

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

反應型液晶單體於光垂直配向液晶盒中
之光電性質及型態學研究



Electro-Optical Performances and Morphology
Analysis of Photo-Aligned VA Cell for
Reactive LC Monomers

研究生：詹岳勳

指導教授：林宏洲 老師

中華民國九十六年七月

誌謝

首先感謝林宏洲老師這兩年的照顧及指導，順利地我從交通大學畢業了。也非常感謝連水池協理及謝忠憬博士百忙之中抽空來擔任學生的口試委員，審閱全文並給予寶貴的意見及指正，使本論文更加豐富完善。

很快地，我即將要踏入人生中另一個階段，在碩士求學的這兩年裡，感謝的人甚多，博仁、恰吉、光姐及詠哥學長姐在實驗方面的指導迷津，讓我遇到困難時找到了一盞明燈，也感謝阿之、馨儀及亦宏一起走過來的戰友，要不是以前修課時都靠大家互相幫忙才能順利過關，不然我可能還會在留下來陪大家，過程中的點點滴滴都歷歷在目！學弟妹阿仁、小胖、湯湯更是帶給我許多的歡樂，老呂實驗室的各位也是一堆打籃球的球友，歡樂三打三的感覺，讚啦！

父母親一直鼓勵我能繼續留在新竹往上深造，但不是做學術這塊料的我能順利兩年畢業已經非常幸運了，也非常感謝父母親一路的支持及培養，還有我可愛的女友，謝謝她對我的督促及包容，在我不開心時一直給我信心，陪我走過低潮期。

到了尾聲了，不捨的心情總是伴著日子慢慢浮現，兩年說短不短，說長不長，一位交通大學的過客，我會記住在這裡的一切，保重了，我的朋友們！！

Abstract

Photopolymerization-induced phase separation (photo-PIPS) is a phenomenon in which the liquid crystal (LC)/polymer composites are separated by a reactive monomer containing acrylate groups on both sides under ultraviolet (UV) irradiation. In order to reach better results, we changed substituent group on rigid core. For electro-optical characteristics, such as V-T curves, response time and contrast ratio, we were trying to make more exact dates. For surface morphologies, we used SEM surface analytical instrument as test cell was realized. Among these results, we suggested that the monomer structure play a important role between E-O performances and morphology.

Monomer STD02 shows fastest response time, and monomer M3 exhibits slowest one. As a result for roughness, it's the same with response time. From SEM photograph, the beadlike morphology was obtained from monomers without spacers. On the other hand, the filberlike morphology was obtained from monomers with spacers. It's suggested that the more harder structure will lead to the former, and the more softer structure will lead to the latter.

摘要

藉由曝光過程達到光誘導相分離之反應型液晶單體末端含雙壓克基，其光電性質及表面型態之間關係已被成功研究分析，希望能變換硬段上之取代基以求更好的效果。在光電性質上有對各單體做基本數據測量，如驅動電壓、反應時間及對比度，在表面型態學方面上以原子力顯微鏡 (AFM) 及穿透式顯微鏡 (SEM) 來分析試片表面，整合以上各種結果來與分子結構上做連結。

發現 STD02 反應時間最快，而 M3 則是最慢，而粗糙度大小也是與反應時間相符合，最大的是 STD02 而最小的是 M3，在 SEM 下結果顯示，各單體所呈現的型態 (morphology) 皆為顆粒狀且排列均勻，因無含烷鏈段關係導致形成的型態為顆粒狀，論文裡有提到另一種單體含烷鏈段其所形成的型態為纖維狀，以結構上來看，越是剛硬之單體所形成的型態都較易為水滴或是米粒狀，而結構上越是柔軟，所形成的型態都較易為稻穗或是纖維狀。

第一章 序論	1
1-1 液晶顯示器起源	2
1-2 液晶顯示器的分類	4
1-3 廣視角技術 MVA (Multi-domain Vertical Alignment)	9
1-4 高分子分散型液晶 (Polymer Dispersed Liquid Crystal)	10
1-5 高分子型態 (Polymer Morphology) 文獻探討	12
1-6 光電性質 (Electro-Optical Properties) 文獻探討	21
1-7 研究動機	24
第二章 研究方法	25
2-1 實驗儀器	26
2-2 研究方法流程	28
2-3 反應型單體討論	32
2-4 實驗藥品	35
第三章 結果與討論	36
3-1 光電性質 (Electro-Optical) 討論	37
3-2 高分子構型與粗糙度 (roughness) 探討	49
3-3 結論	60
參考文獻	62

圖表附錄

圖一. TFT-LCD 基本的組成架構-----	6
圖二. TFT-LCD 上畫素的解析圖-----	6
圖三. 畫素跟著時間變化的示意圖-----	7
圖四. TN-mode device 呈色簡單示意圖-----	8
圖五. MVA 通電前後液晶排列的方式-----	10
圖六. PDLC 通電前後液晶排列示意圖-----	11
圖七. 光聚合之相分離示意圖 -----	12
圖八. 高分子表面聚合之元件示意圖-----	13
圖九. 光源強度對高分子構型之影響圖示 -----	14
圖十. 含烷鏈段單體在不同曝光條件之高分子構型 -----	15
圖十一. 不含烷鏈段單體在不同曝光條件之高分子構型 -----	15
圖十二. 不同照光溫度之高分子構型 -----	16
圖十三. 高分子的成長示意圖 -----	17
圖十四. 液晶為不同相時聚合後之高分子構-----	18
圖十五. 溫度不同所形成的高分子粗細度-----	19
圖十六. 不同照光波長對高分子構型之影響 -----	20
圖十七. 不同曝光強度對高分子構型之影響 -----	21
圖十八. Curing 溫度對 Contrast Ratio 做圖 -----	22

圖十九. Curing 溫度對穿透度做圖-----	22
圖二十. Curing 濃度對穿透度做圖-----	22
圖二十一. 改變 curing voltage 對臨界電壓之影響 -----	23
圖二十二. 光學儀器架設及量測流程圖 -----	29
圖二十三. 照光實驗示意圖 -----	30
圖二十四. 光學儀器架設示意圖-----	31
圖二十五. 反應型單體基本架構 -----	32
圖二十六. 實驗單體的化學結構式 1 -----	33
圖二十七. 實驗單體的化學結構式 2 -----	34
圖二十八. 單體 M1 穿透度對操作電壓作圖 -----	37
圖二十九. 單體 M2 穿透度對操作電壓作圖 -----	38
圖三十. 單體 M3 穿透度對操作電壓作圖-----	38
圖三十一. 單體 STD02 穿透度對操作電壓作圖-----	39
圖三十二. 單體 STD03 穿透度對操作電壓作圖-----	39
圖三十三. 曝光前後形成配向層示意圖 -----	40
圖三十四. 驅動波形設定圖示 -----	42
圖三十五. 單體 M1 之均方根電壓 V_{rms} 對 t_{on} 作圖-----	43
圖三十六. 單體 M2 之均方根電壓 V_{rms} 對 t_{on} 作圖-----	44
圖三十七. 單體 M3 之均方根電壓 V_{rms} 對 t_{on} 作圖-----	44

圖三十八. 單體 STD02 之均方根電壓 V_{rms} 對 t_{on} 作圖	-----	45
圖三十九. 單體 STD03 之均方根電壓 V_{rms} 對 t_{on} 作圖	-----	45
圖四十. 各單體之均方根電壓 V_{rms} 對 t_{on} 作圖	-----	46
圖四十一. biphenyl 及 naphthalene 分子模擬圖	-----	47
圖四十二. M1 單體 AFM 正面及側面照片	-----	50
圖四十三. M1 單體 SEM 正面倍率圖(a)10000 倍及(b)60000 倍	-----	50
圖四十四. M2 單體 AFM 正面及側面照片	-----	51
圖四十五. M2 單體 SEM 正面倍率圖(a)10000 倍及(b)60000 倍	-----	52
圖四十六. M3 單體 AFM 正面及側面照片	-----	52
圖四十七. M3 單體 SEM 正面倍率圖(a)10000 倍及(b)60000 倍	-----	53
圖四十八. STD02 單體 AFM 正面及側面照片	-----	54
圖四十九. STD02 單體 SEM 正面倍率圖(a)10000 倍及(b)60000 倍	-----	54
圖五十. STD03 單體 AFM 正面及側面照片	-----	55
圖五十一. STD03 單體 SEM 正面倍率圖(a)10000 倍及(b)60000 倍	-----	56
圖五十二. N1 經過曝光(a) 100 s 及(b) 300 s 之 SEM 照片	-----	57
圖五十三. N1 經過曝光(a) 1 %及(b) 3 %之 SEM 照片	-----	58
圖五十四. N2 經過曝光(a) 100 s 及(b) 300 s 之 SEM 照片	-----	58

圖五十五. N2 經過曝光(a) 1 %及(b) 3 %之 SEM 照片 ----- 59

表一. 顯示器 CRT 及 LCD 之優缺點比較----- 4

表二. N1 及 N2 曝光條件及前置條件----- 35

表三. 單體穿透度對應的操作電壓----- 41

表四. 各單體之明暗對比度----- 42

表五. 各單體於特定均方根電壓 V_{rms} 時之 t_{on} 時間----- 46

表六. N1 及 N2 單體之光電性質 ----- 59



第一章. 序論

1.1 液晶顯示器起源

液晶顯示器 (Liquid Crystal Display；簡稱 LCD) 是屬於光電產品中平面顯示器的一種，擁有體積小、質量輕、厚度薄、耗電低、不閃爍、沒輻射等眾多優點，是目前顯示器領域中最受矚目的明星。提起「液晶」不禁讓人想到，「液」是液態的意思，「晶」是固體的意思，那麼「液晶」是固體還是液體呢？答案為都是。為什麼呢？因為一般來講物質有固態、液態和氣態共三態，但是液晶卻介於固態和液態之間，同時擁有固態晶體的光學特性和液體的流動特性，所以可以說液晶是具有中間相的物質。液晶的起源是在 1888 年時，由奧地利植物學家萊尼茲發現了一種特殊的混合物質，此一物質在常態下是處於固態和液態之間，不僅如此，其還兼具固態物質和液態物質的雙重特性。在那個年代並沒有對於此物質的適當稱呼，因此就稱之為 liquid crystal (顧名思義就是液態的晶體)。而液晶的組成物質是一種有機化合物，也就是以碳為中心所構成的化合物。後來在 1963 年時，美國 RCA 公司的威廉發現了液晶會受到電器的影響而產生偏轉的現象，也發現光線射入到液晶中會產生折射。所以就在 1968 年，也就是威廉發現光會因液晶產生折射後的 5 年，RCA 的 Heil 震盪器開發部門發表了全球首台利用液晶特性來顯示畫面的螢幕。所以到了 1968 年，萊尼茲發現液晶物質後整整 80 年後，「液晶」和「顯示器」兩

個專有名詞才連結在一起，「液晶顯示器 (LCD)」成為後來大家朗朗上口的專業名詞。當然，1968 年所發表的液晶顯示器就如同大多數新發明的科技一樣，新科技的首次發表並未象徵能立即量產出貨，距離實際應用在日常生活還有一段路要走。再經過 5 年的光陰，到了 1973 年時一位英國大學教授葛雷先生發現了可以利用聯苯來製作液晶，聯苯所製作的液晶顯示器十分安定，解決了以往所使用的液晶材料較不穩定的問題，因此造就了在 1976 年時有關於液晶顯示器的產品正式量產出貨，此產品為日本 SHARP 的以液晶做為螢幕的 EL-8025 電子計算機。從此以後，開啟了液晶多方面的應用，也逐漸促成 LCD 產業的興起。除了現今熱門的 LCD，另有機電激發光顯示器 (Organic Electronluminescence Display, OLED 或 AMOLED)，還有場發射顯示器 (Field Emission Display) 和電漿顯示器 (Plasma Display)，而陰極射線管的輻射問題以及內部電子槍 (Electron Gun) 體積過大等問題，以致無法達到輕量化和易攜帶化等趨勢。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，且也為最具潛力之新世代無限通訊之設備。由表一，傳統 CRT 及 LCD 的優缺點比較可反應出市場需求。

表一、顯示器 CRT 及 LCD 之優缺點比較

	CRT	AMLCD
Advantage	◆ Low cost per pixel and high quality of display	■ Thin, light-weight, and low power consumption
Application	◆ TV, computer, oscilloscope and measuring devices	■ Portable, compact systems and high definition TV
Market	◆ 1993: 11 billions ◆ 1998: 18 billions	■ 1993: 2 billions ■ 1998: 10-15 billions
Disvantage	◆ Environmental and safety issue	■ Cost, large upfront investment and manufacturing difficulties

1.2 液晶顯示器的分類

目前液晶顯示器可分成三大種類，分別是扭轉向列型 (Twisted Nematic; 簡稱 TN)、超扭轉向列型 (Super Twisted Nematic 簡稱 STN) 和彩色薄膜型 (Thin Film Transistors; 簡稱 TFT)。

(一) TN-LCD

TN 是繼 DSM 型的液晶材料後，所發展的新液晶材料，TN-LCD 的最大特點就如同其名稱「扭轉向列」一般，其液晶分子從最上層到最下層的排列方向恰好是呈 90 度的 3D 螺旋狀。TN-LCD 的出現奠定了現今 LCD 發展的主要方式，但是由於 TN-LCD 具有兩個重大缺點，那就是無法呈現黑、白兩色以外色調，以及當液晶顯示器越做越大時其對比會越來越差，使得各種新的技術

陸續出現。

(二) STN-LCD

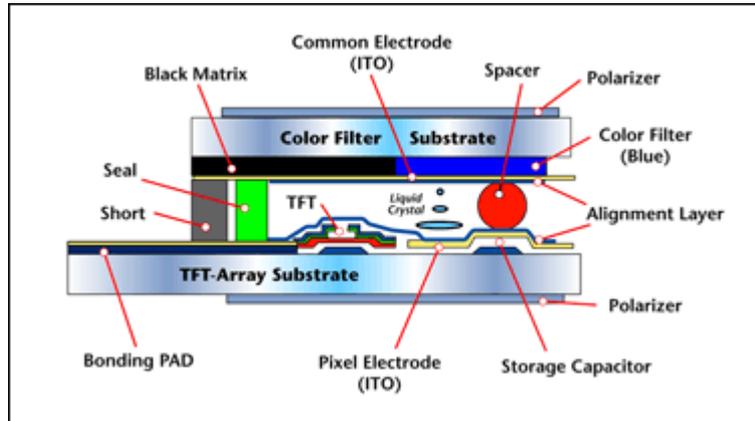
STN-LCD 的出現是為了改善 TN-LCD 對比不佳的問題，最大差別點在於液晶分子扭轉角度不同以及在玻璃基板的配合層有預傾角度，其液晶分子從最上層到最下層的排列方向恰好是 180 度至 260 度的 3D 螺旋狀。但是，STN-LCD 雖然改善了 TN-LCD 的對比問題，其顏色的表現依然無法獲得較好的解決，STN-LCD 的顏色除了黑、白兩個色調外，就只有橘色和黃綠色等少數顏色，對於色彩的表達仍然無法達到全彩的要求，因此仍然不是一個完善的解決方式。



(三) TFT-LCD

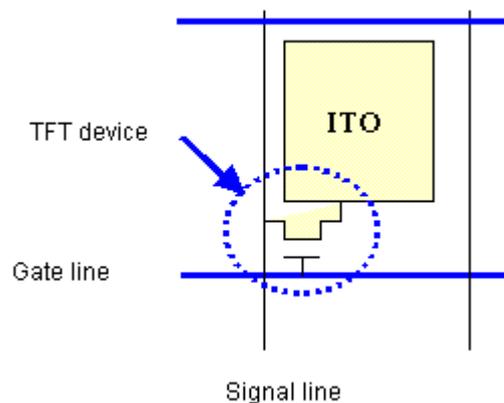
TFT-LCD 發明於 1960 年，經過不斷的改良在 1991 年時成功的商業化為筆記型電腦用面板，從此進入 TFT-LCD 的世代。簡單的說 TFT-LCD 面板的基本結構為兩片玻璃基板中間夾住一層液晶。前端 LCD 面板貼上彩色濾光片，後端 TFT 面板上製作薄膜電晶體 (TFT)。當施電壓於電晶體時，液晶轉向，光線穿過液晶後在前端面板上產生一個畫素。背光模組位於 TFT-array 面板之後負責提供光源。彩色濾光片給予每一個畫素特定的顏色。結合每一個不同顏色的畫素所呈現出的就是面板前端的影像。由圖一，可知 TFT 主要的組

成結構。



圖一、TFT-LCD 基本的組成架構

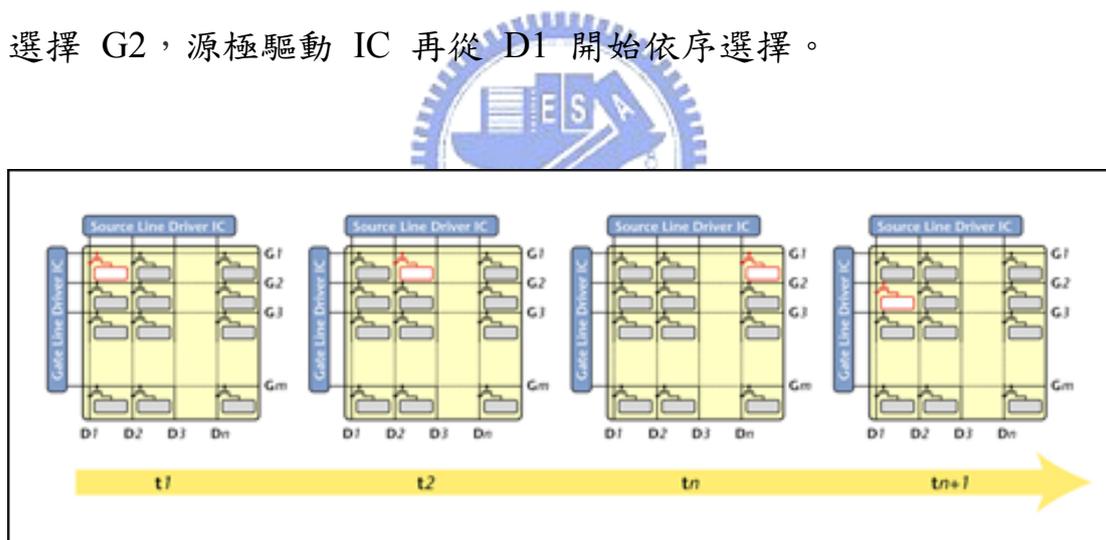
TFT 面板就是由數百萬個 TFT device 以及 ITO (Indium Tin Oxide，此材料為透明導電金屬) 區域排列如一個 matrix 所構成，而所謂的 array 就是指數百萬個排列整齊的 TFT device 之區域，此數百萬個排列整齊的區域就是面板顯示區。圖二為 TFT 畫素的結構。



圖二、TFT-LCD 上畫素的解析圖

不論 TFT 板的設計如何的變化,製程如何的簡化,其結構一定需

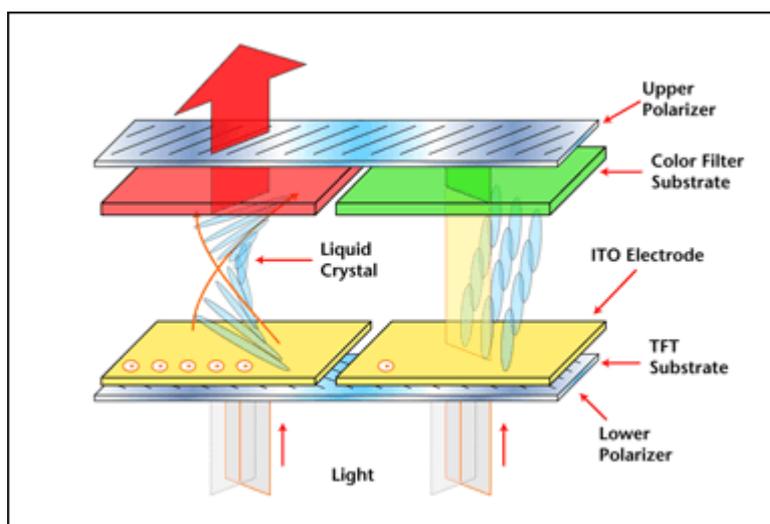
具備 TFT device 和控制液晶區域，光源若是穿透式的 LCD，則此控制液晶的區域是使用 ITO，但對於反射式的 LCD 是使用高反射式率的金屬，如 Al 等。TFT device 是一個開關器，其功能就是控制電子跑到 ITO 區域的數量，當 ITO 區域流進去的電子數量達到我們想要的數值後，再將 TFT device 關掉，此時就將電子整個關 (Keep) 在 ITO 區域。下圖三為各畫素點指定的時間變化，由 t_1 到 t_n 閘極驅動 IC 持續選擇開啟 G_1 ，使得源極驅動 IC 以 D_1 、 D_2 到 D_n 的順序對 G_1 上的 TFT 畫素充電。 t_{n+1} 時，閘極驅動 IC 再度選擇 G_2 ，源極驅動 IC 再從 D_1 開始依序選擇。



圖三、畫素跟著時間變化的示意圖

可知液晶站立的角度越垂直,越多的光不會被液晶導引，不同角度的液晶站立角度會導引不同數量的光線，以下圖四的例子來看，液晶站立角度越大，則可以穿透的光線越弱。(上、下偏光片排列的方向會決定穿透光的強弱，因此只要瞭解液晶站立的角度會導光的強弱

即可)。不受導引的光線會被上偏光片所吸收掉。自然界的光，其極性是任意方向的，使用偏光片的功能就是過濾掉大部分的不同方向震盪的光，只讓某一特定方向的光通過。



圖四、TN-mode device 呈色簡單示意圖

拿傳統的 CRT 顯示器來與薄膜電晶體液晶顯示器比較時，你會發現薄膜電晶體液晶顯示器有兩個重大的缺點：

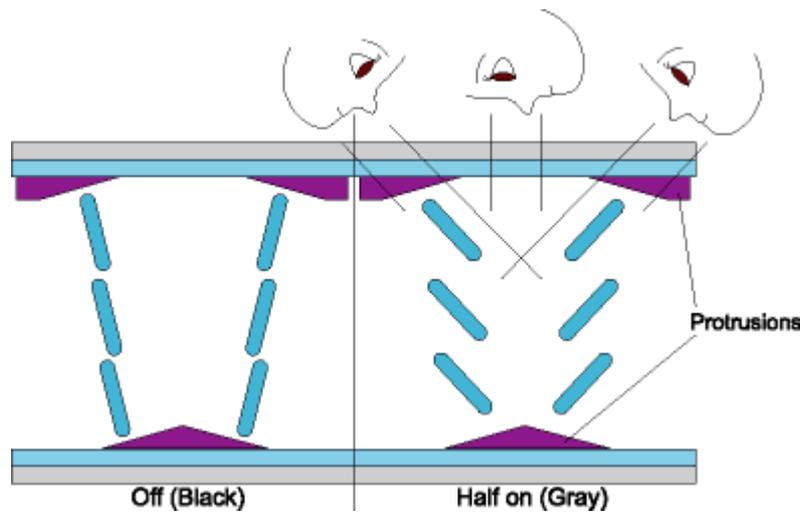
- 1.當你從某個角度觀看 TFT-LCD 時，你將發現顯示器的亮度急遽的損失（變暗）及變色。
- 2.影片及遊戲中，快速的移動畫面是常出現的，但這樣的需求卻是目前響應時間慢的液晶顯示器所無法提供的。太慢的響應時間會導致畫面失真及次序錯亂。

所以為了改善視角及應答速度，超廣角技術正蓬勃發展中，其中應用最為廣泛的是 TN+Film（TN+視角擴展膜）廣視角技術，技術

進步較顯著的則有富士通 (Fujitsu) 的 MVA 技術、日立 (Hitachi) 的 IPS 技術等。

1.3 廣視角技術 MVA (Multi-domain Vertical Alignment)

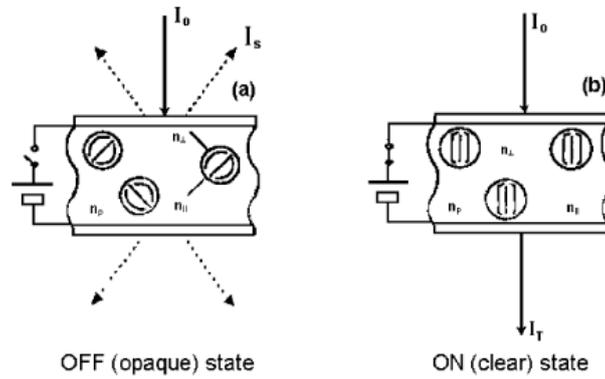
鑒於本論文中所使用的 cell 為 AUO 所提供，所以介紹方面以 AUO 被授權 MVA (Multi-domain Vertical Alignment) 技術作為重點。M 代表 multi-domain (多象限)，是就一個子圖元 (cell) 來說。多域模式用來減輕色差的問題。VA 代表 vertical alignment (垂直配向)。VA 配向也就是一般所謂垂直排列液晶模式。當相位延遲量隨電壓的不同而改變時，入射液晶線在經過第二片偏振片時，會隨著不同偏極化程度而改變，而造成不同的亮暗變化。下圖五為 MVA 基本模式針對視角及反應時間做設計。凸塊的斜面提供液晶分子的預傾角，當斜面角度越大，液晶的預傾角越大。當加電壓後，凸塊斜面上的液晶便會先轉動，帶動凸塊之間的分分子轉動，這是分割顯示器速度快的原因。因此改變液晶分子的排列後的 MVA 廣視角技術有利於提高液晶的響應速度，這樣便可以大幅度縮短顯示時間，也因為突出物改變液晶分子配向，讓視野角度更為寬廣。在視角的增加上可達 160 度以上，反應時間縮短至 20 ms 以內。MVA 技術為友達光電 AUO 致力改善的目標。



圖五、MVA 通電前後液晶排列的方式

1.4 高分子分散型液晶 (Polymer Dispersed Liquid Crystal)

早在 1980 中期，由 Ferguson^[1] 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會有相分離或乳化物的產生。因此在光電的運用上，由圖六 (a) (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_o 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_o 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%。



圖六、PDLC 通電前後液晶排列示意圖

而在 1985 年，Fergason^[2] 利用微膠囊技術，從向列型液晶和水溶性高分子所形成的乳化溶液中水蒸發，使液晶以微滴型態均勻分散於高分子基材中，成功開發出固態薄膜液晶顯示器，稱為 NCAP (Nematic Curvilinear Aligned Phase) 薄膜。之後 Doane^[3] 在 1986 年亦提出利用相分離 (Phase separation) 的方式製備固態液晶薄膜，其方法為將高分子單體和液晶混合成等方性的溶液，隨聚合過程中單體和液晶間溶解度的降低而產生相分離，液晶則以微滴型態均勻分散於高分子基材中。此後高分子分散型液晶 (Polymer Dispersed Liquid Crystal, PDLC) 開始被廣泛研究及開發^[4-11]。PDLC 膜屬於固態液晶元件，其除了具有扭轉向列型液晶顯示器的顯示性能外，更具有以下優點^[6-8]：

1. 固態液晶顯示器，不需對液晶分子作適當的排列亦無封裝的問題，球狀液晶微滴的大小可由膠體化學條件所控制。

2.固態液晶顯示器，不需添加偏光板，因此透光率可提高，同時也解決所引起的視角狹小問題，可降低成本。

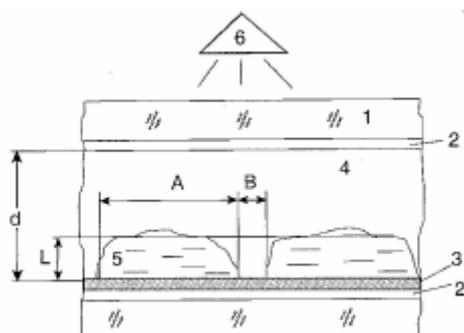
3.固態液晶顯示器具固態材料的可靠性，適合強烈震動撞擊的使用環境。雖破損亦不影響其顯示功能，是機車、汽車、野戰設備等的理想材料。

固態液晶薄膜顯示器雖具有上述優點，但是目前研究的 PDLC 薄膜仍有一些瓶頸有待克服，如驅動電壓太高，對比度不夠好等，目前 PDLC 膜的加工製作方式仍面臨如量產不易、品質不穩定、量產良率低、加上加工不易等問題。如果能克服上述缺點，則高分子固態液晶顯示器極具發展潛力。



1.5 高分子型態 (Polymer Morphology) 文獻探討

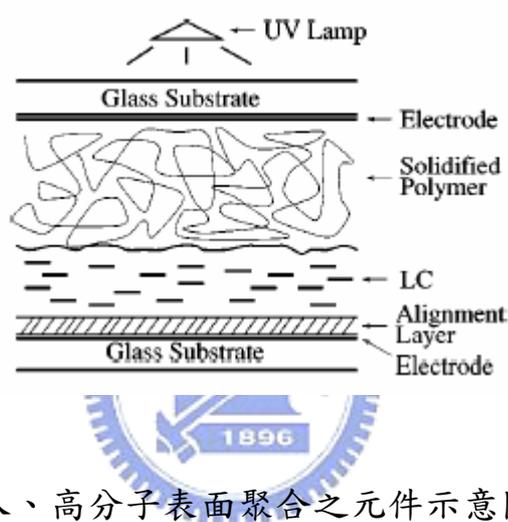
由 Kumar S.^[12] 等人所發表的文獻裡，在照光聚合後，高分子和液晶小分子會產生相分離。由圖七，高分子在照光聚合後，其聚集在下玻璃基板之表面，而液晶小分子則被排擠到上玻璃基板。



圖七、光聚合之相分離示意圖

1. 玻璃基板、2. 電極面、3. 配向層、4. 固態高分子、5. 液晶、6. UV 燈源、d 為液晶 cell 的厚度，L 及 A 為液晶橫軸的長度。

而在該團隊在 2000^[13] 年的發表文獻中，圖八，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。



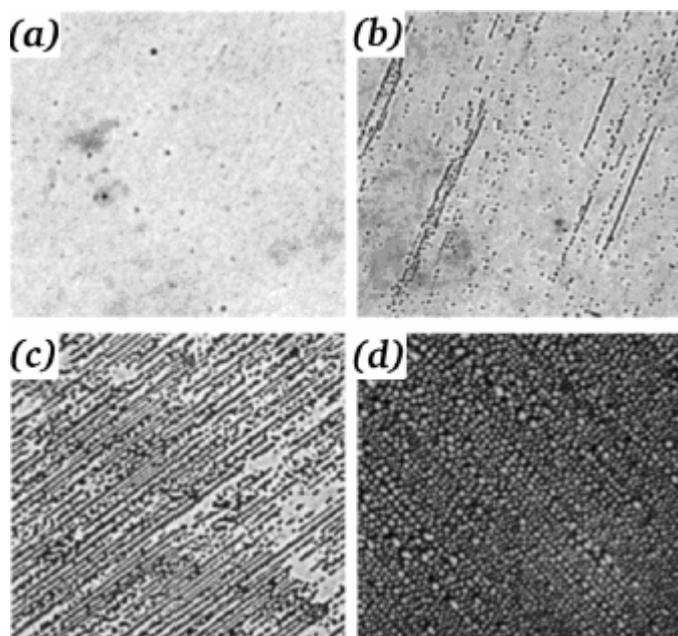
圖八、高分子表面聚合之元件示意圖

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，從圖九，作者發現到當 UV 光源越弱，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。此外，對於其他影響單體聚合的因素，可由公式一來說明。

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

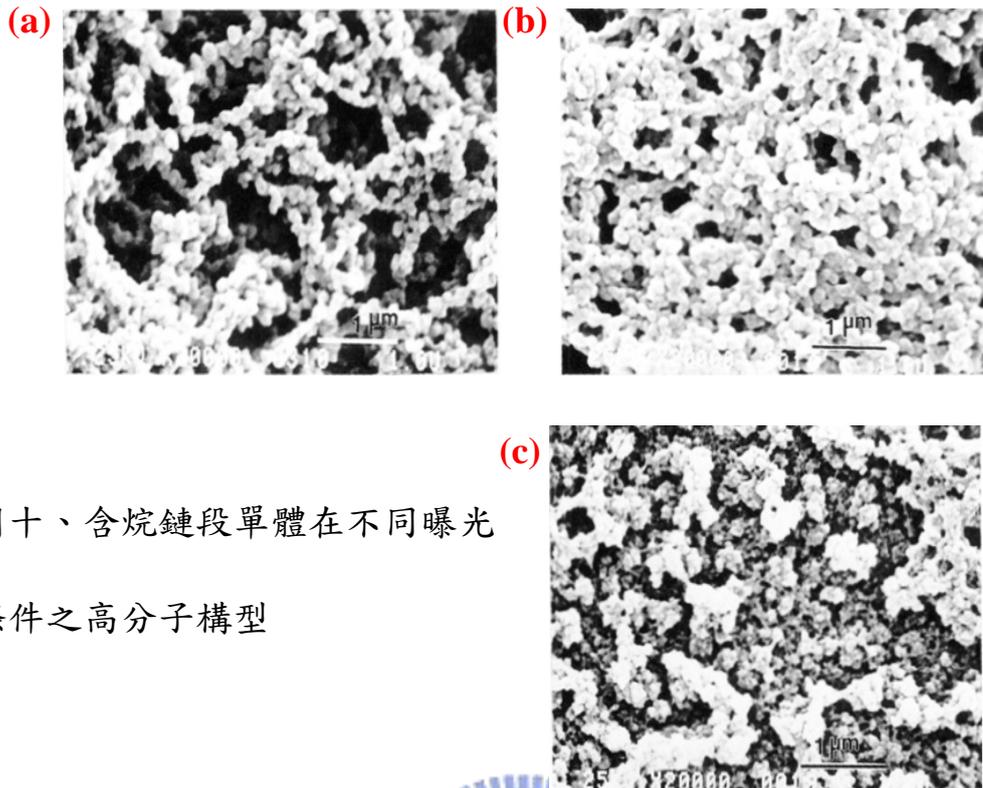
ψ 為液晶小分子的體積分率， ϕ 為單體的體積分率，z 為 cell 厚

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)。



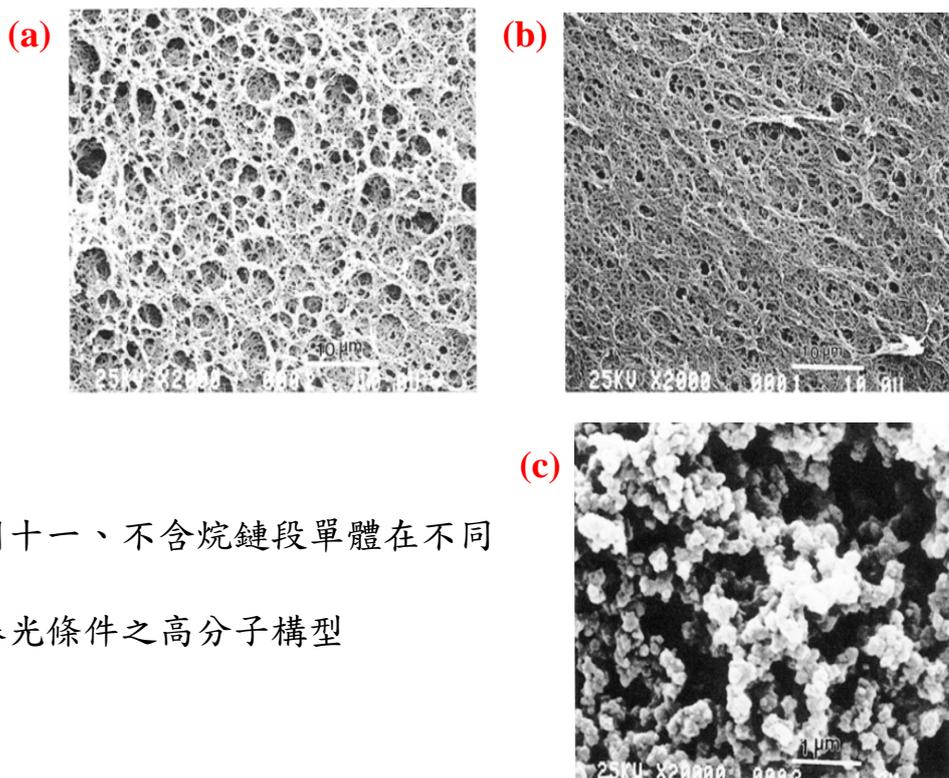
圖九、光源強度對高分子構型之影響圖示：(a) 到 (d) UV 光的強度從 0.75 到 20 mJ/cm²

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，皆會影響高分子的構型^[13]。而單體的結構對於高分子的構型也有影響，Hudson S. D.^{[14][15]} 等人在 1995 年所發表的文獻中，發現單體結構如果有無外接烷鏈段 (Alkyl Groups) 及控制曝光條件所形成的高分子構型有不同，如下圖十 (a) (b) (c) 所示，(a) 為單體在液晶為 homeotropic 下聚合，(b) 為單體在液晶為 homogeneous 下聚合，(c) 則是在液晶 isotropic 下聚合而成的。



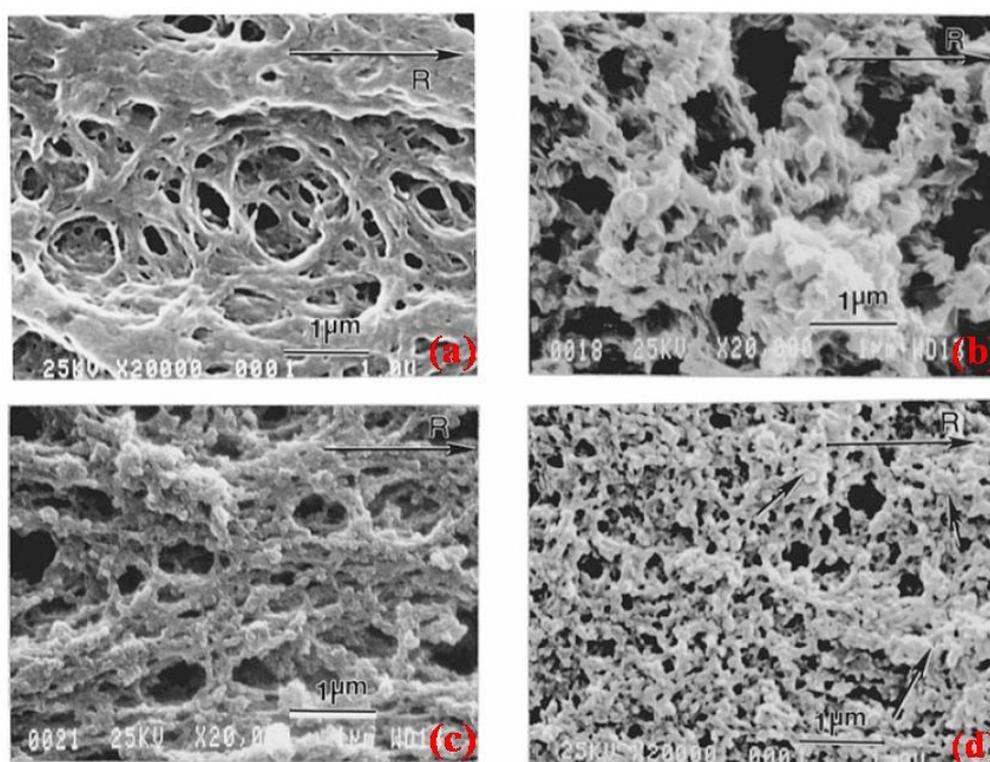
圖十、含烷鏈段單體在不同曝光
條件之高分子構型

以上所使用的單體結構無烷鏈段，形成的高分子結構為顆粒狀，
相較於下圖十一 (a) (b) (c)，(a)為單體在液晶為 homeotropic 下聚



圖十一、不含烷鏈段單體在不同
曝光條件之高分子構型

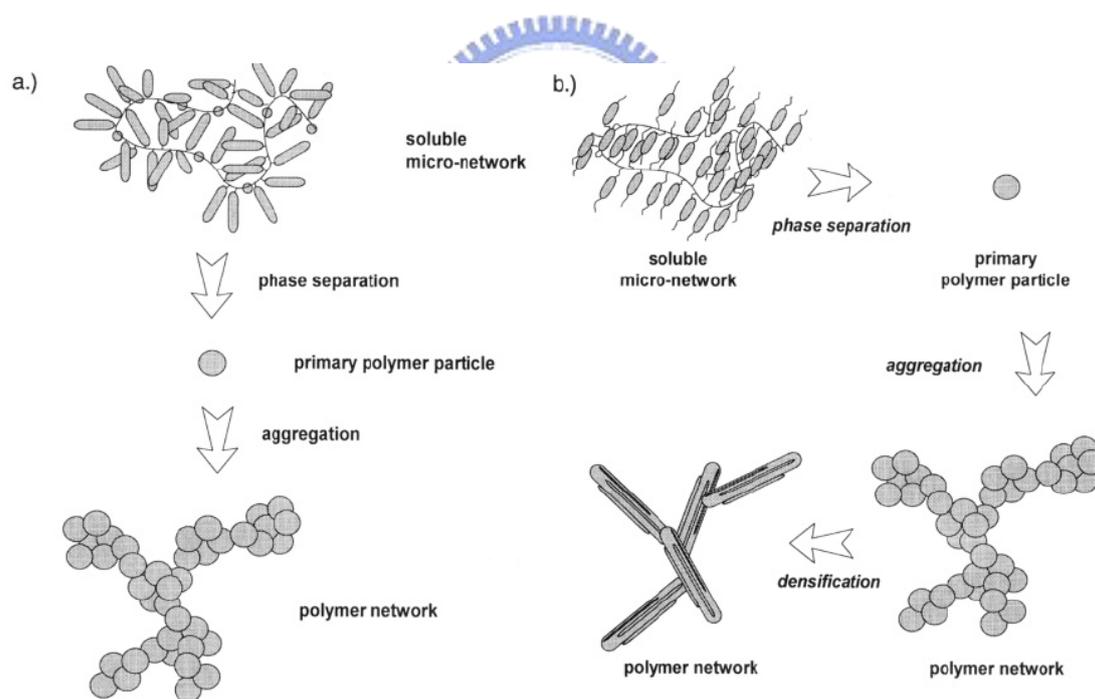
合，(b) 為單體在液晶為 homogeneous 下聚合，(c) 則是在液晶 isotropic 下聚合而成的，單體要是不含烷鏈段所形成的高分子結構為纖維狀。作者等人又在 1996 年文獻中發表^[15]，可由溫度來改變控制高分子構型，從圖十二，我們可以清楚看到在不同的溫度下，高分子的構型可以為纖維狀和顆粒狀。當在低溫時，高分子較易行成纖維狀 (圖十二 a, b)；而當溫度上升，則易行成顆粒狀 (圖十二 c, d)。



圖十二、不同照光溫度之高分子構型分別為：(a) 28 °C; (b) 80 °C; (c) 90 °C; (d) 120 °C

了解控制高分子構型的一些因素後，為了更能理解在聚合過程中單體如何形成高分子，作者提出一套機制用來模擬照光聚合過程中高

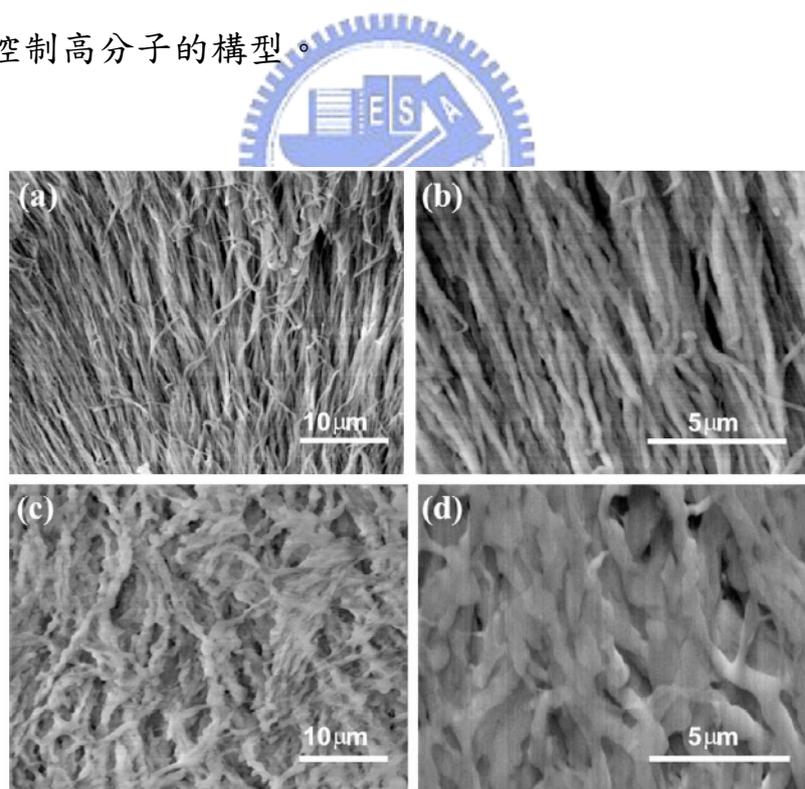
分子成長的過程，如下圖十三 (a) (b) ，主要敘述單體溶於液晶中經由相分離會先形成基本高分子粒子，再藉由擴散團簇現象讓這些粒子堆疊成網狀高分子。(a) 圖為單體沒有含烷鏈段，當形成網狀高分子後並不會再形成更密的構型，就算曝光時間拉長也都維持一樣的構型，而 (b) 圖所使用的單體有含烷鏈段，當形成網狀高分子後會再形成更密的構型（纖維狀），主要是因為交聯密度的增加導致液晶小分子被排出高分子相區，顆粒狀構型越來越少，最後形成纖維狀的高分子。



圖十三、高分子的成長示意圖

而在 Kihara H. 的文獻^{[16] [17]}，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，

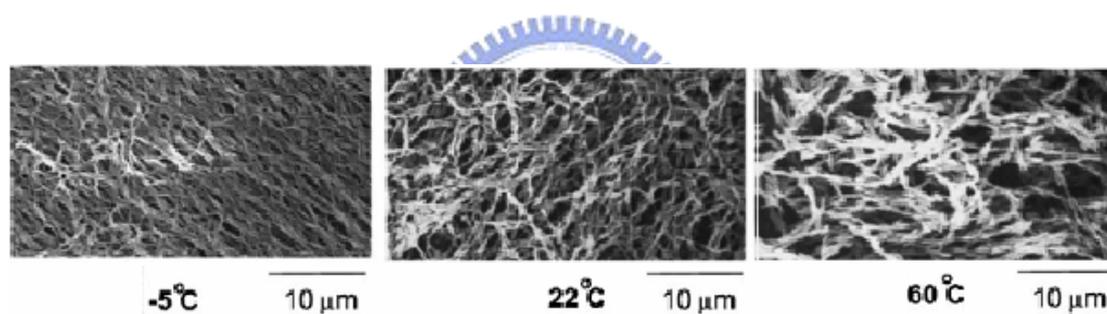
進行照光聚合。當在液晶小分子在 N phase (120 °C) 下，讓單體進行照光聚合，我們可以發現到高分子會較易行成纖維狀圖如圖十四 (a) (b)，而當溫度提高到 137 °C 時，液晶小分子進入 isotropic phase，則高分子會行成一顆一顆水珠狀 (Beadslike) 如圖十四 (c) (d)，因此作者認為，液晶小分子在 N phase 時，其會有較好的排列。所以當單體聚合時，高分子會延著液晶的紋理圖方向排列，並使得高分子較易形成為纖維狀。綜述以上影響高分子構型的探討後，能發現主要決定構型的因素在於單體的結構及曝光的條件，如果能支配這兩大因素就能有效控制高分子的構型。



圖十四、在液晶為不同相時聚合後之高分子構型

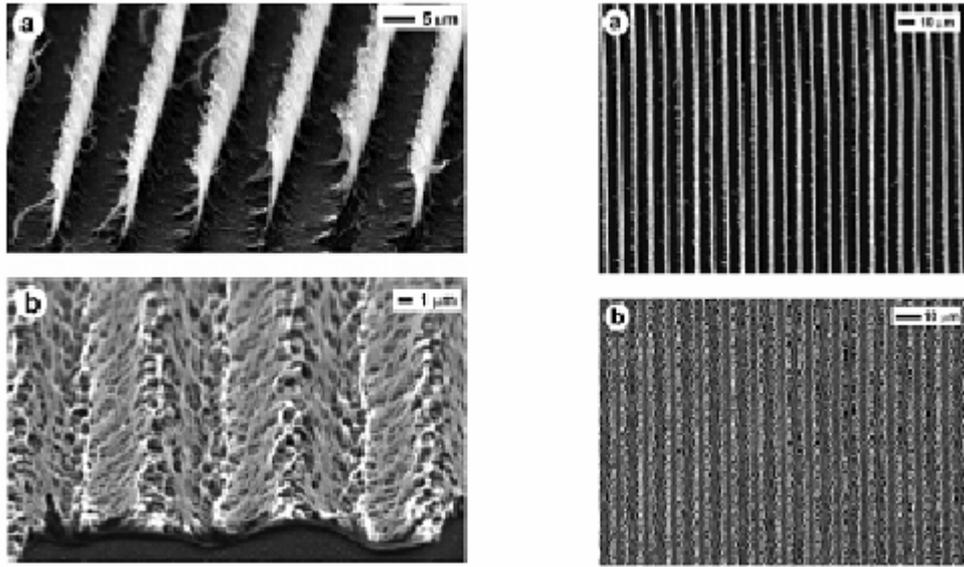
另外對 curing 溫度著手的團隊也有 Yang^[18] 等人，在 2000 年

Physical Review E 中，提到了在不同 curing 溫度下，會對於高分子形成期間的擴散速率造成影響，於是高分子相分離速度會隨著 curing 溫度的增加而上升。所形成的 PSLC 中，高分子型態學結構產生的改變會進一步對 threshold voltage 產生影響。如以下圖十五結果所示，在較高的 curing 溫度下，會形成較粗的 polymer bundles，會有較低的 threshold voltage，原因是在於當 curing 溫度越高則高分子聚合速度越快，平均孔隙越來越大，操作電壓不用太高即可導引液晶偏移，所以會有較低的 threshold voltage。



圖十五、隨溫度不同所形成的高分子的粗細不同

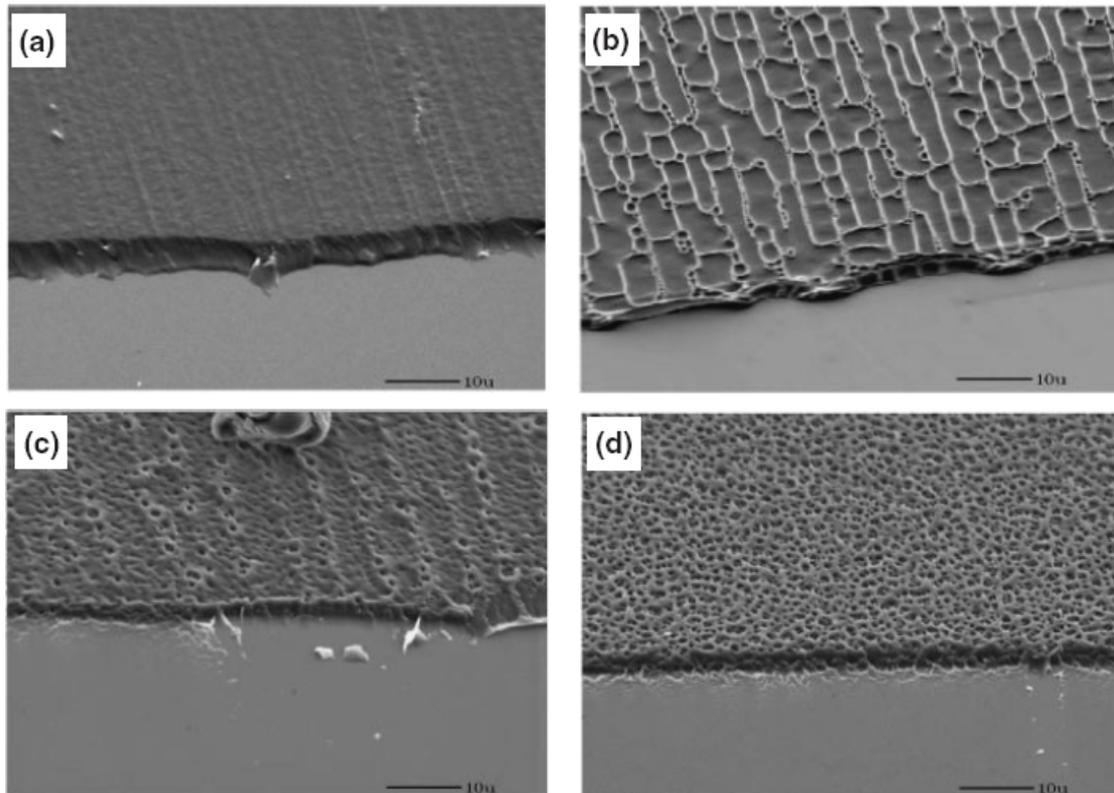
Kang^[19] 等人在 2006 年提出照射 UV 光除了用在使分散在 LC-gel 的單體產生聚合外，在特定的 UV 波長下，若液晶能吸收此特定的波長，將會對所聚合出的高分子型態學結構產生改變，進一步對光電性質也會有所影響，下圖十六 (a) (b) 可表示，(a) 使用 365 nm 波長曝光 (b) 使用 322 nm 波長曝光。



圖十六、不同照光波長對高分子構型之影響

而 Wang^[20] 等人於 2005 年 Japanese Journal of Applied Physics 中，提到了在不同照光強度下，相分離速度的不同，會對於高分子型態學結構產生改變，下圖十七，UV 光強度分別為：(a) 0.05 mW/cm^2 ；(b) 0.1 mW/cm^2 ；(c) 0.5 mW/cm^2 ；和 (d) 5 mW/cm^2 ，隨著 UV 光強度變強，高分子會出現更纖維化的構型。

根據發表過之文獻，在不同的 UV 曝光條件下，將會對於高分子相分離過程產生變化即是會影響高分子構型，最主要有四項條件：(1) 改變 UV 曝光時之 curing 溫度；(2) 改變 UV 曝光時之 curing 電壓；(3) 改變 UV 光之波長；(4) 改變 UV 光之強度，以上的文獻介紹也有分別討論過，而對於 UV 曝光完畢後之光電性質是否有影響將於下一節文獻報導介紹。

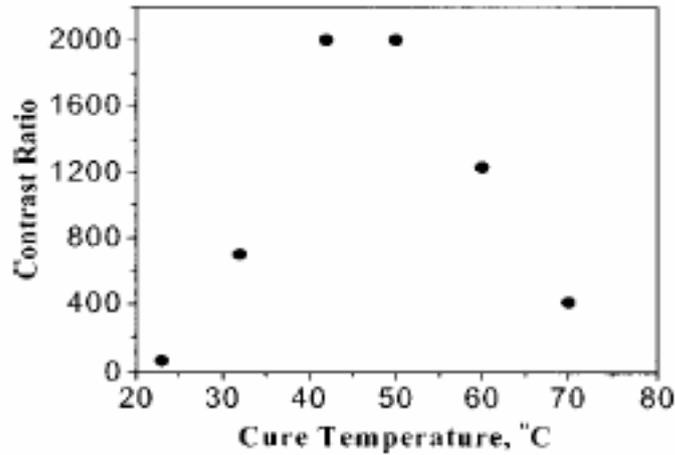


圖十七、不同曝光強度對高分子構型之影響



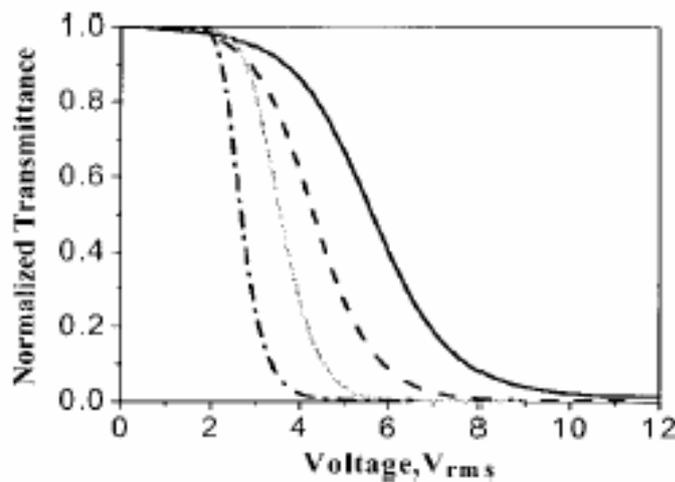
1.6 光電性質 (Electro-Optical Properties) 文獻探討

在單體混液晶的系統裡，藉由曝光讓單體聚合成高分子使與液晶小分子產生相分離，此類型的光電量測由 Wu S. T. 等團隊的研究最為廣泛，所發表的文獻中，發現到在單體聚合時其 curing 溫度對其對比及操作電壓有著一定的影響，而圖十八表示為不同的 curing 溫度下對其對比的影響，當溫度升到大約 50 °C 時，其對比最高可以達到 2000:1^[21]。



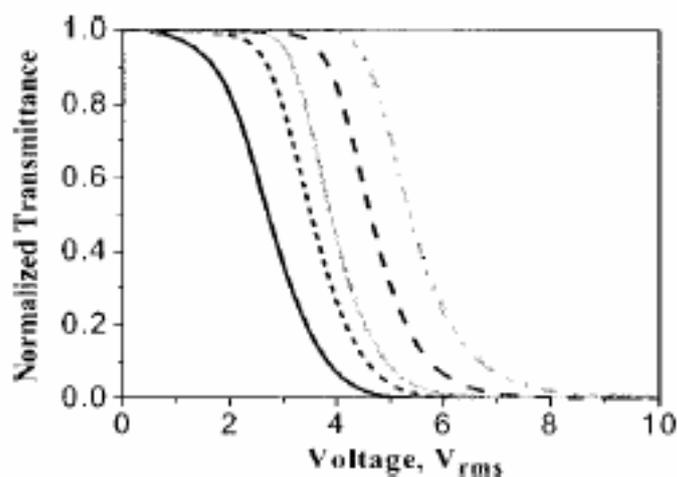
圖十八、Curing 度對 Contrast Ratio 做圖

在文獻中有提到 curing 的溫度會影響到驅動電壓即圖十九，隨著溫度的提升，可看見暗態 (Black State) 的驅動電壓會有明顯的下降，原因是當溫度提升，整體的 domain size 會變大導致 collection angle 也會提升，當溫度從 50 °C 持續升高時，collection angle 已經有所改變，此時對比值即開始下降。



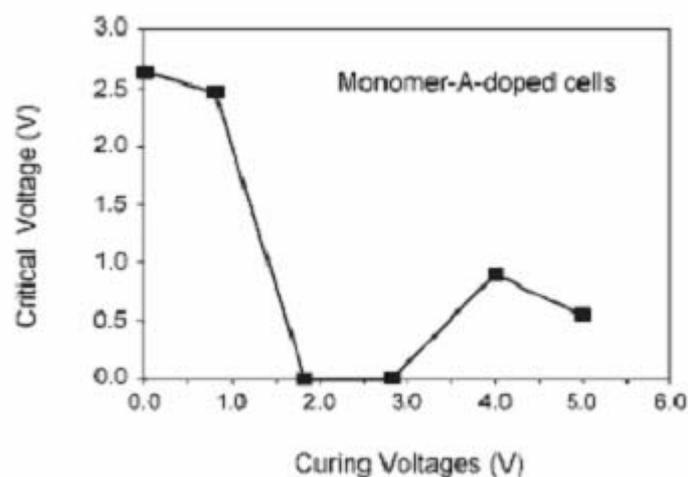
圖十九、曲線由左至右的溫度分別為: 70 °C, 50 °C, 32 °C, 23 °C

此外，也對不同單體濃度做測量即圖二十，隨著單體濃度的增加，可看見暗態 (Black State) 的驅動電壓會有明顯的上升。



圖二十、由左至右的濃度分別為: 2%, 3%, 4%, 5%, 6%

Chen^[22] 等人於 2006 年 Japanese Journal of Applied Physics 中，發表了利用高分子光配向技術在 Polymer-Aligned Liquid-Crystal Pi Cell 中，Splay-to-Bend Transition 之臨界電壓 (Critical Voltage) 會隨著不同 curing 電壓而改變，下圖二十一所示，增加 curing voltage 可看見 critical voltage 先降後升。



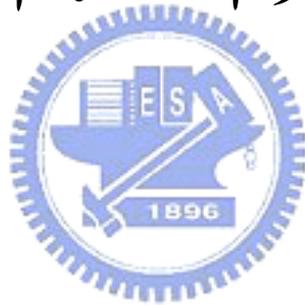
圖二十一、改變 curing voltage 對臨界電壓之影響

1.7 研究動機

目前廣泛使用之配向技術是利用機械定向刷磨 (rubbing) 以達成均勻配向之效果，此法具有成本低、生產快速之優點。然而此種刷磨方法會產生塵屑粒子、靜電殘留、基板刷痕等問題，且滾筒上之絨毛使用一段時間後會發生裂解而導致配向不均勻，降低面板之品質及良率。為避免上述問題並提昇面板品質，發展非接觸式配向技術 (Non-Contacting Alignment Technology) 實屬必要。目前已知的幾種非接觸式配向技術，包括光配向(Photo-Alignment)、離子束配向 (Ion-Beam Alignment)、Langmuir-Blodgett (LB) 及傾斜蒸鍍 (Oblique Evaporation) 等，其中又以光配向法最能兼顧成本與效果的考量。此法是利用 UV 光以特定方式照射有機薄膜，使其表面結構發生異向性變化，進而產生配向效果。本論文所提出之材料與技術，亦屬於非接觸式照光配向法之一種，利用反應型液晶單體與市售液晶混合後，經紫外光照射定型，可達到垂直配向之目的。

此次含甲基壓克力基之反應型液晶單體，中心核雙苯環上導入氟原子或甲基取代，以加大雙苯環彼此的扭轉角度，減少分子間強烈的 π - π interaction，降低黏度及熔點。借由曝光後之光電性質與表面分析來探討是否與結構上有關，且了解照光後之配向機制來改善元件缺陷問題並找出原因與防範。

第二章. 研究方法



2.1 實驗儀器

1. 真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)

2. 偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope)

型號：LEICA DMLP

偏光顯微鏡以兩片偏光片加上 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。一般下偏光片稱為 polarizer，上偏光片稱為 analyzer，上下偏光片交角為 90° 。

3. 紫外光照射儀器

型號：CL-1000L



燈源為 5 支 8 瓦特的雙燈管，輸入規格為交流電 115 伏特/60 赫茲/0.7 安培，主要波長為 365 nm，有效照射範圍 $12.7 \times 30.5 \times 25.4$ cm。

4. 光功率檢測計 (Optical Power Meter)

型號：Newport 1830-c

5. 任意波形產生器 (Function Generation)

型號：GW GFG-813

6. 數位示波器 (Digital Oscilloscope)

型號：Tektronix TDS 301213

7. 氦氖雷射 (He-Ne Laser)

型號：Unipgase，10 mW，波長 633 nm

8. 高速電源輸出放大器 (High Speed Power Amplifier)

型號：HPA20H10M

9. SEM (Scanning Electron Microscope)

型號：JEOL JSM6700F

掃描電子顯微鏡基本原理與電視相同，它是利用加熱燈絲（鎢絲）所發射出來之電子束 (Electron Beam) 充當光源，經柵極靜電聚焦之，形成一約 $10\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ 大小之點光源，在陽極之加速電壓 (0.2 KV \sim 40 KV) 的作用下，經過 2 至 3 個電磁透鏡所組成的電子光學系統，將匯聚成電子射束後，聚焦在試件表面並且必須在真空的環境中以減少電子被空氣漫射。

10. AFM (Atomic Force Microscope)

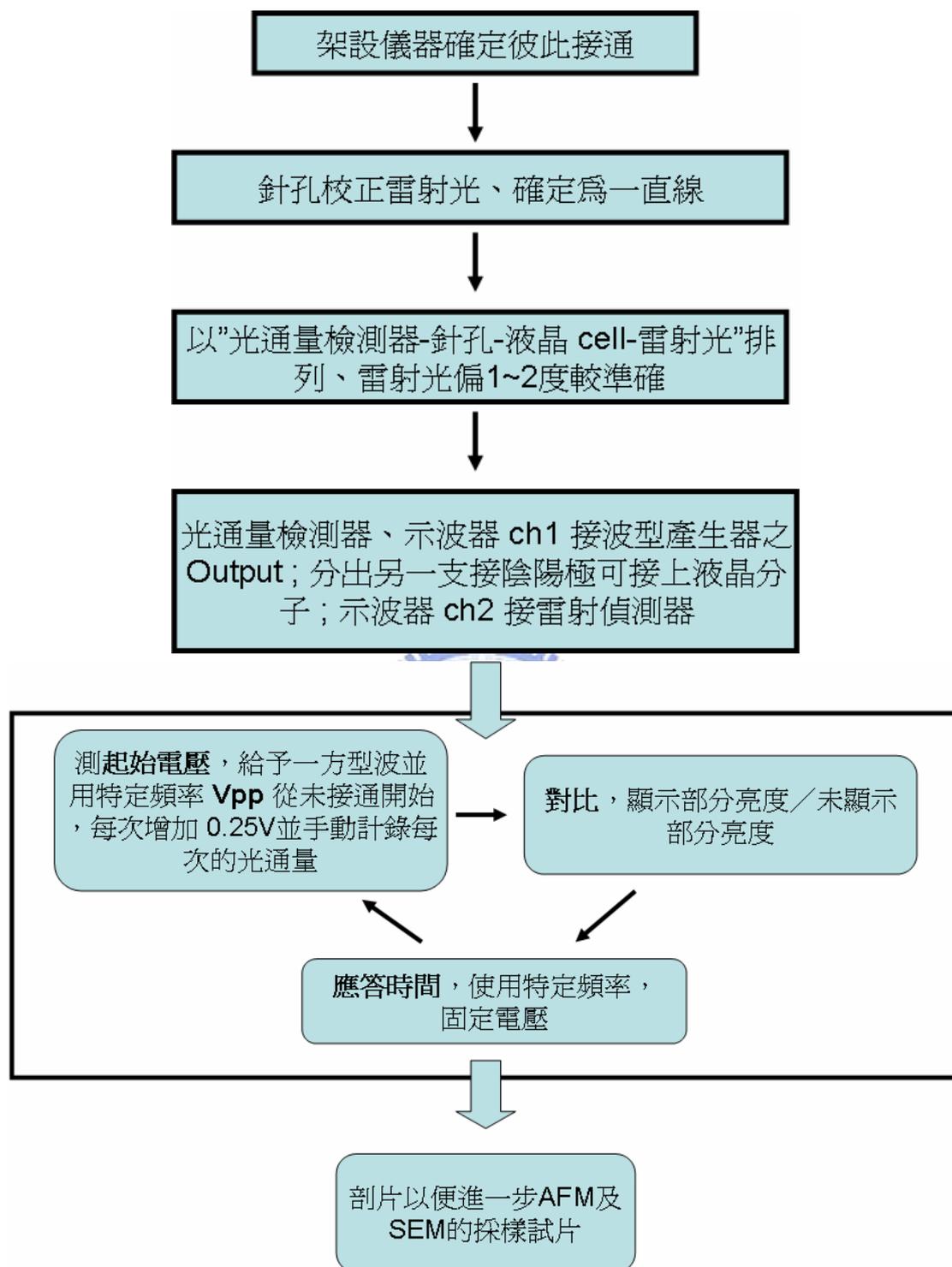
型號：Nanoscope III D3100A

利用特製的微小探針，來偵測探針與樣品表面間的某種交互作用，然後使用一個具有三軸位移的壓電陶瓷掃描器，使探針在樣品表面來回掃描偵測，並利用此掃描器的垂直微調能力及回饋迴路，讓探針與樣品間的交互作用在掃描過程中保持一定距離 (約 $10^{-10}\ \text{m}$)，只要紀錄掃描面上每一點的垂直微調距離，便可獲得樣品表面的等交互

作用圖像，進而推導出樣品表面特性。而所使用的為輕敲式 (Tapping Mode)，輕敲式 AFM 乃是介於接觸式和非接觸式之間。探針以高頻在 z 方向振動，但其振幅較非接觸式小，而且每一振動週期中，探針在振盪底部和樣品表面接觸一次。與非接觸式比較，由於此式直接接觸樣品表面，因此解析度提高為 5 至 10 nm；而與接觸式比較，雖然解析度較差，但破壞樣品的機率卻大為降低，同時也較不受摩擦力的干擾。由於高頻率敲擊的影響，對很硬的物體而言，探針針尖可能受損，而對很軟的樣品，則樣品仍可能會遭到破壞。由於 AFM 具有原子級的解析度，是各種薄膜粗糙度 (Roughness) 檢測及微觀表面結構研究的重要工具，也適合與 STEM 搭配成為從 mm 至 Å 尺寸的表面分析儀器；在奈米材料結構的製作上，已有多種可行的方法，應用在超高密度記憶裝置及次微米元件上；並可用來量測物體局部的楊氏係數，進行分子尺寸的機械量測。

2.2 研究方法流程

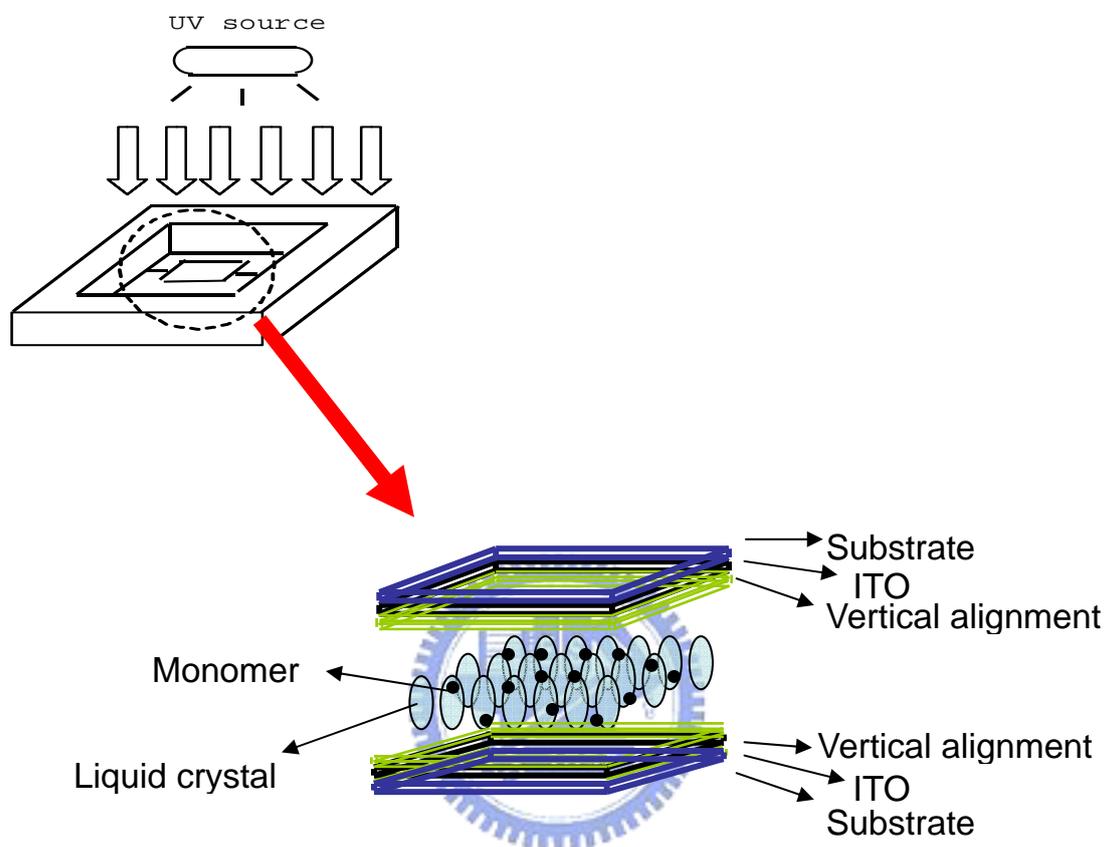
利用負型液晶 ($n_e = 1.560$, $n_o = 1.4775$, $\Delta\varepsilon < 0$) 將其填充於 vertical alignment test cell (4 domains) 並溶入些許的反應型光聚合單體含雙壓克力基大約 0.3%，以抽真空方式灌進 test cell，藉由毛細現象將 test cell 填飽，接著平放置 UV 曝光機平台上，以特定波



圖二十二、光學儀器架設及量測流程圖

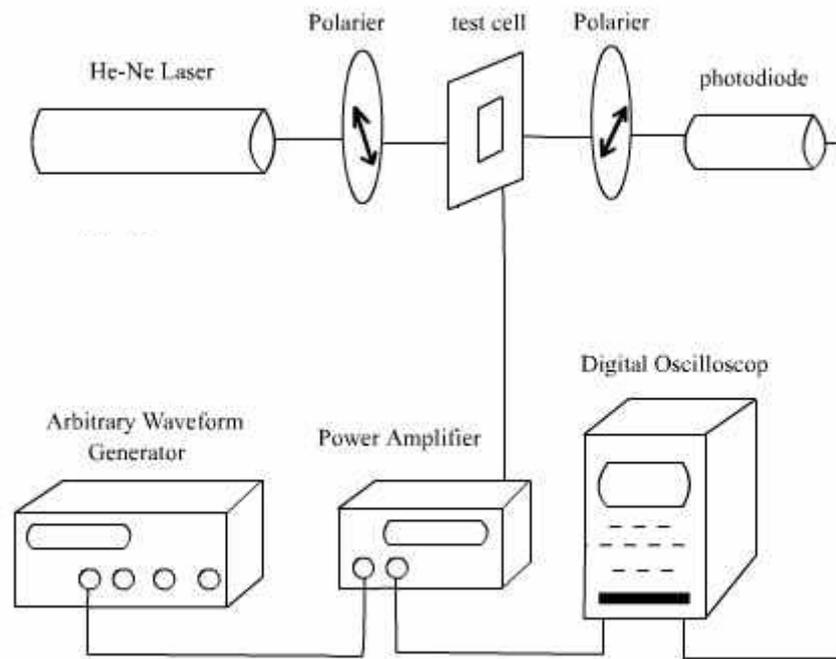
長進行照光聚合，而在照光過程中給予外加電場 75 V，且照光的溫度大約在 20~30 °C 之間。照光結束後立即開始測量光學性質，整個

光學儀器架設過程可以用流程圖來進行說明如圖二十二所示，而 UV 曝光示意圖如圖二十三所示。



圖二十三、照光實驗示意圖

照光時間控制為同個時段，而做出的 test cell 以兩片為一單位，目的是想了解同樣曝光條件上得到的結果是否相同，本論文裡也有做不同曝光時間 100 秒及 300 秒的光電性質數據，也是為了解不同曝光時間下，所得到的結果是否不同。光路儀器架設如圖二十四，

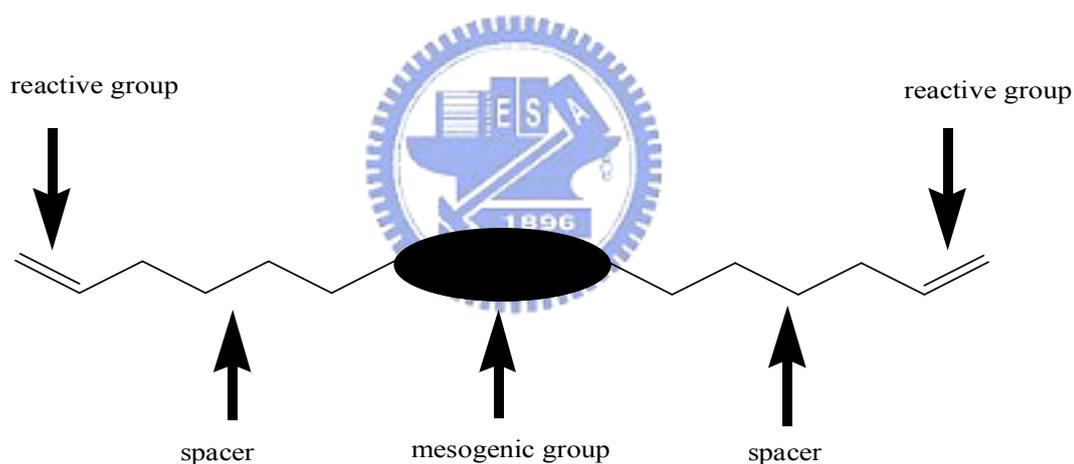


圖二十四、光學儀器架設示意圖

而在 test cell 上外接示波器及電壓放大器，夾於 test cell 兩旁的偏光片需互相垂直 90° ，雷射光源距離光偵測器約 25~30 cm，升高電壓紀錄光通量來量測 V-T curve、contrast ratio 及 response time，旋轉 test cell 可改變與偏光片的夾角度也可知光穿通量的變化。待光電性質量測結束後，立即劃割 test cell，取適當大小的試片以正己烷清理掉表面殘留的液晶，接著以超音波震盪器震盪約十分鐘，重複以上動作兩次，在放入真空烘箱抽真空六至八小時取出即完成 AFM 及 SEM 拍片所需要的試片，其目的在拍高分子相分離後形成於表面的型態及粗糙度。綜合以上結果來探討結構上的不同是否影響光電性質或從型態及粗糙度角度來看結構之間的關係。

2.3 反應型單體討論

本實驗所使用的反應型單體皆為 AUO 公司提供，為符合實驗中光聚合用，單體的結構設計上，兩邊末端皆掛上壓克力基 (Acrylate Group)，並無外接烷鏈段 (Spacer)，中間硬段部份 (Mesogenic Group) 以雙苯環為主要基本架構，如圖二十五，且更改苯環上的取代基，看是否有不同光電性質或是高分子型態，除此之外本實驗有外加其他的反應型單體來比較結構上的差異是否會影響高分子型態。

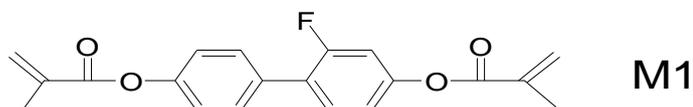


圖二十五、反應型單體基本架構

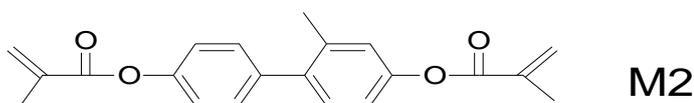
圖二十六為本實驗所使用的單體化學結構 (AUO 提供)，此五種單體並無接烷鏈段，末端為甲基壓克力基，相對於單壓克力基而言，更能增加一些結構剛硬性，玻璃轉化溫度 (Tg) 能提升一些，在光聚合相分離的過程中，會有較好的分離性。以立體性觀點來看，M1、

M2、M3、STD03 因兩苯環並無相聯因此結構上皆無共平面，而

STD02 兩苯環是相聯的，所以整體結構是共平面的。



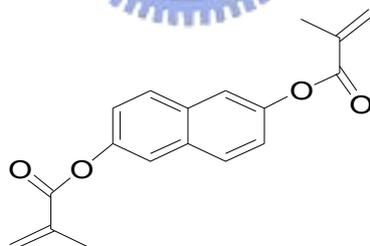
M1
2-Methyl-acrylic acid 2-fluoro-4'-(2-methyl-acryloyloxy)-
biphenyl-4-yl ester



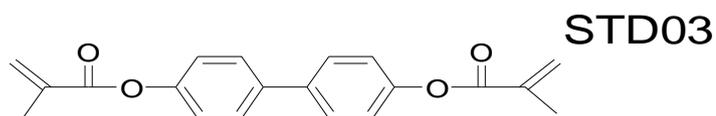
M2
2-Methyl-acrylic acid 2-methyl-4'-(2-methyl-acryloyloxy)-
biphenyl-4-yl ester



M3
2-Methyl-acrylic acid 2,2'-dimethyl-4'-(2-methyl-
acryloyloxy)-biphenyl-4-yl ester



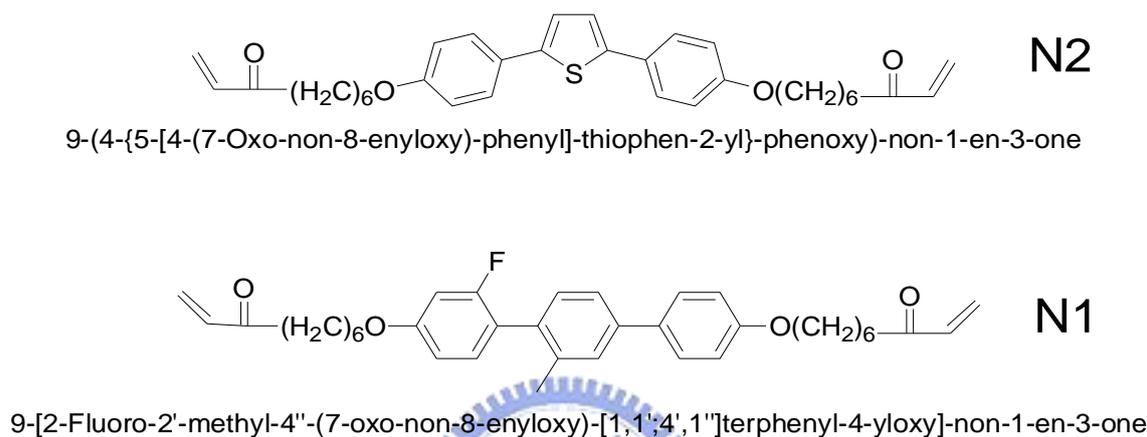
STD02
2-Methyl-acrylic acid 6-(2-methyl-acryloyloxy)-naphthalen-2-yl ester



STD03
2-Methyl-acrylic acid 4'-(2-methyl-acryloyloxy)-biphenyl-4-yl ester

圖二十六、實驗單體的化學結構式 1

另外增加來比較的單體結構如圖二十七，增加的 **N1** 及 **N2** 是為了能夠比較分子結構式含烷鏈段所形成的高分子構型是否與不含烷鏈段的相同，相對於以上五種單體，**N1** 及 **N2** 的立體性也都無共



圖二十七、實驗單體的化學結構式 2

平面，而 **N1** 整體的結構有些微的彎曲角度，**N2** 則呈現直線形。從 **M1**、**M2**、**M3**、**STD02**、**STD03** 來看，取代基由甲基 (CH_3) 及氟原子 (F) 作取代，甲基的陰電性較弱是屬於推電子基一方的基團，而氟原子陰電性較強為拉電子基，結構上而言，甲基團的立體障礙較氟原子大，但甲基團的溶解度較氟原子更易溶解於液晶裡。從 **N1** 及 **N2** 來看，三苯環的架構能增加整體的剛硬性，但由於烷鏈段的添加，不僅增加結構的長度，溶解度也增加，更易溶解於液晶溶劑中，綜合以上的描述，光電性質的表現及高分子構型會是如何？

此次 N1 及 N2 之曝光條件、cell 類型(美相購得)及液晶類型，如下表，所使用的 UV 光源為 365 nm 波長、50 mW。

表二、N1 及 N2 曝光條件及前置條件

	N1 or N2
LC type	E7
Cell type	Anti-parallel
Cell gap	9 μ m
Exposure time	100 s or 300 s
Concentration	1% or 3%

2.4 實驗藥品



溶劑	廠商
Acetone	Aldrich
Dichloromethane	Fisher
Ethyl Acetate	Janssen
n-Hexane	Lancaster
Tetrahydrofuran	TEDIA

藥品名稱	來源
M1	Lab Hsu
M2	Lab Hsu
M3	Lab Hsu
STD02	AUO
STD03	AUO
N1	Lab Lin
N2	Lab Lin

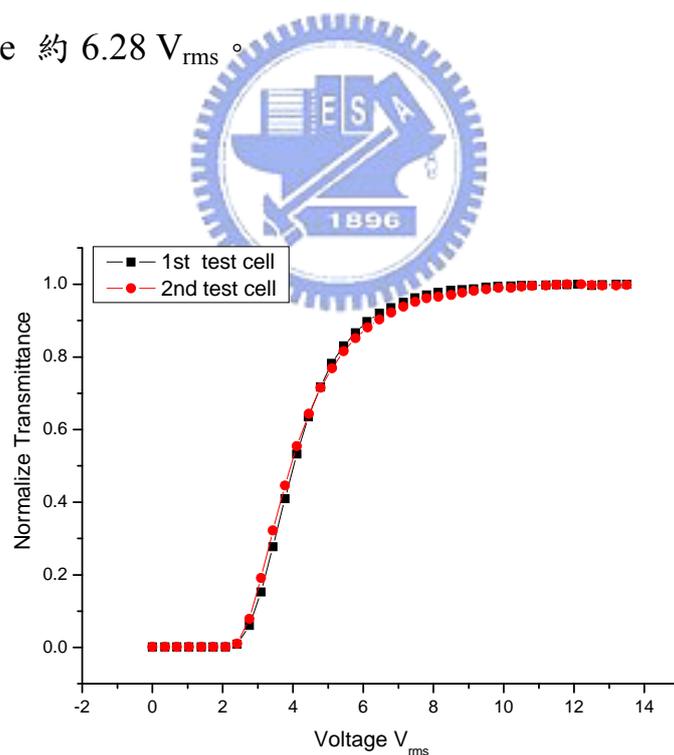
第三章. 結果與討論



3.1 光電性質 (Electro-Optical) 討論

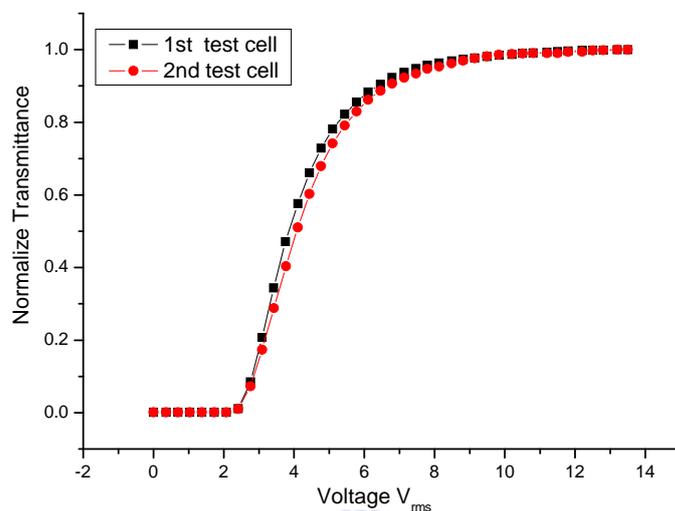
光電性質的探討以液晶最常普遍使用的物理性質作為一個分析依據，voltage-transmittance、contrast ratio、response time。而此次試片的準備上皆以兩片為一單位，所以量測上以取平均值為主。

首先在 V-T curve 方面，每片 test cell 的測量條件均為溫度於室溫，給予頻率 $f = 1\text{K Hz}$ ，給予波形為方型波，每次增加均方根電壓約 $0.25\sim 0.3\text{ V}_{\text{rms}}$ 。圖二十八為 **M1** 之 V-T curve 圖表，可以看見其穿透度 10% 時，driving voltage 約 $2.76\text{ V}_{\text{rms}}$ ，而當穿透度 90% 時，driving voltage 約 $6.28\text{ V}_{\text{rms}}$ 。



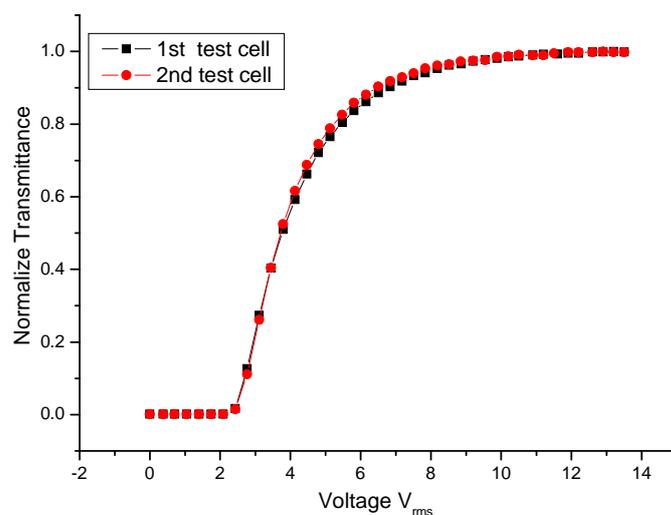
圖二十八、單體 **M1** 穿透度對操作電壓作圖

圖二十九為 **M2** 之 V-T curve 圖表，其穿透度 10% 時，driving voltage 約 2.84 V_{rms} ，而當穿透度 90% 時，driving voltage 約 6.46 V_{rms} 。



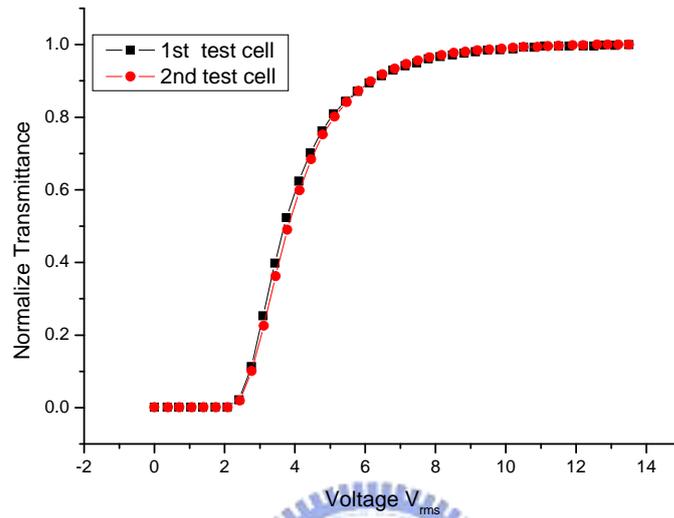
圖二十九、單體 **M2** 穿透度對操作電壓作圖

圖三十為 **M3** 之 V-T curve 圖表，可看見其穿透度 10% 時，driving voltage 約 2.70 V_{rms} ，而當穿透度 90% 時，driving voltage 約 6.84 V_{rms} 。



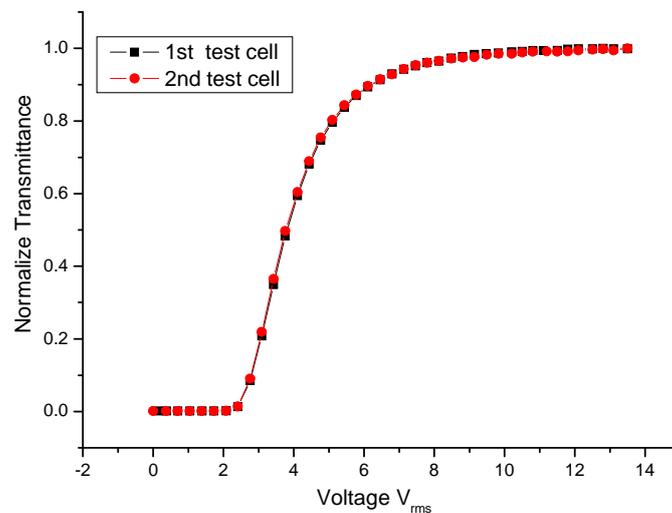
圖三十、單體 **M3** 穿透度對操作電壓作圖

圖三十一為 **STD02** 之 V-T curve 圖表，其穿透度 10% 時，driving voltage 約 $2.69 V_{rms}$ ，而當穿透度 90% 時，driving voltage 約 $6.40 V_{rms}$ 。



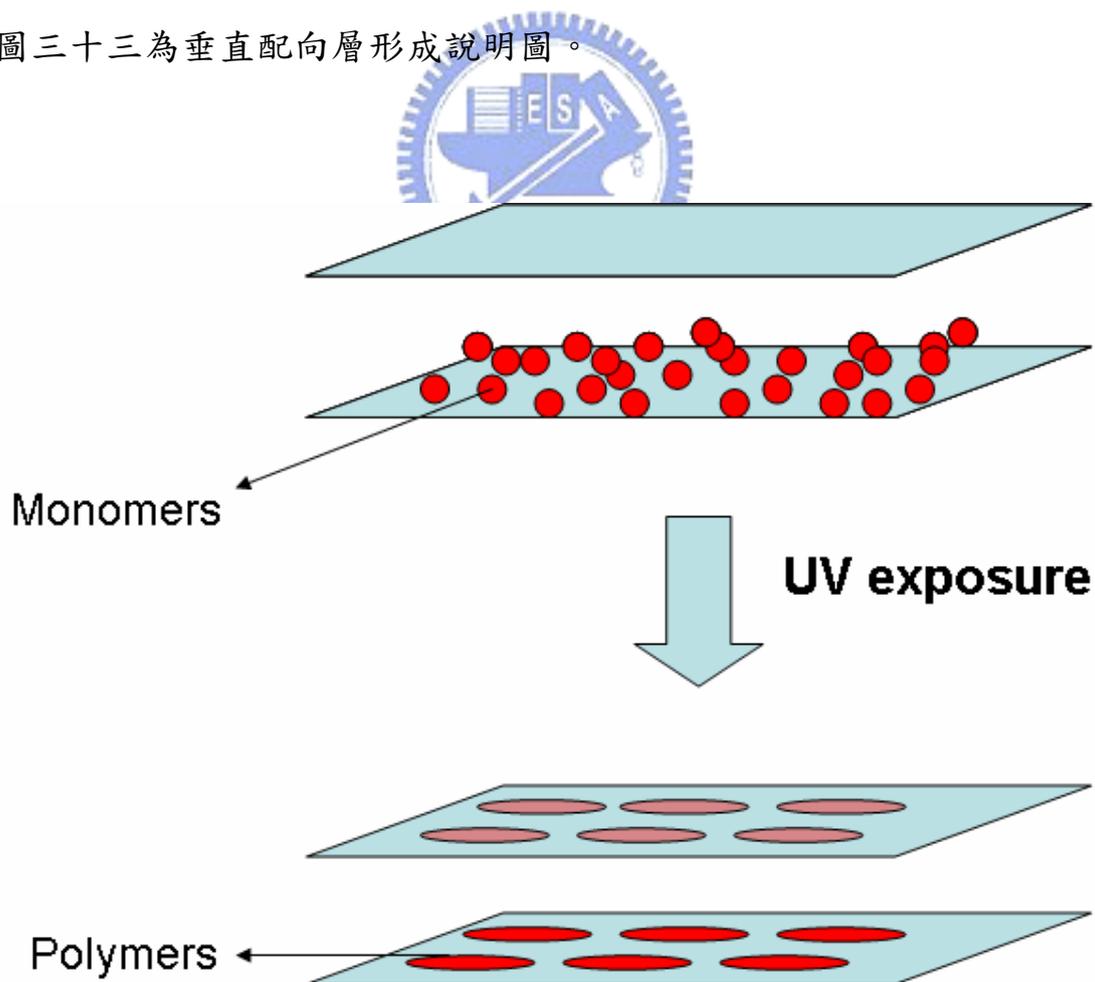
圖三十一、單體 **STD02** 穿透度對操作電壓作圖

圖三十二為 **STD03** 的 V-T curve 圖表，可看見穿透度 10% 時，driving voltage 約 $2.82 V_{rms}$ ，而當穿透度 90% 時，driving voltage 約 $6.36 V_{rms}$ 。



圖三十二、單體 **STD03** 穿透度對操作電壓作圖

以上 **STD02**、**STD03**、**M1**、**M2**、**M3** 的光通量的多寡其實差不多，因為混入的單體成分不多，影響光通量的因素大部分取決於液晶分子，由於 VA-mode cell 未通電時液晶分子是站立垂直於基板，通電後液晶分子會平行躺在基板上，躺下後液晶分子排列的方向則是看刷磨 (Rubbing) 的方向，排列整齊的液晶分子會使暗態 (Dark State) 更明顯。單體在照光後形成高分子垂直配向層，液晶分子會隨著配向的方向做一整齊的排列，由於本實驗用的 test cell 為 non-rubbing，所以亮態及暗態的光通量與配向的好壞有極大的關係，圖三十三為垂直配向層形成說明圖。



圖三十三、曝光前後形成配向層示意圖

統計以上 V-T curve 的數據，整理成下表，各單體之操作電壓於穿透度 10% 及 90% 皆相似，整體趨勢正常。

表三，單體穿透度對應的操作電壓

sample	STD02	STD03	M1	M2	M3
T _{10%} 時，driving voltage (V _{rms})	2.69	2.82	2.76	2.84	2.70
T _{90%} 時，driving voltage (V _{rms})	6.40	6.36	6.28	6.46	6.84

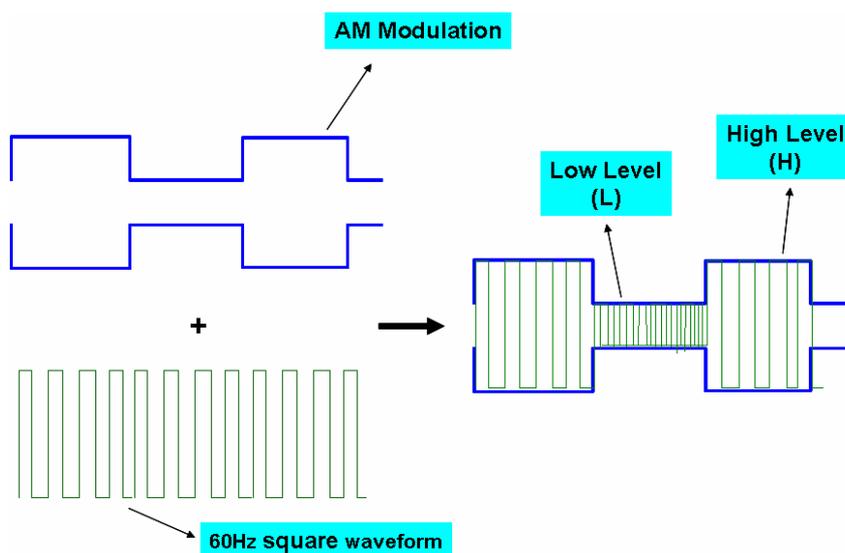
藉由亮態及暗態的比值可以計算出對比度 (Contrast Rratio)，「對比度」是指「最亮畫面」（白色）與「最暗畫面」（黑色）之間亮度的比率。對比值越大，對比度就越大就越能顯示豐富的色彩層次和細節而正確的算法表示為： $\text{全亮 (T}_{\text{on}}) \div \text{全暗 (T}_{\text{off}}) = \text{對比值}$ ，本實驗測量所使用的 He-Ne laser beam 波長為 633 nm 的紅色光源，明暗對比上並沒有白色光源銳利，但就各單體對比的趨勢上是符合的，整理如下表，test cell 兩片為一單位，所測出的結果相似。對比度好壞之順序比為：**STD03 > STD02 > M3 > M2 > M1**。

表四，各單體之明暗對比度

sample	STD02	STD03	M1	M2	M3
Bright State	0.969	0.935	0.949	0.911	0.894
Dark State	0.001	0.001	0.0014	0.0013	0.001
1st C.R. ^a	960:1	940:1	680:1	700:1	890:1
Bright State	0.912	0.965	0.885	0.929	0.883
Dark State	0.001	0.001	0.0013	0.0013	0.001
2nd C.R. ^a	910:1	960:1	680:1	710:1	880:1

^a Contrast Ratio 簡稱 C.R.

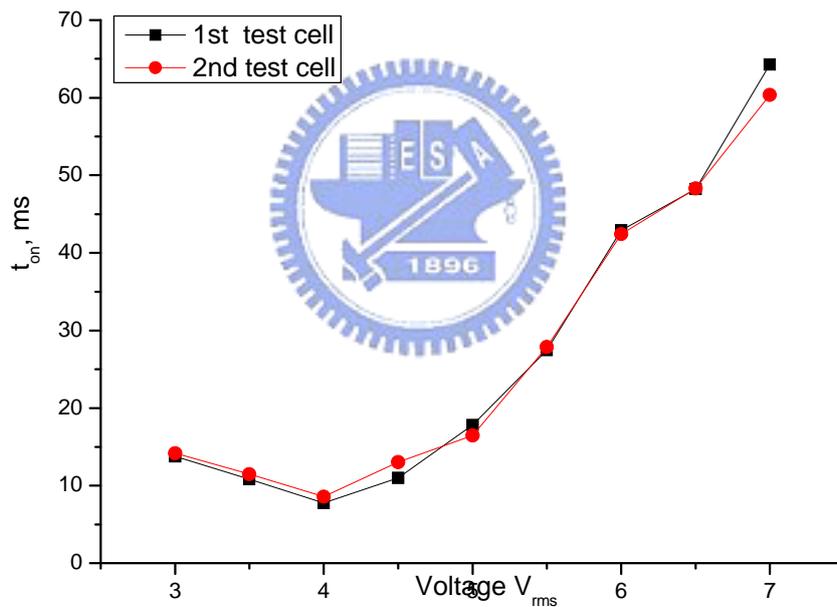
測量反應時間 (t_{on}) 此光電性質前，須先設定驅動波形，波形設定示意圖如下，測量時利用數位示波器給予一 60 Hz 的方型波，並控制調幅的模式 (2 Hz)，兩個相加而成即為驅動波形，low level 是 V_{pp} 為 off 時，而 high level 是 V_{pp} 為 on 狀態，隨著 V_{pp} 值增加 high level 會變高，low level 則保持不變。



圖三十四、驅動波形設定圖示

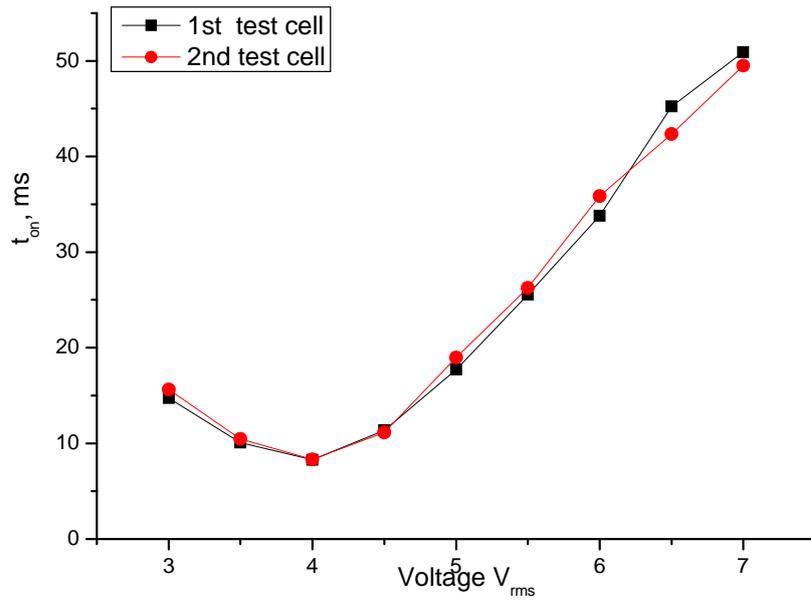
驅動波形設定完成後，rise time 及 decay time 皆有測量，但考慮到 test cell 的 cell gap 是 $3.8\ \mu\text{m}$ ，因為 cell gap 較小的關係，液晶分子躺下的瞬間即 t_{on} ，是決定整體反應時間的重要依據，所以 t_{off} 上各單體的結果皆相似，故數據呈現上以 t_{on} 為目標做測量。

圖三十五為 **M1** 的反應時間 t_{on} 圖表，而在 $4\ \text{V}_{\text{rms}}$ 時兩片 test cell 的平均值有最快的 t_{on} 約 $8.17\ \text{ms}$ 。



圖三十五、單體 **M1** 之均方根電壓 V_{rms} 對 t_{on} 作圖

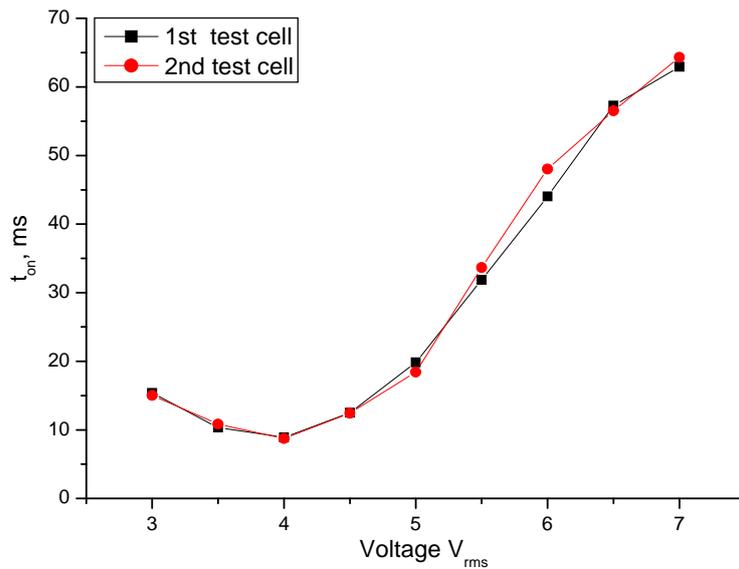
圖三十五為 **M2** 的反應時間 t_{on} 圖表，而在 $4\ \text{V}_{\text{rms}}$ 時兩片 test cell 的平均值有最快的 t_{on} 約 $8.29\ \text{ms}$ 。



。

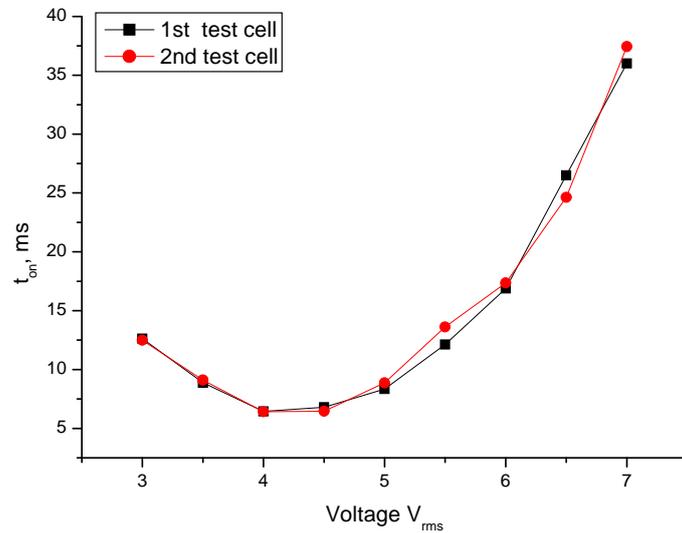
圖三十六、單體 M2 之均方根電壓 V_{rms} 對 t_{on} 作圖

圖三十七為 M3 的反應時間 t_{on} 圖表，而在 4 V_{rms} 時兩片 test cell 的平均值有最快的 t_{on} 約 8.82 ms。



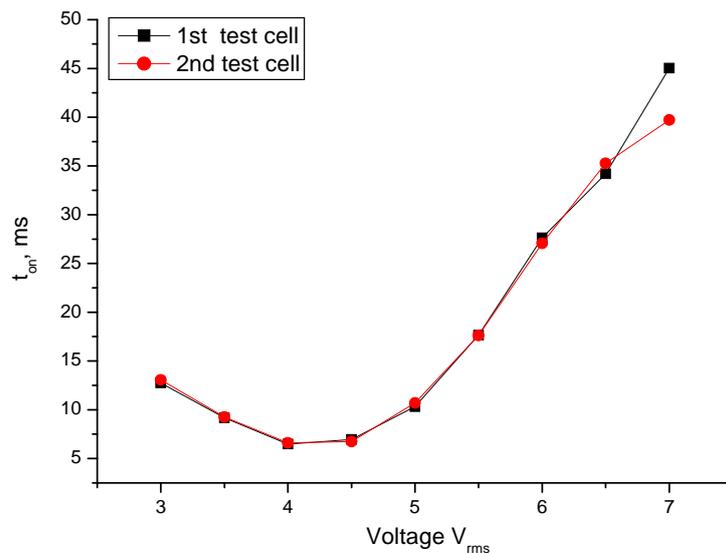
圖三十七、單體 M3 之均方根電壓 V_{rms} 對 t_{on} 作圖

圖三十八為 **STD02** 的反應時間 t_{on} 圖表，而在 $4 V_{rms}$ 時兩片 test cell 的平均值有最快的 t_{on} 約 **6.43 ms**。



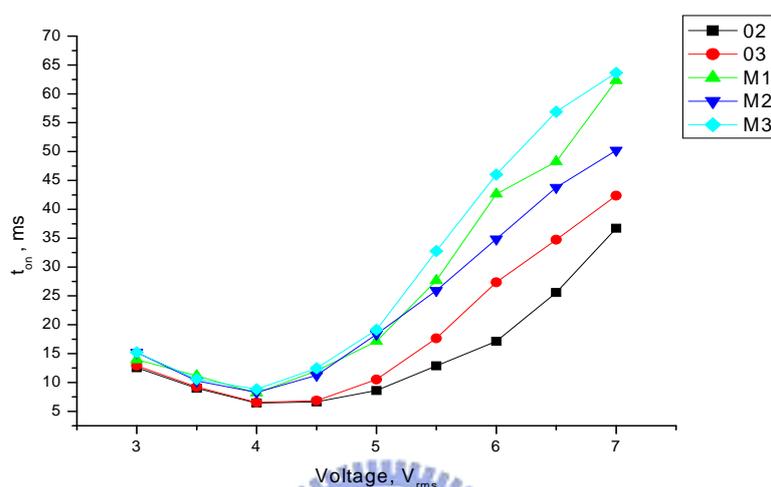
圖三十八、單體 **STD02** 之均方根電壓 V_{rms} 對 t_{on} 作圖

圖三十九為 **STD03** 的反應時間 t_{on} 圖表，而在 $4 V_{rms}$ 時兩片 test cell 的平均值有最快的 t_{on} 約 **6.53 ms**。



圖三十九、單體 **STD03** 之均方根電壓 V_{rms} 對 t_{on} 作圖

綜合以上各 t_{on} 的圖表整理了如圖四十，可以發現 t_{on} 的快慢順序為：**STD02 > STD03 > M1 > M2 > M3**，不僅僅是在 $4 V_{rms}$ 時 t_{on} 順序如此，隨著 voltage 的增加，此快慢順序也維持不變。



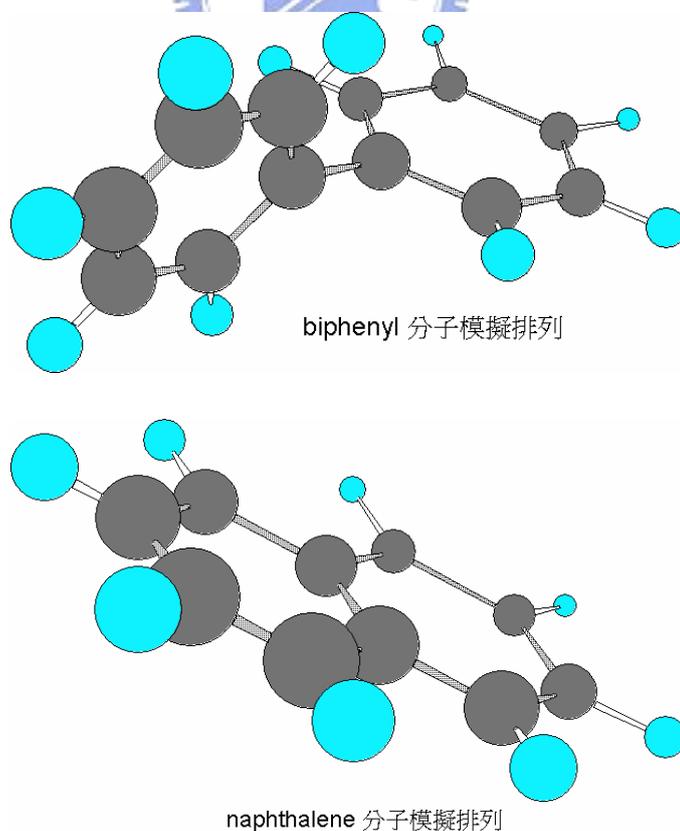
圖四十、各單體之均方根電壓 V_{rms} 對 t_{on} 作圖

結合以上各 t_{on} 數據整理如下表更可以清楚知道確切的反應時間。

表五，各單體於特定均方根電壓 V_{rms} 時之 t_{on} 時間

sample V_{rms}	t_{on} (ms)				
	STD02	STD03	M1	M2	M3
3.0	12.6	12.9	13.9	15.1	15.2
3.5	8.99	9.21	11.1	10.2	10.6
4.0	6.43	6.53	8.17	8.29	8.82
4.5	6.6	6.8	12.0	11.3	12.4
5.0	8.6	10.5	17.1	18.4	19.1
5.5	12.8	17.6	27.7	25.9	32.8
6.0	17.1	27.3	42.7	34.8	46.0
6.5	25.5	34.7	48.2	43.8	56.9
7.0	36.7	42.3	62.3	50.2	63.6

數據上顯示 **STD02** 之 t_{on} 為最快，而 **M3** 為最慢，可以從單體結構來做探討，單體 **STD02** 分子結構因兩苯環相連是 naphthalene 架構，立體空間來看似同平面，相對的 **M3** 分子結構因兩苯環並無緊密相連是 biphenyl 架構，立體空間來看非同平面。就立體障礙度來說明，**M3** 之空間障礙確實比 **STD02** 來得大，可由圖四十一 3D 分子模擬來看，中心核雙苯環上導入氟原子或甲基取代之 M 系列單體，以加大雙苯環彼此的扭轉角度，減少分子間強烈的 π - π interaction，降低黏度及熔點，而 biphenyl 架構上兩苯環的主軸相互扭轉，而 naphthalene 架構上兩苯環的主軸較 biphenyl 平面，立體空間上 biphenyl 較 naphthalene 佔的多所以立體障礙也



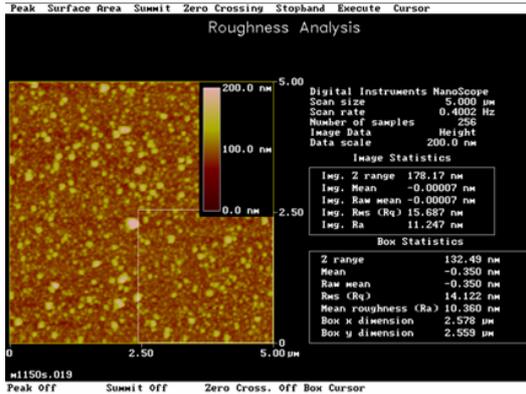
圖四十一、biphenyl 及 naphthalene 分子模擬圖

較大。當單體經過 UV 曝光後形成垂直配向層時，也會因單體本身立體障礙大導致所形成的高分子也會有較大的立體障礙，也因為如此當 cell 通電時，液晶分子躺下瞬間要是遇到的立體障礙較大也會遲緩反應時間，同理可印證 **STD03**、**M2** 及 **M1** 單體反應時間上的順序比，由於甲基團的立體障礙大於氟原子，接在 **M2** 及 **M3** 上的甲基團相較於接在 **M1** 上的氟原子立體障礙來得大，所以在反應時間上是 **M1** 快於 **M2**，而由接一個甲基團的 **M2** 快於接兩個甲基團的 **M3**，相對於無接任何取代基的 **STD02** 及 **STD03** 較慢約 2 ms，可見取代基會影響到形成高分子後的光電性質，故反應時間的快慢排序為：**STD02 > STD03 > M1 > M2 > M3**。

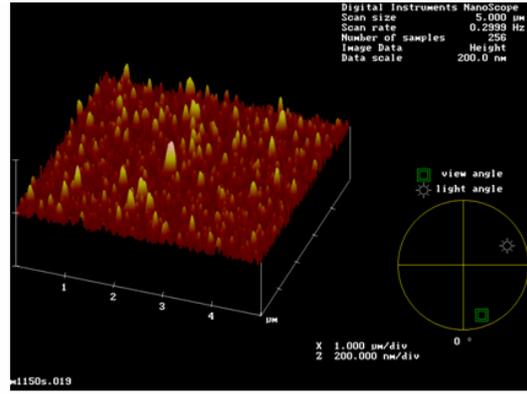
此次光學測量主要是以線偏光做背景，相較於圓偏光確實在 t_{on} 上有不及的地方，液晶倒下的瞬間圓偏光能準確做到補償的效果，任一角度的光通量變化量能立即記錄下來，而線偏光只能紀錄同一方向的光通量變化，導致當電壓升高時 t_{on} 值較圓偏光測出的結果來得慢，且當電壓持續增加時，液晶倒下的速度會越快，但由於線偏光的關係，液晶倒下的方向不一，能夠偵測的角度有限，而反應時間上一直在紀錄，所以反應時間對電壓作圖的趨勢是先降後升

3.2 高分子構型與粗糙度(roughness)探討

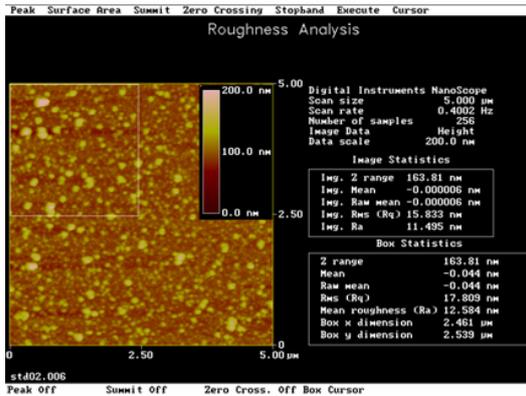
此部份要探討的是 morphology 及 roughness，藉由儀器的分析來知道這五種單體經由照光後所形成的形態及粗糙度。AFM 測量條件 data scale: 200 nm ; scan size: 5.00 μm ; scan rate: 0.4 Hz。SEM 測量條件 Ext. voltage: 15 kV ; emission current: 10 μA 。Roughness 由 AFM 測量得到，是為了與 SEM 拍照出來之 morphology 做搭配，各單體經過曝光後形成之高分子其 morphology 可從文獻上^[14]推測而知，呈現顆粒狀，原因是各單體分子結構上皆無烷鏈段 (Spacers) 導致剛硬性較大，且單體於 cell 的含量比一般 PSLCs 所使用的量還來得少只有 0.3%，難以形成纖維狀的高分子，但分佈排列上卻相當地均勻，其高分子井然有序的排列對顯示器的對比度是非常重要的，而曝光過程中其 roughness 會隨著曝光時間增長而提升平均值^[22]，且對比度跟配向排列整齊有很大的關係。以下為 test cell 剖片後進行 morphology 及 roughness 之分析結果，圖四十二為 M1 單體曝光後 AFM 之照片，圖四十二 (a) 及 (b) 為第一片測量之結果，其 roughness 約在 15.6 nm，圖四十二 (c) 及 (d) 是第二片測量之結果，其 roughness 約在 15.8 nm，兩次測量結果平均值是 15.75 nm 對此結果可顯示兩片 test cell 之 roughness 值相近，對照



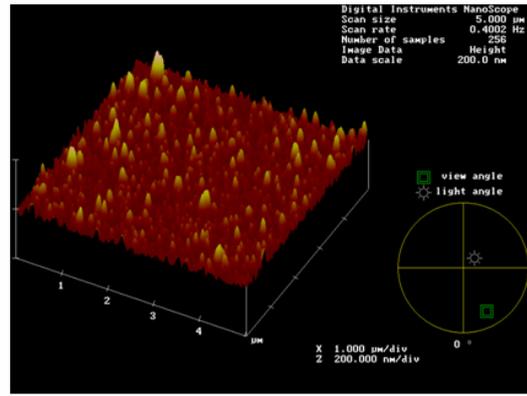
(a)



(b)



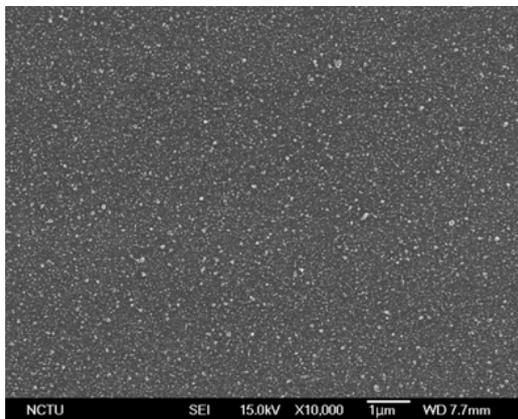
(c)



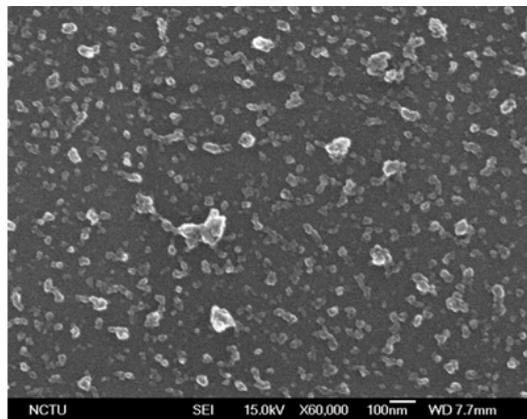
(d)

圖四十二、M1 單體 AFM 正面及側面照片

SEM 圖來看，如圖 四十三(a) 倍率 10000 倍及(b) 60000 倍，可清楚看到確實是呈顆粒狀均勻分布。顆粒直徑大約 50~100 nm 不等，且有些微的聚集現象，但整體上排列算整齊。



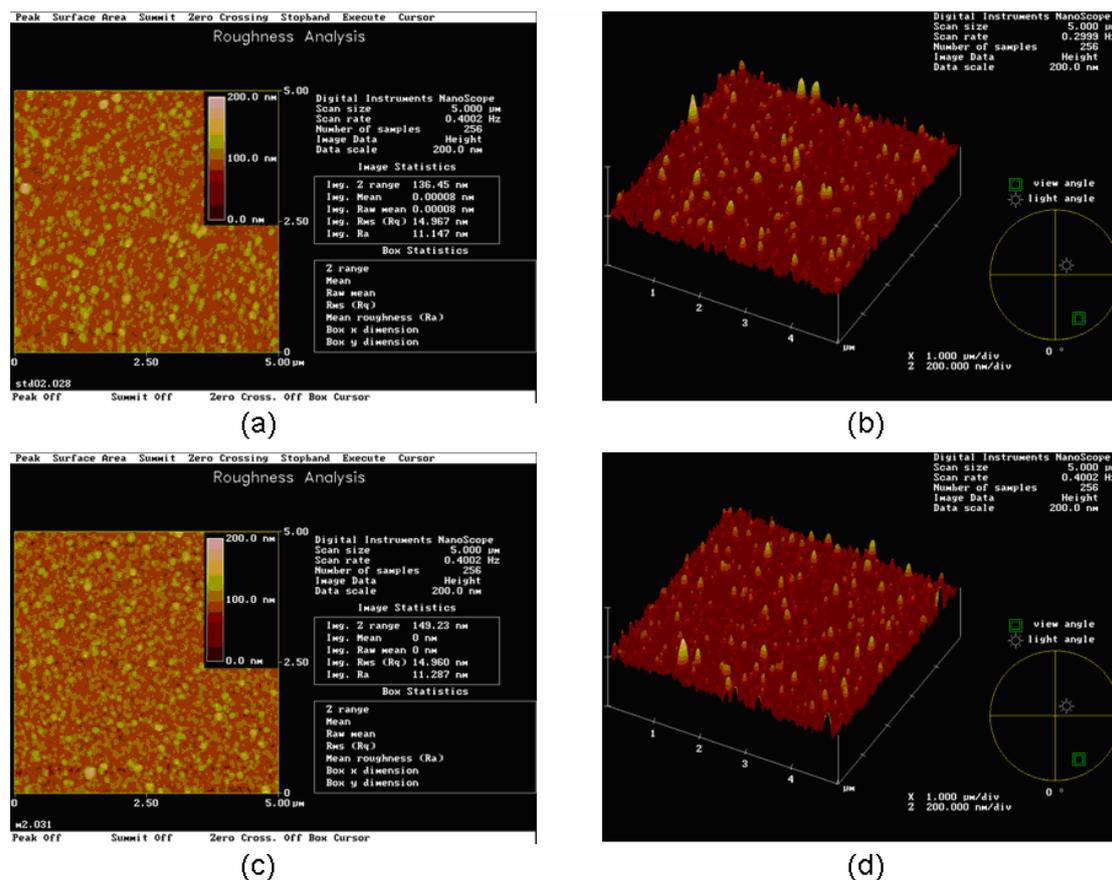
(a)



(b)

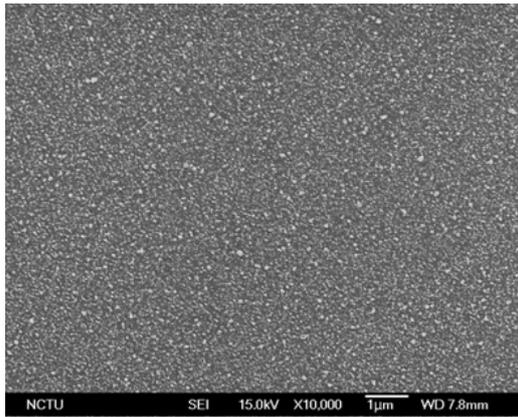
圖四十三、M1 單體 SEM 正面倍率圖(a)10000 倍及(b)60000 倍

圖四十四為 **M2** 單體曝光後 AFM 之照片，圖四十四 (a) 及 (b) 為第一片測量之結果，其 roughness 約在 14.97 nm，而圖四十四 (c) 及 (d) 是第二片測量之結果，其 roughness 約在 14.96 nm，兩次測量之結果取平均值是 14.96 nm，平均值比 **M1** 稍小 1 nm，對照 SEM 相

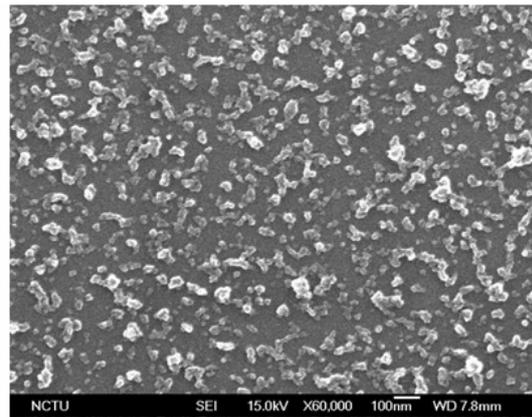


圖四十四、**M2** 單體 AFM 正面及側面照片

片來看如圖四十五 (a)倍率 10000 倍及(b) 60000 倍，其聚集現象較 **M1** 嚴重些，原因出於 **M2** 分子上之甲基團與液晶分子互溶性較 **M1** 分子上之氟原子佳，所以在相分離過程中，**M1** 分離較完全，而 **M2** 與液晶分子間還存有一些作用力，所以聚集現象較 **M1** 明顯。



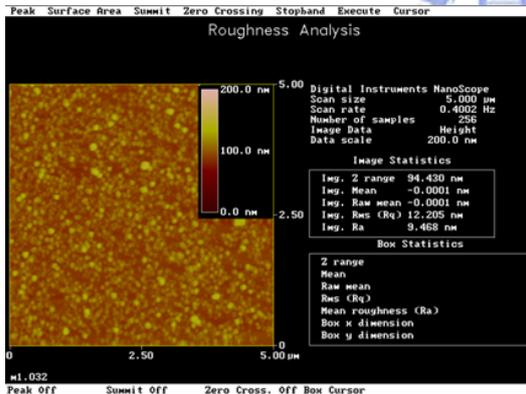
(a)



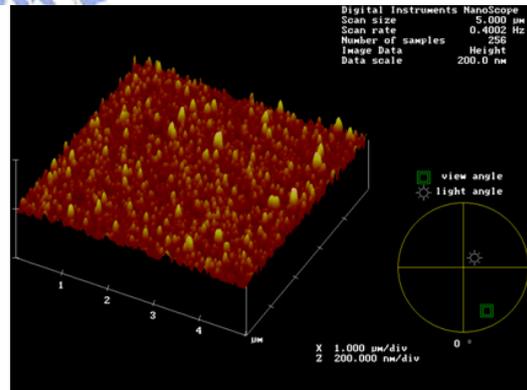
(b)

圖四十五、M2 單體 SEM 正面倍率圖 (a) 10000 倍及 (b) 60000 倍

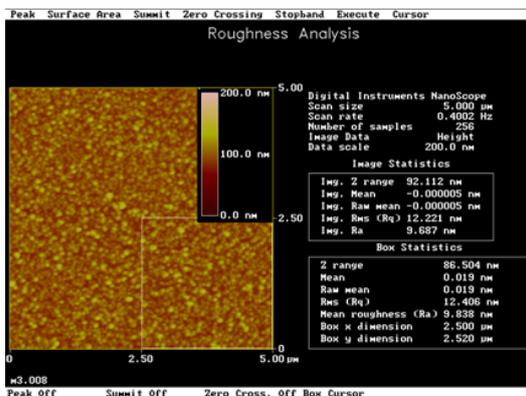
圖四十六為 M3 單體曝光後 AFM 之照片，圖四十六 (a) 及 (b) 為第一片測量之結果，其 roughness 約在 12.20 nm，而圖四十六 (c) 及 (d) 是第二片測量之結果，其 roughness 約在 12.22 nm，兩次測量



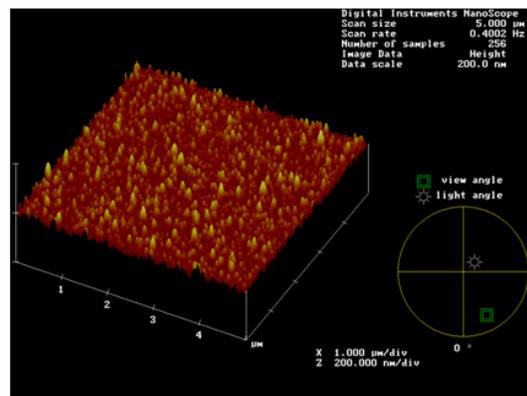
(a)



(b)



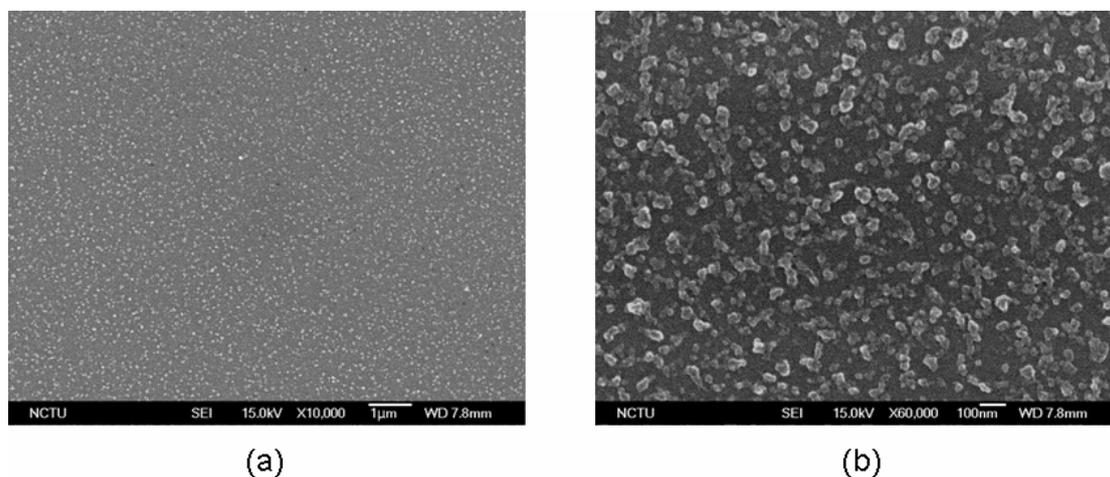
(c)



(d)

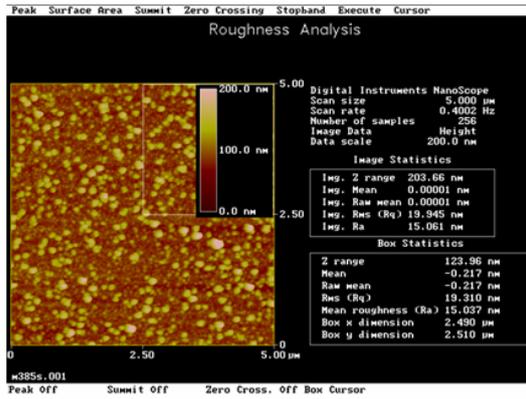
圖四十六、M3 單體 AFM 正面及側面照片

之結果取平均值是 12.21 nm，發現 **M3** 之 roughness 是最小的，較 **M2** 小約 3 nm，但其聚集現象卻與 **M2** 相似，如 SEM 相片下圖四十七(a)倍率 10000 倍及(b) 60000 倍，發現可由 10000 倍率相片中印證 **M3** 之 roughness 是較平坦的。綜觀以上 **M1**、**M2** 及 **M3** 發現 roughness 之大小順序是 $M1 > M2 > M3$ ，此現象與之前提到的反應時間 t_{on} 是同一結果，而與對比度好壞順序剛好相反，對於此規律現象，合理推測與硬段上所連接之取代基有密切的關係。

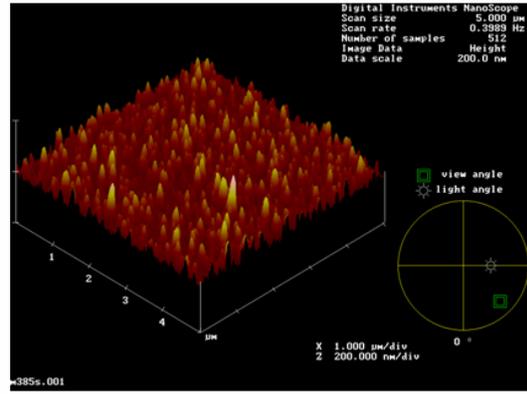


圖四十七、**M3** 單體 SEM 正面倍率圖(a)10000 倍及(b)60000 倍

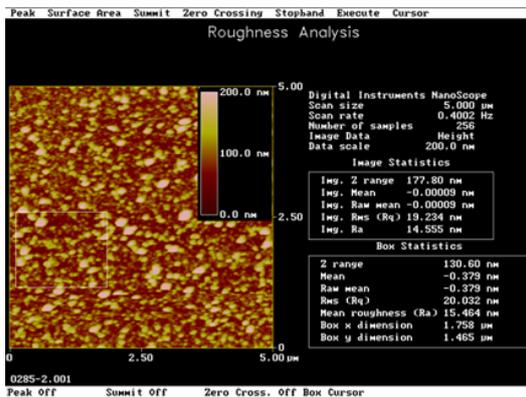
圖四十八為 **STD02** 單體曝光後 AFM 之照片，圖四十八 (a) 及 (b) 為第一片測量之結果，其 roughness 約在 19.95 nm，而圖四十八 (c) 及 (d) 是第二片測量之結果，其 roughness 約在 19.23 nm，兩次測量之結果取平均值是 19.59 nm，發現 **STD02** 之 roughness 比 **M1**、**M2** 及 **M3** 還來得大，較 **M1** 大約 4 nm 左右，而較 **M3** 大約 7 nm，就 AFM 照片來看，表面的確有較多突出物，且較大顆粒甚多。



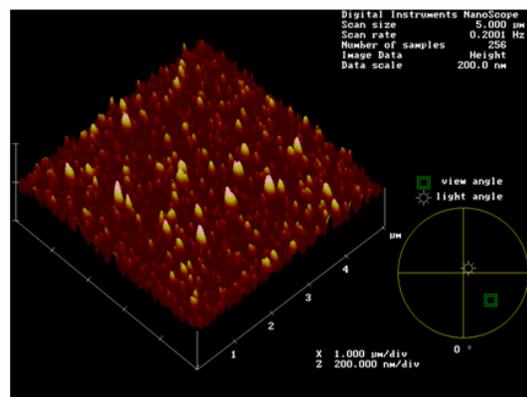
(a)



(b)



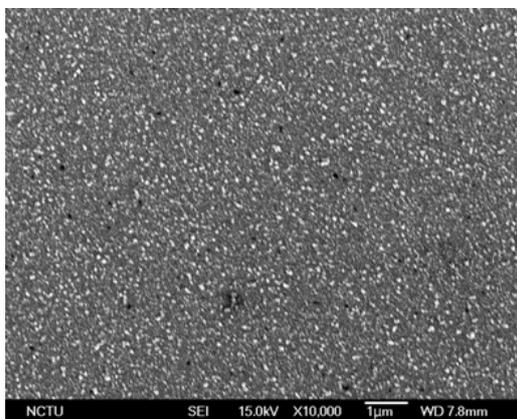
(c)



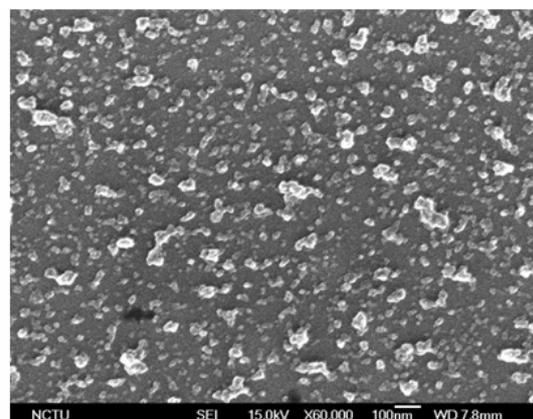
(d)

圖四十八、STD02 單體 AFM 正面及側面照片

以 SEM 相片下圖四十九 (a)倍率 10000 倍及(b)60000 倍，顆粒狀分佈均勻整齊，且明顯顆粒較大顆，也是有聚集現象，聚集後的顆粒大小可達 150 nm。



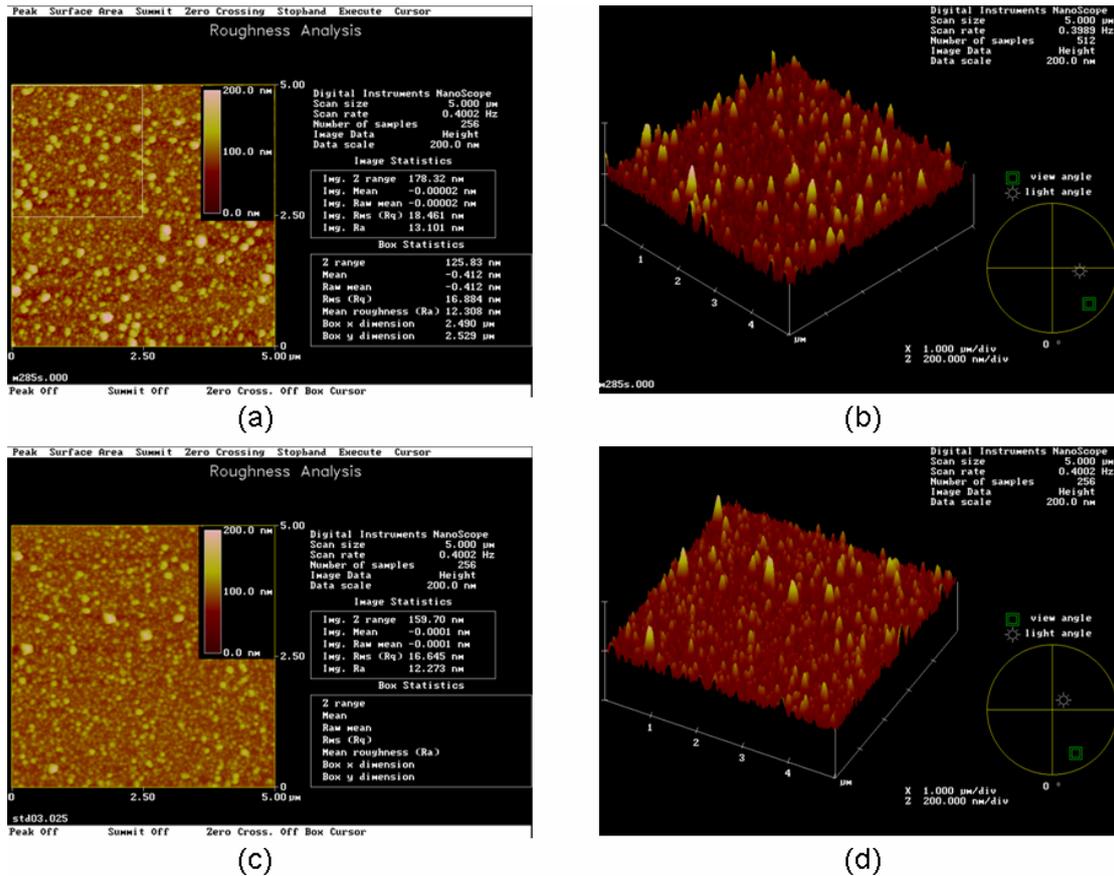
(a)



(b)

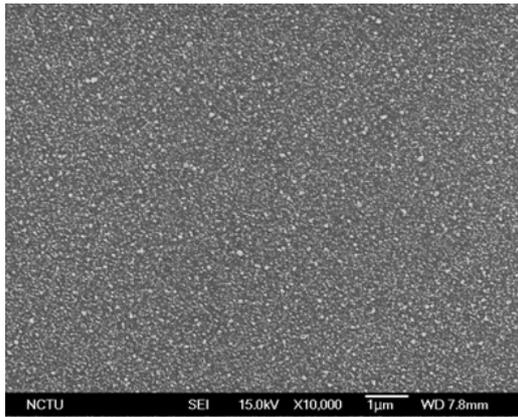
圖四十九、STD02 單體 SEM 正面倍率圖(a)10000 倍及(b)60000 倍

圖五十為 **STD03** 單體曝光後 AFM 之照片，圖五十 (a) 及 (b) 為第一片測量之結果，其 roughness 約在 18.46 nm，而圖五十 (c)及(d) 是第二片測量之結果，其 roughness 約在 16.65 nm，兩次測量之結果取平均值是 17.55 nm。

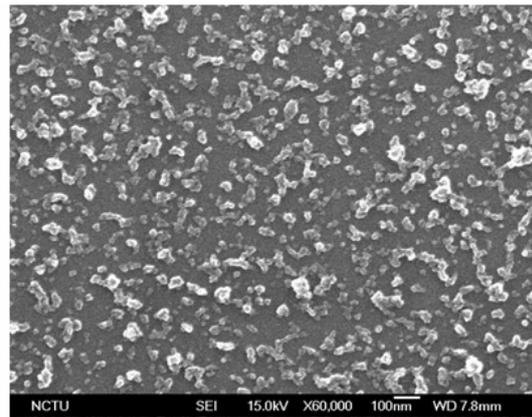


圖五十、**STD03** 單體 AFM 正面及側面照片

此 test cell 兩片測量的結果有些微的不同，兩次測量出來的結果約差 2 nm，可能是曝光條件有些小誤差導致兩片 roughness 之差異性，但整體上皆符合趨勢，對照圖五十一 SEM 相片 (a) 倍率 10000 倍及 (b) 60000 倍，其高分子分佈均勻且密集。



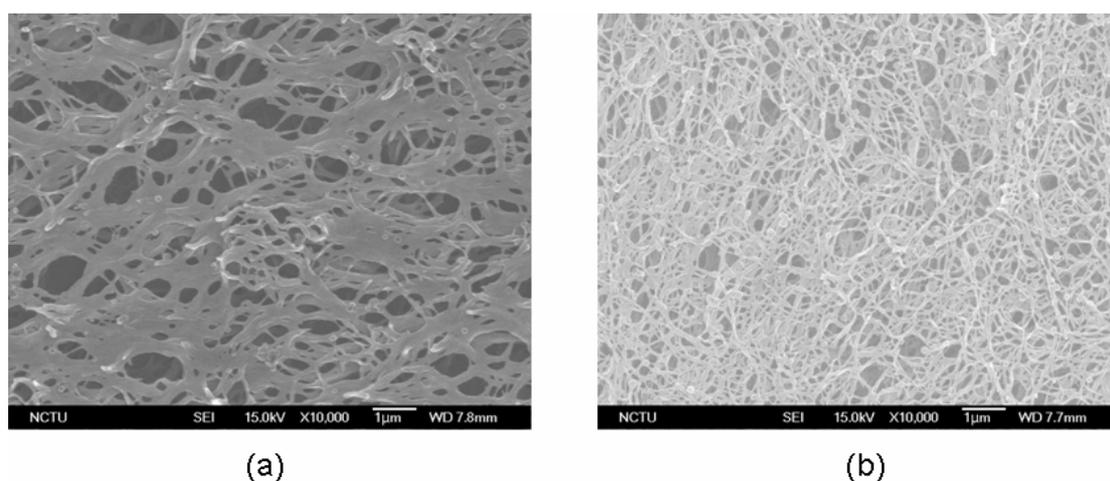
(a)



(b)

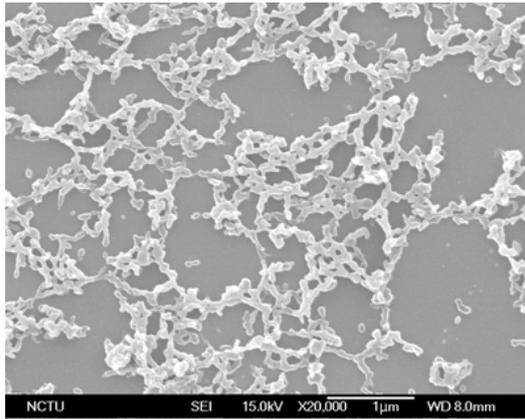
圖五十一、**STD03** 單體 SEM 正面倍率圖(a)10000 倍及(b)60000 倍
Roughness 大小順序比為: **STD02 > STD03 > M1 > M2 > M3**，此結果
與反應時間 t_{on} 的快慢順序完全符合，且與立體障礙大小順序完全相
反，可發現除了光電性質而言，連 roughness 受單體結構上的影響都
甚大，而在 morphology 方面，高分子都呈現顆粒狀散佈於 ITO 玻璃
上，並無特別的 morphology 被發現。

以上單體 **STD02**、**STD03**、**M1**、**M2**、**M3** 其分子結構皆無接烷鏈段，接下來介紹 **N1** 及 **N2** 有接烷鏈段的反應型液晶單體之高分子構型探討，圖五十二為 **N1** 經過曝光 (a) 100 s 及 (b) 300 s 之 SEM 照片，可看見拉長曝光時間，其 morphology 走向更纖維化，單體結構含烷鏈段在光聚合過程中可藉由擴散團簇現象，從原本顆粒狀的高分子互相堆疊行成網狀高分子，其纖維也有越來越細的趨勢，可能擴散現象跟著時間拉長會趨近於能量最安定的排列方式，所以纖維狀高分子其配向排列形狀才會如此纖細。

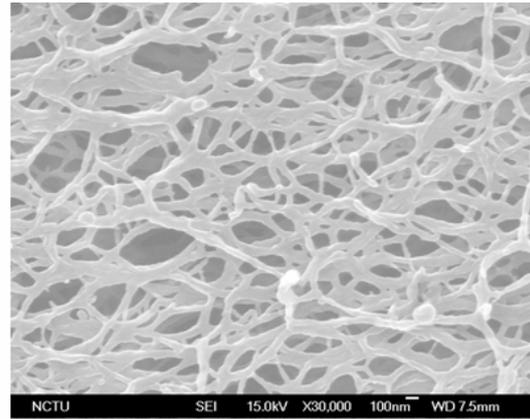


圖五十二、**N1** 經過曝光(a) 100 s 及(b) 300 s 之 SEM 照片

再來看圖五十三是 **N1** 單體濃度的不同 (a) 1 % 及 (b) 3 %，經由光聚合過程中，發現當配給濃度增加會使纖維化的高分子附近產生的孔隙直徑縮小，擴散團簇現象非常之明顯，濃度較小其擴散現象較稀疏而濃度變大後現象較繁密。



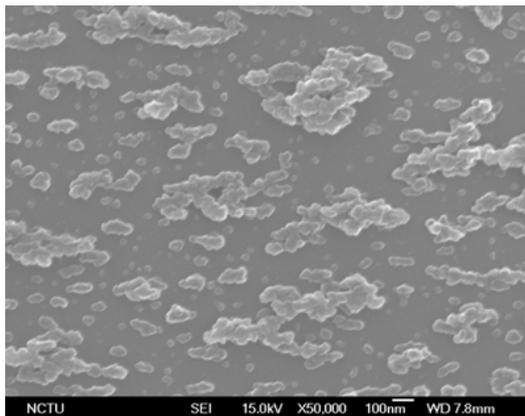
(a)



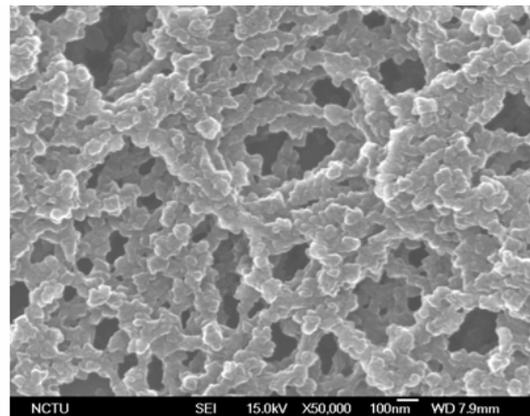
(b)

圖五十三、N1 經過曝光(a) 1 %及(b) 3 %之 SEM 照片

圖五十四 N2 經過曝光(a)100 s 及(b)300 s 之 SEM 照片，隨著曝光時間拉長，也可以發現會先形成像米粒狀的高分子，再經由擴散團簇作用堆疊在一起，形成像稻穗狀構型，由於 N2 分子結構是彎曲型的，形成的高分子較像米粒狀，而 N1 分子結構是直線形的，所形成的高分子較為纖維狀，且也因為時間拉長之關係使得附近孔隙直徑平均值也逐漸縮小。



(a)

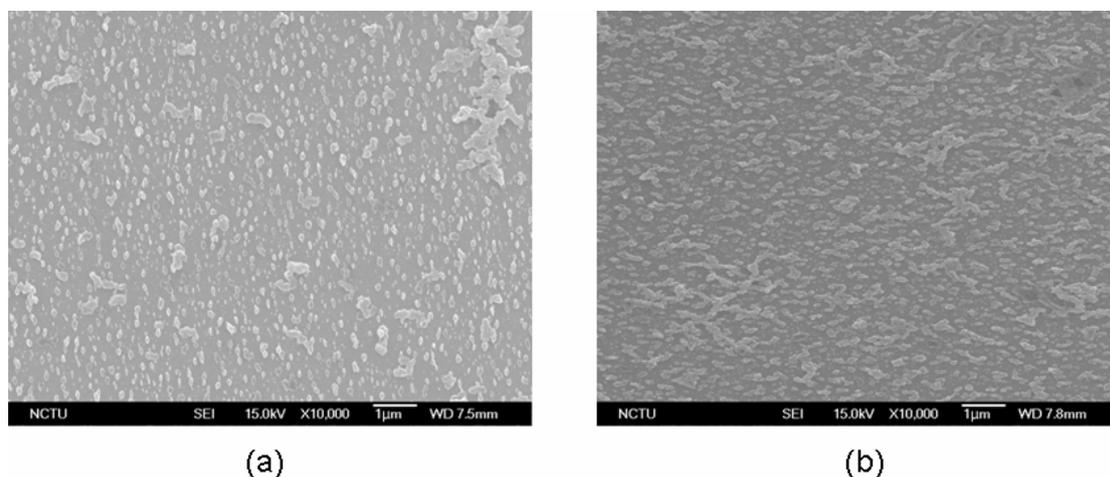


(b)

圖五十四、N2 經過曝光 (a) 100 s 及 (b) 300 s 之 SEM 照片

而圖五十五為 N2 單體濃度的不同 (a) 1% 及 (b) 3%之 SEM 照

片，改變不同濃度，也許是因為單體溶於液晶溶液中其溶解度不佳，所以照片裡差異度其實不大，但還是可以看見濃度 3%時，擴散現象較 1%完全。



圖五十五、N2 經過曝光 (a) 1% 及(b) 3% 之 SEM 照片

表六，N1 及 N2 單體之光電性質

Sample	τ_r (ms)	τ_d (ms)	Rresponse Time (ms)/ (V)*	Contrast
N2	0.90	0.9	1.80 / 25	17.4
N1	3.73	0.92	4.65 / 20	21.0

*Saturate voltage (V), τ_r 為 上升時間, τ_d 為 下降時間

對於化學結構為線狀者，我們發現其會有較慢的反應時間及上升時間 (rise time)，因此單體 N1 會有較慢的反應時間及上升時間。對於彎曲結構之單體 N2 而言，其下降時間 (decay time) 和反應時間也較短。在對比方面效果極差，原因是表面構型較不平整，排列方式並沒有像 STD02、STD03、M1、M2、M3 整齊。

3.3 結論

1. 反應型液晶單體中心核雙苯環上導入氟原子或甲基取代，各單體其光電性質表現優異，尤其是以 **STD02** 反應時間 t_{on} 可達 6 ms，而最慢之 **M3** 也有達到 8 ms，且在對比度方面，最優異之單體 **STD02** 可達到 960:1，而較差之 **M1** 只能達到 680:1。
2. 探討出結構上與光電性質之間的關係，發現取代基及本體中心環皆會影響反應時間 t_{on} ，甲基團立體影響較氟原子大，所以立體障礙 **M3** 是最大的，也因此影響到其反應時間 t_{on} ，而中心環相較於其他單體共平面之 **STD02**，其曝光後之高分子立體空間上也比其他單體小，所以反應時間 t_{on} 是最快的。
3. 分析出結構與型態上之間的關係，發現單體分子結構上有無烷鏈段經由曝光後所形成的高分子型態皆不同，含 spacers 之單體 (**N1** 及 **N2**) 結構較易形成稻穗或纖維狀，而不含 spacers 之單體 (**STD02**、**STD03**、**M1**、**M2** 及 **M3**) 結構較易形成水滴或米粒狀。
4. 粗糙度對光電性質的影響至深，發現當 roughness 越大時，其反應時間 t_{on} 越快，且發現當 morphology 越均勻，其會有較佳的對比，所以 **STD02** 及 **M3** 對比度較優異。
5. 單體結構與粗糙度之間的關係主要決定在相分離過程中，液晶及高分子分離完不完全，也取決於單體溶於液晶溶劑中之溶解度。

參考文獻

- [1] Drzaic, P. S.; *J. Appl. Phys.* **1986**, 60, 2142.
- [2] Ferguson J. L., SID Int. Symp. Digest of paper, **1985**, 16, 68.
- [3] Doane, J. W.; Van, N. S.; Wu, B. G.; Žumer, S. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 269.
- [4] Chidichimo G, Doane J. W., Golemme A., *Liq. Cryst.* **1989**, 131, 352.
- [5] Shimada E., Uchida T., *Jap. J. Appl. Phys.*, **1992**, 131, 352.
- [6] Kato K.; Tanaka K.; Tsuru S.; Sakai S., *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **1995**, 34, 2A. 554-559.
- [7] Nolan P.; Tillin M.; Coates D., *Liquid Crystals*, **1993**, 14, 2, 339-344.
- [8] Takizawa K.; Fujii T.; Kawakita M.; Kikuchi H.; Fujikake H.; Yokozawa M.; Murata A.; Kishi K., *Applied Optics*, **1997**, 36, 23, 5732-5747.
- [9] Drzaic. P. S., *J. Appl. Phys.*, **1986**, 60, 2142-2148.
- [10] Zakiazawa K.; Kikuchi J.; Fujikake H.; Narnkawa Y.; Tada K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1994**, 33, 1346-1351.
- [11] Tondiglia V. P.; Natarajan L. V.; Sutherland R. L., *Opt. Lett.*, **1995**, 20, 1325-1327.
- [12] Vorflusev V.; kumar, S. *Science*. **1999**, 283, 1903.
- [13] Qian, T.; kim, J. H.; Kumar, S.; Taylor, P. L. *Phys. Rev. E*. **2000**, 61, 4007
- [14] Rajaram, C. V.; Hudson S. D.; Chien, L. C. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2300.

- [15] Rajaram, C. V.; Hudson S. D.; Chien, L. C. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2451.
- [16] Kihara, H.; Miura, T. *Polym.* **2005**, 46, 10378.
- [17] Kihara, H.; Miura, T.; Kishi, R.; Kaito, A. *Polym.* **2004**, 45, 6357.
- [18] Ma, R. Q.; Yang D. K., *Physical Review E*, **2000**, 61, No. 2, 1567-1573
- [19] Kang S. W., Sprunt S., Chien L. C., *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4436-4441
- [20] Wang O., Park J. O., Srinivasarao M., Qiu L. Kumar S., *Japanese Journal of Applied Physics*, **2005**, 44, No. 5A, 3115 – 3120
- [21] Du, F.; Wu, S. T. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 1310.
- [22] Chen T. J., Kuo Y. P., Wu J. J., Sun C. H.; *Japanese Journal of Applied Physics*, **2006**, 45, No. 4A, 2006, 2702 – 2704
- [23] Ren. H., Wu. S. T. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 1432.
- [24] M. Mucha, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 837–873.
- [25] Ingo Dierking *Adv. Mater.* **2000**, 12, No. 3, 167-181.
- [26] Kima. S. H., Chien. L. C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 161118.