

國立交通大學

電機學院光電顯示科技產業研發碩士班

碩士論文

相分離複合膜於混合配向液晶盒之設計與應用

Design and Application of Phase-Separated Composite
Film in Hybrid Aligned Nematic Cell

研究生：廖宜揚

指導教授：陳皇銘 教授

中華民國九十七年七月

相分離複合膜於混合配向液晶盒之設計與應用

Design and Application of Phase-Separated Composite Film
in Hybrid Aligned Nematic Cell

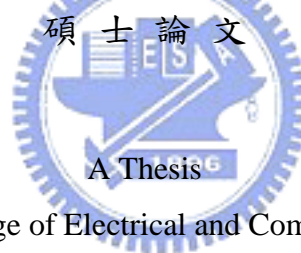
研究生：廖宜揚

Student : I-Yang Liao

指導教授：陳皇銘

Advisor : Huang-Ming Philip Chen

國立交通大學
電機學院光電顯示科技產業研發碩士班



Submitted to College of Electrical and Computer Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in

Industrial Technology R & D Master Program on
Photonics and Display Technologies

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

相分離複合膜於混合配向液晶盒之設計與應用

學生：廖宜揚

指導教授：陳皇銘 博士

國立交通大學電機學院產業研發碩士班

摘 要

近年來液晶顯示技術發展蓬勃，可撓式顯示器成為熱門的研究，可撓式顯示器具有輕、薄、耐衝擊之特性，比傳統液晶顯示器更適用於可攜式產品，成為許多公司及研究單位的發展重點。

相分離複合膜 PSCOF(Phase Separated Composite Film) 主要應用於可撓式軟性顯示器，是由液晶和單體共混物經過相分離後形成的分層光電材料。藉由液晶與聚合物混合比例，得以控制液晶層厚度，並由液晶層的厚度降低，提升液晶反應速度。

典型 PSCOF 製程是採用 NOA 65 與 E7 混合，進行相分離，利用下基板配向膜使液晶層根據 rubbing 方向排列，故侷限液晶層只有單一方向排列。本文將利用具有排列之光固化單體，於 HAN Cell 內形成相分離複合膜。由於混合配向液晶盒(HAN Cell)適用於反射模式且具有高反應速度，我們將探討形成複合膜的製程條件與量測液晶盒反射率，並期許將 PSCOF 結合 HAN Cell 的優點，應用於反射式液晶顯示器。

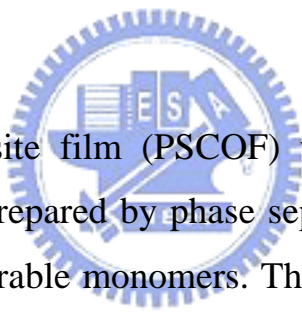
Design and Application of Phase-Separated Composite Film in Hybrid Aligned Nematic Cell

Student : I-Yang Liao

Advisors : Dr. Huang-Ming Philip Chen

Industrial Technology R & D Master Program of
Electrical and Computer Engineering College
National Chiao Tung University

ABSTRACT



Phase separated composite film (PSCOF) was studied for reflective flexible display. It can be prepared by phase separation in the mixtures of liquid crystals and photo-curable monomers. The response time of PSCOF device can be controlled by the cell thickness while adjusting the weight percentage of mixture.

Traditional PSCOF was made of E7 and NOA 65. The liquid crystal molecules were aligned with alignment layer following the rubbing direction. The alignment of liquid crystal was uni-direction limited by rubbing process. In this study, vertical aligned photo reactive monomer was used to generate PSCOF in hybrid aligned nematic (HAN) cell. HAN cell is suitable for reflective mode with faster response time in small cell gap. The manufacture process of PSCOF HAN cell and its reflection results were discussed in this thesis.

誌 謝

回想碩士生涯的點點滴滴，實在感觸良多，此篇論文得以順利完成，首先必須感謝我的指導教授-陳皇銘老師，因為老師孜孜不倦地教誨，讓我不僅僅在研究領域更上層樓，其認真嚴謹的態度，也讓我在為人處事上有長足的進步。

再者，我要感謝全實驗室的成員，因為有你們，讓我在交大的日子繽紛而多采，縱使研究的過程有苦有甘，你們的參與確實讓我覺得充實而不寂寞。謝謝昀諺、淇文、鴻杰學長，你們的經驗傳承與指正讓我獲益匪淺，謝謝世民、書豪兩位同窗好友，你們的協助及情誼著實讓我銘感五內，謝謝耀慶、文孚、廷綺、耿睿、威慶、佳恬、昆展、佑儒、謹璋、怡帆、祥志、蓮馨...等眾位學弟妹，有你們的幫忙，才有這美好的結果。此外，我也要感謝提供此一機會，讓我能在學問上深造的統寶光電公司及交通大學。

最後，要感謝栽培我至今的父母親及家人，您們無怨無悔的付出，才能造就現在的我，還要感謝文蓉，有妳的支持與陪伴，讓我在低潮時不會喪失鬥志，在歡欣鼓舞時能獲得分享的喜悅。

感謝全能的天父，祢賜磨練予我，讓我學習謙卑，賜平安予我，讓我懂得恭順，賜喜樂予我，讓我明白感恩，我要將榮耀歸您，並將此文獻給所有我感激的人。



第一章 緒論

1.1 簡介	1
1.2 液晶顯示器	2
1.3 液晶簡介	3
1.3.1 向列型液晶(Nematic)	4
1.3.2 層列型液晶(Sematic)	5
1.3.3 膽固醇液晶(Cholesteric)	7
1.4 液晶之非均向性	8
1.5 反射式 HAN CELL(Hybrid Aligned Nematic)	11
1.6 研究動機	13

第二章 相分離複合膜原理與應用

2.1 相分離複合膜(PSCOF)介紹	14
2.2 相分離複合膜之結構	15
2.3 相分離複合膜形成機制	17
2.4 分子具有排列之相分離複合膜	20
2.5 相分離複合膜 (PSCOF)的應用	21
2.5.1 可撓式液晶顯示器	21
2.5.2 高反應速率液晶	22

第三章 製作方法與量測儀器

3.1 液晶盒製作流程	24
3.2 複合膜製作流程	25
3.3 量測系統	27
3.3.1 偏光顯微鏡	27
3.3.2 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope)	28

3.3.3 UV/VIS 光譜儀	31
 第四章 實驗結果與討論	
4.1 RM 溫度與相位之變化	33
4.2 使用 VA PI	36
4.3 紫外光強度的測試	37
4.4 製程溫度對於複合膜之影響	39
4.4.1 膜厚與溫度	39
4.4.2 驅動電壓與溫度的影響	42
4.5 最佳之製程條件結果	45
4.6 測量反射光譜	48
 第五章 結論與未來展望	
5.1 討論與結論	52
5.2 未來展望	54
 參考文獻	 56



表目錄

表 4.1 RM-28B 溫度與相變化	34
---------------------------	----



圖目錄

圖 1.1	薄膜液晶電晶體液晶顯示器結構	2
圖 1.2	熱致性液晶結構隨溫度的變化	4
圖 1.3	定義向列型液晶之方向與order parameter	5
圖 1.4	層列型液晶結構(a)Smetic A (b)Smetic C (d)Smetic*	6
圖 1.5	膽固醇相液晶的分子排列	8
圖 1.6	折射率橢圓球	9
圖 1.7	HAN Cell 內部液晶排列	12
圖 1.8	反射式混合配向向列型液晶之操作	12
圖 2.1	具有相分離複合膜之液晶盒內部結構	15
圖 2.2	顯微鏡下觀察液晶盒內部之結構在不同紫外光照度照射下，(a)0.05mW/cm ² (b)0.1mW/cm ² (c)0.5mW/cm ² (d)5mW/cm ² 。液晶盒厚度為 3um照光溫度為 50°C。	16
圖 2.3	(a)紫外光的照射驅使聚合物擴散至接近光源部份。(b)相分離後形成液晶與聚合物雙層結構	18
圖 2.4	具有垂直排列之 PSCOF	20
圖 2.5	塑膠基板所組成的液晶顯示器(a)承受外力時，無法固定 Spacer(b)具有 PSCOF 結構，承受外力時 Spacer 不受影響	21
圖 2.6	可撓式塑膠基板彎曲測試(a)0V (b)15V	22
圖 2.7	使用 3um Spacer 組成之液晶盒，形成 PSCOF 後經 SEM 觀察聚合物層具有 0.9um 厚度	23
圖 2.8	穿透率 VS 時間(channel 1)在 50ms 方波驅動下(channel 2)， $\tau_{on}=0.37ms$ 而 $\tau_{off}=0.37ms$	23
圖 3.1	相分離複合膜製程	26
圖 3.2	偏光顯微鏡	28

圖 3.3	原子力(Atomic Force Microscope)顯微鏡	30
圖 3.4	使用光譜儀量測 8um 所組合的 HAN CELL	31
圖 3.5	光譜儀反射模式操作設定	32
圖 4.1	RM-28B在偏光顯微鏡下的溫度變化。(a) 40°C (b) 70°C (c) 75°C (d) 90°C (e) 95°C (f) 97.5°C (g) 98°C (h) 98.5°C, 94°C至 98.5°C為Nematic 與 Isotropy 間的轉態變化。	35
圖 4.2	比較 HAN Cell 結構, 具有 VA PI 與否, 液晶的排列狀態。(a)無 PI, 暗態(b) 無 PI, 亮態(c)上基板具有 VA PI, 暗態(d) 上基板具有 VA PI, 亮態。由圖得知液晶在具有 PI 的液晶盒裡有較佳的排列	37
圖 4.3	PSCOF 膜形成條件與紫外光強度、照光時間之關係	38
圖 4.4	PSCOF 膜厚對應製程溫度的改變	39
圖 4.5	在不同溫度下進行相分離, 照光時間為一小時, 之後再 POM 下所觀察液晶何之亮態與暗態	42
圖 4.6	複合膜形成的製程溫度在 75°C液晶盒, 外加電壓驅動於偏光顯微鏡下的觀察。圖(a)(b)(c)為製程溫度在 75°C時形成PSCOF結構之液晶盒, 分別驅動電壓為 0V、100V、50V	43
圖 4.7	複合膜形成的製程溫度在 90°C液晶盒, 外加電壓驅動於偏光顯微鏡下的觀察。(a)(b)(c)為製程溫度在 90°C時形成PSCOF結構之液晶盒, 分別驅動電壓為 0V、5V、100V。(d)(e)(f)為製程溫度在 90°C並外加DC 8V時形成 PSCOF 結構之液晶盒, 之後分別加電壓 0V、5V、10V 驅動	44
圖 4.8	相分離複合膜於偏光顯微鏡下之觀察。(a)(b) 製程溫度在 90°C之相分離複合膜亮態與暗態, (c) 製程溫度在 90°C並外加DC 8V所形成之向分離複合膜	45
圖 4.9	相分離時外加輔助電壓 DC8V, 照光時間兩小時後, 在 POM 下觀察液晶	

驅動.....	46
圖 4.10 加電壓DC 8V在 90°C時製程時間兩小時所形成的相分離複合膜(a) 膜厚度(b) 膜平均表面平整度(c) 3D 立體圖.....	48
圖 4.11 不同液晶層厚度，波長與反射率之關係，圖 (a) (c) 為模擬之結果， 圖 (b) (d) 為實際量測結果.....	51



第一章 緒論

1.1 簡介

近年來由於網際網路、個人電腦、無線通信、多媒體顯示設備、以及資訊產品的普及化，使得顯示器產業蓬勃發展，顯示器逐漸成為我們生活中密不可分的一部分。顯示器除了正確顯現出資訊外，著重於顯示品質，因此顯示技術的研究逐年不斷提升，希望能達到高亮度、高對比、廣視角、高解析、高反應速度的顯示器。

目前顯示器的市場，依照顯示器產品類型區分，主要有 CRT 顯示器、液晶顯示器、PDP 顯示器、OLED 顯示器。在眾多顯示器裡，LCD 的研究最為熱門，由於液晶顯示器具有輕薄化、質量輕、零輻射，配合高良率的生產，逐漸成為市場上的主流。

將相分離複合膜應用在液晶顯示器近年來被廣泛的研究，複合膜應用於液晶顯示器有許多優點，由於複合膜的結構，適用於可撓式顯示器，並可提高液晶反應速率，藉由光固化單體與液晶的調配比例，液晶層厚度不受限於間隙子 (spacer) 的大小。複合膜的形成，是由液晶與內含起始劑之光固化型單體混合物，經紫外光引致所形成。我們將相分離複合膜應用在混合配向 (hybrid aligned nematic) 之液晶顯示器，用來控制液晶層內部的厚度，因分子垂直的複合膜無相位延遲 (retardation)，藉由控制複合膜的厚度可得到特定反射波長。

1.2 液晶顯示器

液晶顯示器的顯示原理有別於傳統的映像管（cathode ray tube），傳統映像管是由紅、綠、藍三色電子束由電子槍之激發，成像於螢光幕；而液晶顯示器為控制光的偏振態，由電場改變液晶分子的排列，使經由液晶分子的光偏振方向改變。

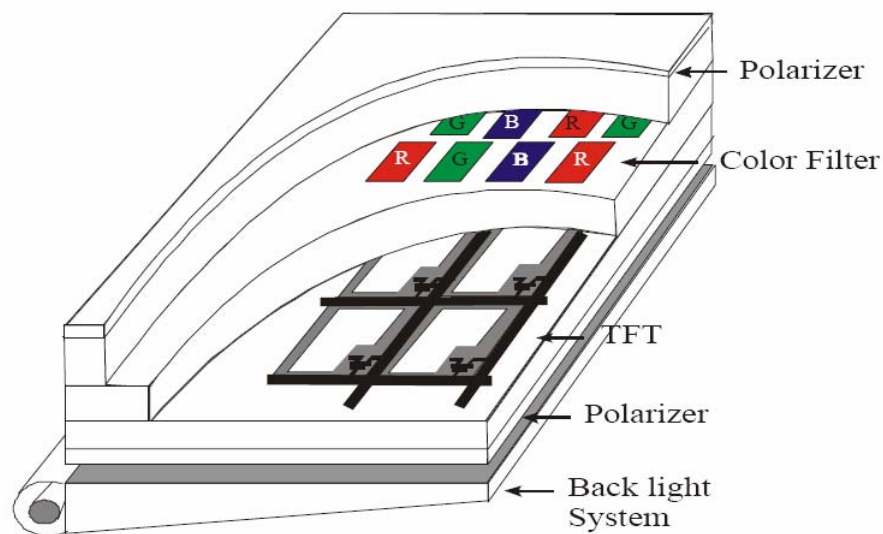


圖 1.1 薄膜液晶電晶體液晶顯示器結構

液晶顯示器為非自發光，由 Sharp 於 1989 展示穿透式 (transmissive mode) 之液晶顯示器 [1]，穿透式液晶顯示器光源模組置於底層，光源由底層穿透至液晶模組，由液晶控制透光量而顯現出影像。圖 1.1 為說明薄膜電晶體液晶顯示器的結構，其結構的組成是由背光模組 (back light)、偏光板 (polarizer)、檢光板 (analyzer)、彩色濾波片 (CF)、液晶層 (LC layer)、與薄膜電晶體電路 (TFT) 組成。

除了以上介紹的穿透式顯示器，還有反射式(reflective mode)[2]與透反式(transflective mode)[3]兩種類型的顯示器。膽固醇液晶(cholesteric)材料具有選擇性反射(selective reflection)[4]，被廣泛研究於反射型液晶顯示器；透反式液晶顯示器的工作原理，利用顯示器內部具有反射層，在反射區域對環境光反射，在穿透區域則由背光源穿透顯示。透反式顯示器，透過兩種技術的結合，可實現白天利用環境光顯示，夜間利用背光源顯示的多功能顯示器。

大部分透反式液晶顯示器之液晶排列為單一方向[5]或 MTN(mixed mode twisted nematic)[6][7]，其臨界電壓約在 1V 與工作電壓於 4V，為了減少功率消耗，最直接的方法為使用高介電常數 ($\Delta \epsilon$) 液晶降低工作電壓或降低液晶層厚度，或設計非等向性排列之液晶，例如：光學補償模式(optical compensated bend mode)、混合配向模式(hybrid aligned nematic mode)。

1.3 液晶簡介

一般物質有三種狀態：固態、液態、氣態。在西元1888年時奧地利植物學家F.Reinitzer [8]在觀察安息酸膽固醇(cholesterol benzoate)的溶解行為時，發現在加熱到145 °C會從固體變成一種混濁液狀物，繼續加熱到179 °C 才開始變成透明液體。隔年德國物理學家O. Lehmann [9]以偏光顯微鏡觀察此混濁液狀物，發現其具有雙折射效應，至此才正式確認液晶的存在，並開始了液晶的研究。

液晶分子由其結構形狀，可以將其區分為棒狀(rod like)、圓盤狀(disk)、

香蕉形 (banana like)、平板狀 (board like)。由液晶相 (mesophase) 的變化，可以區分為熱向性液晶 (thermotropic) 與液向性液晶 (lyotropic)，熱向性液晶經由溫度的變化，在不同溫度範圍內有不同之液晶相，通常加至高溫會使液晶到達等方性液體 (isotropic)。液向性液晶則是因為濃度的變化，而有所改變。

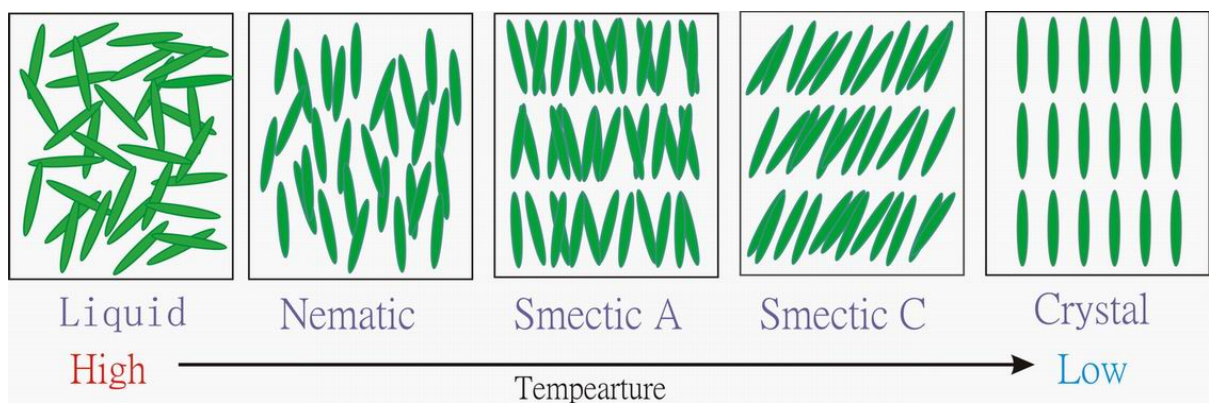


圖 1.2 熱致性液晶結構隨溫度的變化

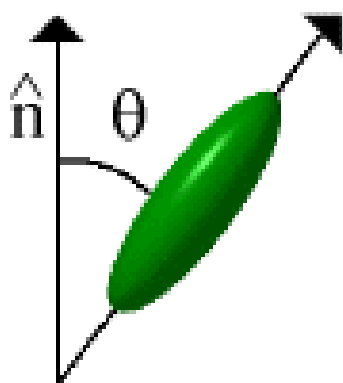
1.3.1 向列型液晶 (Nematic)

向列型液晶分子的排列為長條狀的分子，傾向平行於某個共同的方向排列，分子為取向具有高度方向性但分子重心無次序性，故 x-ray 繞射圖形無 Bragg 繞射，液晶分子沿著分子長軸 (\hat{n}) 平行排列。由於液晶具有雙折射現象，分子長軸與短軸具有不同之折射率，向列型液晶可以如普通液體般自由流動，但其黏滯係數則較普通液體為大。

向列型液晶通常為一熱致性液晶，液晶分子結構會隨著溫度上升，最終達到等方性液體 (isotropic)。等方性液體意指液晶結構排列沒有朝特定方向排

列。而向列型液晶為目前最廣泛應用在液晶顯示器的材料。

雖然向列型液晶的分子雖朝同一方向排列，但分子並非完全一致，秩序參數 S (order parameter) 定義液晶排列狀態，其代表液晶分子在長距離範圍下整體的方向有序程度，用下式表示：



$$S = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \quad (1.1)$$

圖 1.3 定義向列型液晶之方向與order parameter

液晶分子長軸完全平行定向為理想液晶時， $S=1$ 。典型液晶的秩序參數 S 會隨溫度之增加而遞少， S 值介於0.3與0.8間。

1.3.2 層列型液晶 (Smatic)

層列型液晶的結構與向列型不同點，除了液晶分子之方向具有高度一致性，並具有層狀的結構，因此層列性液晶的次序性比向列相高，層與層間的距離為一定距離，層間距可以用X-ray 繞射方法測量。此類液晶因各層的分佈程度不同，可分為多種類有層列型A(SmA)、層列型B(SmB)、層列型C相(SmC)、層列型E(SmE)、層列型F(SmF)、層列型H(SmH)、層列型I(SmI)等許多種類。

以下為幾種較常見的層列型液晶：

Smectic A (SmA)：此相之液晶分子如圖所示為層狀排列，液晶分子之導軸 \hat{n} 垂直於各層平面，各層內之液晶分子不具特殊的位置次序(position order)。

Smectic B (SmB)：SmB液晶類似於SmA，液晶分子之導軸 \hat{n} 垂直於各層平面，但各層分子的位置是類似晶體一般有次序的週期性晶格排列。

Smectic C (SmC)：SmC相類似SmA相，每一層也是一維次序，但與SmA不同的是，液晶分子不是垂直層平面，而是與垂直層平面的方向 z 軸有一個傾斜角 θ ，層與層間的距離 $d = l \cdot \cos\theta$ ，其中 l 是分子長度。

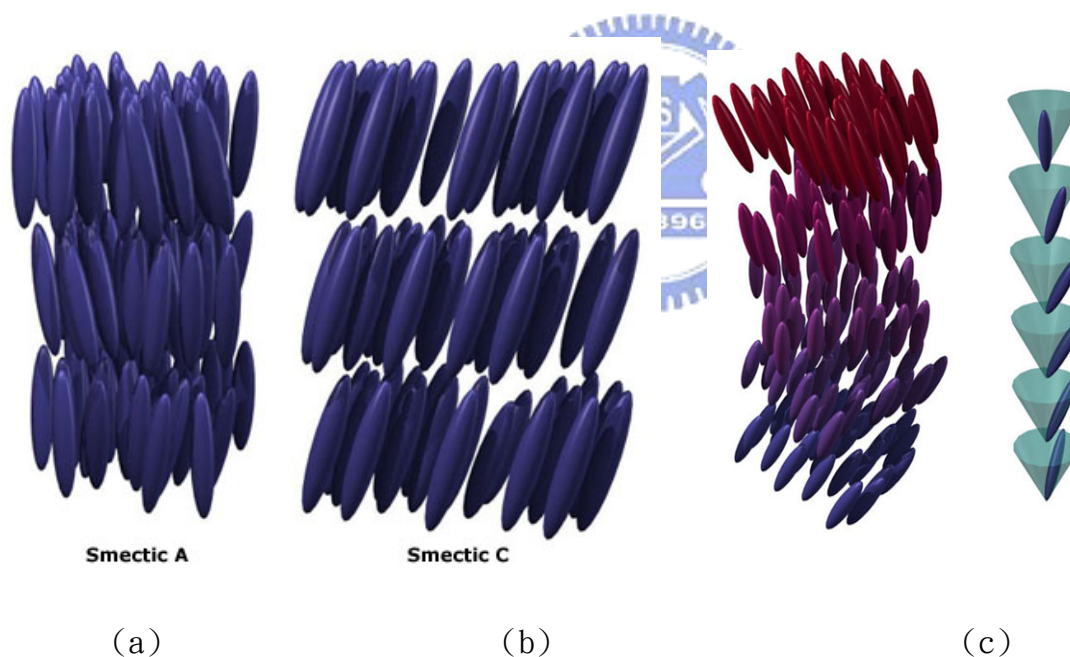


圖 1.4 層列型液晶結構(a)SmecticA (b)Smectic C (d)Smectic*

1.3.3 膽固醇液晶 (Cholesteric)

膽固醇液晶是由多層的向列型液晶(nematic)堆積所形成，在多層向列型液晶中加入旋光分子(chiral molecule)，使多層向列型液晶各層分子的長軸方向相差一個角度旋轉而成螺旋狀，這種結構液晶稱之為膽固醇液晶。

膽固醇液晶分子的排列方式為一螺旋狀結構，層內分子的排列與向列型液晶相似，分子長軸的平均方向大致朝一方向排列，且層與層間分子導軸有些微偏向形成螺旋結構。若以Z軸為螺旋軸方向，則導軸的各分量為：

$$n_x = \cos(q_0 z + \phi) \quad (1.2)$$

$$n_y = \sin(q_0 z + \phi) \quad (1.3)$$

$$n_z = 0 \quad (1.4)$$

由圖(1.5)中可看出膽固醇相液晶的結構是沿z軸方向成週期性變化，因為 \hat{n} 與 $-\hat{n}$ 是不可區分的，所以其週期L等於半螺距，即： $L = \frac{\pi}{|q_0|}$ ，其中 $q_0 = \frac{\partial \theta}{\partial Z}$ 為螺旋結構的扭曲率， θ 為導軸 \hat{n} 與x軸之夾角， ϕ 為z=0時液晶與x軸的夾角。

膽固醇液晶之反射波長 $\lambda = \bar{n}p$ (\bar{n} 表示平均折射率， p 表示螺距長度)，反射波長決定於液晶之平均折射率與螺距長度，經由平均折射率與螺距長度的匹配，可應用於反射式液晶顯示器。膽固醇液晶會根據溫度的改變，逐步影響液晶分子層與層間的方向，因此溫度會改變螺距長度，螺距長度與某可見光波長吻合，即產生共振而反射該特定波長的光線，因此可呈現色彩的變化。

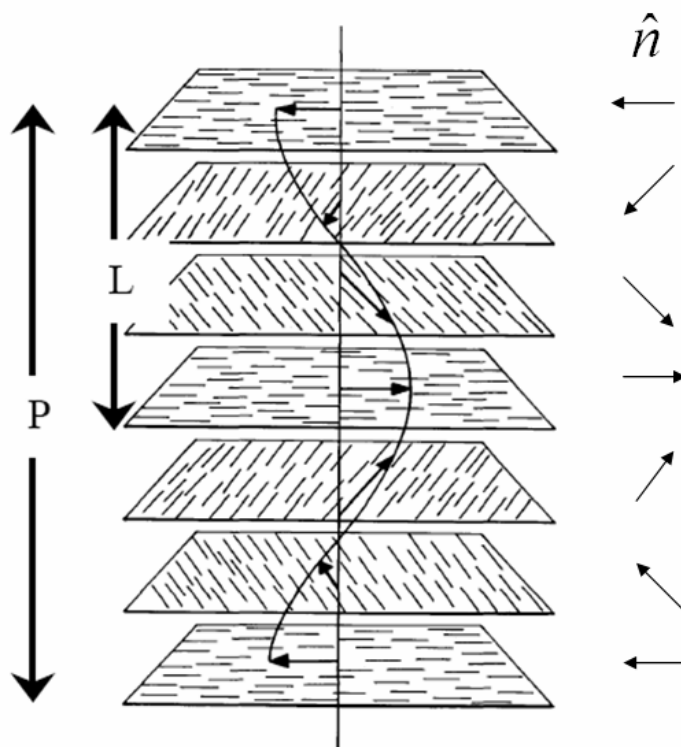


圖 1.5 膽固醇相液晶的分子排列



1.4 液晶之非均向性

液晶分子的排列具有高度的異相性(如長條狀或圓盤狀)，導致液晶分子之排列具有次序性，在光學、電性、磁性特性與一般同向性(isotropic)液體不同。液晶之光學異相性，其具有雙折射效應，當光行經液晶會產生兩種不同方向之折射，此兩種方向所感受到的折射率分別為 n_e 與 n_o 。因此光於液晶中之行進，將其分成垂直液晶光軸與平行液晶光軸的線偏振光，由於光的偏振方向垂直於光軸之折射率(n_o)與平行於光軸之折射率(n_e)不同，光的行進速度也不同，而產生光的偏振方向改變，此現象稱之為雙折射(Birefringence)。

液晶之光學非均向性可以由折射率(optical indicatrix)橢圓球說明其性質，以單光軸而言，由橢圓之長軸與短軸代表折射率 n_{\parallel} 與 n_{\perp} ，雙折射率差 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ 。一般的光學正性液晶材料(如:Nematic, SmA) $\Delta n > 0$ ，相反 $\Delta n < 0$ 為光學負性液晶材料。

以Maxwell[10]方程式可以推得，一般非均勻性晶體之折射率方程式：

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (1.5)$$

X、Y、Z座標軸分別為介電常數張量的三個主軸，其三個軸長度 n_x 、 n_y 、 n_z 分別代表光在主軸X、Y、Z三方向之折射率，當 $n_x \neq n_y \neq n_z$ 為雙光軸材料，若以Z方向為光軸時， $n_x = n_y \neq n_z$ 為單光軸材料，若 $n_x = n_y = n_z$ 為等方性液體。

圖1.6為折射率橢圓球，圖中 \hat{k} 之方向為光行進的方向，由通過座標原點且垂直於 \hat{k} 方向的平面，定義此一平面與折射率橢圓球曲面相交之曲線 Π 為一橢圓曲線。以下我們將以三個不同行進方向之情形為例，來說明單光軸材料的特性：

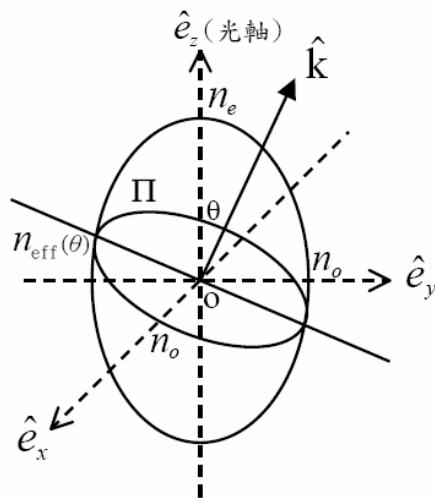


圖1.6 折射率橢圓球

- (1) 當光之行進方向為沿著Z軸方向行進時， Π 曲線則位於x-y平面上，此時 Π 為一半徑 n_o 之正圓，因此不論光之偏振方向為何，皆與Z軸垂直，故均感受到相同的折射率。
- (2) 當光之行進方向為沿著Z軸方向行進時， Π 曲線則為一橢圓於y-z平面上，橢圓的長軸為 n_e 而短軸為 n_o 。折射率 n_e (ordinary index)與 n_o (extraordinary index)分別代表偏振方向垂直光軸與平行光軸之折射率。此時兩相互正交之線偏振光的相速度並不相同。
- (3) 當光線之行進方向與光軸夾 θ 角，此時 Π 曲線為一傾斜面之橢圓，所形成之長軸 n_{eff} 與 n_o 分別為平行與垂直y-z平面之線偏振光所感受到之折射率。

$$n_o = n_x = n_y, n_{eff} = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} \quad (1.6)$$

由於液晶為光學非均向性，因此當偏振光之行進於雙折射率液晶時，產生的相位變化(Λ)為：

$$\Lambda = \frac{2\pi}{\lambda} (n_e - n_o) d \quad (1.7)$$

其中 λ 為真空中之波長， d 為液晶層之厚度（光垂直入射）。

除了光學非均向性，液晶分子也具有介電係數非均向性，一般均向性物質，施加電場時會使分子產生些微之電荷分離，造成一極化電偶極，因此分子之極化電耦合總和 \vec{P} 與電場 \vec{E} 成比例關係。

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (1.8)$$

其中 χ_e 為物質之電極化率 (electric susceptibility)， ϵ_0 為真空中之電容率。

對於非均向性液晶而言， \vec{P} 與 \vec{E} 不再是同向。若以單光軸之 nematic 液晶而言，若導軸為 Z 軸方向，則有如下關係。

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad \text{或} \quad P = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (1.9)$$

$\vec{\chi}_e$ 為電極化張量。

所以電位移張量 \vec{D} (electric displacement) 為：

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \vec{\epsilon} \vec{E} \quad (1.10)$$

$\vec{\epsilon}$ 為介電係數張量 (dielectric constant)。



1.4 反射式 HAN CELL (hybrid aligned nematic)

反射式液晶顯示器常被應用在小尺寸的行動資訊工具上，目前所實現的反射式液晶顯示器，分別有反射式混合配向模式 (R-HAN)、反射式扭轉向列型 R-TN、反射式光學補償 R-OCB 與反射式水平轉動 R-IPS 等，其中混合配向液晶模式具有高反應速度、低驅動電壓、高對比、灰階能力以及製程容易等優點 [11]。

混合配向向列型 (HAN Cell, hybrid aligned nematic) 液晶盒，為液晶盒內液晶配向不同，基板一端表面處理使液晶分子排列為水平方向，另一端基板表面處理則使液晶為垂直排列，內部液晶方向的變化則為連續性由基板表面至另一端。

混合配向之液晶顯示器常應用在反射式。一般反射式使用包含單片偏光片、反射鏡與控制液晶層具有 $\lambda/4$ 相位延遲。由於具有反應速度快特性、低功耗之優點，近年來更應用於透穿反式液晶顯示器。

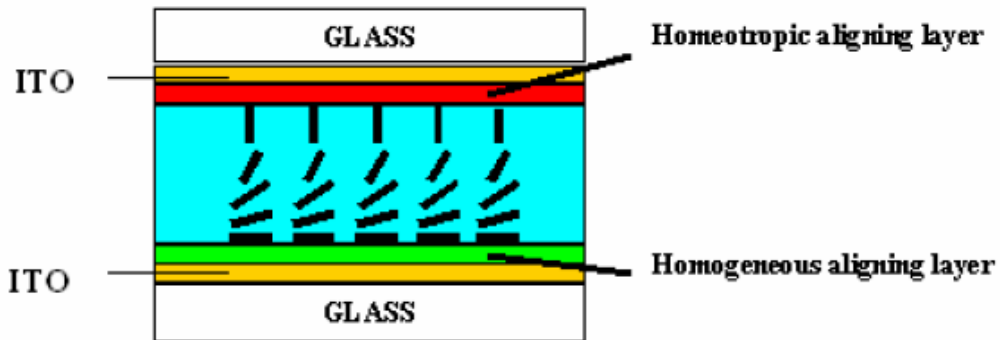
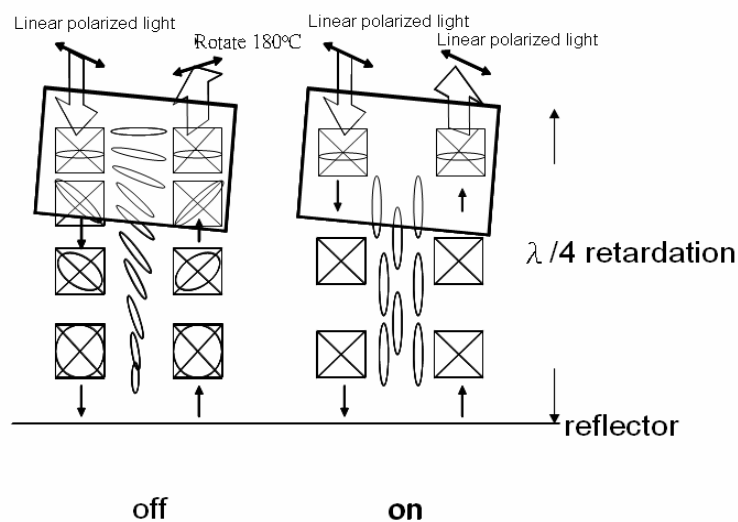


圖 1.7 HAN Cell 內部液晶排列

圖 1.8 為反射式混合配向液晶顯示器之操作，使用單片偏振片於液晶盒上方，液晶盒控制具有 $\lambda/4$ 相位延遲，當無驅動電壓時由於反射光改變 90° 偏振方向，呈現液晶盒暗態，當加驅動電壓時呈現液晶盒呈現亮態。



1.8 反射式混合配向向列型液晶之操作

1.5 研究動機與方向

相分離複合膜的研究，初始應用在水平配向液晶盒，由於液晶與光聚合單體相分離後，改變液晶盒內部厚度，有助於降低液晶層厚度，並且不受限於特定的 spacer 厚度。之後，更有研究發表利用複合膜具有高度抗機械力特性，應用在可撓式基板。

雖然相分離複合膜技術有上述之特點，但是在製程技術上僅應用於水平配向液晶盒，因此我們嘗試製作具有垂直配向之向分離複合膜，將複合膜應用在混合配列液晶盒上。希望結合混合配向液晶盒與相分離複合膜的優點，並應用於反射式液晶顯示器。

我們將探討垂直排列之相分離複合膜的製程技術，希望能藉由新的實驗材料與方法實現垂直配向之複合膜，並期待新的方法出現，可以應用在更多領域上。



第二章 相分離複合膜原理與應用

2.1 相分離複合膜(PSCOF)介紹

相分離複合膜(phase-separated composite films, PSCOF)是由 Valery Vorflusev、Satyendra Kumar[12]於 1999 年所發表，為液晶盒內相鄰於基板與液晶層間之薄膜，複合膜的形成方法是利用紫外光的照射，使均勻混合之液晶與聚合物(prepolymer)分離，相分離形成的機制有別於一般的高分子穩定型液晶[13] (PSLC) 與高分子分散型液晶[14][15] (PDLC)。其最早的發表是應用在表面穩定型鐵電型液晶，複合膜的形成使表面穩定型鐵電型液晶在低驅動電壓下反應速度提升[16]，而且具有灰階作用，並且可藉由液晶與聚合物混合的比例，達到控制液晶層的厚度(cell gap)。對於 homogenous aligned 之液晶反應速率，由(2.1)式與(2.2)式表示電壓驅動液晶之反應速度 τ_{on} 與移除電壓後之反應速度 τ_{off} ，其中液晶反應速度與液晶層厚度 (d_2) 成比例關係。

$$\tau_{on} = \frac{\eta_1 d^2}{\pi^2 K_{11}} \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\pi^2 k^{11}} V^2 - 1 \right)^{-1} \quad (2.1)$$

$$\tau_{off} = \eta_1 d^2 / \pi^2 K_{11} \quad (2.2)$$

相分離複合膜具有分層的特性，故應用在液晶顯示器上，可以降低液晶層厚度，改善液晶的反應速率，計算聚合物與液晶混合的比例，可有效控制液晶層與複合膜層的厚度比例，以及利用複合膜的支撐力，使用於可撓式液晶顯示器以及利用具有圖形的光罩搭配紫外光的照射所形成的複合膜，使用於 Microlens[17][18]。

5.2 相分離複合膜之結構

一般相分離複合膜的結構[19]需要具有透明 ITO 電極(electrodes of indium-tin oxide)的上下層玻璃基板，而下層的玻璃基板以旋轉塗佈上液晶配向膜(PI 或 PVA)並經過摩擦(Rubbing)使其對液晶具有單一方向配向的功用，上下層基板距離由 spacer 控制其液晶盒厚度。並將液晶與紫外光聚合物混合均勻的溶液，灌入液晶盒內，以紫外光照射液晶盒，使聚合物與液晶分離後形成於靠近光源的上基板。

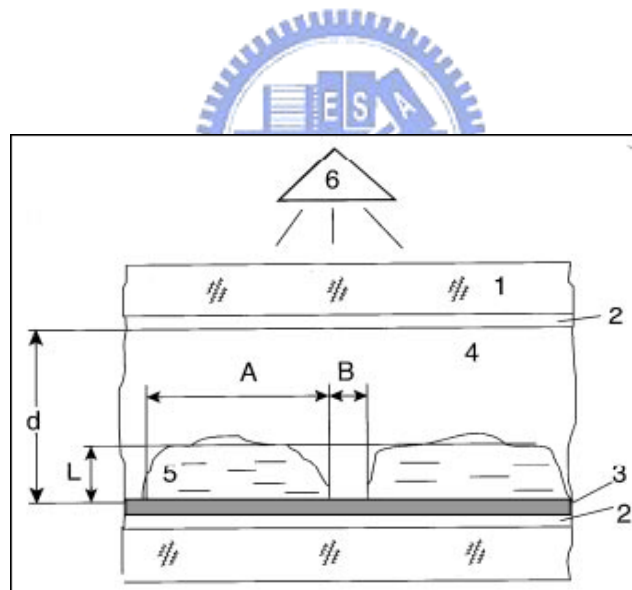


圖 2.1 具有相分離複合膜之液晶盒內部結構

1：玻璃上基板

5：液晶層

A：液晶層寬度

2：透明氧化銦錫電極

d：液晶盒厚度

3：液晶配向膜

L：液晶層厚度

4：相分離複合膜

B：bounding size

如圖 2.1 之結構為複合膜於液晶盒內部的剖面圖，相分離後使得聚合物層形成在上基板端，液晶層則靠近下基板端。複合膜的厚度取決於液晶與聚合物的混合比例，如：液晶與聚合物的混合比例為 1:1，則所形成的複合膜厚度約佔液晶盒內部空間高度一半。複合膜表面的平整度，是由紫外光強度、液晶盒內部空間厚度、配向膜、液晶與聚合物混合濃度、相分離速率有關係。

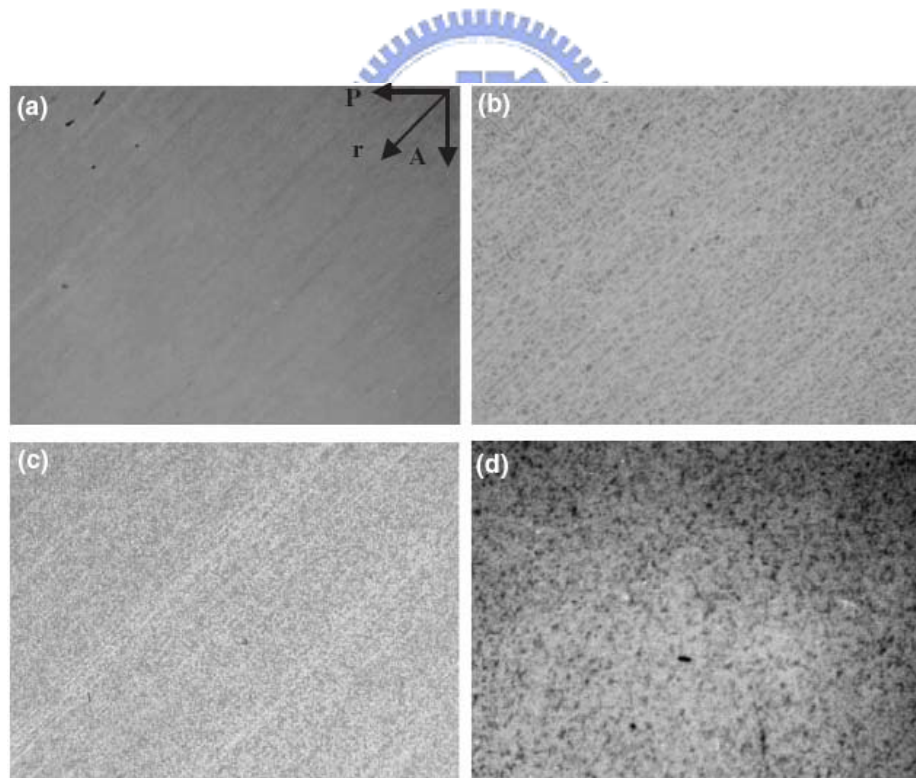


圖 2.2 顯微鏡（200 倍）下觀察液晶盒內部之結構在不同紫外光照度照射下，

(a) $0.05\text{mW}/\text{cm}^2$ (b) $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ (c) $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ (d) $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 。液晶盒厚度為 $3\mu\text{m}$ 照光溫度

為 50 °C。

紫外光強度為相分離複合膜形成最重要的因素[20]，直接影響相分離後，液晶盒內部結構，如圖 2.2。當紫外光源太強時，相分離速率速度過快，將會使液晶盒內部形成 PDLC 結構。而使用弱光源照射，相分離速度緩慢，可以將液晶與聚合物完整分離。

2.3 相分離複合膜的形成機制

相分離複合膜的形成是利用紫外光照射於液晶盒，使液晶盒內的聚合物在上層空間產生非均勻性的聚合反應，當靠近光源端之聚合物開始產生聚合反應 (polymerization)，下層之聚合物並未開始反應，由於聚合物的濃度變化，使下層的聚合物開始擴散至上層，並使液晶分子排除於聚合反應的區域。

一般聚合物單體皆是使用 NOA65(Norland Product, Inc)，我們以 Nematic 液晶 E7 與 NOA65 為例，由於 E7 對於紫外光有強的吸收，產生具有梯度性的紫外光強度，使 NOA65 的聚合反應，在靠近光源部份開始聚合反應，但下層未開始聚合反應。由上得知，紫外光的強度以及分子擴散速率的控制是成膜關鍵。圖 2.3(a) 當紫外光照射液晶盒，使聚合物擴散至鄰近上層基板，並將液晶排除至靠近下基板部分(b)經過緩慢的相分離形成液晶與聚合物雙層結構。

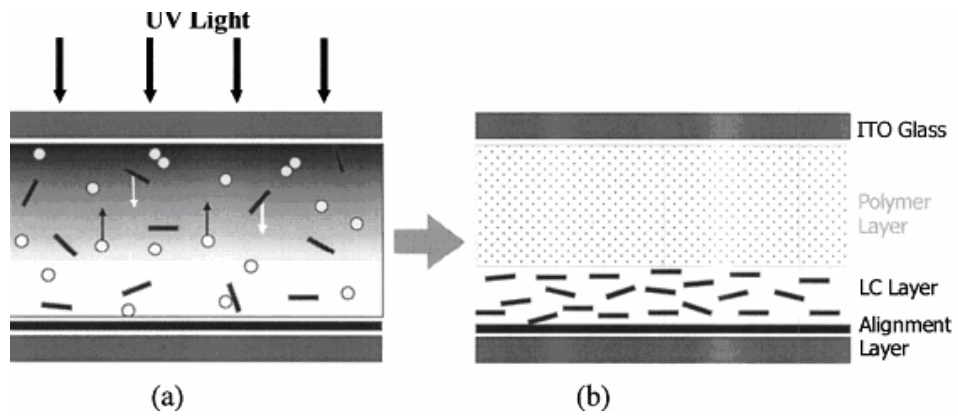


圖 2.3 (a)紫外光的照射驅使聚合物擴散至接近光源部份。(b)相分離後形成液晶與聚合物雙層結構。

完整的相分離複合膜原理[21][22]，可描述相分離時液晶與聚合物在液晶盒內部的分佈情形，由相分離時間的變化，以方程式表示液晶 (ψ)、單體 (ϕ) 與聚合物 (η) 在一維空間的濃度變化。在相分離的過程中，液晶分子流動為強光處往弱光處擴散流動，而 monomer 的流動除了有擴散流，也會因聚合反應，形成無法流動之 immobile polymer。

$$\psi + \phi + \eta = 1 \quad (2.3)$$

ψ : Concentration of LC ϕ : Concentration of monomer η : Concentration of immobile polymer

液晶分子的濃度變化，可定義為：

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\nabla \cdot J_{\psi} \quad (2.4)$$

其中 J_ψ 為液晶分子之擴散流。

monomer 的濃度，由 monomer 分子之擴散流 (J_ϕ) 與受聚合反應產生的 immobile polymer (η) 影響，表示為：

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\nabla \cdot J_\phi - \frac{\partial \eta}{\partial t} \quad (2.5)$$

而 immobile polymer 濃度變化表示為：

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = kI\phi(\phi + \eta) \quad (2.6)$$

I : Irradiance k : a constant reflecting the rate of polymerization

並且由方程式表示光強度(I)會隨液晶盒厚度(Z)衰減：

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -I(a\phi + b\psi + c) \quad (2.7)$$

其中 a 、 b 、 c 為 monomer、LC 與 immobile polymer 對光之吸收係數。

根據公式之表示，得以了解相分離時液晶與 monomer 的流動情形，並可知道實驗的關鍵參數，在製程時光強度的控制、液晶與 monomer 的濃度比、液晶盒厚度與照光時間等。

2.4 分子具有排列之相分離複合膜

目前研究所發表的相分離複合膜，皆是使用紫外光硬化的高分子材料，例如：NOA65、NOA72、NOA73，也被應用於鐵電型液晶[23]與扭轉向列型液晶[24]。使用此種高分子材料所形成的 PSCOF，其分子排列並沒有光學等向性，因此相鄰的液晶層需要另一面基板使用配向膜，才可以使液晶具有配向作用，故液晶的排列只有單一方向性。

我們將改變傳統的相分離複合膜，研究分子具有垂直排列的複合膜，使相分離複合膜可以應用在上層液晶為垂直排列，下層為液晶為平行排列的反射式混合配向之液晶盒(HAN Cell)[25][26]，因為分子垂直排列的複合膜沒有光學相位差，可以控制液晶盒厚度，達到特定的反射波長。

利用具有分子具有垂直排列的 VA RM (Vertical Aligned Reactive Monomer) 與起始劑的使用，混合於向列型液晶，經過相分離後使 RM 所形成的複合膜，分子具有垂直排列特性，並可以應用在混合配向之液晶顯示器。

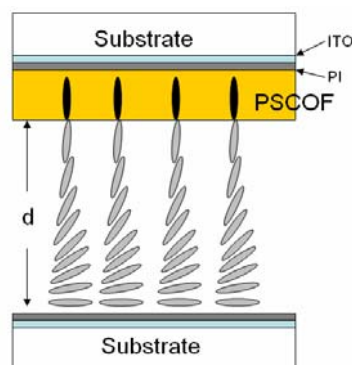


圖 2.4 具有垂直排列之 PSCOF

2.5 相分離複合膜(PSCOF)的應用

PSCOF 除了應用在控制膜厚而不侷限特定的 spacer 厚度，也可以應用在可撓式液晶顯示器，並證實可以提升液晶的反應速率，我們將介紹除了複合膜厚度控制之外，另外的兩個應用。

2.5.1 可撓式液晶顯示器

PSCOF 應用在可撓式液晶顯示器[17][27]，最主要的功用在於固定 spacer。

使用軟性基板所組成的液晶顯示器，需要噴灑 spacer 於基板間，如果無 PSCOF 結構於其中，當基板撓曲時，spacer 會移動而影響液晶的方向性，若有 PSCOF 結構於可撓式基板間，當基板撓曲時可以固定 spacer，使液晶排列不受影響。

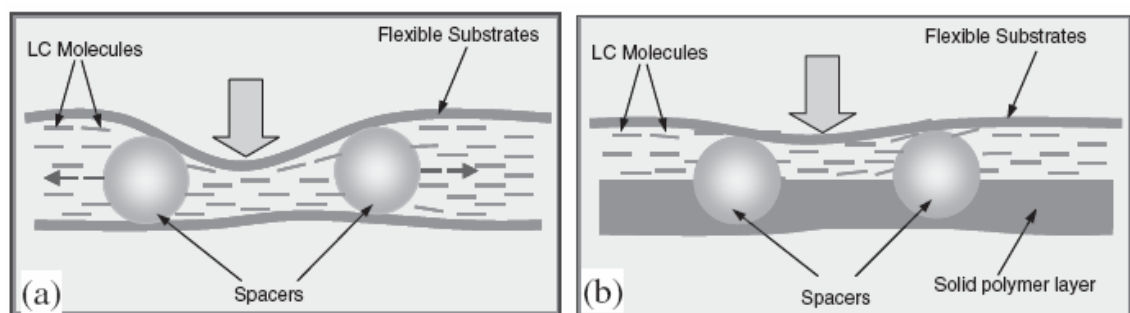


圖 2.5 塑膠基板所組成的液晶顯示器(a)承受外力時，無法固定 spacer(b)具有 PSCOF 結構，承受外力時 spacer 不受影響

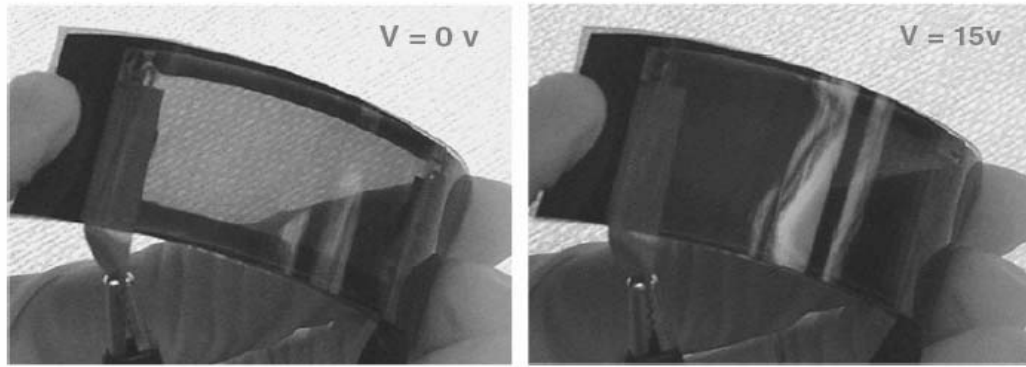


圖 2.6 可撓式塑膠基板彎曲測試(a)0 V (b)15 V

2.5.2 高反應速度液晶

相分離技術並可應用於提升液晶之反應速度[28]，由於要利用 spacer 將液晶層厚度控制在 $1\mu\text{m}$ 以下並不容易，利用 E7 與 NOA65 混合，將 E7 與 NOA65 調整混合比例為 1:3，經過相分離形成 PSCOF 結構，可以將液晶層厚度降低 1/3。

圖 2.7 為使用 $3\mu\text{m}$ spacer 所組成的液晶盒，將液晶混合濃度調整為 35wt% 後，經相分離所形成的聚合物層為 $0.9\mu\text{m}$ 。由於液晶層厚度降低，經過電壓驅動可以發現，可以提升反應速率， $\tau_{\text{on}}=0.37\text{ms}$ 而 $\tau_{\text{off}}=0.37\text{ms}$ 。

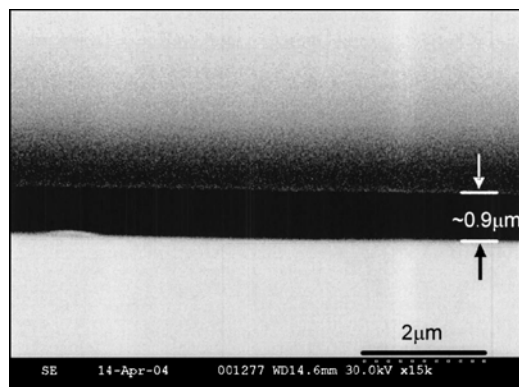


圖 2.7 使用 $3\mu\text{m}$ Spacer 組成之液晶盒，形成 PSCOF 後經 SEM 觀察聚合物層具有 $0.9\mu\text{m}$ 厚度。

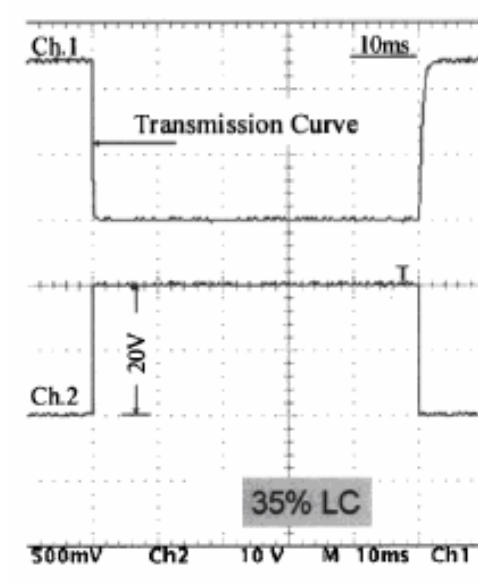



圖 2.8 穿透率 VS 時間(channel 1)在 50ms 方波驅動下(channel 2)， $\tau_{\text{on}}=0.37\text{ms}$ 而 $\tau_{\text{off}}=0.37\text{ms}$ 。



第三章 製作方法與量測儀器

3.1 液晶盒製作流程

1. **玻璃切割** : 以鑽石刀切割適當大小之ITO 玻璃
2. **玻璃清洗** : 玻璃清洗極為重要，會直接影響液晶配向，首先以玻璃清洗劑搓洗玻璃基板，觀察ITO膜面的水痕以確定清洗乾淨，再以去離子水沖洗乾淨，並以去離子水超音波震盪30分鐘。
3. **玻璃烘烤** : 經過超音波震盪後之ITO玻璃，以氮氣槍吹乾，並將玻璃以105 °C 烤乾。
4. **UV OZONE** : 將ITO玻璃放入UV OZONE機台，照射時間15分鐘。
5. **塗佈配向膜** : 以旋轉塗佈方式將PI配向膜塗佈於ITO玻璃上，控制適當轉速。當PI佈滿於ITO玻璃時，需靜置1分鐘，再啟動塗佈機。參數為：轉速700RPM時間30秒，再提昇至轉速5000RPM時間60秒。
6. **PI烘烤** : 以200 °C烘烤PI，烘烤時間1小時。
7. **配向** : 以rubbing machine進行配向，roller轉速500RPM，載台移動速率為1000RPM，步驟中需保持配向絨布之潔淨，以避免PI受污染。
8. **封液晶盒** : 將8 μm spacer混合於noa65中，以玻璃棒沾點，塗抹於ITO玻璃邊緣，將亮片玻璃組合，靜置30秒後再以UV光固化。

9. 液晶注入：用細鐵棒將液晶注入已做好的液晶盒內，注意液晶注入時的溫度，需要將液晶與RM混合之溶液在isotropic溫度下注入，液晶與RM在液晶盒內才會均勻。

3.2 複合膜製作流程

1. 紫外光燈源控制：

使用的紫外光燈源為 UVP-B100AP，光源強度與距離成反比，控制較弱光源時，需要將燈源部分延長距離，並由 UV intensity meter 量測照光面的強度。拉長光緣距離會使紫外光產生散射之現象，但由於實驗上所使用的液晶盒為 2X2cm，故小面積上光的均勻度變化會較小。另外需注意的是燈源剛開機時會不穩定，需預熱 1 小時。

2. 加熱板控制：

使用的加熱板為 Barnstead/ Thermolyne PMC-730，溫度在本實驗中直接影響實驗結果，熱板顯示之溫度為加熱板內部 thermal couple 量測之溫度，直接測量熱板上之溫度會有落差，因此除了設定了加熱板溫度之外，必須以 thermal couple 量測實際液晶盒之溫度，以減少實驗上手法的誤差。

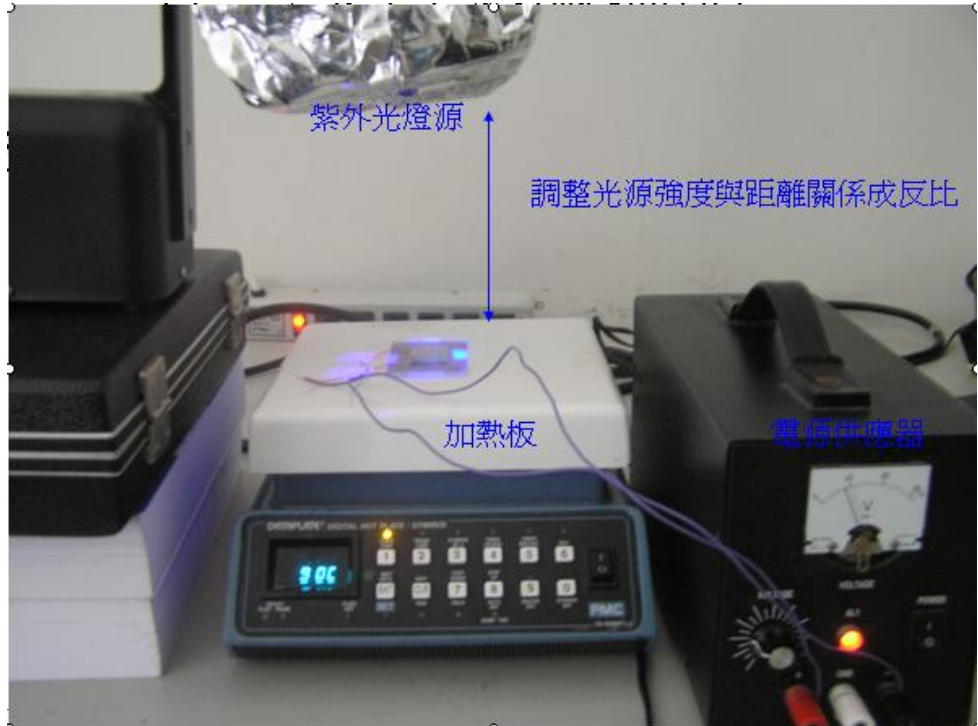


圖 3.1 相分離複合膜製程

3. 複合膜之量測：

經過相分離製程所形成的複合膜，欲測量與觀察其結構與結果，需要將兩片基板所組成的液晶盒拆開，拆解時以小刀輕敲液晶盒夾縫，拆解後複合膜附著在上基板，液晶則附著於下基板。使用原子力顯微鏡量測複合膜，需將具有複合膜結構之上基板，以丙酮清洗，之後以 DI Water 清洗並烤乾，此程序完成後再使用 AFM 與 POM 量測觀察。

3.3 量測系統

實驗上所使用的量測系統分別有偏光顯微鏡(POM)、原子力顯微鏡(AFM)以及 UV/VIS 光譜儀。利用偏光顯微鏡來觀察液晶的偏振態，而複合膜的厚度則是用 AFM 量測以及使用 UV/VIS 光譜儀測量液晶 cell gap 以及 HAN CELL 之反射光波長。

3.3.1 偏光顯微鏡

觀察液晶盒內部之結構，我們使用偏光顯微鏡 (OLYMPUS_BX51) 觀察相分離複合膜製程前後的差異，偏光顯微鏡可選擇穿透模式與反射模式觀察為結構，利用 CCD 將顯微鏡觀察之影像傳送至電腦銀幕，並由電腦軟體可得到影像之實際大小。



本實驗觀察液晶盒內部液晶的排列狀態，所選用的模式為穿透模式，利用目鏡與物鏡組合，於液晶合上下加上偏光片，使用 100 倍之放大倍率觀察，並使用 CCD 鏡頭將觀察的影像擷取至電腦。實驗上最常使用為穿透式觀察液晶的排列狀態，搭配之上下偏光片角度為可調式，觀察液晶排列狀態，通常需將上下偏振片角度調整為垂直 90° ，並配合電壓驅動，觀察液晶驅動後之亮態與暗態。



圖 3.2 偏光顯微鏡

3.3.2 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope)

AFM (Veeco_dimension 3100)是利用試片表面跟探針尖端的作用力，即凡得瓦力相吸或相斥的作用力，使得探針懸臂產生彎曲偏移。藉由試片表面掃描過程中，即時紀錄掃描裝置於懸臂上下偏移過程所進行的高度回饋量，進而產生樣品表面形貌的影像。AFM幾乎不受成像環境的限制，不論是在真空、大氣或者是液面下皆能操作，且分析的樣品不限定是導體。

AFM的操作模式通常可分為接觸式、非接觸式與輕敲式(tapping mode)三種：

(1) 接觸式：在接觸式操作下，探針與樣品間的作用力是原子間的排斥力，由於

排斥力對距離非常敏感，所以接觸式AFM較容易得到原子解析度。在一般的接觸式量測中，探針與樣品間的作用力很小，約為 10^{-6} 至 10^{-10} N (Newton)，量測時控制適當的作用力極為重要，較大的作用力通常可得到較佳的解析度，但作用力過大會損壞樣品表面。

(2) 非接觸式：另外一種無需損壞量測表面的方式為非接觸式，這是利用原子間的長距離吸引力『凡德瓦爾力』來運作。因為是非接觸式，凡德瓦爾力對距離的變化非常小，因此必須使用調變技術來增強訊號對雜訊比，便能得到等作用力圖像，這也就是樣品的高度影像。一般非接觸式AFM只有約50nm (10^{-9} m) 的解析度，但在真空環境下操作，其解析度可達原子級的解析度，是AFM中解析度最佳的操作模式。

(3) 輕敲式：第三種輕敲式AFM則是將非接觸式加以改良，其原理係將探針與樣品距離加近，然後增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變，再利用類似非接觸式的回饋控制方式，便能取得高度影像。此操作模式需要控制好掃描頻率，當待測物表面較不平整時，需降低掃描頻率，掃描結果才不至於大幅震盪。

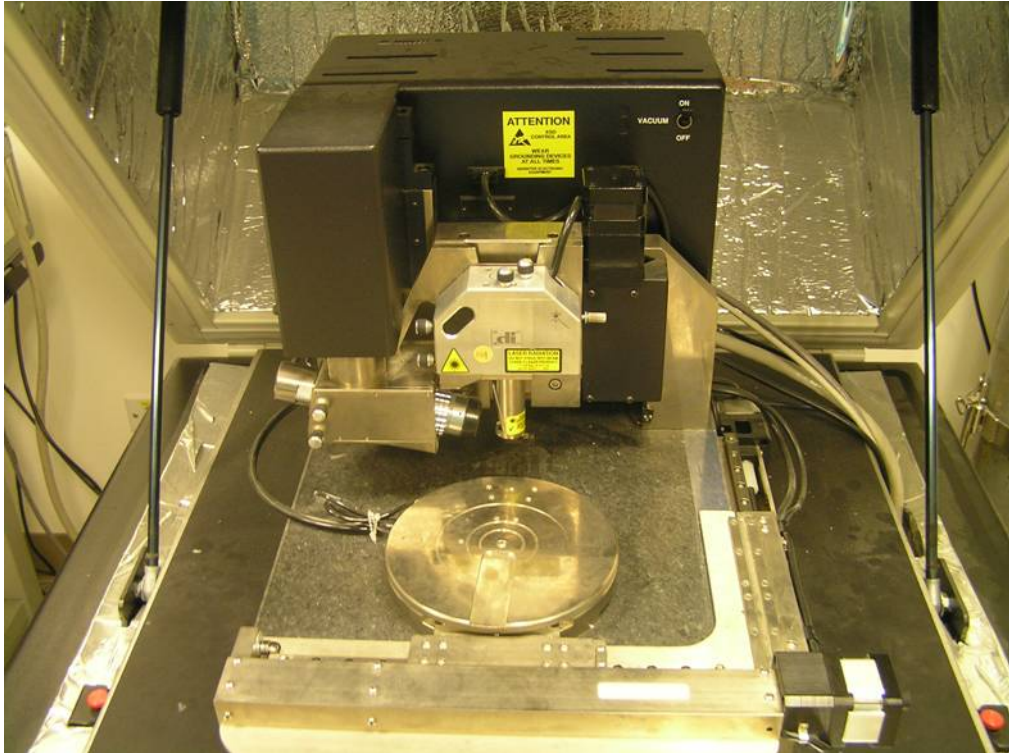


圖 3.3 原子力(Atomic Force Microscope)顯微鏡



實驗中利用AFM量測複合膜的厚度及平均表面粗糙度，並將掃描後的影像以3D影像顯現出來。AFM的使用模式為tapping mode，使用此儀器量測出複合膜的結構，對於實驗參數的改善有極重要的幫助。

3.3.3 UV/VIS 光譜儀

光譜儀 (LAMBDA 950_Perkin Elmer) 是使用在紫外光至近紅外光的測量波長範圍，波長為 175 ~ 3300nm，測量待測物對特定波長的吸收率。光譜儀的組成部分有光源、分光器、樣品槽、偵測器。其包含光學、電子、電氣和機械元件，並配合微電腦數據整理。我們將用此測量 cell gap 以及 HAN cell 之反射波長。cell gap 測量可由公式表示[29]，基本概念為液晶空盒具有兩個反射介面所產生的干涉現象，經由計算可得知液晶空盒之厚度。其中 n_{gap} 為液晶空層之折射率， d_{gap} 為液晶層厚度，例如：經由以 8um Spacer 組成之 HAN CELL， λ_1 為 842nm、 λ_2 為 455nm， $\lambda_1 \lambda_2$ 間距中的 peak 數 33，實際量測結果為 7.9 μm 。

$$n_{gap} d_{gap} = \frac{(x-1)\lambda_1\lambda_2}{4(\lambda_1\lambda_2)} \quad (3.1)$$

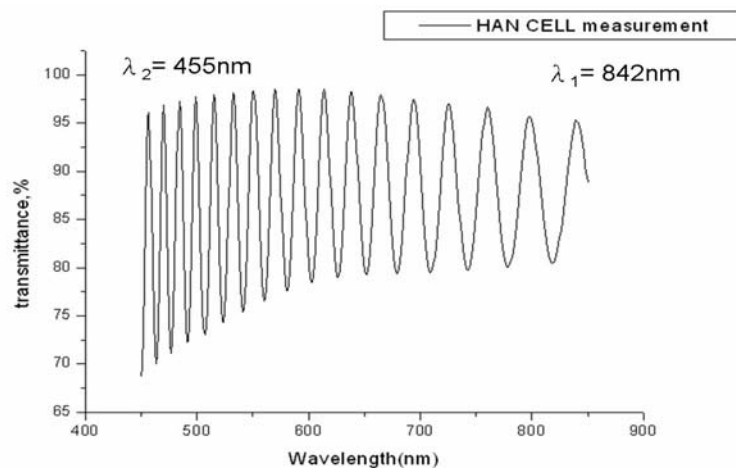


圖 3.4 使用光譜儀量測 8um 所組合的 HAN CELL

反射光譜的量測需搭配反射鏡物件置於樣品槽內，並且須對偏振片做角度校正，其主要量測順序有兩個步驟：(一) 校正偏振片之角度 (二) 直接測量波長與反射率之關係。

(一) 校正偏振片之角度：將波長設定在 400nm，固定一偏振片，並設定另一偏振片轉動角度為 $0^{\circ}\sim 180^{\circ}$ ，量測穿透率結果得知兩偏振片之垂直與平行角度。

(二) 測量波長與反射率之關係：將待測樣品放入樣品槽，待測物上方加一反射鏡，加電壓與非加電壓直接量測可見光波長之反射。

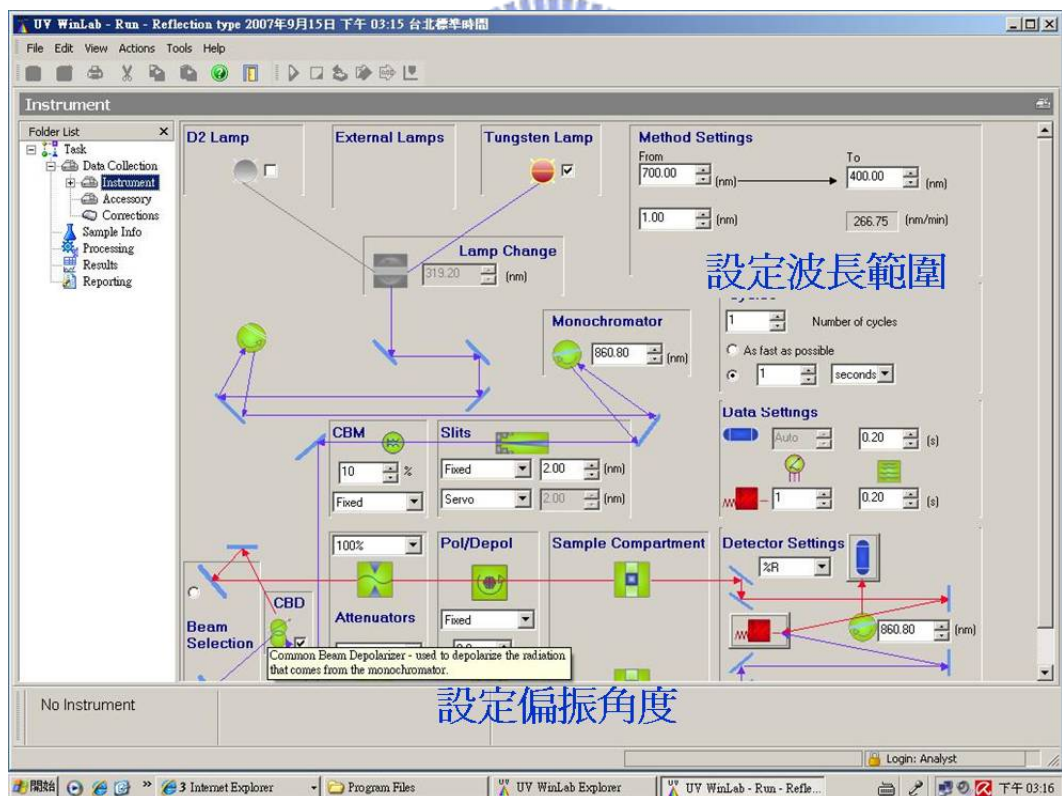


圖 3.5 光譜儀反射模式操作設定

第四章 實驗結果與討論

本章將探討 PSCOF 形成的製程條件，在進行相分離製程時紫外光的照射強度會直接影響膜的成型與否，要達到膜的形成並且具有良好的平整度，紫外光強度的控制顯得格外重要。另外，溫度的控制也是其中的關鍵，要形成 PSCOF 且 RM 分子具有垂直排列結構，是需要將相分離製程時的溫度控制在 isotropic 溫度以下，此溫度條件是有別於利用 NOA65 所形成的 PSCOF。

除了製程參數條件的探討，之後並探討已經形成 PSCOF 結構的液晶盒，液晶盒內部液晶的排列，可利用偏光顯微鏡觀察相分離製程前後的差異，並施加電場觀察液晶的驅動狀態。而形成的薄膜表面結構與厚度的量測，是以原子力顯微鏡量測，藉由量測結果比較，來測試出最佳的製程條件。實驗最終結果由於 PSCOF 形成使得液晶層的厚度變小，之後經由光譜儀量測之液晶盒之反射光譜，反射光波長因 PSCOF 的形成而使得反射波長改變。

4.1 RM 溫度與相位之變化

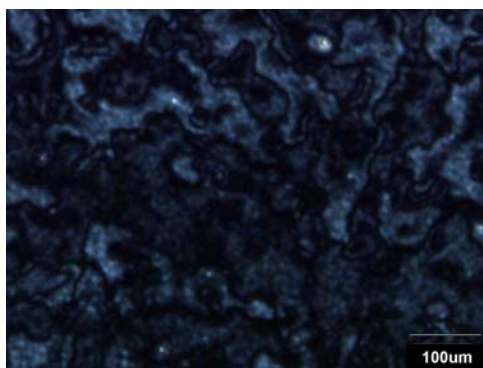
在本實驗中聚合反應時的溫度控制是很重要的，因溫度的改變會對於實驗結果有明顯不同的影響。此實驗所用的材料為 RM-28B，為了觀察溫度對於 RM 相位的變化，我們利用加熱器加熱，以偏光顯微鏡觀察不同溫度下 RM 的相變化。利用偏

光顯微鏡的觀察，液晶相溫度的範圍可以由表 4.1 得知，nematic phase溫度是介於 70 °C ~ 94 °C。而圖 4.1 顯示RM在各溫度下偏光顯微鏡所看到的影像，溫度在加熱至 70 °C以上時，液晶開始劇烈變化。

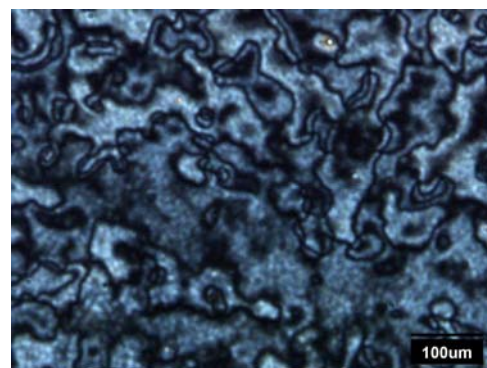
為了使經由相分離後的 PSCOF 具有垂直排列，相分離製程之溫度需要控制在 nematic phase 溫度，之後我們將觀察製程溫度對於相分離複合膜的影響。

Phase	Crystal	Nematic	Isotropy
Temp.	< 70 °C	70°C ~ 94 °C	> 98.5 °C

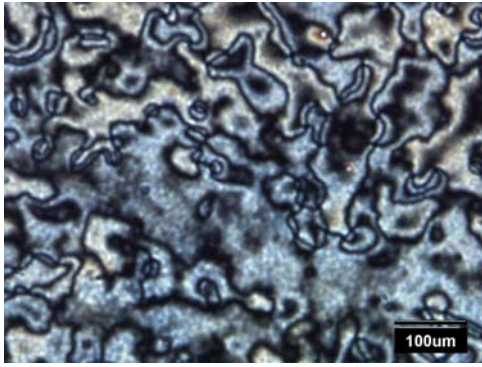
表 4.1 RM-28B 溫度與相變化



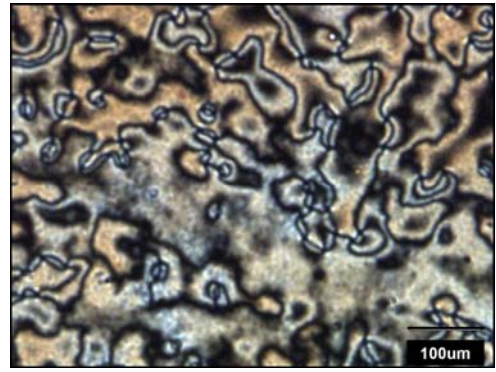
(a)



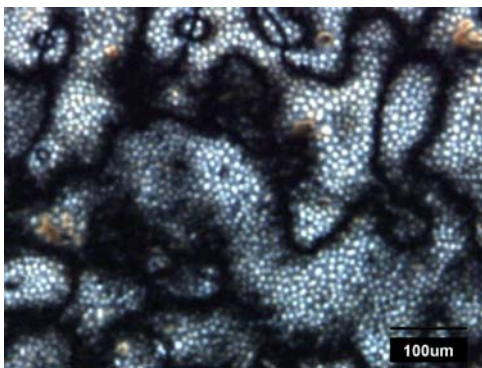
(b)



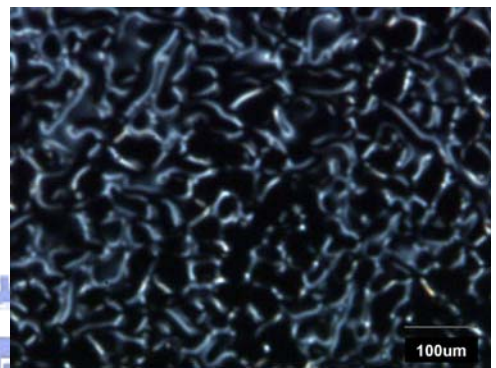
(c)



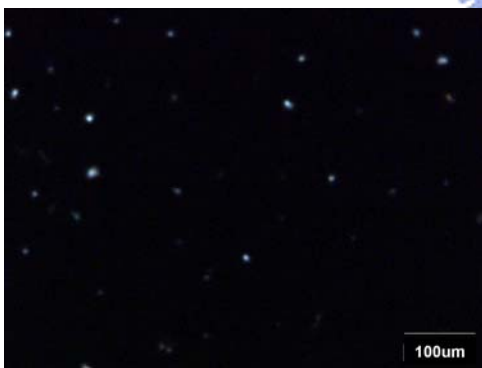
(d)



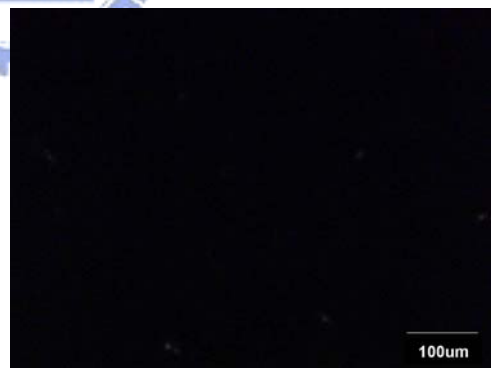
(e)



(f)



(g)



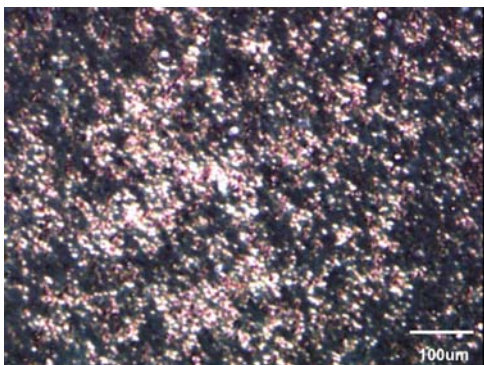
(h)

圖 4.1 RM-28B在偏光顯微鏡下的溫度變化。(a) 40 °C (b) 70 °C (c) 75 °C (d) 90 °C (e) 95 °C (f) 97.5 °C (g) 98 °C (h) 98.5 °C，94 °C至 98.5 °C為nematic與isotropic間的轉態變化。

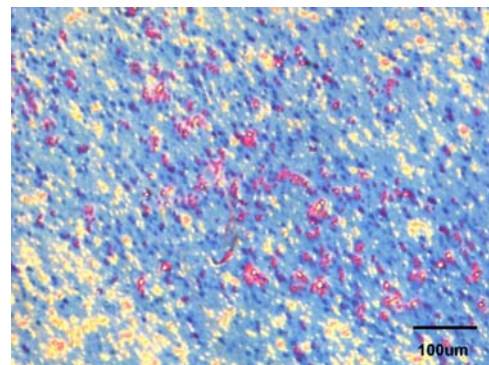
4.2 使用 VA PI

相分離複合膜的應用通常使用於水平排列之液晶盒，液晶盒內部的結構為，下層 ITO 基板具有 PI 配向膜，而上層基板為 ITO 玻璃並無配向層，液晶的排列是決定在下基板的配向。若使用 HAN Cell (Hybrid Aligned Nematic) 製作的相分離複合膜，需要考慮 RM 分子在 ITO 介面上是否具有垂直排列特性，我們將探討 RM 是否需要垂直配向的配向膜。

將混合均勻的 RM 溶液(87.5wt% ZOC5119 與 12.5wt% RM_28B)，以毛細力吸附方式灌入 $8\mu\text{m}$ spacer 所組成的 HAN Cell，並在室溫下以偏光顯微鏡觀察液晶的排列狀態。圖 4.2 為觀察結果，結果發現在沒有使用 VA PI 配向膜時，液晶排列會不均勻，而使用 VA PI 配向膜時液晶可呈現良好排列。因此在實驗的步驟上，我們在 ITO 玻璃上塗佈一層 VA PI 塗佈，目的在使液晶具有良好之排列。



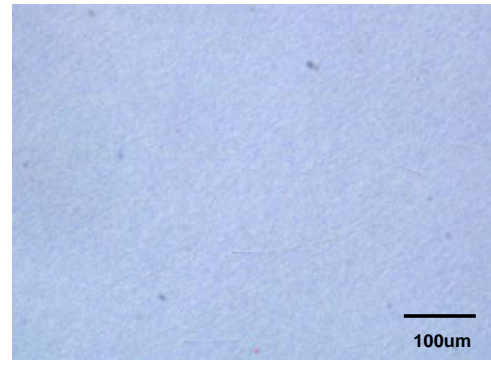
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4.2 比較 HAN Cell 結構，具有 VA PI 與否，液晶的排列狀態。(a)無 PI，暗態(b) 無 PI，亮態(c)上基板具有 VA PI，暗態(d) 上基板具有 VA PI，亮態。由圖得知 ITO 表面與液晶層之介面，使液晶層內部排列不佳。



4.3 紫外光的光強度的測試

在之前的實驗我們針對材料溫度變化測試與探討液晶排列與 VA PI 的影響，之後將針對 PSCOF 的形成最主要的關鍵，相分離時紫外光的強度控制進行實驗，從實驗中來取得光強度的製程參數。

在本實驗中我們所使用的液晶為向列型液晶(CHISS0-ZOC5119)混合 12.5wt% RM，以毛細力吸引方式灌入 $8\mu\text{m}$ spacer所組成的液晶盒內，紫外光照射強度在 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 至 $2\text{uW}/\text{cm}^2$ 間共取得六個參數點，在溫度 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 時分別以紫外光照射，比較相分離製程 30 分鐘與 60 分鐘兩種製程參數。

經由照光後得知，紫外光源強度 $15\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 至 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 之照射，皆會使液晶盒內部完全固化，由外加電壓於液晶無法驅動，可判定複合膜形成前已固化。

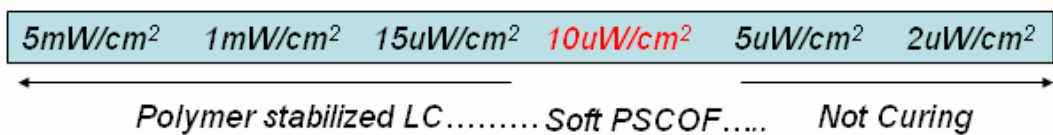
而液晶盒經由 $5\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 與 $2\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 之紫外光照射後，施以外加電壓驅動，液晶分子可被驅動，但經過膜厚之量測無膜之形成，因此判斷光源強度太弱，未有相分離現象產生。

最後由實驗結果，以光強度 $10\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 進行相分離，照光時間 30 分與 60 分皆有複合膜產生，比較兩製程條件，製程時間 30 分鐘之複合膜未完全固化，而製程時間 60 分鐘所產生之複合膜完全固化，之後實驗將固定此照光條件。

比較使用 RM 與 NOA65 形成 PSCOF 之製程，RM 之照光時間較長而照光強度需要極弱的光強度，原因為 RM 對於紫外光的吸收太強，因此需要降低照光強度，並延長照光時間。



Curing time 30 mins :



Curing time 60 mins :

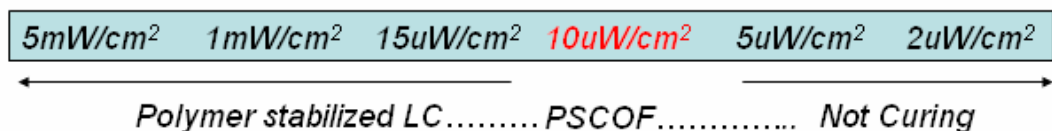


圖 4.3 PSCOF 膜形成條件與紫外光強度、照光時間之關係

4.4 製程溫度對於複合膜的影響

4.4.1 膜厚與溫度

經過不同紫外光強度進行相分離實驗，測試出光源強度在 $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 可形成 PSCOF，我們將進一步改變相分離時的溫度條件，在固定光源強度為 $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 下，針對RM於nematic phase與isotropic間 不同溫度進行測試。

在溫度之取樣設定為 75°C 至 120°C 中，分別取 8 個溫度測試點，reactive monomer RM-28B在 75°C 至 94°C 溫度區間為Nematic phase， 105°C 與 120°C 為 isotropic phase。

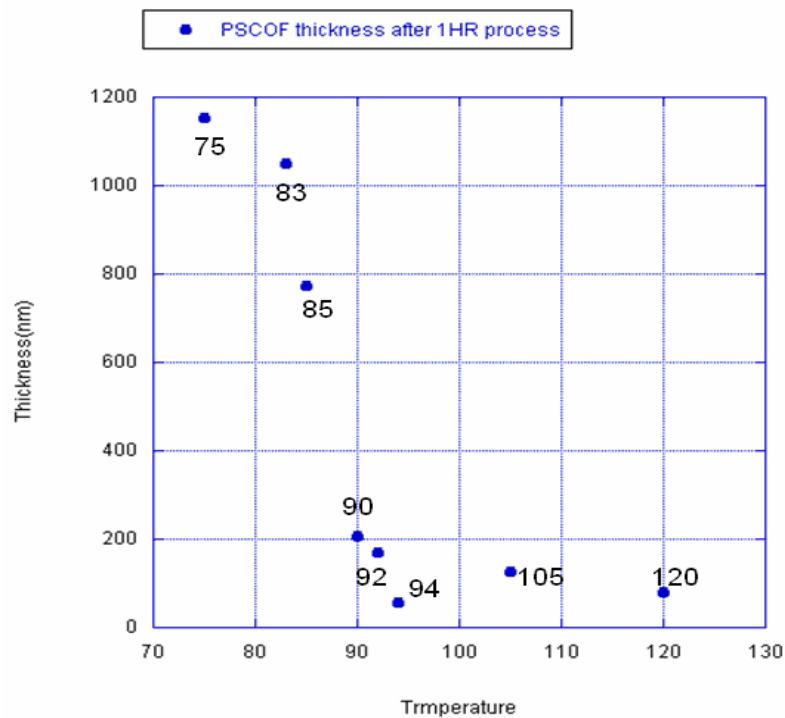
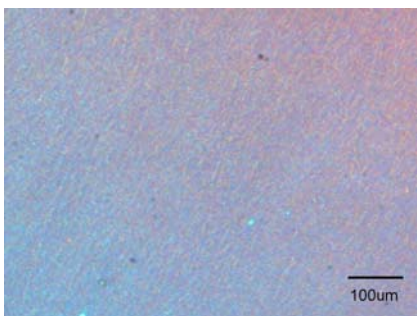
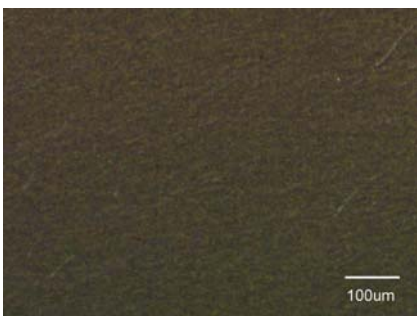




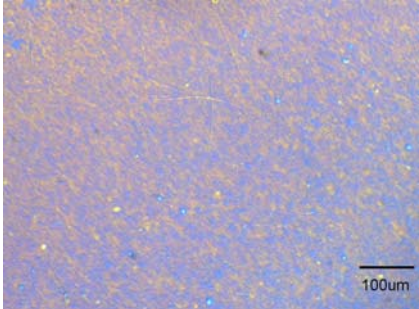
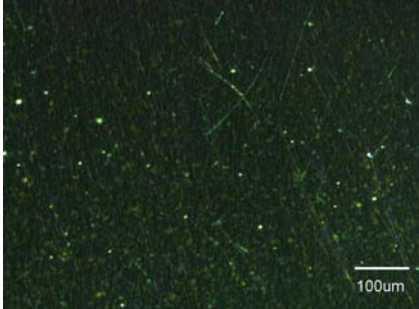
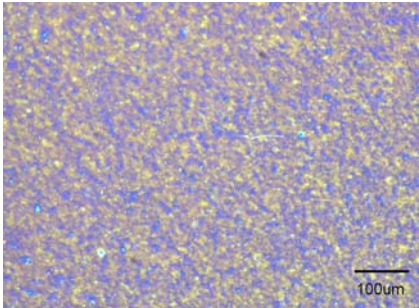
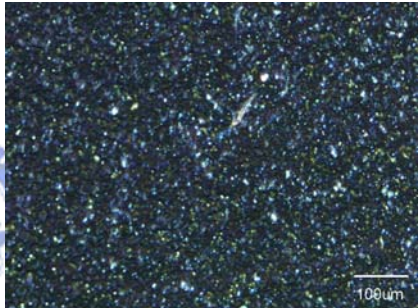
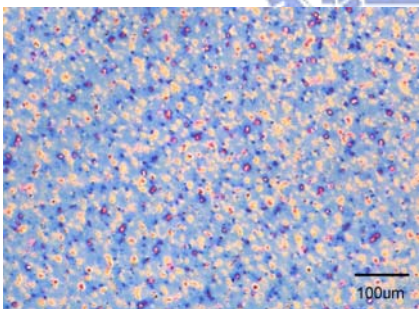
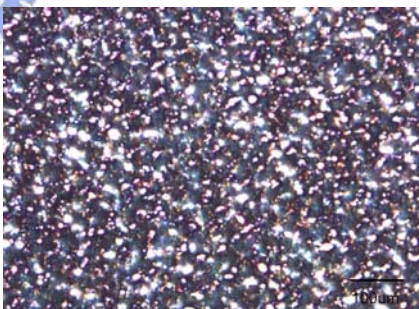
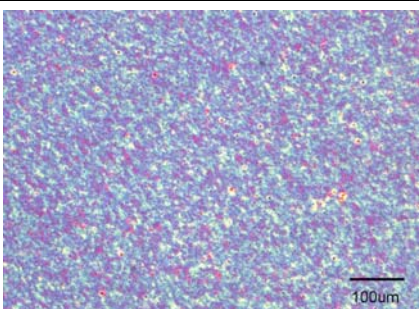
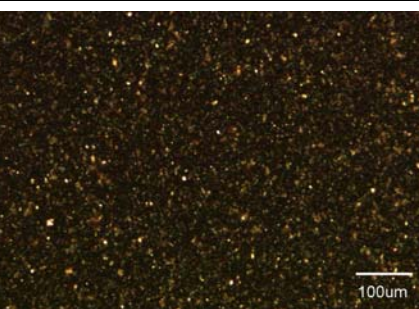
圖 4.4 PSCOF 膜厚對應製程溫度的改變

從液晶與RM的調配比例上得知，使用 12.5wt% RM在 8 μm 液晶盒厚度所形成的向分離複合膜，約為 1 μm 。證實結果液晶盒厚度在 8.2 μm 時，75 $^{\circ}\text{C}$ 時所形成的相分離複合膜之膜厚為 1.154 μm 。而改變溫度在 90 $^{\circ}\text{C}$ 時所形成的膜厚為 207.64nm，溫度再提高至 120 $^{\circ}\text{C}$ 時，膜厚降至 81.59nm。由於溫度升高會使RM的聚合作用速度變慢，尤其溫度到達 120 $^{\circ}\text{C}$ 時，12.5wt% RM與液晶混合之溶液為 isotropic下，複合膜形成速度會更慢，如果要在高溫下進行相分離需要更久的照光時間。

PSCOF膜厚對應製程溫度的改變，在 70 $^{\circ}\text{C}$ 至 90 $^{\circ}\text{C}$ 溫度與膜厚的對應曲線變化較大，當溫度升高至 92 $^{\circ}\text{C}$ 至 120 $^{\circ}\text{C}$ 間膜厚與溫度的對應曲線變化較小，而溫度 94 $^{\circ}\text{C}$ 為RM之nematic至isotropic轉態溫度區間，膜厚最低為 56nm。

之後並在 POM 觀察液晶盒的內部排列，下圖為液晶不同溫度下之液晶盒內部排列情形：

溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	亮態	暗態
75		

83		
90		
92		
94		
105		

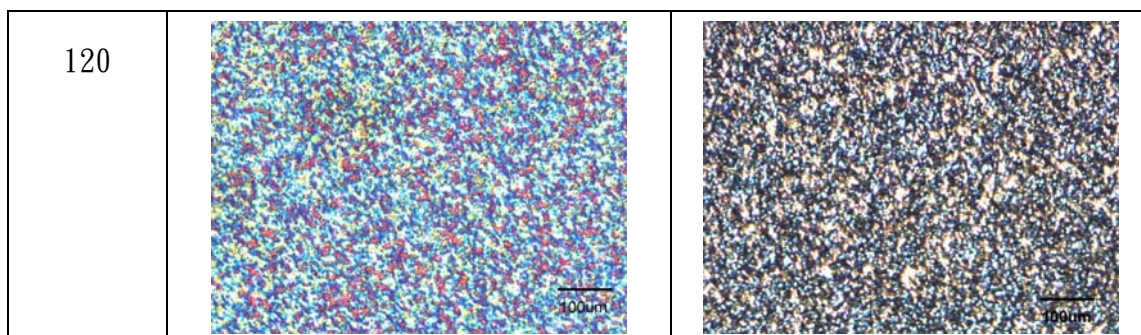


圖 4.5 在不同溫度下進行相分離，照光時間為一小時，之後再 POM 下所觀察液晶盒之亮態與暗態。

由圖 4.5 比較不同溫度下之製程結果，得知提高製程溫度使液晶之排列降低，尤其是在 isotropic 溫度下，形成的複合膜排列為無次序性。實驗欲製作具有垂直排列之 PSCOF，無法在 isotropic 下製程，將在 nematic phase 下尋找最佳溫度。



4.4.2 驅動電壓與溫度的影響

本章節將討論製程溫度對液晶盒驅動電壓的影響，使用 $8\ \mu\text{m}$ HAN Cell 在 $75\ ^\circ\text{C}$ 與 $90\ ^\circ\text{C}$ 進行相分離，並在偏光顯微鏡下觀察液晶的驅動。實驗中由偏光顯微鏡下觀察液晶的驅動，得知相分離溫度 $75\ ^\circ\text{C}$ 的液晶盒驅動電壓須達到 $100\ \text{V}$ (圖 4.6)，雖然在 $75\ ^\circ\text{C}$ 相分離後液晶有較好之排列，但是驅動電壓很高，故 PSCOF 的製程溫度不適合於 $75\ ^\circ\text{C}$ 。高驅動電壓的原因為液晶層內部尚有殘餘的 RM，經過紫外光固化後，驅動液晶需要較高的電壓，如果要降低驅動電壓，必須要降低液晶層內部 RM 的殘餘量，因此可以嘗試提高製程溫度，延長聚合作用的時間，以降低驅動電壓。

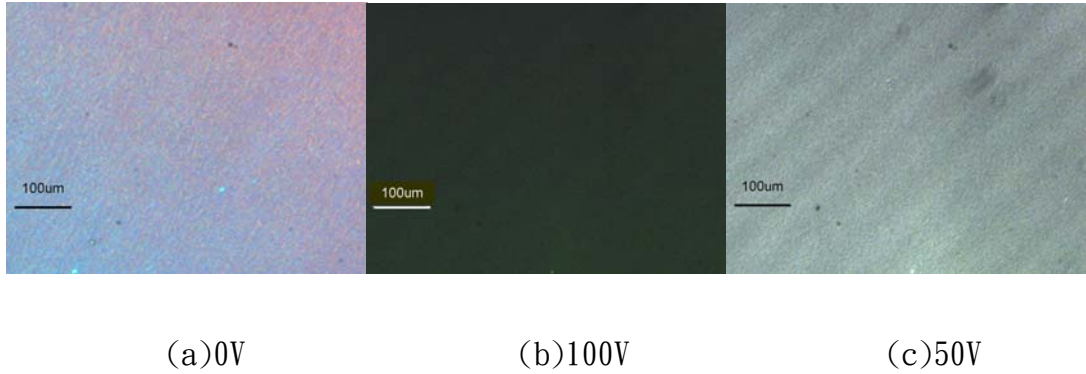
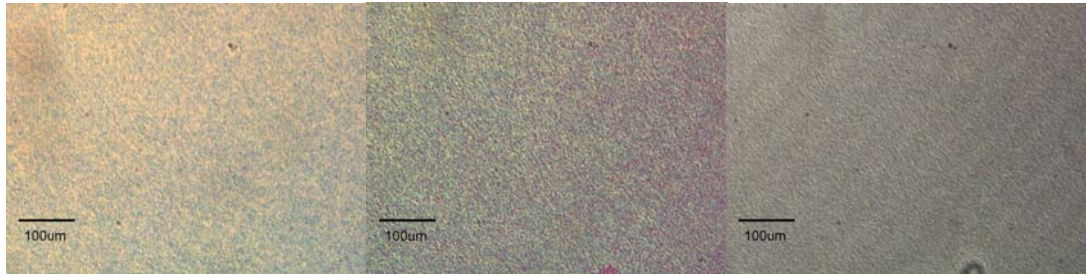


圖 4.6 複合膜形成的製程溫度在 75 °C 液晶盒，外加電壓驅動於偏光顯微鏡下的觀察。圖(a)(b)(c)為製程溫度在 75 °C 時形成PSCOF結構之液晶盒，分別驅動電壓為 0 V、100 V、50 V。

由於以溫度 75 °C 進行相分離所形成的液晶盒須要高電壓才能驅動，為了降低驅動電壓，我們提高相分離時的溫度，將溫度設定在 90 °C 時進行相分離，同樣紫外光照射時間為一小時，紫外光強度同樣為 $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，加電壓觀察液晶盒內部的驅動。

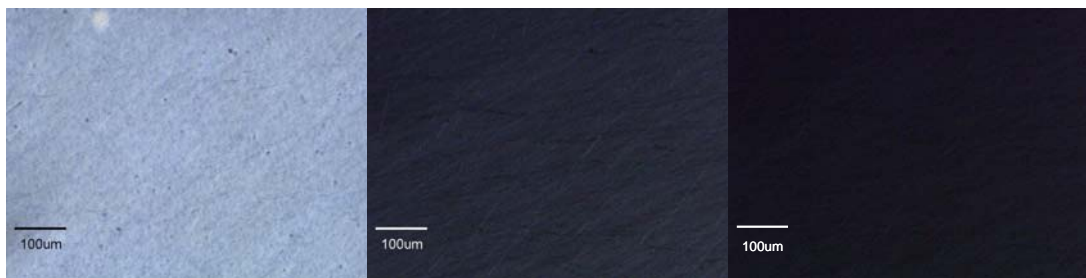
觀察以 90 °C 進行相分離之製程結果，如圖 4.7。液晶的驅動僅需 5 V 即可，但由於複合膜之排列不佳，致使暗態不明顯。從實驗得知從 75 °C 製程提高溫度至 90 °C，可降低驅動電壓，但相對液晶排列確不佳。為了保持在低驅動電壓與複合膜具有良好排列，可以在相分離同時外加電壓，使複合膜固化後呈現垂直排列。因為複合膜具有垂直排列，使加電壓 5 V 時呈現明顯暗態，甚至提高電壓至 10 V 時，暗態更明顯，且具有灰階作用。



(a) 0 V

(b) 5 V

(c) 100 V



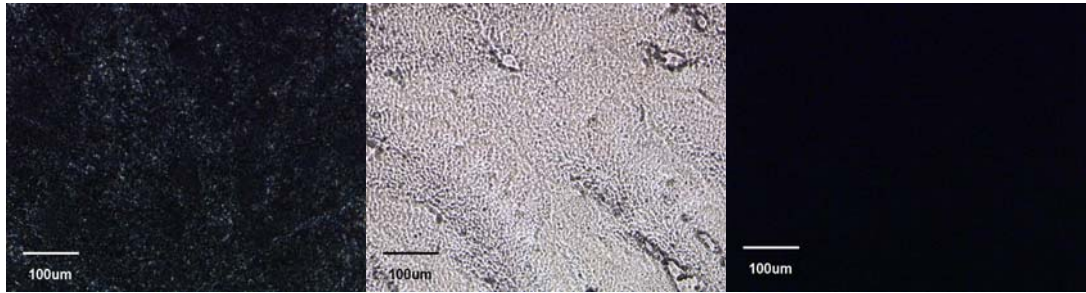
(d) 0 V

(e) 5 V

(f) 10 V

圖 4.7 複合膜形成的製程溫度在 90 °C 液晶盒，外加電壓驅動於偏光顯微鏡下的觀察。(a)(b)(c) 為製程溫度在 90 °C 時形成 PSCOF 結構之液晶盒，分別驅動電壓為 0 V、5 V、100 V。(d)(e)(f) 為製程溫度在 90 °C 並外加 DC 8 V 時形成 PSCOF 結構之液晶盒，之後分別加電壓 0 V、5 V、10 V 驅動。

由圖 4.8 為將液晶盒打開後，以丙酮與清水清洗複合膜，之後在偏光顯微鏡下觀察，比較相分離時加電壓 DC 8 V 與無外加電壓，對於複合膜的排列。由圖發現複合膜的形成，在無外加電壓時複合膜會隨下基板摩擦配向之方向排列，而加電壓 DC 8V 同時進行相分離，可以使複合膜成垂直排列，在偏光顯微鏡下觀察，各角度皆呈現暗態。



(a)暗態

(b)亮態

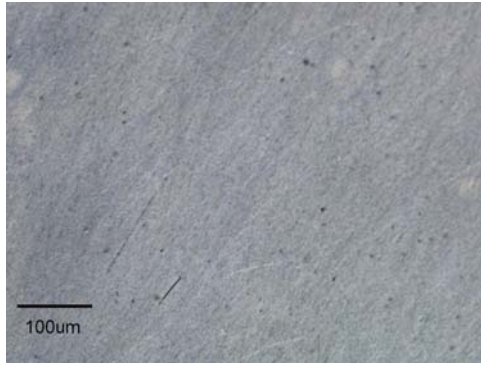
(c)暗態，DC 8 V

圖 4.8 相分離複合膜於偏光顯微鏡下之觀察。(a)(b) 製程溫度在 90 °C之相分離複合膜亮態與暗態，(c) 製程溫度在 90 °C並外加DC 8 V所形成之向分離複合膜。

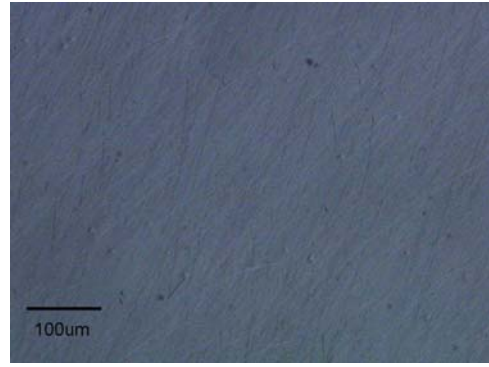
4.5 最佳之製程條件結果

將相分離複合膜形成的製程溫度控制在 90 °C時，可以降低液晶盒的驅動電壓，但是形成的複合膜排列並非垂直排列，故我們外加電壓DC 8 V使複合膜在相分離時分子同時具有垂直排列。而量測複合膜的膜厚度只有 207.64nm，約五分之一的RM經相分離膜成型，如果要將液晶與RM分離完整需要紫外光照射時間延長至兩小時。

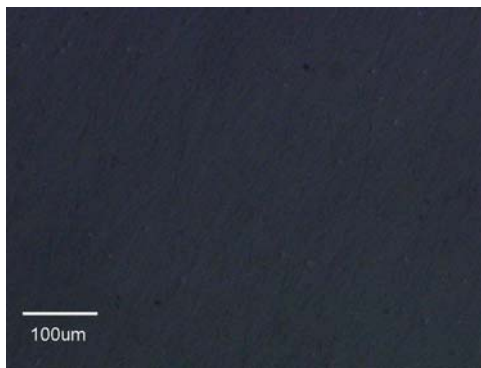
最後之製程條件結果，圖 4.9 。其表示為相分離後POM下觀察電壓的驅動，厚度 8.8 μm之混合配向排列的液晶盒，外加DC 8 V電壓並同時進行相分離，照射時間為 2 小時。結果其具有灰階現象，並且驅動電壓比 75 °C時降低。



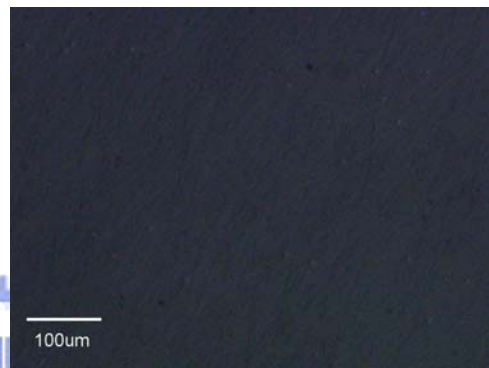
(a) 0 V



(b) 10 V



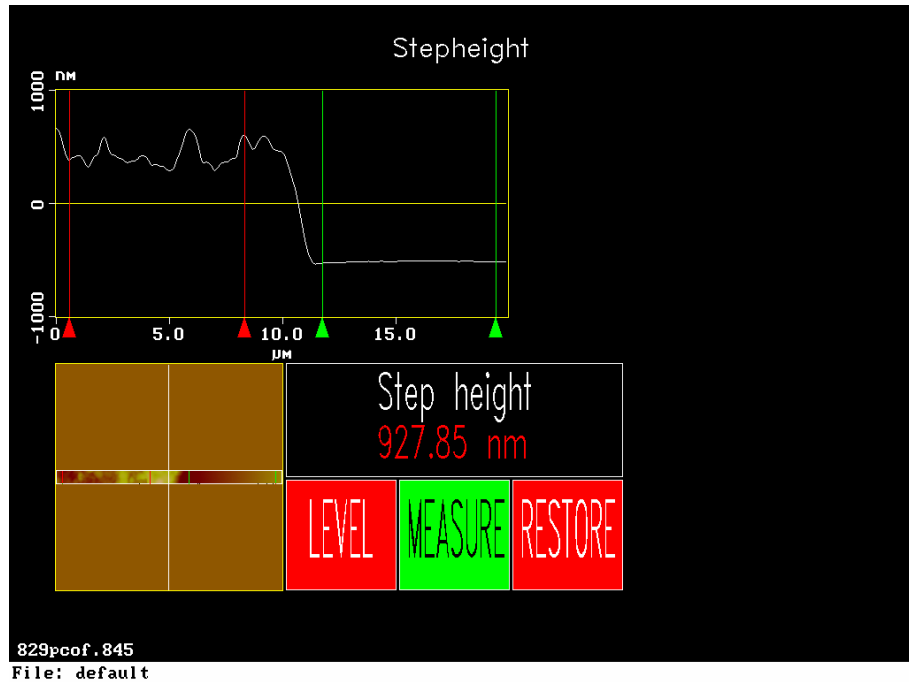
(c) 20 V



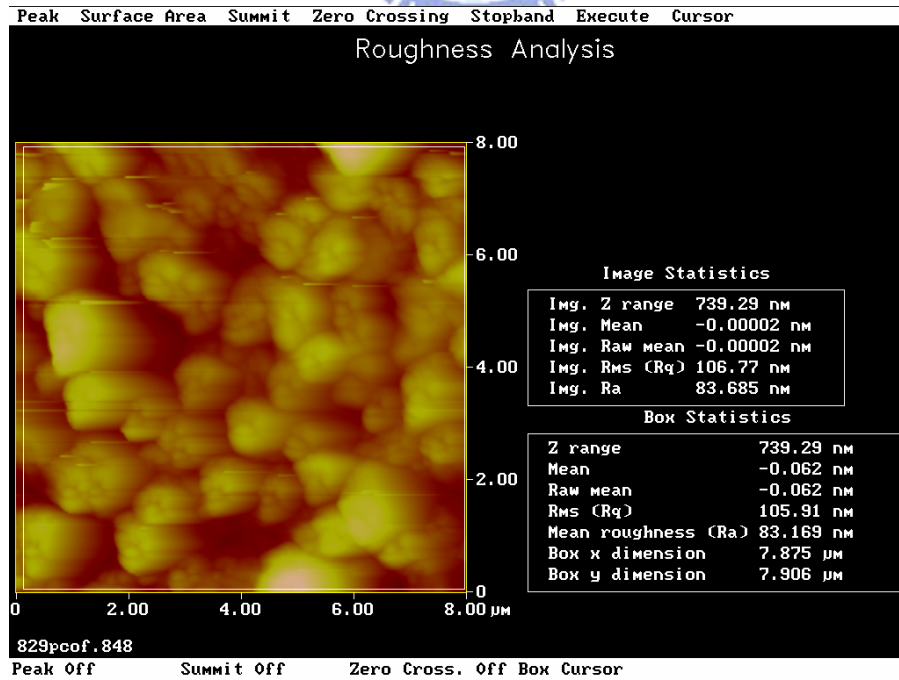
(d) 30 V

圖 4.9 相分離時外加輔助電壓 DC 8 V，照光時間兩小時後，在 POM 下觀察液晶的驅動。

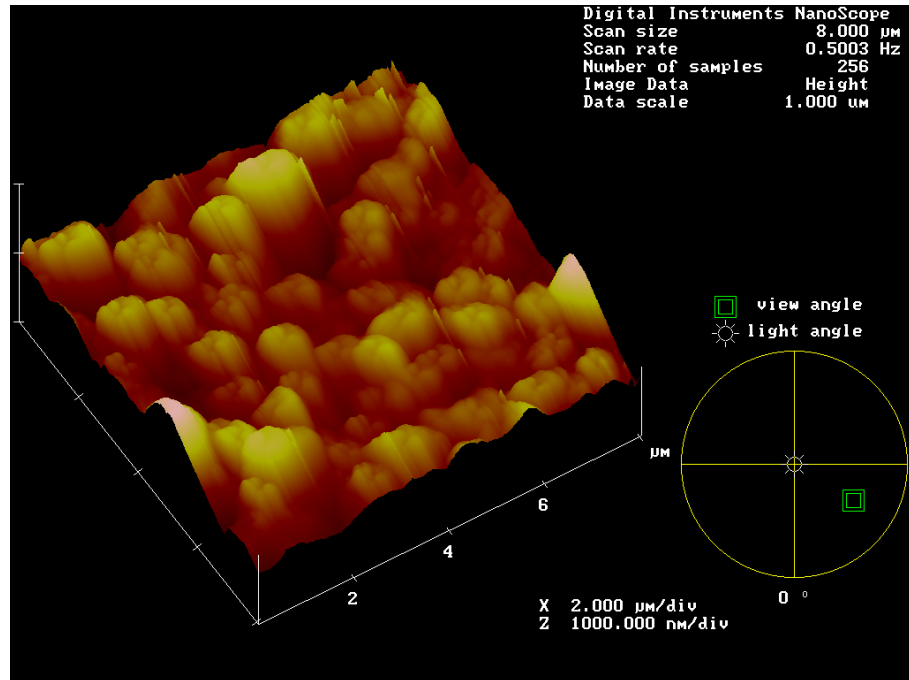
複合膜的厚度與表面粗糙度，經過 AFM 量測結果，複合膜的厚度為 927nm，而表面粗糙度為 83.169nm，相分離後以 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 紫外光照射 30 分鐘，仍不影響液晶驅動，我們可以得知液晶層與複合膜層相分離已完整，下圖為 AFM 量測之結果。



(a)膜厚度



(b)膜平均表面平整度



(c)3D 立體圖

圖 4.10 加電壓DC 8 V在 90 °C時製程時間兩小時所形成的相分離複合膜(a) 膜厚度(b) 膜平均表面平整度(c) 3D立體圖。

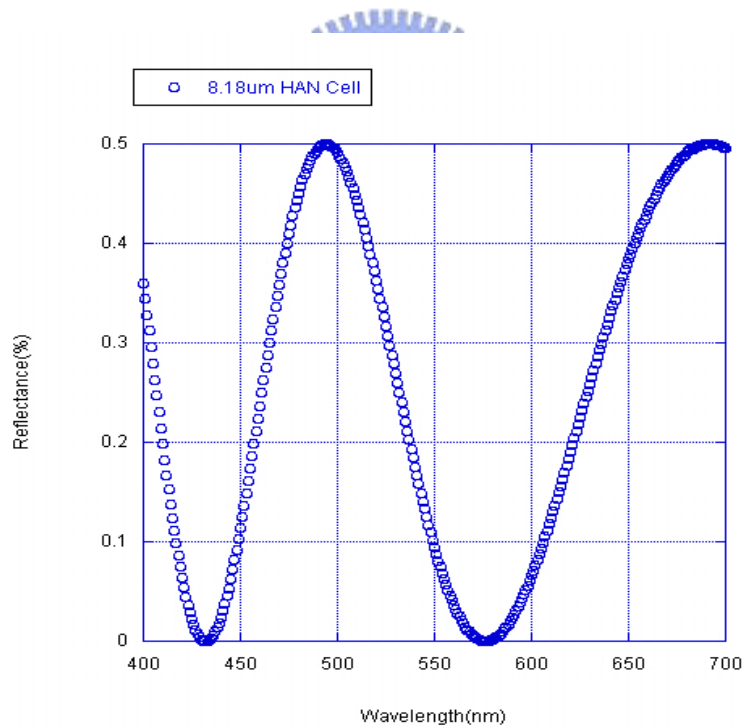
4.6 測量反射光譜

混合配向液晶盒(HAN Cell)最常應用在反射模式[30][31]，實驗的反射光譜測量，是利用HAN Cell與單片偏光片與反射鏡搭配進行測量，由於液晶混合配向對於單一波長具有四分之一相位差變化，決定於Cell Gap與液晶之 Δn ，因入射光與反射光之偏振態產生 90°之相位變化，故反射波具有單一波長之濾波作用，當外電壓驅動時液晶呈現垂直單一方向排列，因此無濾波作用。

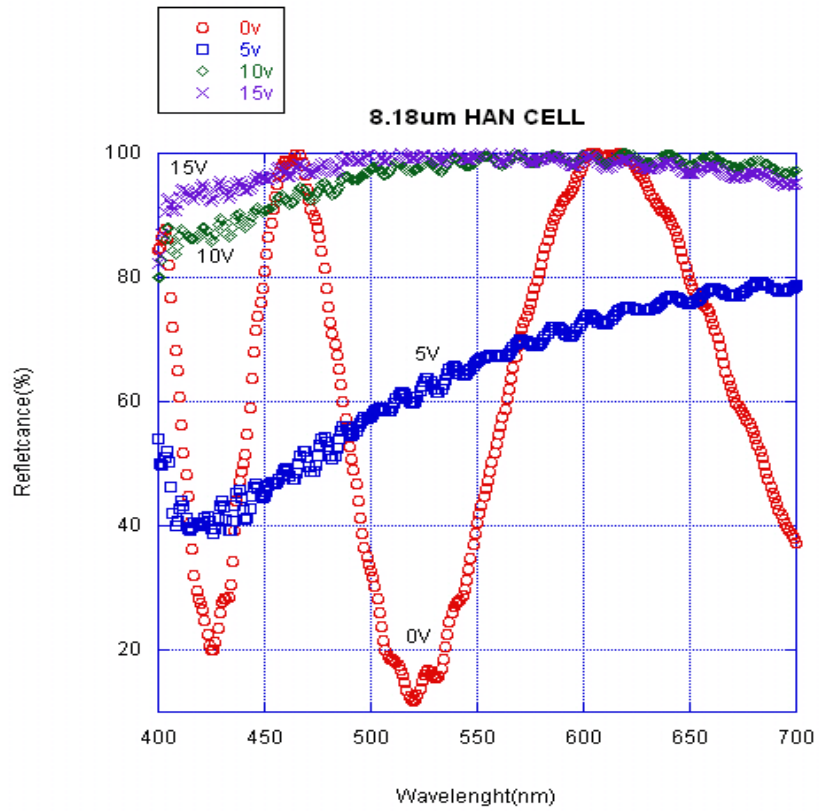
比較實際量測 HAN Cell 反射波長與模擬之結果，量測 8.18 μm 之最低反射率

位於 521nm 與 428nm，而計算之結果為 578nm 與 433nm。模擬結果與量測數據曲線趨勢接近，但模擬值為計算 ZOC_5119 液晶之反射率，未考慮內部少量之 RM，實際上液晶層內部有 12.5wt% RM，因此在反射率之波長有些微不同。

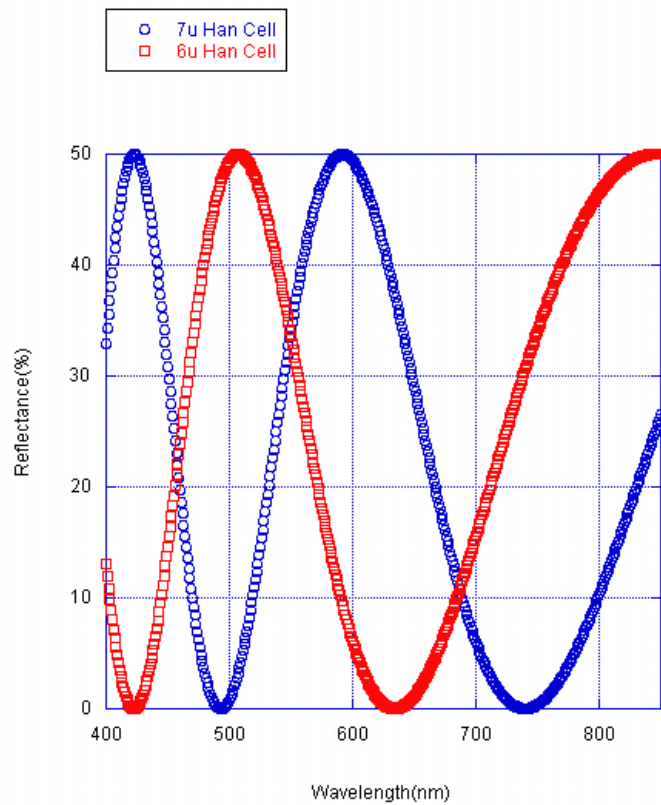
經過相分離製程液晶層厚度由 $8.1\mu\text{m}$ 降至約 $7.1\mu\text{m}$ ，經反射率量測並比較 $7\mu\text{m}$ HAN Cell 反射波長之模擬值，量測的反射率曲線與模擬曲線接近，但波長對應反射率有偏移，由於複合膜的表面平均粗糙度為 83.168nm ，需要再降低表面平均粗糙度對於液晶排列的影響。



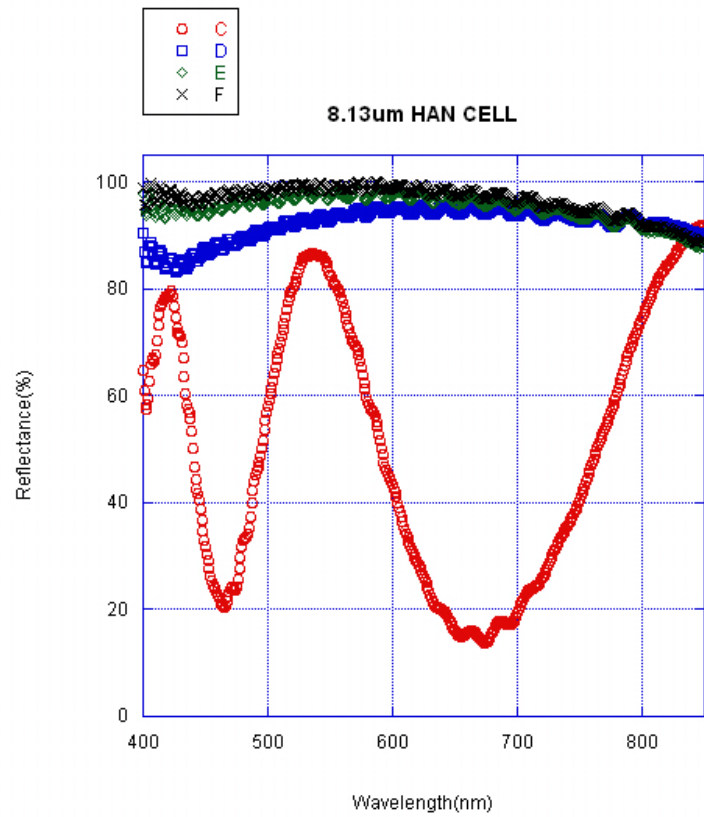
(a) 模擬液晶層厚度 $8.18\mu\text{m}$ 之 HAN Cell 反射



(b) 8.18 μm HAN Cell 在不同驅動電壓下之反射率



(c) 模擬液晶層厚度 $7\mu\text{m}$ 與 $6\mu\text{m}$ 之 HAN Cell 反射



(d) 8.13um HAN Cell 經相分離後在不同驅動電壓下之反射率

圖 4.11 不同液晶層厚度，波長與反射率之關係，圖 (a)(c) 為模擬之結果，圖 (b)(d) 為實際量測結果。

第五章 結論與未來展望

5.1 討論與結論

本論文在製程上所遇到的問題在於紫外光源的控制與製程溫度的選擇，由實驗結果得知相分離時的光源須控制在 $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，比較使用NOA65 之相分離複合膜製程，本實驗的光源強度需要比傳統NOA65 所形成的複合膜光源強度小 100 倍以上，才可以將複合膜形成於混合配向液晶盒，由於此極微弱之光源強度，不需使用平行光源即可達到均勻的光強度。

而製程溫度的控制直接影響複合膜的 formed 跟排列，經過實驗的結果後，得知欲形成垂直配向之複合膜，並無法將光固化單體的製程溫度控制在isotropic下，我們在製程溫度上的選擇需要藉由不同實驗條件結果，取得最佳製程條件。經過實驗的驗證，最後得到結論，相分離的製程溫度與複合膜的 formed 速度成反比，並且需要以外加輔助電壓使複合膜的分子排列具有一致性，將複合膜的製程溫度控制在 90°C ，得到最後實驗結果。

經由實驗的結果證明相分離複合膜可以製作於混合配向液晶盒內，形成的複合膜具有垂直配向的特性，這將改變以往我們所認知的相分離複合膜，其只能應用在水平配向液晶盒，所形成的複合膜並無配向能力，只能依靠基板另一端的配向膜對液晶配向。

我們將相分離複合膜形成於混合配向液晶層內，藉由製程條件的改善，將其驅動電壓由原先高達 100V 之驅動電壓，降低至 10V。並且利用輔助電場施加於相分離進行時，有效改善相分離後複合膜的排列問題，最後經由複合膜厚度量測與混合配向液晶盒反射率的模擬，比較製程條件與理想值的差異，得到最佳結果。



5.2 未來展望

相分離複合膜技術的應用，可以提升液晶的反應速度與降低液晶盒厚度，並且可搭配在可撓式液晶顯示器與反射式液晶顯示器，其具有高度發展潛力，因此我們致力於其技術上的研究。

在本文中我們成功的將相分離複合膜結構製作於混合配向液晶盒中，雖然確定了其可行性，但其仍有許多改善空間，其中複合膜的表面平坦度為改善的重點，複合膜經 AFM 量測平均表面平坦度為 83nm，與傳統 PI 配向膜比較仍偏高，因此還需要努力去改善表面平坦度問題，希望能將表面平坦度降低，達到接近 PI 配向膜之值。之後希望將製程應用在更小的液晶盒厚度製程上，因此需要測試更多的製程條件，不論是材料的特性、製程技術以及應用的範圍都有許多需要我們再去深入探討之處。以下整理出幾點，希望未來能繼續更深入的探討相分離複合膜的技術。

我們將提出五點未來繼續研究的方向：(一)改善複合膜之表面均勻性，提升液晶的排列。(二)移除 VA PI 層結構，使相分離複合膜製程能應用在完全不需 PI 配向膜之液晶盒。(三)改變液晶與單體的混合比例並降低液晶盒厚度，改善反應速率與驅動電壓。(四)降低液晶盒厚度與補償膜的應用，改善光學特性使反射波長範圍達到 400nm~700nm 可見波長範圍。(五)將此技術應用在可撓式基板上，實現在可攜式產品之應用。

我們已將相分離複合膜形成於混合配向液晶層內，但製程技術還有許多需要繼續探討之處，未來仍須努力改善複合膜的製程條件，使此技術用最終能應用在可撓式液晶顯示器上。



参考文献

- [1] M. Katayama, *Japan Display '89. Proc. 9th IDRC*, 6 (1989).
- [2] T. Uchida, T. Nakayama, T. Miyashita, T. Ishinaba, *Asia Display' 95, Proc. 15th IDRC*, 599 (1995).
- [3] M. Kubo, Y. Narutaki, S. Fujioka, Y. Maruyama, T. Shimada, Y. Yoshimura, M. Katayama, Y. Ishii, S. Yamakawa, A. Ban, U.S. patent 6295109 B1 (2001).
- [4] D. K. Yang, J. W. Doane, *SID Intl. Symp. Digest Tech. Papers*, **23**, 759 (1992).
- [5] M. F. Schiekel and K. Fahrenschoen, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 391 (1971).
- [6] G. Asouline, M. Hareng., and E. Leiba, *Electron. Lett.* **7**, 105 (1971).
- [7] R. A. Soref and M. J. Rafuse, *J. Appl. Phys.* **43**, 2029 (1972).
- [8] F. Reinizer, *Monatsh, Chem.* **9**, 421 (1888).
- [9] O. Lehmann, *Z. Physik, Chem.* **4**, 462 (1889).
- [10] K. Iizuka, *Elements of Photonics*, John Willy and Sons, New York (2002).
- [11] J. S. Gwag, K.-H. Park, J.-L. Lee, J. C. Kim and T.-H. Yoon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1875 (2005).
- [12] V. Vorflusev, and S. Kumar, *Science*. **283**, 1903 (1999).
- [13] I. Dierking, *Adv. Mat.* **12**, 167 (2000).
- [14] J. W. Doane, N. A. Voz, B. G. Wu, and S. Zumer, *Apply. Phys. Lett.* **48**, 269 (1986).
- [15] H. S. Kitzerow, *Liq. Cryst.* **1**, 61 (1994).
- [16] N. A. Clark and S. T. Lagereall, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 899 (1980).
- [17] J.-H. Kim, V. Vorflusev, and S. Kumar, *Displays* **25**, 207 (2004).
- [18] J.-H. Kim, and S. Kumar, *Journal of Lightwave Technology* **23**, 2 (2005).
- [19] V. Vorflusev, J.-H Kim, S.Kumar, *PRAMANA-J. Phys.* **53**, 121 (1999).
- [20] Q. Wang, J. O. Park, M. Srinivasarao, Liu Qiu, S. Kumar, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 3115 (2005).
- [21] T. Qian, J.-H. Kim, S.Kumar, and P. L. Taylor, *Phys. Rev. E* **61**, 4007 (2000).

- [22] M. Y. Jin, T.-H. Lee, S.-J. Jang, J.-H. Bae, and J.-H. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 1585 (2007).
- [23] H. Furue, A. Kozuki, K. Shinkawa, and J. Hatano, *Ferroelectrics* **347**, 127 (2007).
- [24] H.-R. Kim, J.-W. Jung, Y.-J. Lee, and J.-H. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **458**, 11 (2006).
- [25] S. Matsumoto, M. Kawamoto, and K. Kizunoya, *J. Appl. Phys.* **47**, 3842 (1976).
- [26] C.-L. Yang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 4273 (2004).
- [27] Q. Wang, R. Guo, M. R. Daj, S.-W. Kang, and S. kumar, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 299 (2007).
- [28] Q. Wang, and S. Kumar, *Appl. phys. Lett.* **86**, 07119 (2005).
- [29] F. Bruyneel, H. D.Smet, J. Vanfleteren, and A. V. Calster, *Opt. Eng.* **40**, 259 (2001)
- [30] T. B. Jung, Y.-B. Kim, H. C. Choi, and S. H. Lee, *Liq. Cryst.* **31**, 1393 (2004).
- [31] Y.-Q. Liu, X. Liang, Y.-H. Wu, F. Du, and S.-T. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3354 (2004).

