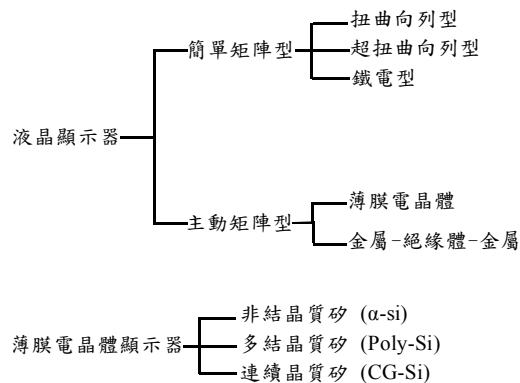




第一章. 序論

1-1. 前言

由於科技的日新月異，顯示器也已由早期陰極射線管 (cathode ray tube)，到現今熱門的液晶顯示器 (liquid crystal display, LCD) 及有機電激發光顯示器 (organic electroluminescence display, OLED 或 OLED)。而陰極射線管的輻射以及內部電子槍 (electron gun) 體積過大等問題，以致無法達到輕量化和易攜帶等趨勢。目前世界各國所著力於平面顯示器 (flat panel display) 之開發和研究上，除了包含上述的兩種顯示器外 (LCD, OLED)，還有場發射顯示器 (field emission display) 和電漿顯示器 (plasma display)。而現階段還是以液晶顯示器為最醒目之平面顯示器，並已達到薄型化、輕量化等性質，且為最具潛力之新世代無限通訊設備。由圖一，我們可簡單的說明現今市場上液晶顯示器所使用的技術，而一般具高畫質的顯示器，常以 α -Si TFT-LCD 搭配，在較低價位的黑白顯示器，則以 STN-LCD 為主。

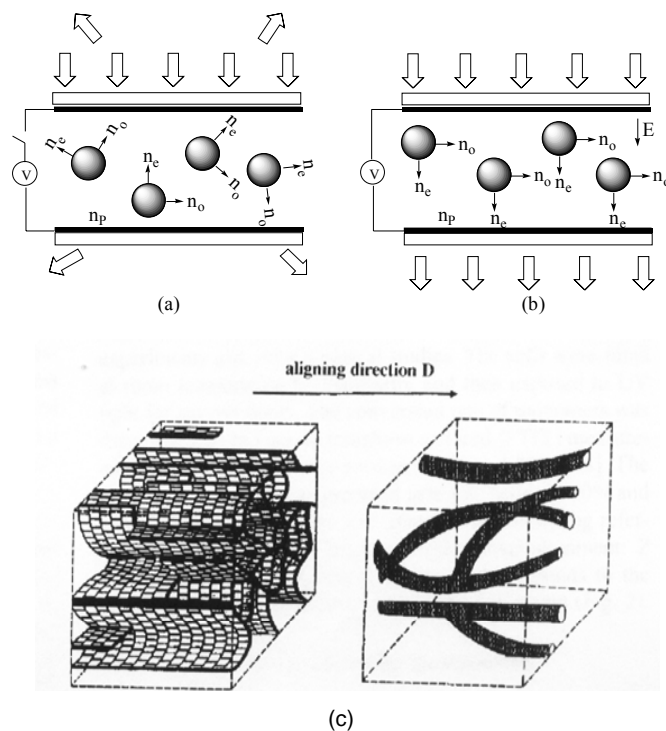


圖一. 市場上液晶顯示器所使用的技術

1-2 高分子分散型液晶 (PDLC)

液晶顯示器的發展，美國 Heilmeyer 博士在 1968 年所發表的液晶光學效應，到目前為止也有 30~40 年的時間。但由於現階段還未有任何顯示器，可以在價錢及輕薄化上能有效取代液晶顯示器，所以液晶顯示器還是為現今最熱門的平面顯示器。像是國內知名大廠友達、奇美、華映、彩晶以及韓國知名大廠三星和 LG 等，無不致力於液晶顯示器面版的開發和研究，而面版的尺寸，也由早期的小尺寸面板到現今的 80 吋大型面板 (三星)。除了大面板顯示器的開發外，如何將液晶顯示器薄型化、輕量化等議題，也是面板大廠所努力開發的目標。因此，在顯示器構造改良上，將成為現今熱門的潮流。

早在 1980 中期，由 Doane^[1] 及 Ferguson^[2] 等人的研究中，當單體 (monomer) 在液晶小分子中聚合時，會使的單體和液晶小分子有相分離或乳化物的產生。因此在光電的運用上，由圖二 (a) 及 (b)，我們可以看出一些有趣的現象。在未給予任何電場下 (off-state)，因高分子的 n_p 和液晶小分子的 n_e 無法配合 (mismatch)，導致其呈現出散射態。而當給予外加電場時，則高分子的 n_p 和液晶小分子的 n_e 為可配合的 (match)，則此時呈現出透明態。而 PDLC 一般液晶的含量大約在 30%。



圖二. (a) off-state，為散射態 (b) on-state，為穿透態 (c) 高分子生

長模式

Model 1：高分子形成具空穴順著長軸方向延伸的薄紙張狀結構，如圖二 (c) 之左圖所示；Model 2：高分子形成圓柱狀的延伸纖維，如圖二 (c) 之右圖所示。根據 Hikmet and Boots 的報導，形成 model 1 或 model 2 的構形可從單體的化學性質和濃度來改變。

而一般 PDLC 的製備可以分成兩種方法：

(1.) Encapsulation^[3]

把含有 LC 小滴 (droplet) 和水溶性高分子一起用 polyvinyl alcohol 均勻混合，在灌入液晶 cell，之後再把溶劑抽乾。

(2.) Phase Separation^[1]

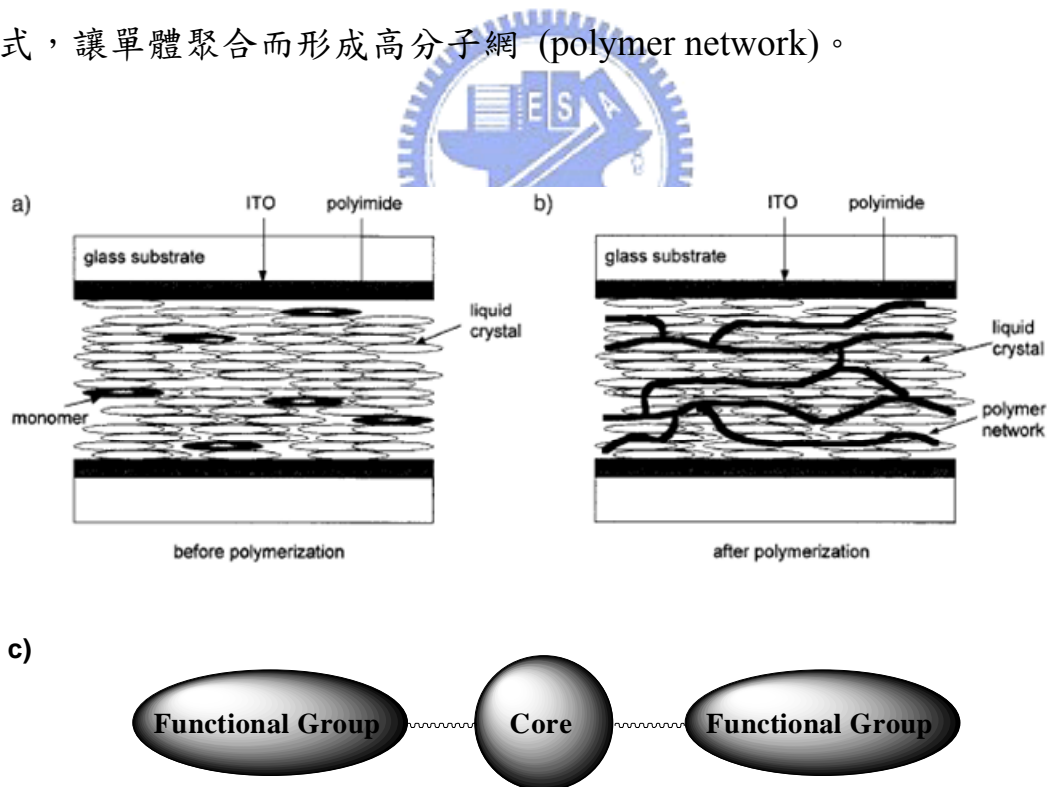
用加熱聚合的方式，讓單體在聚合過程中，達到相分離。

此外相分離法有又可細分為下列幾項：

- (a) 將液晶溶在聚合物熔點，在降溫後產生相分離^[4]。
- (b) 液晶及聚合物一起溶入溶劑中，之後除去溶劑^[5]。

1-3. 高分子穩定型液晶 (PSLC)

其和 PDLC 最大的差異在於其單體的含量 (~5%)，並在聚合後形成格網狀，用以穩定小分子液晶。如圖三，這類反應型單體，末端都會接上壓克力基或是含有雙鍵的官能基，可使用加熱或是照光聚合的方式，讓單體聚合而形成高分子網 (polymer network)。



圖三. (a) 照光前和 (b) 照光後元件示意圖

(c) 反應型單體結構圖示

1-4. 高分子異方向性膠 (Anisotropic Liquid Crystal Gels)

PDLC 的光學特性為一等方向性 (isotropic)，而 PSLC 則為一光學異方向性 (optical anisotropic)，對於異方向性光，會有散射行為，因此又可以稱之為異方向性膠 (anisotropic liquid crystal gels)。

在製備上，還是以液晶小分子為主，而單體的含量大約 1%~8%，反應單體也具有壓克力基或是含有雙鍵的官能基。一般而言，大部分的反應單體都具有液晶相，而反應單體在與液晶小子混合均勻之後，藉由毛細作用，灌入有特定 rubbing 方向液晶 cell 後照光聚合。因此，液晶小分子就被高分子網束縛住，此時液晶小分子形成區塊狀 (microdomain) 並使驅動電壓升高。所以，我們可由改變電場大小，來控制液晶 cell 之穿透態或是散射態。在給與其適當外加電壓下，此時液晶 cell 呈現出透明態，當光源的偏振方向和液晶 cell 的 rubbing 方向平行時，此時為散射態，而相互垂直時，為穿透態。

而 LC gel 對於其配向之方向又可以分成兩種類別：

(a) Homogeneous alignment^[6]。

操作電壓較高 ($V > 20 V_{\text{rms}}$)，對比較好 (15:1, 8 μm)，光源須為偏極光。

(b) Homeotropic alignment^[7]。

操作電壓較低 ($\sim 15 V_{\text{rms}}$)，對比較差 ($\sim 10:1$, 8 μm)，光源不須偏

振光。

此外，LC gel 又可因不同的照光聚合條件^{[8][9]}，可以分成兩種模

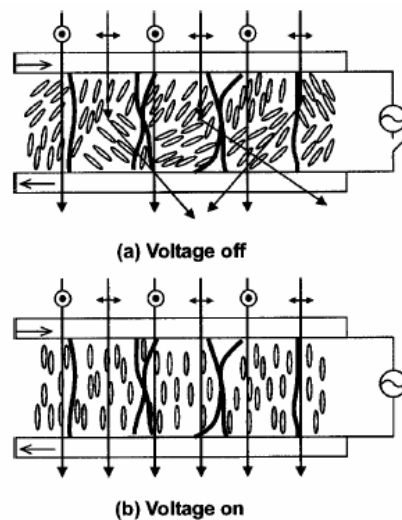
組：

(a) Reversed Mode

在照光時，不給予任何外加電場。當在 turn-on 時，此時液晶小子被高分子束縛住，而無法使液晶小子順著電場方向排列，當光源的偏振方向和 cell 的 rubbing 方向平行時，此時 cell 為散射態。而如果為相互垂直時，為穿透態。

(b) Normal Mode

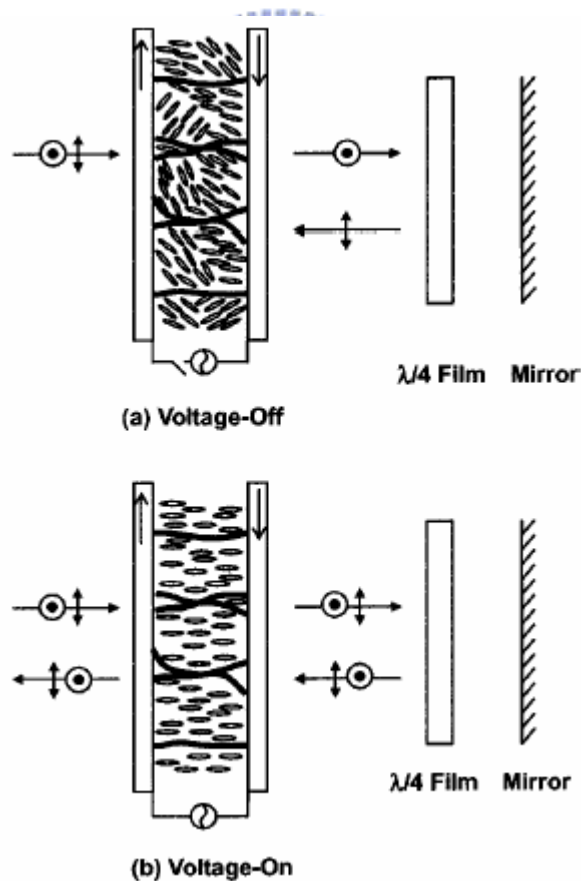
在照光時，給予外加電場。由圖四所示，當在 turn-off 時，此時液晶小子被高分子束縛住，無法回覆到先前的排列狀態，當光源的偏振方向和 cell 的 rubbing 方向平行時，此時 cell 為散射態。而如果為相互垂直時，為穿透態。



圖四. Normal mode 示意圖

而因為 Normal mode 有較佳的對比、快速應答及低的操作電壓

[8]，因此適合做為反射式顯示器或是可轉換式偏光板 (switchable polarizer)。圖五為 Normal Mode 在反射式顯示器上的應用，在反射鏡及 cell 之間放入一片 $1/4$ 波長的波片 (wave film)，而波片和 cell 相交 45° 。當 turn-on 時，光線不受 cell 的影響，完全全反射。而在 turn-off 時，光源的偏振方向 (P wave) 和 cell 的 rubbing 方向平行時，此時平行 cell 的光被散射掉。而 S wave 方向的偏振光，在經過兩次的 $1/4$ 波長的波片後，使其轉換成 P wave，所以在經過 cell 時，也被散射掉，因此呈現出散射態。



圖五. Normal Mode 在反射式顯示器上的應用

1-5. 高分子型態 (The Morphology of Polymer)

由 Kumar S.^[10] 等人所發表的文獻裡，在照光聚合後，高分子和液晶小分子會產生相分離。由圖六，高分子在照光聚合後，會聚集在下玻璃基板表面，而液晶小分子則被排擠到上玻璃基板。而在該團隊在 2000^[11]年所發表文獻中，圖七，他們發現在聚合後，高分子是會聚集在靠近 UV 光源的上玻璃基板，而液晶小分子則會被排擠到下玻璃基板。而在相分離機制上，該團隊也有做些探討。首先是 UV 光源的強度對高分子的影響。從圖八，作者發現到當 UV 光源越弱，

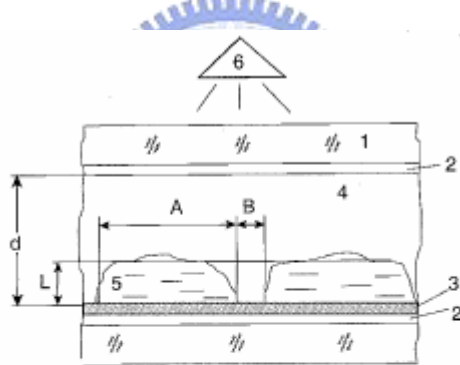
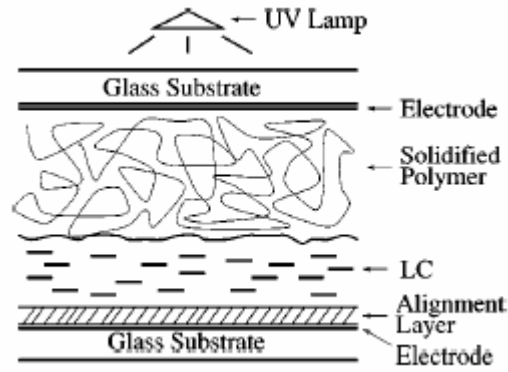


Fig. 1. Schematic of the internal structure of a PSCOF device. 1, glass substrates; 2, electrodes; 3, alignment layer; 4, solidified polymer; 5, liquid crystal; and 6, UV source. d is the cell thickness, which depends on the size of bead spacers used, and L and A are the average lateral and transverse dimensions of the LC volume. B dimension characterizes the areas where the polymer-LC interface binds to the substrate on the opposite side.

圖六. 光聚合之相分離示意圖

所形成的薄膜越均勻，而當光源強度慢慢增強時，高分子就較易形成為水滴狀，所以我們可以清楚的發現到圖八 (a) 高分子較於平滑，(c) 高分子形成水滴狀。此外，對於其它影響單體聚合的因素，可由圖九



圖七. 高分子表面聚合之元件示意圖

來說明。 Ψ 為液晶小分子的體積分率， ϕ 為單體的體積分率， z 為

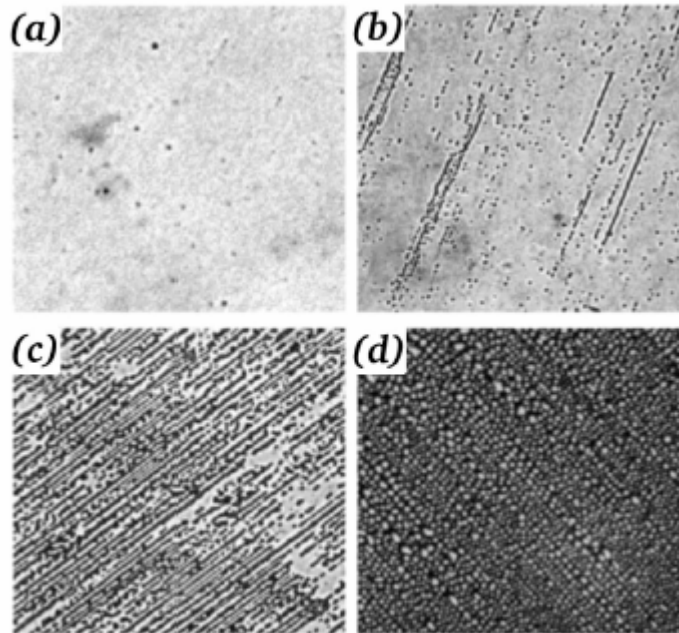


FIG. 2. Photographs taken through a microscope with samples between crossed polarizers. From (a) to (d), the UV dosage applied varied from 0.75 to 20 mJ/cm^2 .

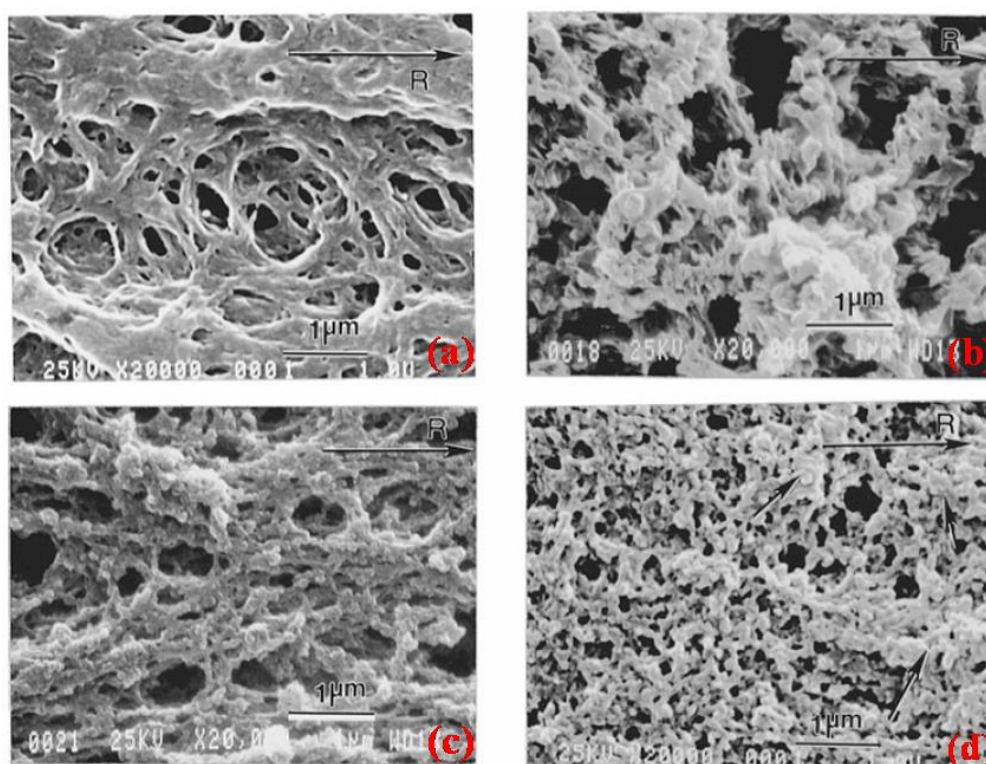
圖八. 光源強度對高分子型態之影響圖示

$$J_{\phi} = D \left(-\psi \frac{\partial \phi}{\partial z} + \phi \frac{\partial \psi}{\partial z} - \chi_1 \phi \psi \frac{\partial \psi}{\partial z} \right),$$

圖九. 影響照光聚合之參數

cell 厚度，而 χ_1 為 Flory-Huggins theory 的交互作用參數 (interaction parameter)， J_ψ 單體擴散流率 (diffusion current)。因此，由此公式可知，cell 的厚度、單體和液晶小分子濃度梯度、照光強度等等因素，皆會影響高分子的型態^[11]。

在文獻報導中，高分子的型態 (morphology) 會受照光時溫度或是液晶小分子之液晶相所影響，Hudson S. D.^{[12][13]} 等人所發表的文獻中也已經可由溫度控制來改變的高分子的型態。從圖十，我們可以清楚看到在不同的溫度下，高分子型態可以為纖維狀或顆粒狀。

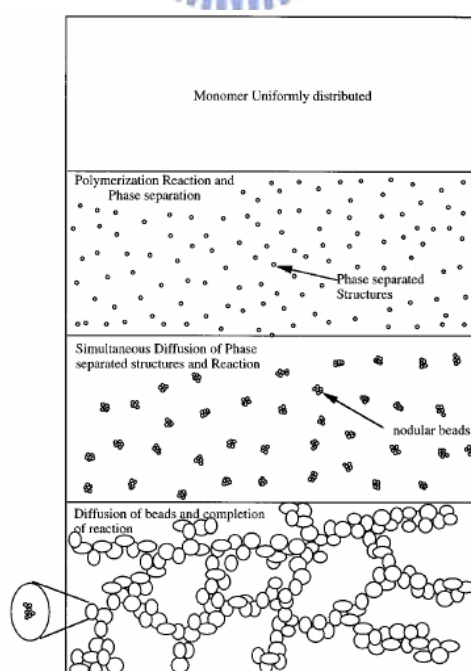


圖十. 照光溫度分別為(a) 28°C (b) 80°C (c) 90°C (d) 120°C

當在低溫時，高分子較易行成纖維狀 (圖十 a, b)；而當溫度上升，則易行成顆粒狀 (圖十 c, d)。圖十一說明在照光聚合時的微觀

現象，當開始聚合時，高分子會呈現出顆粒狀，而許多小分子會因擴散作用，使的小分子聚集在一起，最後形成網狀高分子型態。

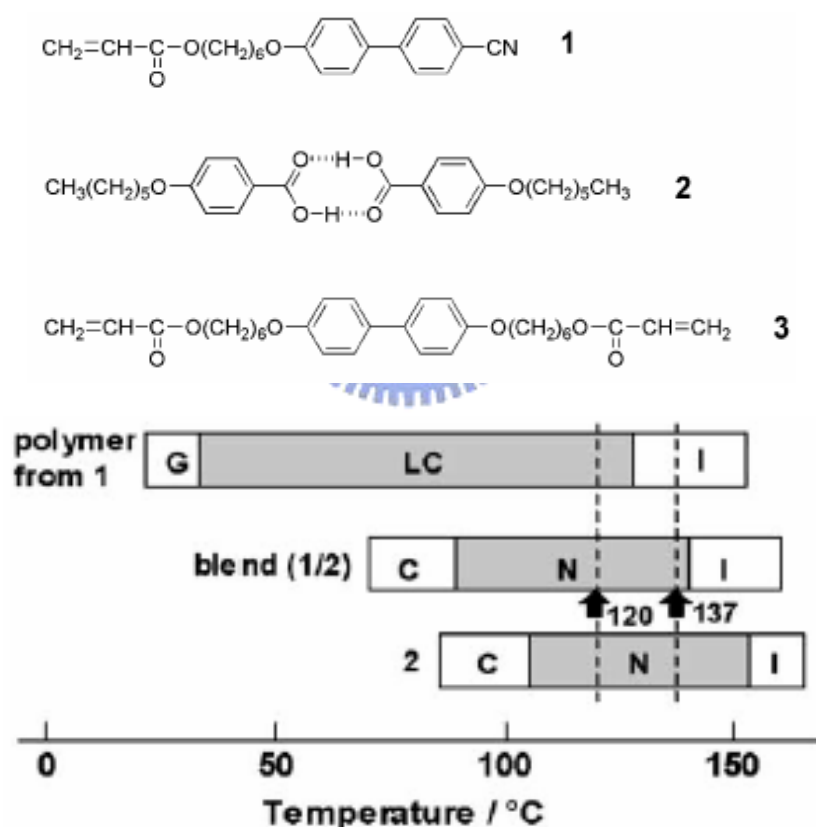
而在 Kihara H. 的文獻^{[14] [15]}，不同溫度對高分子聚合的影響，有進一步探討。作者分別在液晶小分子的 N phase 和 isotropic 下，進行照光聚合。當在液晶小分子在 N phase (120°C) 下，讓單體進行照光聚合，我們可以發現到高分子會較易行成纖維狀圖（圖十三 a, b）。如圖十二、十三所示，而當溫度提高到 137°C 時，液晶小分子進入 isotropic phase，則高分子會行成一顆一顆水珠狀 (fused beads，圖十三 (c)(d))。因此作者認為，液晶小分子在 N phase 時，其會有較好的排列。所以當單體聚合時，高分子會延著液晶的紋理圖方向排列，並使得高分子較易成為纖維狀。



圖十一. 高分子照光聚合成長圖示

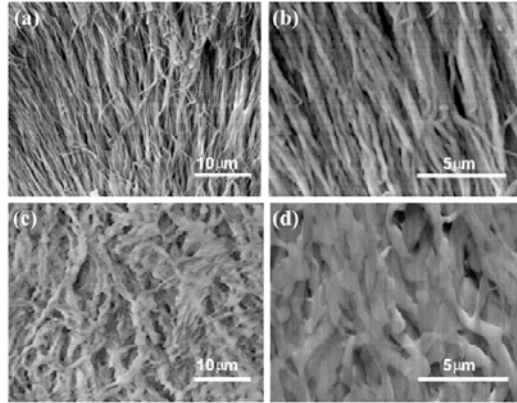
1-6 光電性質探討

在光電量測上，由Wu S.T. 等人^[16] 所發表的文獻裡，也發現到
 在單體聚合時其 curing 的溫度對其contrast ratio及操作電壓有一定的
 的影響，而圖十四表示為不同的curing溫度下來討論對 contrast ratio
 的影響，當溫度升到大約 50°C時，其 contrast ratio 最高可以達到
 2000:1。



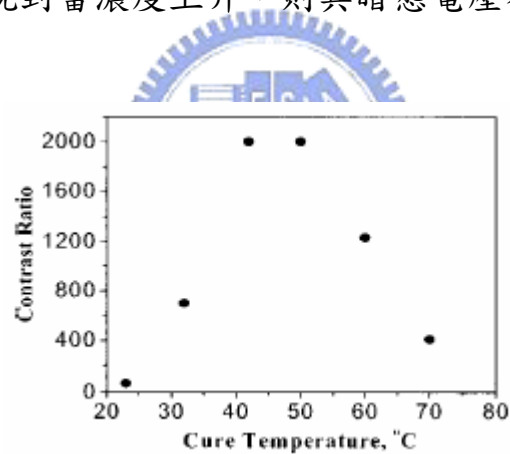
圖十二. 在不同溫度下，照光聚合之圖示

圖十五則表示當照光聚合之溫度升高，我們可以發現到元件的暗
 態 (black state) 電壓和其亮態 (white state) 電壓會有明顯的下降。

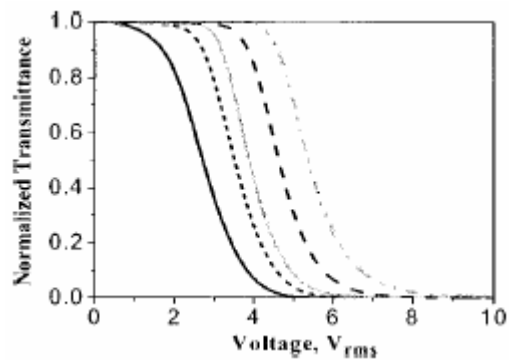


圖十三. 在不同溫度下聚合後之高分子型態

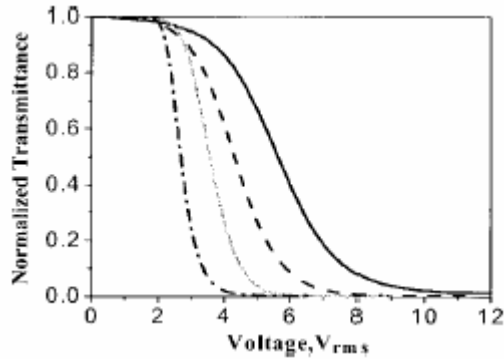
在反應單體濃度對啟動電壓的影響，當單體的濃度不同，其啟動電壓的會明顯的差異，而圖十六為不同的單體濃度對啟動電壓的做圖，我們可以發現到當濃度上升，則其暗態電壓有明顯的上升。



圖十四. curing 溫度對 contrast ratio 做圖



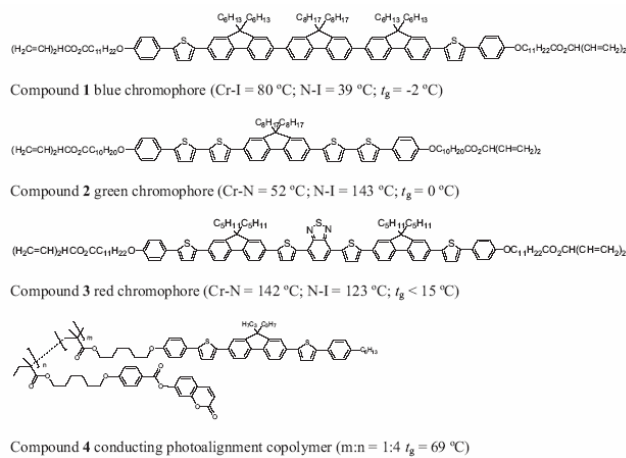
圖十五. 曲線由左至右的溫度分別為 70°C, 50°C, 32°C, 23°C



圖十六. 由左至右的濃度分別為 2%, 3%, 4%, 5%, 6%

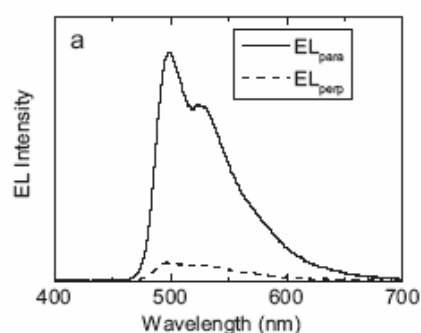
1-7 其他光電運用

由文獻報導中^{[17][18]}, 現階段也已經成功的開發出含有液晶相又具發光效率之材料。在製程上, 其材料末端, 皆會導入含有壓克力基或是含有雙鍵的官能基, 並用以照光聚合。而圖十七為 O' Neill 團隊所發展出一系列具液晶相之發光單體, compound 1~3 皆為反應單體, 其光色依次為紅藍綠。Compound 4 為含膽固醇液晶單體的 polymer, 其具有較佳的光配相和傳電洞能力。圖十八為 compound 2

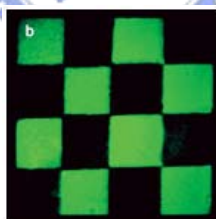


圖十七. 反應型液晶單體

先用具偏極化之 UV 光聚合，之後以 spin-casting 方式在 compound 4 上成膜，並測其極化率 (polarization intensity ratio) (EL_{para}/EL_{per})，而由圖十八可知，其極化率為 13:1。圖十九為其元件之測試圖，當光源的偏振方向和元件之配向平行時，此時元件為綠色區塊，而其餘則為和光源相互垂直之區塊，因此呈現黑色。

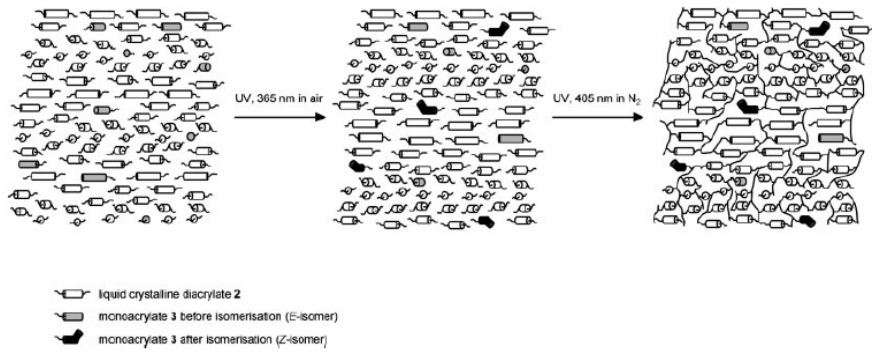


圖十八. polarization intensity ratio 量測



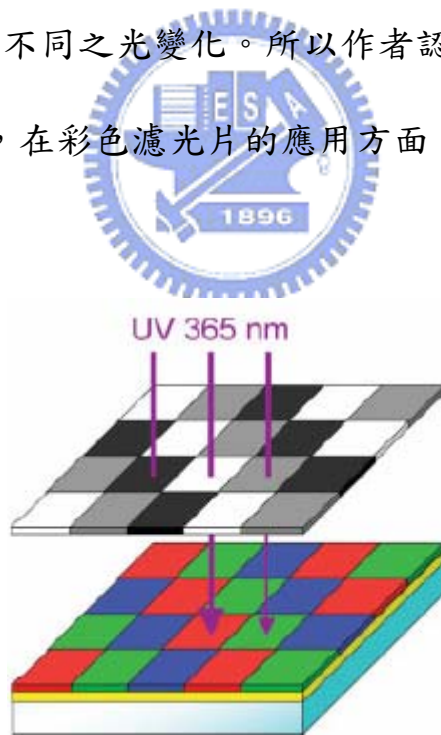
圖十九. 元件測試圖

在 Philips^{[19][20]} 公司所發表的文獻中，把含有膽固醇結構之單體和含有 N phase 的單體像混合後，並藉由控制 UV 光強度 (圖二十)，使其聚合或是改變膽固醇 pitch 的長短，進而控制光色，如圖二十一所示。在元件上方置入 filter，可藉由 filter 來控制 UV 光的



圖二十. 光誘導異構物示意圖

穿透度，用以改變 pitch 的長短。當 UV 光被 filter 完全遮住時，由於 pitch 並未改變，加上化合物為發藍光之材料，所以在元件上，光色呈現出藍光。而在光源被阻擋剩下 50% 或完全穿透時，由於 pitch 改變，使其有不同之光變化。所以作者認為，這類含有光誘導異構物生成的結構，在彩色濾光片的應用方面，有非常大的潛力。

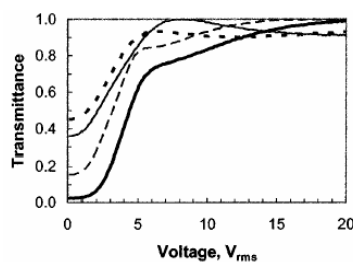


圖二十一. 光誘導色變之元件圖

1-8 研究動機

由 Hudson S. D.^[19] 等人所發表的結構，高分子的型態 (morphology) 會受照光時溫度或是液晶小分子的液晶相所影響。所以借由化學結構對其高分子的型態影響加以探討，因此這次反應單體設計以芳香環 (aromatic) 為中心，並在分子末端接上壓克力基 (acrylate) 的反應型單體。和上年度計畫所合成的結構相比，本次是以彎曲型中心為主，而末端還是壓克力基為主，用以照光聚合用。而其中只有化合物 (D) Es-TrPhC6Ac 有液晶相 (Nematic)。此外，在光電量測方面，我們是以 normal mode 為主，並使用 E7 為液晶小分子，並在照光時，給予其不同的電壓來討論其光電性質。

而在 Wu Shin-Tson 團隊所發表的文獻中，一般在 normal mode 其液晶反應單體的濃度需小於 1% (wt%)，但這次實驗我們所選擇的濃度分別為 2%，1% 和 0.5%。圖二十二為 S.T. Wu 團隊所發表的文獻中，不同濃度對 transmittance 做圖。由圖可知，當單體濃度約在 0.4% 時，有較佳的 contrast ratio。



圖二十二. 上到下之單體濃度分別為 1%(W/W), 0.8%, 0.6%, 0.4%.