣, 得白色固體 2.1 克, 產率 62%。

光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :
7.54 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz), 7.42 (s, 1H), 7.37 (dd, 1H, $J_1 = 1.8$ Hz, $J_2 = 7.8$ Hz), 7.11 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.02 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 6.95 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz), 6.76 (m, 2H), 3.98 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 3.66 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 2.09 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.80 (m, 4H), 1.54 (m, 12H)

(V)的合成步驟

取 N (2.5 克, 7.9 毫莫耳), 作法和 (T) 之合成方法一樣, 得白色固體 2.1 克, 產率 54%。

光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :
7.30 (s, 4H), 7.18 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 6.79 (m, 4H), 3.98 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 3.66 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 2.30 (s, 6H), 1.80 (m, 4H), 1.54 (m, 12H)

(W)的合成步驟

取 O (2.3 克, 7.1 毫莫耳), 作法和 (T) 之合成方法一樣, 得白色固體 2.5 克, 產率 71%。

光譜數據如下:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

7.53 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz), 7.44 (s, 1H), 7.39 (dd, 1H, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 7.8$ Hz), 7.20 (s, 1H), 7.14 (t, 1H, $J = 8.4$ Hz), 6.94 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz), 6.71 (m, 2H), 3.98 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 3.66 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 2.24 (s, 3H), 1.80 (m, 4H), 1.54 (m, 12H)

(X)的合成步驟

取 P (2.4 克, 7.5 毫莫耳), 作法和 (T) 之合成方法一樣, 得白色固體 2.3 克, 產率 62%。



光譜數據如下:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

7.53 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz), 7.33 (m, 3H), 7.13 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 6.95 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz), 6.80 (m, 2H), 3.98 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 3.66 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 2.20 (s, 3H), 1.80 (m, 4H), 1.54 (m, 12H)

(Y)的合成步驟

取 Q (2.3 克, 7.1 毫莫耳), 作法和 (T) 之合成方法一樣, 得白色固體 2.5 克, 產率 71%。

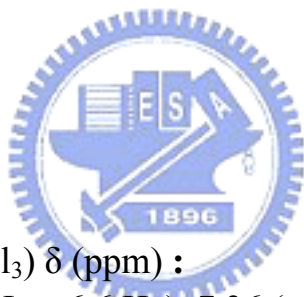
光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.52 (dd, 2H, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 8.1$ Hz), 7.39 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz), 7.33 (dd, 2H, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 6.3$ Hz), 7.17 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 6.77 (m, 4H), 3.98 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 3.66 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 2.29 (s, 3H), 1.80 (m, 4H), 1.54 (m, 12H)

(Z)的合成步驟

取 S (2.2 克, 6.7 毫莫耳), 作法和 (T) 之合成方法一樣, 得白色固體 2.1 克, 產率 63%。



光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.53 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz), 7.36 (m, 4H), 6.96 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.6$ Hz), 6.76 (m, 2H), 3.98 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 3.66 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 1.80 (m, 4H), 1.54 (m, 12H)

(A1)的合成步驟

取 R (2.1 克, 6.4 毫莫耳), 作法和 (T) 之合成方法一樣, 得白色固體 2 克, 產率 62%。

光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

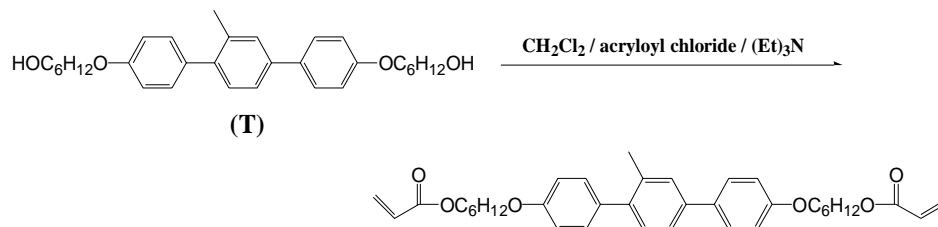
7.55 (s, 4H, $J = 8.7$ Hz), 7.36 (t, $J = 8.7$ Hz), 6.73 (m, 4H), 3.98 (t, 4H, $J =$

6.3 Hz), 3.66 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 1.80 (m, 8H), 1.54 (m, 8H)



流程五：

(BBB2Me)的合成步驟



取T (2.5 克，5.3 毫莫耳) 溶於二氯甲烷 150 mL 單頸瓶中，冰浴降溫至 0°後，加入 acryloyl chloride (1.1 mL，13.7 毫莫耳) 攪拌，隨後緩慢滴入 (Et)₃N 2 mL，反應 2 小時後，加水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷及二氯甲烷混合液作管柱層析分離，得白色固體 1.5 克，產率 48%。



光譜數據如下：

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :

7.53 (dd, 2H, J₁ = 2.1 Hz, J₂ = 6.6 Hz), 7.39 (m, 2H), 7.26 (m, 3H), 6.94 (m, 4H), 7.42 (dd, 1H, J₁ = 0.6 Hz, J₂ = 1.5 Hz), 6.36 (dd, 1H, J₁ = 0.6 Hz, J₂ = 1.5 Hz), 5.82 (dd, 1H, J₁ = 0.6 Hz, J₂ = 1.5 Hz), 5.78 (dd, 1H, J₁ = 0.6 Hz, J₂ = 1.5 Hz), 4.16 (t, 4H, J = 6.6 Hz), 3.97 (t, 4H, J = 6.3 Hz), 2.30 (s, 3H), 1.68 (m, 16H)

¹³C-NMR (ppm, CDCl₃) :

166.29, 158.62, 158.07, 140.02, 139.48, 135.74, 133.93, 133.38, 130.45, 130.32, 130.26, 128.63, 128.03, 124.07, 114.78, 114.11, 67.86, 67.81, 64.52, 29.23, 29.20, 25.81, 25.77, 20.73

Elemental Analysis : Calcd : C = 76.00 , H = 7.58

Found : C = 76.05 , H = 7.57

(BBB1Me2Me)的合成步驟

取 U (2.1 克，4.3 毫莫耳)，作法和(BBB-2Me)之合成方法一樣，得液體 1.3 克，產率 50.5%。

光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.54 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz), 7.42 (s, 1H), 7.37 (dd, 1H, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 7.8$ Hz), 7.11 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.02 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 6.96 (m, 2H), 6.80 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 6.75 (dd, 1H, $J = 2.7$ Hz, $J = 8.4$ Hz), 6.42 (dd, 1H, $J_1 = 0.9$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz), 6.36 (dd, 1H, $J_1 = 0.9$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz), 6.14 (dd, 1H, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 10.5$ Hz), 6.08 (dd, 1H, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 10.5$ Hz), 5.82 (dd, 1H, $J_1 = 0.9$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz), 5.78 (dd, 1H, $J_1 = 0.9$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz), 4.16 (t, 4H, $J = 6.6$ Hz), 3.97 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 2.10 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.68 (m, 16H)

^{13}C -NMR (ppm, CDCl_3) :

166.23, 158.50, 158.11, 139.73, 139.41, 137.22, 136.55, 133.69, 133.42, 130.39, 130.20, 128.57, 127.97, 127.93, 123.71, 115.80, 114.69, 111.29, 67.79, 67.61, 64.48, 64.54, 29.22, 29.15, 28.54, 25.77, 25.72, 20.12, 20.00

Elemental Analysis : Calcd : C = 76.22 , H = 7.74

Found : C = 76.26 , H = 7.83

(BBB1Me3Me)的合成步驟

取 W (2.1 克，4.3 毫莫耳)，作法和 (BBB-2Me) 之合成方法一樣，得白色固體 1.9 克，產率 73.8%。

光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.3 (s, 4H), 7.18 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 6.79 (m, 4H), 6.42 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 6.36 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 6.14 (d, 1H, $J = 10.5$ Hz), 6.08 (d, 1H, $J = 10.5$ Hz), 5.82 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 5.78 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 4.16 (t, 4H, $J = 6.6$ Hz), 3.98 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 2.30 (s, 6H), 1.68 (m, 16H)

^{13}C -NMR (ppm, CDCl_3) :

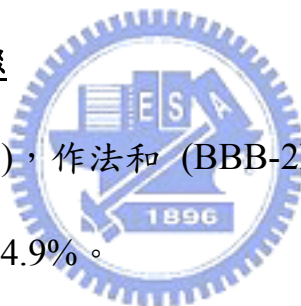
166.29, 158.24, 139.76, 136.73, 134.27, 130.86, 130.44, 129.02, 128.62, 116.40, 111.66, 67.73, 64.53, 29.23, 28.58, 25.80, 25.76, 20.82

Elemental Analysis : Calcd : C = 76.22 , H = 7.74

Found : C = 76.53 , H = 7.83

(BBB1F2Me)的合成步驟

取 V (2.5 克，5.1 毫莫耳)，作法和 (BBB-2Me) 之合成方法一樣，得白色固體 2.3 克，產率 74.9%。



光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.53 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz), 7.44 (s, 1H), 7.39 (dd, 1H, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 7.8$ Hz), 7.20 (s, 1H), 7.14 (t, 1H, $J = 8.4$ Hz), 6.94 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz), 6.71 (m, 2H), 6.42 (t, 1H, $J = 1.5$ Hz), 6.35 (t, 1H, $J = 1.5$ Hz), 6.13 (dd, 1H, $J_1 = 0.9$ Hz, $J_2 = 10.5$ Hz), 6.08 (dd, 1H, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 10.5$ Hz), 5.82 (t, 1H, $J = 1.5$ Hz), 5.78 (t, 1H, $J = 1.5$ Hz), 4.16 (t, 4H, $J = 6.6$ Hz), 3.97 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 2.24 (s, 3H), 1.68 (m, 16H)

^{13}C -NMR (ppm, CDCl_3) :

166.25, 161.776, 159.79, 159.65, 158.63, 158.50, 140.19, 137.14, 134.04, 133.30, 131.80, 131.72, 130.72, 130.71, 130.44, 130.41, 128.58, 128.24, 128.05, 123.90, 121.10, 120.87, 114.73, 110.32, 110.28, 102.17, 102.17,

101.83, 68.14, 67.82, 64.48, 64.45, 29.16, 29.02, 28.54, 25.75, 25.71, 20.12, 20.08

Elemental Analysis : Calcd : C = 73.73 , H = 7.19

Found : C = 74.05 , H = 7.18

(BBB1Me2F)的合成步驟

取 Y (2.3 克, 4.7 毫莫耳), 作法和 (BBB-2Me) 之合成方法一樣, 得白色固體 1.7 克, 產率 61%。

光譜數據如下 :

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :
7.54 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz), 7.37 (dd, 1H, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 7.8$ Hz), 7.30 (m, 1H), 7.26 (s, 1H), 7.16 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 6.98 (dd, 2H, $J_1 = 2.1$ Hz, $J_2 = 6.9$ Hz), 6.81 (m, 2H), 6.44 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 6.38 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 6.16 (d, 1H, $J = 10.5$ Hz), 6.09 (d, 1H, $J = 10.5$ Hz), 5.84 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 5.80 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 4.16 (t, 4H, $J = 6.6$ Hz), 3.97 (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 2.23 (s, 3H), 1.68 (m, 16H)

^{13}C -NMR (ppm, CDCl_3) :
166.25, 161.72, 159.01, 158.76, 141.82, 141.71, 138.08, 132.05, 131.11, 130.41, 128.59, 127.93, 127.83, 127.15, 126.92, 121.93, 121.89, 116.02, 114.86, 113.53, 113.22, 111.56, 67.85, 67.66, 64.49, 64.46, 29.17, 29.12, 28.54, 25.76, 25.72, 20.25, 20.21

Elemental Analysis : Calcd : C = 73.73 , H = 7.19

Found : C = 73.62 , H = 7.15

(BBB1Me3F)的合成步驟

取 X (2.5 克，5.1 毫莫耳)，作法和 (BBB-2Me) 之合成方法一樣，得白色固體 2.1 克，產率 68.4%。

光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.52 (dd, 2H, $J_1 = 1.8$ Hz, $J_2 = 8.4$ Hz), 7.35 (m, 3H), 7.16 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 6.76 (m, 4H), 6.42 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 6.36 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 6.14 (d, 1H, $J = 10.5$ Hz), 6.08 (d, 1H, $J = 10.5$ Hz), 5.82 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 5.78 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 4.16 (t, 4H, $J = 6.6$ Hz), 3.97, (t, 4H, $J = 6.3$ Hz), 2.29 (s, 3H), 1.68 (m, 16H)

^{13}C -NMR (ppm, CDCl_3) :

166.25, 161.97, 159.70, 159.56, 158.69, 158.27, 140.45, 136.70, 134.05, 133.85, 130.90, 130.84, 130.79, 129.42, 128.58, 128.56, 128.33, 128.29, 121.04, 120.85, 116.38, 111.65, 110.83, 110.79, 102.70, 102.35, 68.17, 67.70, 64.49, 64.43, 29.19, 28.99, 28.55, 28.52, 25.76, 25.72, 25.69, 20.77

Elemental Analysis : Calcd : C = 73.73 , H = 7.19

Found : C = 73.38 , H = 7.14

(BBB1F2F)的合成步驟

取 A1 (2.1 克，4.2 毫莫耳)，作法和(BBB-2Me)之合成方法一樣，得白色固體 2 克，產率 78%。

光譜數據如下：

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

7.52 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 7.31 (m, 4H), 6.95 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 6.74 (m, 2H), 6.42 (d, 1H, J = 1.2 Hz), 6.36 (d, 1H, J = 1.2 Hz), 6.13 (d, 1H, J = 10.2 Hz), 6.08 (d, 1H, J = 10.2 Hz), 5.80 (d, 2H, J = 10.2 Hz), 4.16 (t, 4H, J = 6.6 Hz), 3.97 (t, 4H, J = 6.3 Hz), 1.68 (m, 16H)

¹³C-NMR (ppm, CDCl₃) :

166.29, 162.10, 161.78, 160.35, 160.21, 159.12, 158.81, 142.38, 142.27, 131.95, 131.79, 130.46, 128.60, 128.01, 122.09, 122.05, 115.41, 115.20, 114.91, 113.85, 113.54, 110.60, 110.56, 102.47, 102.13, 68.21, 67.89, 64.49, 64.47, 29.19, 28.99, 28.55, 25.74, 25.71

Elemental Analysis : Calcd : C = 71.27 , H = 6.65

Found : C = 71.20 , H = 6.65

(BBB1F3F)的合成步驟

取 Z (2 克, 4 毫莫耳), 作法和 (BBB-2Me) 之合成方法一樣, 得白色固體 1.8 克, 產率 74%。



光譜數據如下：

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) :

7.55 (s, 4H), 7.36 (t, 2H, J = 8.7 Hz), 6.72 (m, 4H), 6.41 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 6.35 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 6.13 (d, 1H, J = 10.5 Hz), 6.07 (d, 1H, J = 10.5 Hz), 5.80 (dd, 2H, J = 1.5 Hz, J = 10.5 Hz), 4.16 (t, 4H, J = 6.6 Hz), 3.97 (t, 4H, J = 6.3 Hz), 1.68 (m, 16H)

¹³C-NMR (ppm, CDCl₃) :

166.29, 162.01, 159.82, 159.68, 158.72, 134.55, 130.91, 130.84, 130.47, 128.77, 128.72, 128.59, 120.92, 120.74, 110.87, 110.83, 102.74, 102.39, 68.21, 64.47, 29.01, 28.55, 25.71

Elemental Analysis : Calcd : C = 71.27 , H = 6.65

 Found : C = 71.32 , H = 6.69



2-5 TN 型 Test cell 試片製作實驗

取液晶單體 0.15 克和液晶小分子(AUO-PW-TN-LC) 0.85 克混合，在溫度為 50°下進行超音波震盪一小時後，將混合液放進真空烘箱中，先進行液晶脫泡動作再將其灌入試片，待灌入試片後，進行封口已完成試片的製作。

2-6 紫外光曝照實驗

將做好的試片上面，放置 1400 μm ×400 μm 像素而像素間隔為 100 μm 的 film-mask，放置在紫外光曝光機下，進行曝照實驗，其中又針對試片在電場下，高分子隔牆的效果進行研究，分別給予試片驅動電壓為 0V、2.5V、5V 進行曝照，而紫外光的強度控制在 50mW/Cm²，曝光時間為 500 秒。如圖所示

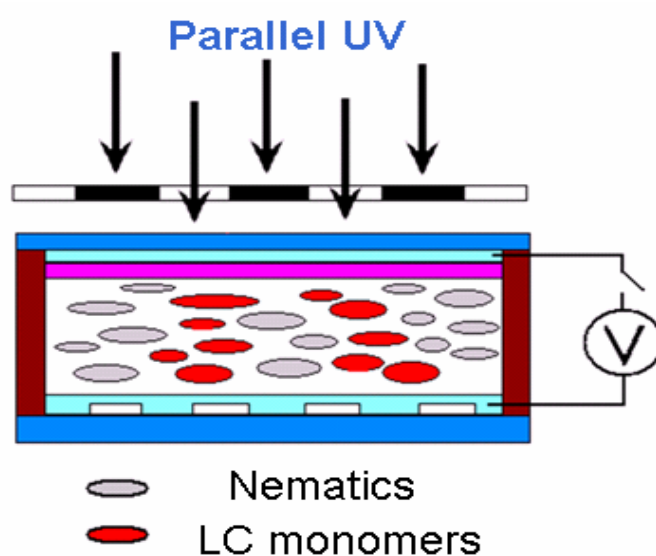


圖 2-2 紫外光曝照實驗示意圖



第三章 結果與討論

3-1 合成與機構之探討

目標產物為一個側邊取代基不同之三苯環化合物，反應的第一步是將 Pd(0)和含有鹵素的芳香族化合物進行氧化加成(oxidation addition)，使 Pd(0)成為 Pd(II)，在和硼酸化以後的芳香族化合物進行還原消除(reductive elimination)，最後即得到兩芳香族化合物以單鍵連接的產物【30】。(反應機構如下圖)

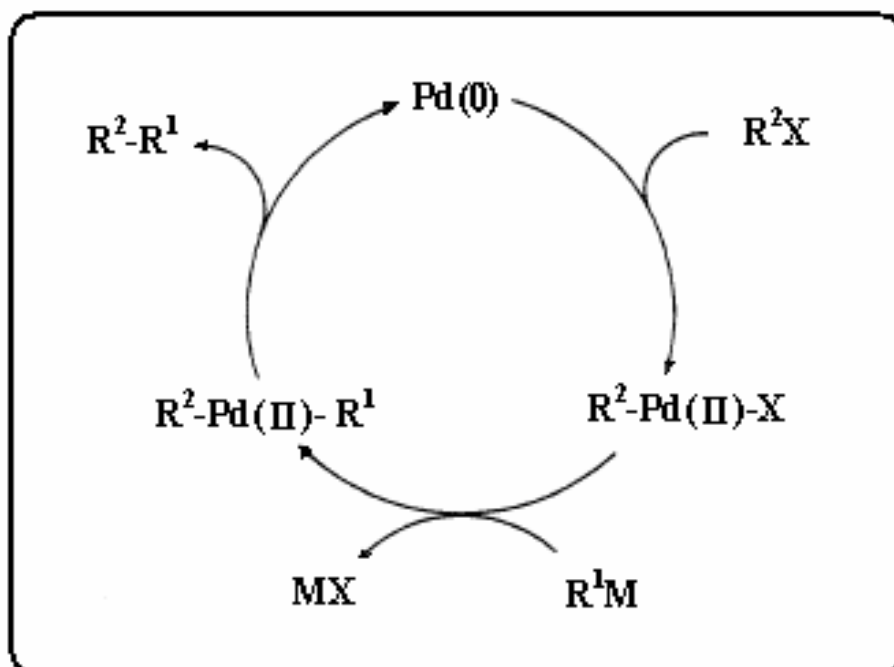


圖 3-1 Suzuki reaction 反應機制

在硬端方面，是將具有甲氧基的苯環做成硼酸，再讓中間苯環具有選擇性的官能基，如I-Ph-Br，然後進行Suzuki reaction 合成兩環結構後，再進行第三環的合成。在本實驗中，有三種不同的側邊取代的甲氧基苯環所合成的硼酸，以及三種側邊不同取代的中間環，做有效

率的排列並合成出五個不同的兩環結構，最後再配合原先三種硼酸，合成出八種三環硬端結構。

而在軟端方面，則是固定以六個碳來連結硬端和末端基，而在末端反應基團的選擇方面有酯基連結壓克力基、甲基壓克力基、環氧基、乙烯基等，以最常用的壓克力基當作其末端反應基團。

3-2. 熱性質分析

DSC 與 POM 分析

此部分主要運用 DSC 來進行分析再搭配 POM 針對物質的相態做進一步細部討論。



(1) 熱微差掃描分析儀 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

其操作目的在於紀錄樣品發生相變化時之溫度及所產生之吸熱或放熱之熱焓質變化。在測量時，有一些相變化無法直接由 DSC 看的出來，因此需由偏光顯微鏡對照 DSC 來判定真正產生的相變化，以及是屬於哪一類的液晶相。

表 3.1 反應型液晶單體相轉移溫度

代號	Phase Behavior (J/g) H : Heating C : Cooling	
BBB2Me	K 72.9 (98.4) S_A 76.0 (2.3) N 79.2 (1.1) I I 79.2 (-1.1) N 74.7 (-3.1) S_A 21.3 (-32.7) K	H C
BBB1Me2Me	K 8* I I 8* N -8* K	H C
BBB1Me3Me	K 81.0 (119.7) I I 65.4 (-117.7) K	H C
BBB1Me2F	K 38.3 (0.6) N 53.5 (1.2) I I 52.6 (-1.2) N 37.4 (-0.7) K	H C
BBB1F2Me	K 48.0 (54.7) I I 45.5 (-1.2) N 33.0* K	H C
BBB1Me3F	K 69.8 (98.4) I I 48.2 (-1.1) N 41.9 (-88.4) K	H C
BBB1F2F	K 63.9 (84.2) S_A 84.8 (2.0) N 94.1 (1.3) I I 93.3(-2.6) N 84.0(-4.1) S_A 30.6(-74.3) K	H C
BBB1F3F	K 77.0 (98.5) S_A 84.0 (0.7) N 99.3 (0.8) I I 98.5(-1.1) N 83.2(-0.7) S_A 58.9(-96.9) K	H C

*由偏光顯微鏡下觀察到

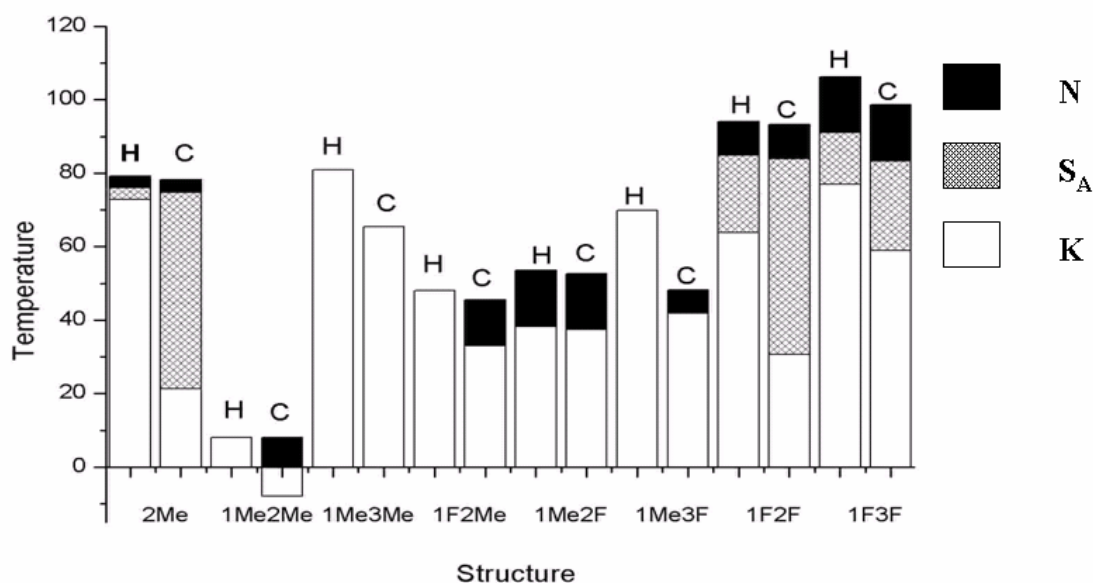


圖 3-2 DSC 之柱狀圖

由BBB2Me的DSC圖看來，BBB2Me為雙變式(enantiotropic)，在升溫時，具有範圍短的 S_A 及向列相，而降溫時具有範圍短的向列相及範圍較長的 S_A ，而在DSC掃描第二次升溫時，發現在 50°C 附近，可能產生固體晶格轉換而產生吸、放熱的現象。如圖 3-3 所示。

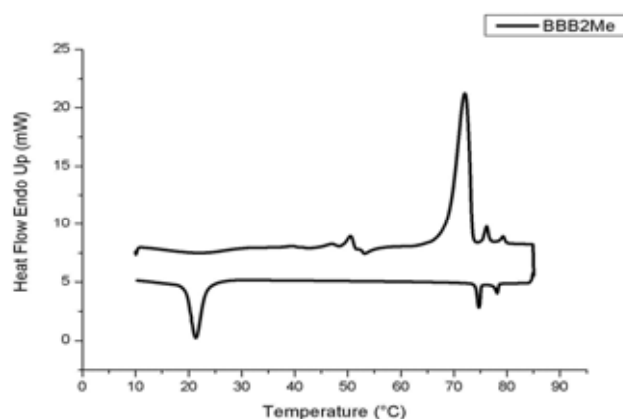


圖 3-3 BBB2Me 之 DSC 圖

由於 BBB2Me 為單取代，同時具有層列相及向列相，故在分子設計方面，為破壞層列相的生成，分別以氟和甲基雙取代來調控液晶相的生成。首先便是再三苯環的一、二位置做甲基取代，也就是 BBB1Me2Me，由於分子在一、二位置被甲基取代，三苯環上的甲基互相排斥，分子中產生扭轉，而這分子的扭轉使分子跟分子間不易堆疊，有利於向列相的生成，然而 BBB1Me2Me 雖然具有向列相，但因為甲基的原子大小太大，使的液晶溫度範圍偏低，且黏度變高。為使向列相溫度略微提高使其在室溫附近呈現。故選擇在三苯環在一、三位置甲基取代，也就是 BBB1Me3Me，其甲基取代亦可造成分子在

空間扭轉，但由於一、三位置使的分子呈現對稱，熔點雖比預期升高，但也因為對稱以及甲基原子太大使的向列相消失。基於上述考量，便選擇以氟取代其中一個甲基，由於氟原子比甲基來的小，且具有降低黏度的功能，故便針對其效應，分別做出 BBB1Me2F、BBB1F2Me、BBB1Me3F，由 DSC 看來，三者皆為向列相，BBB1Me2F、BBB1F2Me 液晶溫度和範圍都比 BBB1Me3F 來得好，這可由 BBB1Me2Me 和 BBB1Me3Me 的推測得知，而 BBB1Me2F 和 BBB1F2Me 在取代基的位置互為相反，所呈現的液晶相相似，但向列相溫度略微不一樣，原因在於甲基的位置，甲基在二的位置比在一的位置分子間的破壞較大，故 BBB1Me2F 比 BBB1F2Me 液晶溫度來的低且較廣。而 BBB1F2F 和 BBB1F3F，在設計上，則是以雙氟取代雙甲基在一、二及一、三位置，其目的原來是想利用氟的原子小和高陰電性的特性，來調降熔點而不使液晶相的範圍縮短，而在側邊取代的氟有利於向列項的生成且抑制層列相，然而這兩各產物並沒有預期中來的好，原因在於末端的壓克力基的影響，在還沒接上壓克力基前，都具有蠻廣的向列相生成，而接上壓克力基後，向列相反被抑制且層列相生成，這可能是接上壓克力基後，軟端變長，側邊吸引力增加導致層列相生成。

(2) 偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope, POM)

偏光顯微鏡操作上必須配合熱工作台使用，其原理為將樣品置於上下光軸相互垂直之偏光板上，當樣品具雙折射性（如固相及液晶相），則此樣品能將入射光之光軸偏折，而顯示出紋理圖，由此可知其具有雙折射性質。再包括於此操作溫度之樣品若同時具有流動之性質則此樣品可初步推測具有液晶性質。在此我們也可以利用 POM 中所得之紋理圖判別此樣品為何種形式之液晶。

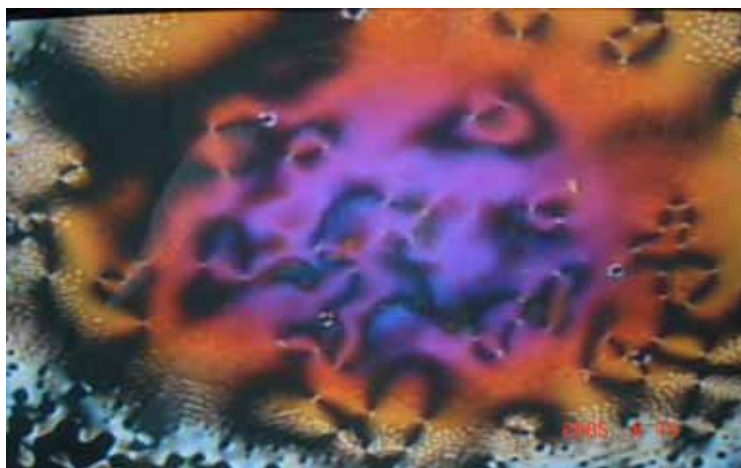


圖 3-4 BBB1Me2F 在 50°C 降溫時的向列相

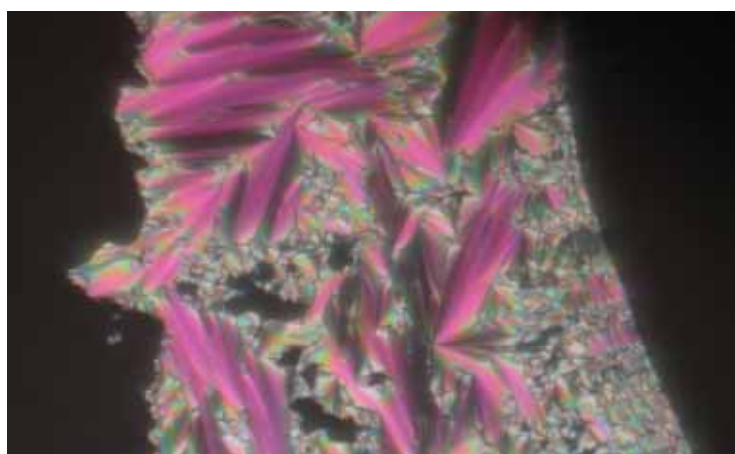


圖 3-5 BBB2Me 在 60°C 降溫時的 S_A

3-3. 溶解度之探討

液晶單體和液晶混合，其目的在於使單體在液晶小分子分散均勻，市售液晶小分子向列相溫度皆在室溫附近，若要使單體和液晶小分子混合均勻，那液晶單體勢必也需要接近室溫的向列相，這樣才有利於液晶單體及液晶混合均勻，避免曝光前相分離出現。若液晶單體並非在室溫附近有向列相形成，為避免相分離所引起的分散不均勻，最好的方式是將液晶單體和液晶小分子控制在向列相溫度範圍，再進行曝光實驗。

由簡單的溶解度測試，我們發現能 BBB1F2Me、BBB1Me2F 能和液晶小分子在室溫混合均勻，BBB2Me、BBB1Me3F 在室溫有些微相分離，BBB1Me3Me、BBB1F3F 及 BBB1F2F 在室溫相分離嚴重。其中以 BBB1F2F 相分離最為嚴重，如圖 1。由 DSC 來看，BBB1F2Me 和 BBB1Me2F 為向列相且接近室溫，故能和液晶小分子混合均勻，而 BBB1Me2Me 為黏稠液體，雖然可以和液晶混合，但因粘度太大，不利試片製作，如圖二，其中 BBB1M3Me 不具有液晶相，不適合和液晶小分子混合作曝光實驗。

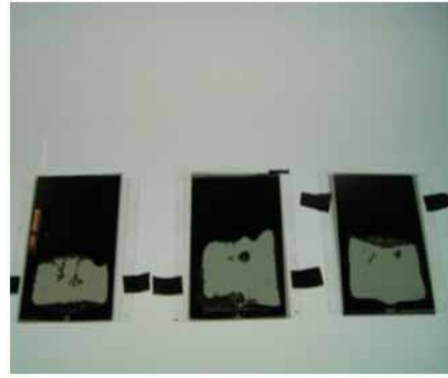


圖 3-6 BBB1F2F 和液晶相分離嚴重

圖 3-7 BBB1Me2Me 黏度太大

3-4. 光學顯微鏡(OM)之觀察探討

§ BBB2Me

在 2.5V 的電壓驅動並以紫外光曝照後，數天後發現類似晶體的殘留物在液晶盒中，如圖 3-7，這有可能因為 BBB2Me 單體在紫外光曝照下，並沒有完全反應結束，單體殘留在像素內，經過數天後，單體聚合或析出所造成，這可能由於 BBB2Me 並非在為接近室溫型的液晶單體，故在幾天後才觀察到此現象。

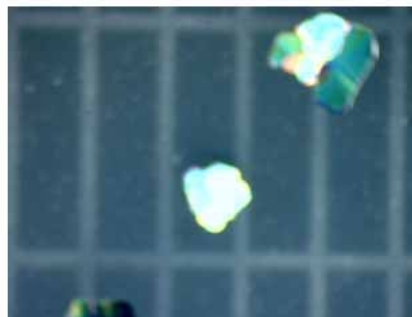
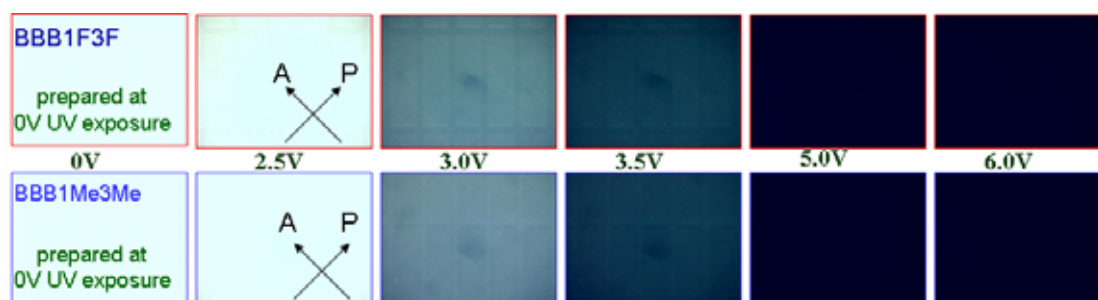


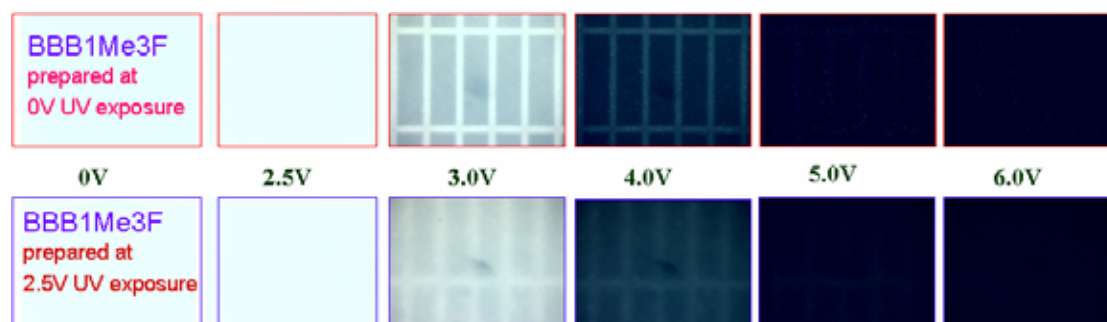
圖 3-8 BBB2Me 單體殘留所造成

§BBB1Me3Me 及 BBB1F3F



在這兩各系統中，發現以 2.5V 及 5V 驅動電壓並曝照紫外光，並沒有高分子隔牆的產生，而在無電壓下曝照紫外光有隱約發現高分子隔牆的形成，由圖可示，在電壓為 3V 時，隱約可看見高分子隔牆的形成，但卻不明顯，由溶解度實驗及單體 DSC 液晶溫度來看，BBB1Me3Me 並不具有液晶相，固體熔點在 77°C，而 BBB1F3F 雖然具有液晶相，但進入液晶相的溫度在 81°C，在溶解度實驗中，單體能溶進液晶小分子有限，故高分子隔牆的並不明顯。在使用方便性上，這類單體並不適合。

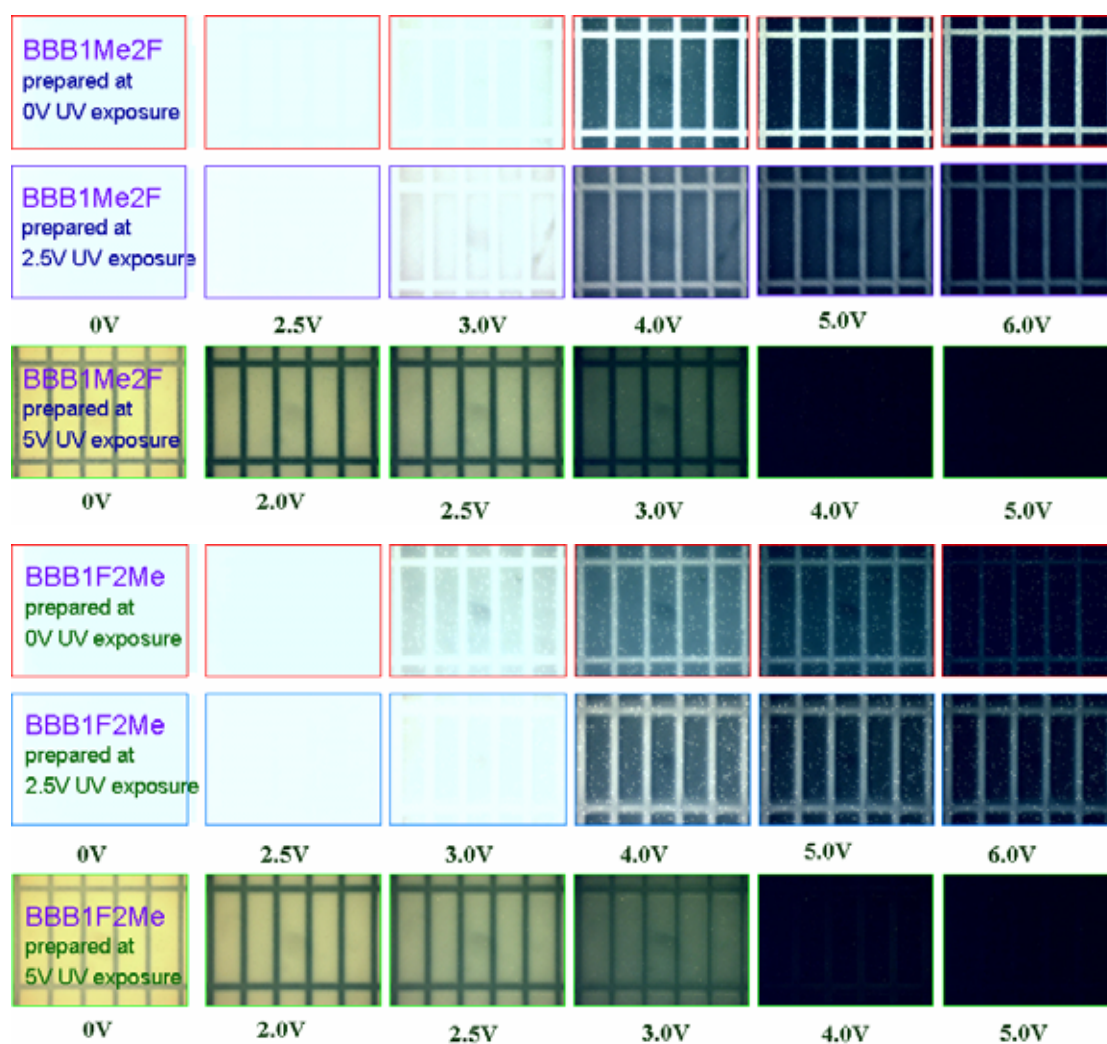
§BBB1Me3F



在這各系統中，以 5V 的驅動電壓曝照紫外光這組沒有明顯的高分子隔牆產生，而在 0V 及 2.5V 驅動電壓曝照下有明顯的高分子隔牆產

生，由圖可看出，高分子隔牆在 0V 比 2.5V 紫外光曝照下來的明顯，這表示隨著外加電場增大，液晶小分子被電場驅動而垂直基版，對於液晶流動性而言是種阻礙，相對於單體而言，原本可因光聚合所造成的局部自由能降低迫使單體不斷的往像素間移動，因為電場阻擾液晶小分子導致單體的擴散速率可能降低，而對 BBB1Me3F 單體在像素間形成高分子隔牆產生影響。

§BBB1Me2F 及 BBB1F2Me



在這兩組系統中，可以發現在 0V、2.5V、5V 驅動電壓曝照紫外

光都可以形成明顯的高分子隔牆，原因在於這兩組單體為向列相且接近室溫型液晶對於液晶小分子的互溶性都很好，而且外加電場不影響高分子隔牆的形成，不過對高分子隔牆在液晶盒中的排列，在驅動電壓 0V 時紫外光曝照下，單體和液晶受 TN cell 影響，上下扭轉成 90° ，故單體受紫外光聚合，也維持 90° 旋轉，故在偏光顯微鏡下，呈現明態。而驅動電壓 2.5V 時紫外光曝照下，液晶受電場影響，但卻不足使液晶和液晶單體垂直站立於基版，故也成明態。當驅動電壓為 5V 時，液晶和液晶單體垂直站立於基版，單體在紫外光曝照下，維持了垂直基版的排列，故電場撤離後，在偏光顯微鏡下，高分子隔牆呈現不透光的暗態。



§光電性質的量測

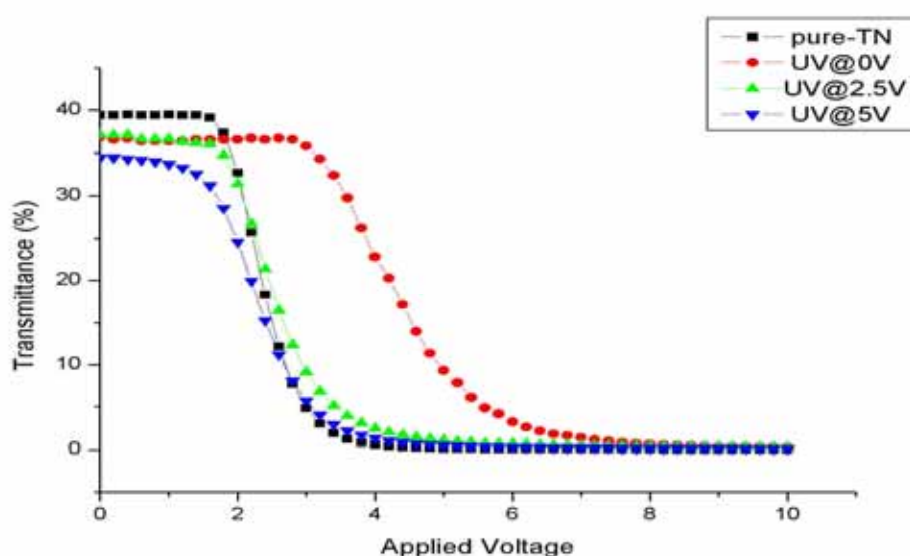


圖 3-9 BBB1F2Me 在各種不同電壓曝照情況的 V-T 圖

由光學顯微鏡看來，BBB1F2Me 所形成高分子隔牆為八組產物最明顯的一組，故針對其作光電量測。

如圖 3-9 所示，形成高分子隔牆後，各組的穿透度略微下降，這是因為高分子在像素間形成間隔，而穿透度的減少多寡取決於像素間隔的寬度，意即高分子隔牆的線寬。在無電場驅動下，穿透度大小分別為 0V 曝照 \cong 2.5V 曝照 $>$ 5V 曝照，這是由於在 0V 和 2.5V 曝照時，電場所給予的作用力未能夠使液晶及液晶單體平行電場站立，還是維持扭轉 90°的狀態，經過紫外光曝照下，液晶單體反應並固定在扭轉狀態，而這狀態造成暗態時產生漏光的現象，反之，在 5V 曝照時，液晶和液晶單體受電場作用力而平行電場，經過紫外光曝照後，液晶單體反應並固定在平行電場的方向，故在偏光顯微鏡下，高分子隔牆呈現黑色不透光，所以在無電場驅動下，穿透度大小為 0V 曝照 \cong 2.5V 曝照 $>$ 5V 曝照。而隨著電壓驅動的增加，像素內的液晶受電場驅動而慢慢平行電場，而由圖可以發現，0V 曝照的驅動電壓比 pure-TN 的驅動電壓來的大，而 2.5V 曝照和 5V 曝照的驅動電壓則是和 pure-TN 的驅動電壓差不多，這顯示著有無電場曝照下對高分子隔牆的排列方式有明顯的影響，0V 曝照高分子隔牆維持著扭轉的形態被固定，而液晶也是呈現扭轉的狀態，這時有可能因高分子隔牆的排列方式使的和液晶的錨定作用力增加，以致於驅動電壓增加。

而應答速度可由表 3-2 看出，明顯的看的出各組的應答速度皆高於未加液晶單體的 pure-TN，而其中 0V 曝照應答速度最慢，而 2.5V 曝照和 5V 曝照的應答速度則是差不多。而應答速度的減慢有可能是因為液晶單體殘留在像素內所造成。

表 3.1 BBB1F2Me 應答速度

	Pure-TN	0V 曝照	2.5V 曝照	5V 曝照
Turn on	1.91ms	23.00ms	5.27ms	4.36ms
Turn off	5.02ms	10.89ms	8.78ms	9.60ms
Total	6.93ms	33.89ms	14.05ms	13.96ms





第四章 結論

1. 本論文研究成功的以 Suzuki reaction 合成出三苯環具不同側邊取代之反應型液晶單體八種，並經由 EA、 H^1 -NMR、 C^{13} -NMR 鑑定其純度。

2. 在液晶性質探討方面，有以下幾點歸納

a) 在所合成出來的單體中，在單取代中，BBB2Me 具有溫度範圍短的向列相出現，而在降溫時層列相範圍較廣，表示單取代對於層列相的破壞不大。而在三苯環雙取代中，只有 BBB1Me3Me 不具液晶相，原因是雙甲基所造成三苯環間的側邊破壞太大，以至於沒有液晶相的產生。



b) 在三苯環雙取代中，取代位置為一、二者比取代位置為一、三者進入液晶相的溫度較低，原因是液晶分子呈現不對稱所造成的。

c) 在三苯環雙取代中，以單氟、單甲基取代為最好，只具有單一向列相的產生，且接近室溫。分別是 BBB1Me2F、BBB1F2Me、BBB1Me3F。

3. 在液晶單體和液晶互溶性實驗中，能在室溫下和液晶混合均勻的分別是 BBB1Me2F 和 BBB1F2Me，液晶單體以向列相且越接近室溫所可以均勻混入的比例越大。

4.在八組液晶單體紫外光曝照實驗中，以實用的方便性和高分子隔牆行成的效果來看，以 $BBB1F2Me > BBB1Me2F > BBB1Me3F$ ，其他液晶單體可能需要控制溫度在液晶和液晶單體的向列相進行紫外光曝照實驗，由此可見液晶單體除了須具備向列相外，在液晶溫度範圍越接近室溫越好，這樣在液晶單體和液晶小分子在室溫混合上就不會有相分離的出現，這樣除了在元件製備上方便外，光電性質也不會因單體殘留而受影響。

5.在 $BBB1F2Me$ 的光電量測方面，5V 曝照所顯現的光電特性…如對比、應答速度、驅動電壓都比 2.5V 曝照及 0V 曝照來的優異。這顯示有無電場曝照影響高分子隔牆的形態，進而影響到光電性質，而未來如果能針對其性質作最佳化的條件處理，也許能發展次世代顯示器模組。

6.由本實驗發現，具有液晶相的單體，在進行最後合成時，亦即接上雙壓克力基的前後，液晶相和液晶溫度有明顯的差異，接上雙壓克力基後使的液晶溫度大幅縮減，若改變末端結構以雙烯丙基醚取代雙壓克力基，則有利於本系列之單體維持向列相，初步由 $BBB1F2F$ 之雙壓克力基改由雙烯丙基醚結構，證實具有較廣的向列相溫度。惟未來還需針對其光化學反應進行相關聚合測試及液晶互溶性測試，以確定

是否適合高分子隔牆之相關應用。



参考文献

1. K. Aoki, M. Nakagawa, K. Ichimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10997.
2. D. Stewart, C. T. Imrie, *Macromolecules*, **1997**, 30, 877.
3. M. A. Reppy, D. H. Gray, B. A. Pindzola, J. Smithers, D. L. Gin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123.
4. A. M., G. G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, 66, 147.
5. P. J. Collings, *Liquid Crystals*, Princeton University Prerr, Princeton, New Jersey, **1990**.
6. P. S. Drzaic, *J. Appl. Phys.*, **1986**, 60, 2142.
7. J. L. West., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.*, **1988**, 157, 427.
8. I. Dierking, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 167.
9. H. Ren, S.T. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 1432.
10. N. Yamada, S. Kohzaki, F. Funada, K. awane, SID Tech. Digest, **1995**, 26, 575.
11. Y. Ji, J. J. Francl, J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, 299, 395.
12. T. Shinomiya, K. Fujimori, S. Yamagishi, K. Nishiguchi, S. Kohzaki, Y. Ishii, F. Funada, K. Awane, Asia Display'95 Digest, **1995**, P.255.
13. Y. Kim, J. Francl, B. Taheri, J. L. West, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 2253.
14. E. Y. Park, B. Taheri., J. L. West, P. Palffy-Muhoray: SID'00 Dig., **2000**, 782.
15. T. Murashige, H. Fujikake, H. Sato, H. Kikuchi, T. Kurita, F. Sato, *Jap. J. Appl. Phys.*, **2004**, 43, L1578.
16. H. Sato, H. Fujikake, Y. Iino, M. Kawakita, H. Kikuchi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **2002**, 41, 5302.
17. H. Fujikake, H. Sato, F. Isaka, T. Murashige, H. Kikuchi, T. Kurita, F. Sato, *Jap. J. Appl. Phys.*, **2004**, 43, 8161.
18. J. W. Jung, S. K. Park, S. B. Kwon, J. H. Kim, *Jap. J. Appl. Phys.*, **2004**, 43, 4269.
19. P. J. Bos, K. R. Koehler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, 113, 329.
20. H. Kikuchi, H. Yamamoto, H. Sato, M. Kawakita, K. Takizawa, H. Fujikake, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2003**, 16, 181.
21. H. Kikuchi, H. Yamamoto, H. Sato, M. Kawakita, K. Takizawa, H. Fujikake, *Jap. J. Appl. Phys.*, **2005**, 44, 981.
22. H. Kikuchi, H. Sato, H. Yamada, M. Kawakita, K. Takizawa, H.

- Fujikake, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2004**, 17, 333.
23. M. Hird, K. J. Toyne, G. W. Gray, *Liquid Crystals*, **1995**, 18, 1.
24. G. W. Gray, C. Hogg, D. Lacey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, 67, 1
25. L. K. M. Chan, G. W. Gray, D. Lacey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 123, 185
26. P. Balkwill, D. Bishop, A. Pearson, I. Sage, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 123, 1
27. D. G. McDonnell, E. P. Raynes, R. A. Smith, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 123, 169
28. G. W. Gray, M. Hird, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, 195, 221
29. G. W. Gray, M. Hird, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, 204, 43
30. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457

