

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

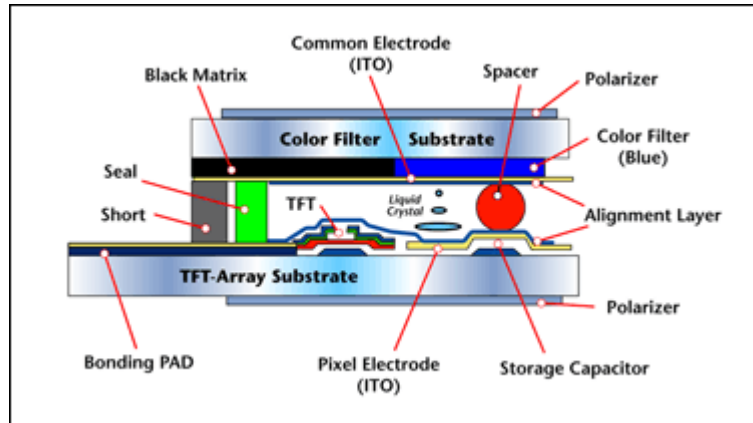
STN-LCD 的出現是為了改善 TN-LCD 對比不佳的問題，最大差別點在於液晶分子扭轉角度不同以及在玻璃基板的配合層有預傾角度，其液晶分子從最上層到最下層的排列方向恰好是 180 度至 260 度的 3D 螺旋狀。但是，STN-LCD 雖然改善了 TN-LCD 的對比問題，其顏色的表現依然無法獲得較好的解決，STN-LCD 的顏色除了黑、白兩個色調外，就只有橘色和黃綠色等少數顏色，對於色彩的表達仍然無法達到全彩的要求，因此仍然不是一個完善的解決方式。



(三) TFT-LCD

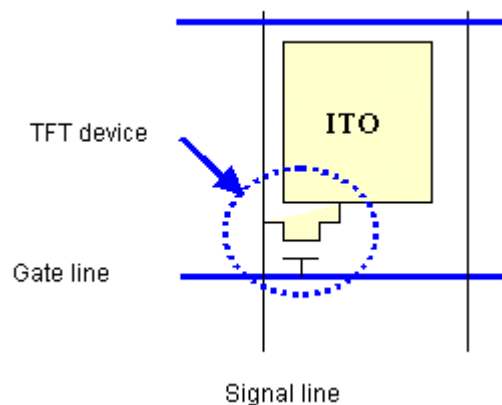
TFT-LCD 發明於 1960 年，經過不斷的改良在 1991 年時成功的商業化為筆記型電腦用面板，從此進入 TFT-LCD 的世代。簡單的說 TFT-LCD 面板的基本結構為兩片玻璃基板中間夾住一層液晶。前端 LCD 面板貼上彩色濾光片，後端 TFT 面板上製作薄膜電晶體 (TFT)。當施電壓於電晶體時，液晶轉向，光線穿過液晶後在前端面板上產生一個畫素。背光模組位於 TFT-array 面板之後負責提供光源。彩色濾光片給予每一個畫素特定的顏色。結合每一個不同顏色的畫素所呈現出的就是面板前端的影像。由圖一，可知 TFT 主要的組

成結構。



圖一、TFT-LCD 基本的組成架構

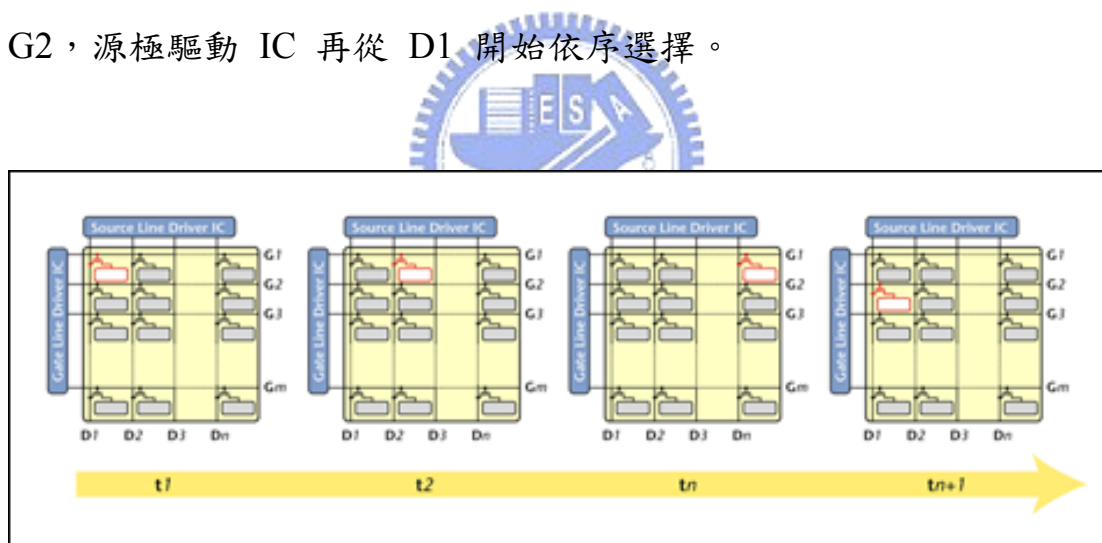
TFT 面板就是由數百萬個 TFT device 以及 ITO (Indium Tin Oxide, 此材料為透明導電金屬) 區域排列如一個 matrix 所構成，而所謂的 array 就是指數百萬個排列整齊的 TFT device 之區域，此數百萬個排列整齊的區域就是面板顯示區。圖二為 TFT 畫素的結構。



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

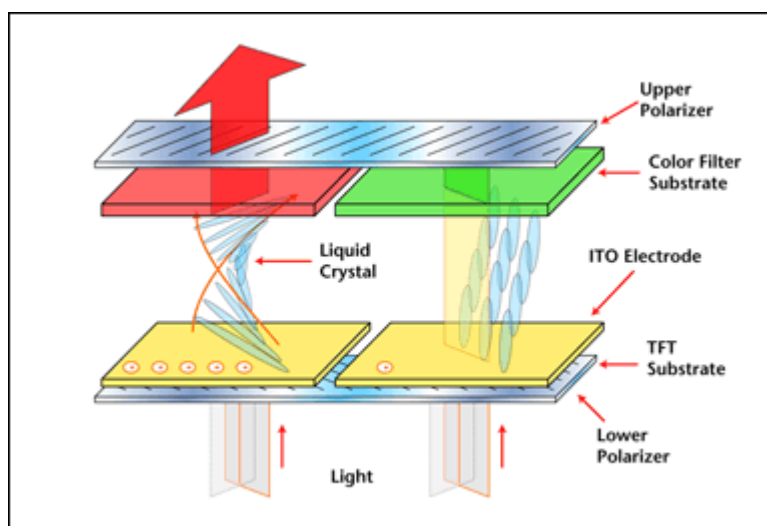
具備 TFT device 和控制液晶區域，光源若是穿透式的 LCD，則此控制液晶的區域是使用 ITO，但對於反射式的 LCD 是使用高反射式率的金屬，如 Al 等。TFT device 是一個開關器，其功能就是控制電子跑到 ITO 區域的數量，當 ITO 區域流進去的電子數量達到我們想要的數值後，再將 TFT device 關掉，此時就將電子整個關 (Keep) 在 ITO 區域。下圖三為各畫素點指定的時間變化，由 t_1 到 t_n 閘極驅動 IC 持續選擇開啟 G_1 ，使得源極驅動 IC 以 D_1 、 D_2 到 D_n 的順序對 G_1 上的 TFT 畫素充電。 t_{n+1} 時，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

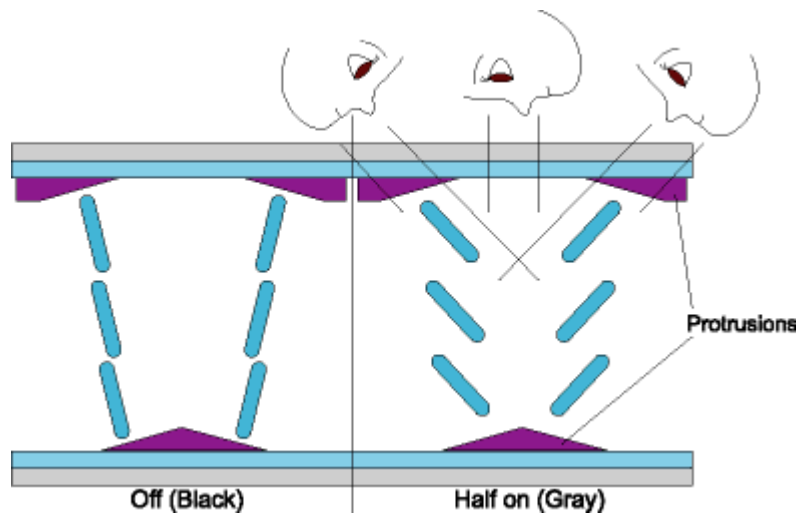
- 1.當你從某個角度觀看 TFT-LCD 時，你將發現顯示器的亮度急遽的損失（變暗）及變色。
- 2.影片及遊戲中，快速的移動畫面是常出現的，但這樣的需求卻是目前響應時間慢的液晶顯示器所無法提供的。太慢的響應時間會導致畫面失真及次序錯亂。

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)

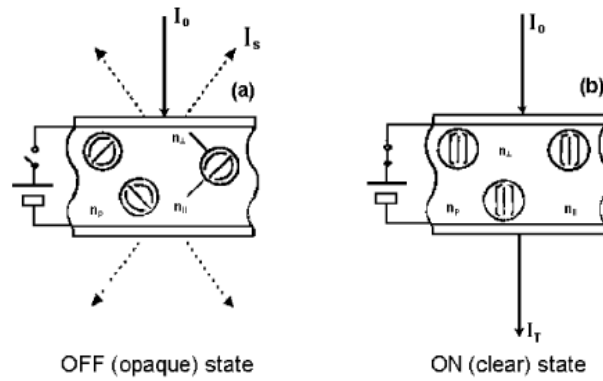
鑒於本論文中所使用的 cell 為 AUO 所提供，所以介紹方面以 AUO 被授權 MVA (Multi-domain Vertical Alignment) 技術作為重點。M 代表 multi-domain (多象限)，是就一個子圖元 (cell) 來說。多域模式用來減輕色差的問題。VA 代表 vertical alignment (垂直配向)。VA 配向也就是一般所謂垂直排列液晶模式。當相位延遲量隨電壓的不同而改變時，入射液晶線在經過第二片偏振片時，會隨著不同偏極化程度而改變，而造成不同的亮暗變化。下圖五為 MVA 基本模式針對視角及反應時間做設計。凸塊的斜面提供液晶分子的預傾角，當斜面角度越大，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。

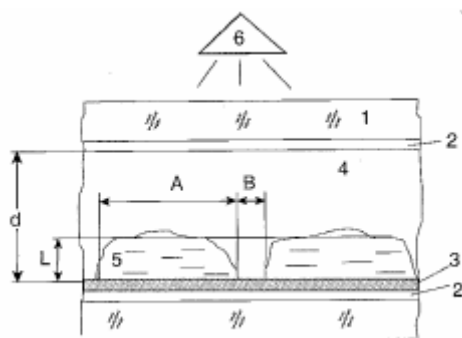
3.固態液晶顯示器具固態材料的可靠性，適合強烈震動撞擊的使用環境。雖破損亦不影響其顯示功能，是機車、汽車、野戰設備等的理想材料。

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

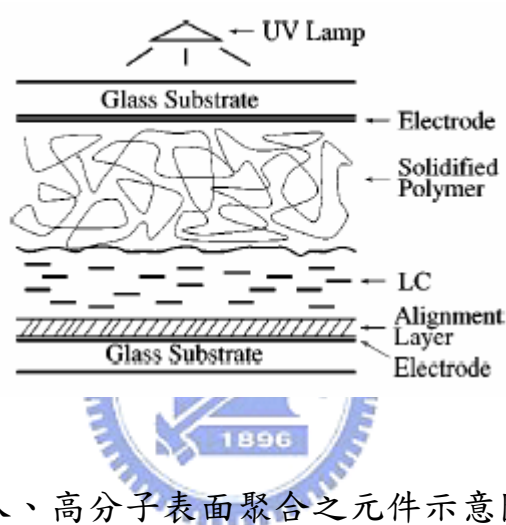
由 Kumar S.^[12] 等人所發表的文獻裡，在照光聚合後，高分子和液晶小分子會產生相分離。由圖七，高分子在照光聚合後，其聚集在下玻璃基板之表面，而液晶小分子則被排擠到上玻璃基板。



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。



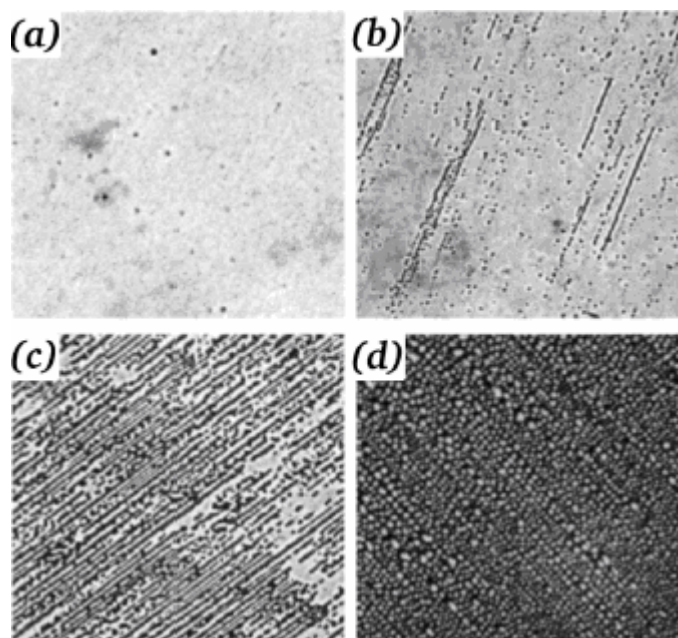
圖八、高分子表面聚合之元件示意圖

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。

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

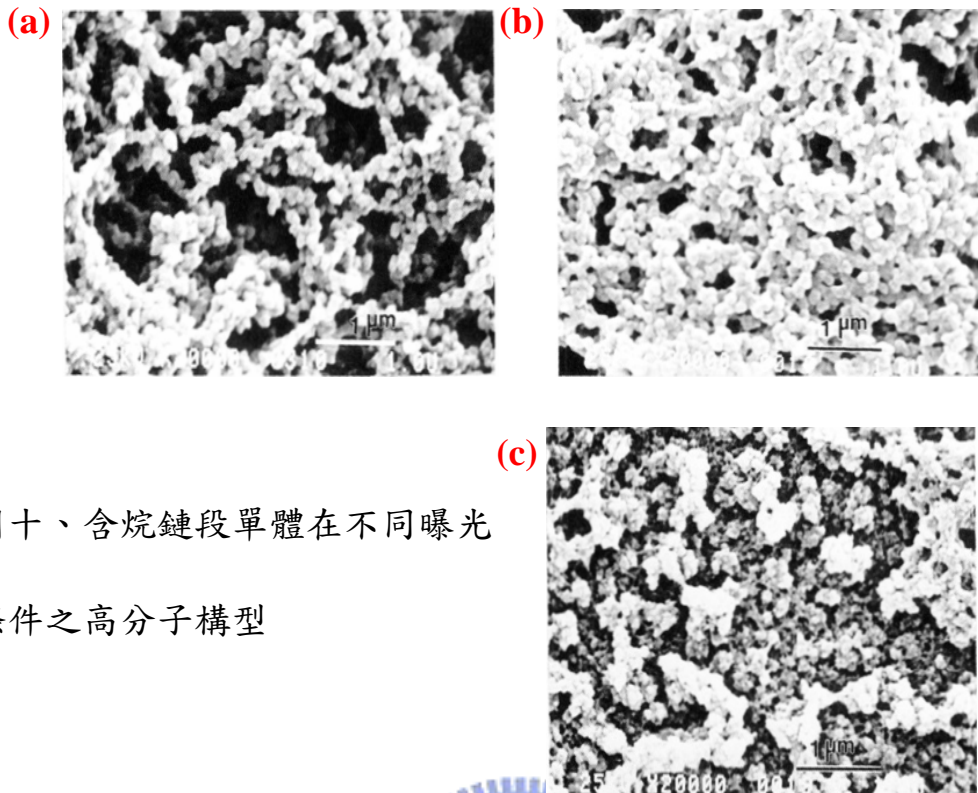
ψ 為液晶小分子的體積分率， ϕ 為單體的體積分率，z 為 cell 厚

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)。



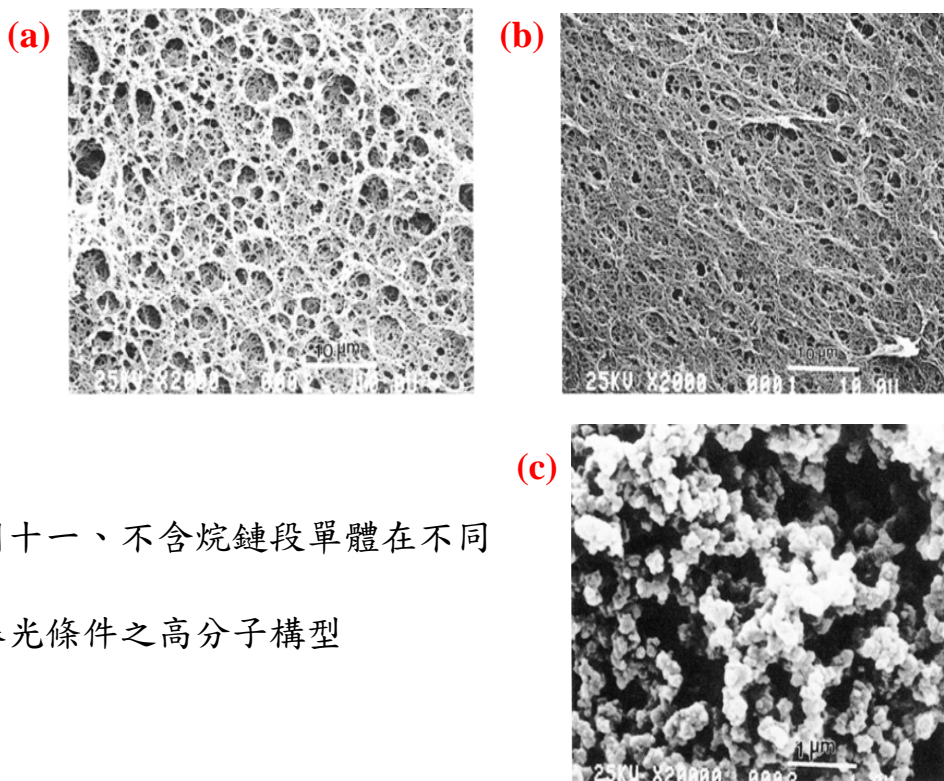
圖九、光源強度對高分子構型之影響圖示：(a) 到 (d) UV 光的強度從 0.75 到 20 mJ/cm²

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。



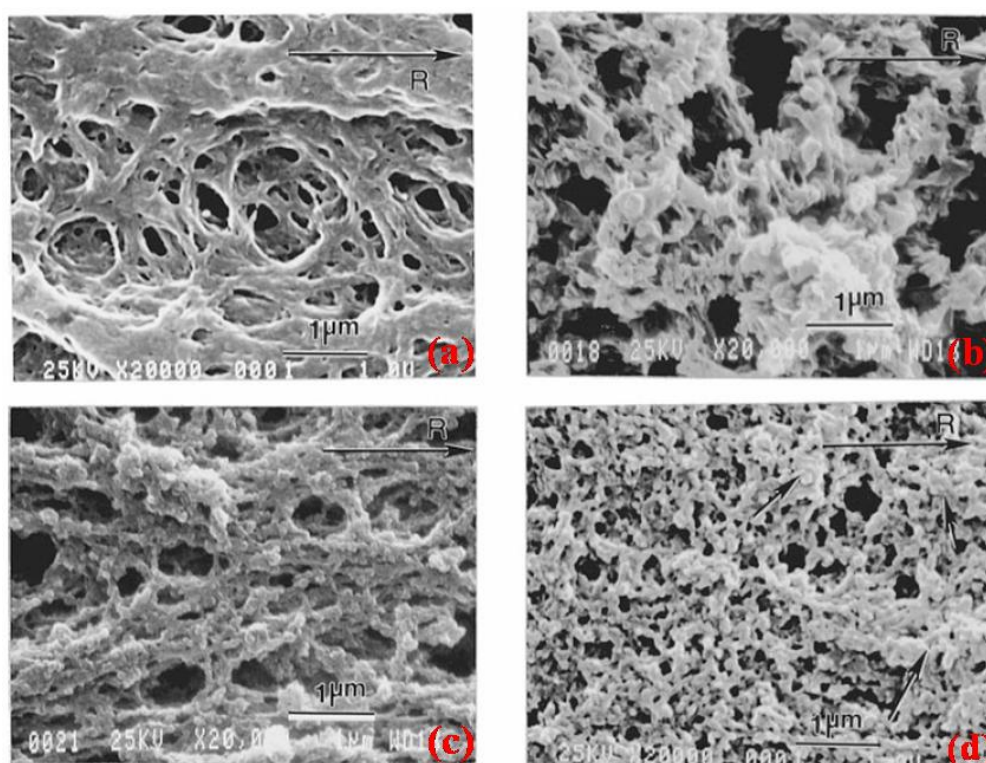
圖十、含烷鏈段單體在不同曝光
條件之高分子構型

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

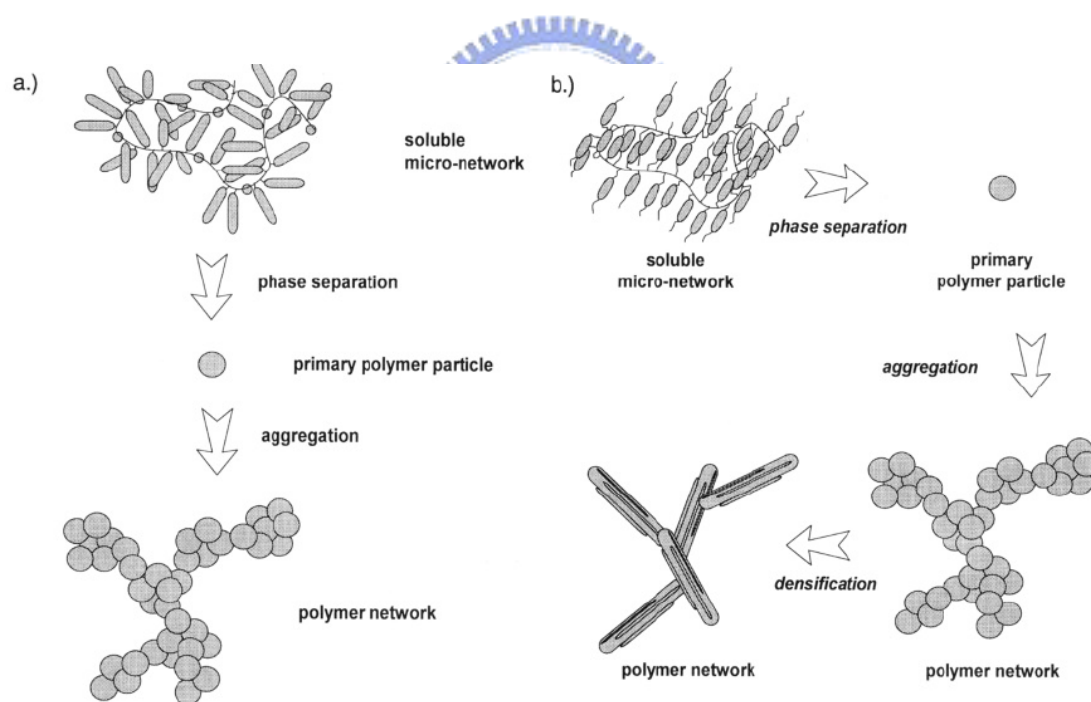
合，(b) 為單體在液晶為 homogeneous 下聚合，(c) 則是在液晶 isotropic 下聚合而成的，單體要是不含烷鏈段所形成的高分子結構為纖維狀。作者等人又在 1996 年文獻中發表^[15]，可由溫度來改變控制高分子構型，從圖十二，我們可以清楚看到在不同的溫度下，高分子的構型可以為纖維狀和顆粒狀。當在低溫時，高分子較易行成纖維狀 (圖十二 a, b)；而當溫度上升，則易行成顆粒狀 (圖十二 c, d)。



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

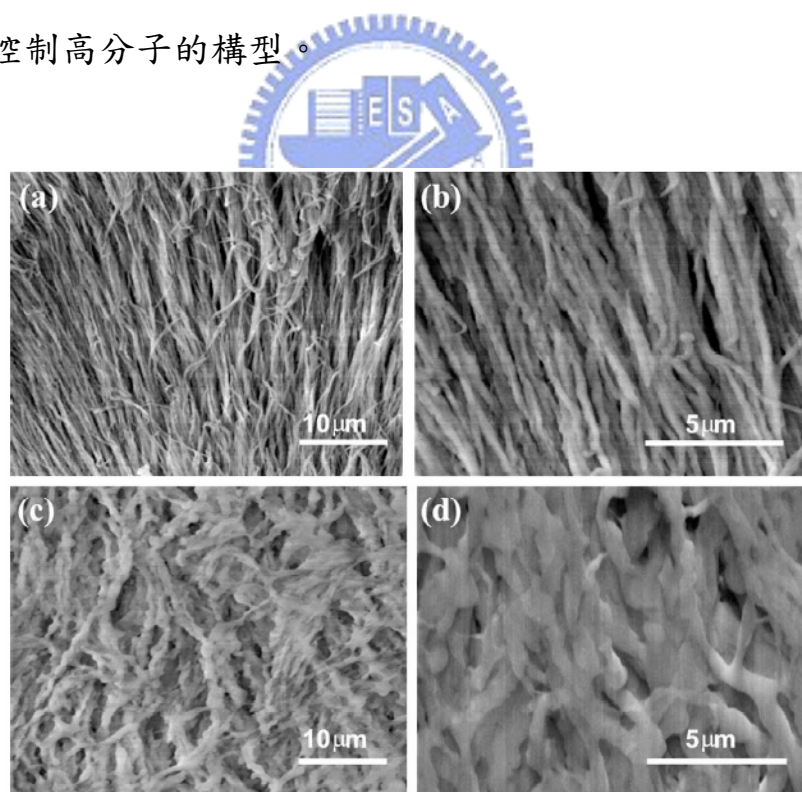
分子成長的過程，如下圖十三 (a) (b) ，主要敘述單體溶於液晶中經由相分離會先形成基本高分子粒子，再藉由擴散團簇現象讓這些粒子堆疊成網狀高分子。(a) 圖為單體沒有含烷鏈段，當形成網狀高分子後並不會再形成更密的構型，就算曝光時間拉長也都維持一樣的構型，而 (b) 圖所使用的單體有含烷鏈段，當形成網狀高分子後會再形成更密的構型（纖維狀），主要是因為交聯密度的增加導致液晶小分子被排出高分子相區，顆粒狀構型越來越少，最後形成纖維狀的高分子。



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，

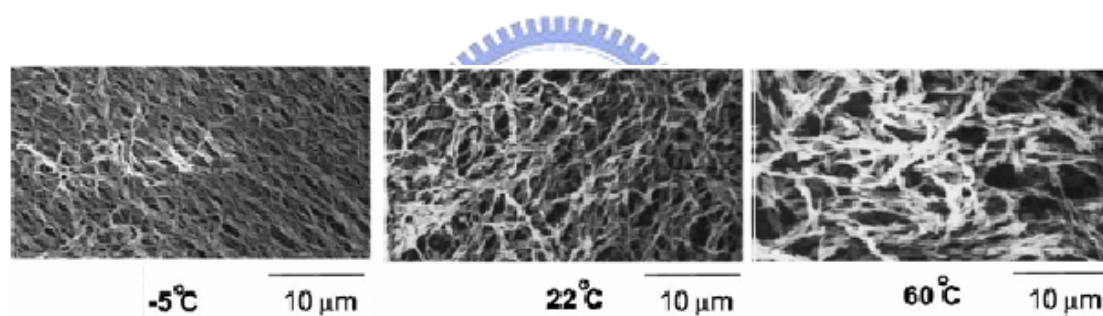
進行照光聚合。當在液晶小分子在 N phase (120 °C) 下，讓單體進行照光聚合，我們可以發現到高分子會較易行成纖維狀圖如圖十四 (a) (b)，而當溫度提高到 137 °C 時，液晶小分子進入 isotropic phase，則高分子會行成一顆一顆水珠狀 (Beadslike) 如圖十四 (c) (d)，因此作者認為，液晶小分子在 N phase 時，其會有較好的排列。所以當單體聚合時，高分子會延著液晶的紋理圖方向排列，並使得高分子較易形成為纖維狀。綜述以上影響高分子構型的探討後，能發現主要決定構型的因素在於單體的結構及曝光的條件，如果能支配這兩大因素就能有效控制高分子的構型。



圖十四、在液晶為不同相時聚合後之高分子構型

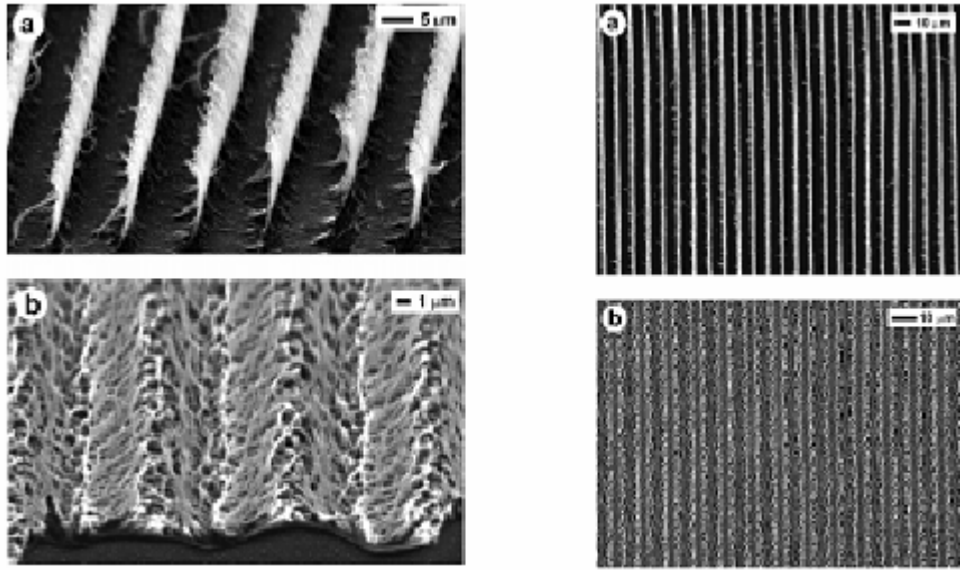
另外對 curing 溫度著手的團隊也有 Yang^[18] 等人，在 2000 年

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

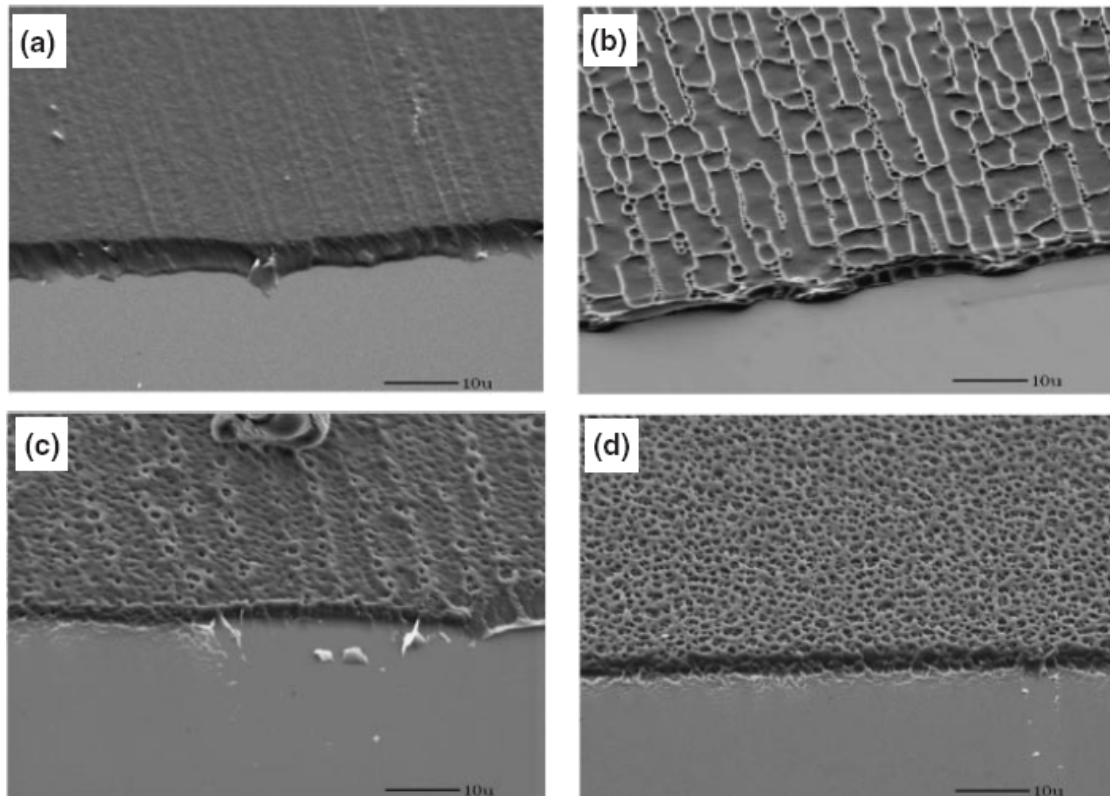
Kang^[19] 等人在 2006 年提出照射 UV 光除了用在使分散在 LC-gel 的單體產生聚合外，在特定的 UV 波長下，若液晶能吸收此特定的波長，將會對所聚合出的高分子型態學結構產生改變，進一步對光電性質也會有所影響，下圖十六 (a) (b) 可表示，(a) 使用 365 nm 波長曝光 (b) 使用 322 nm 波長曝光。



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。

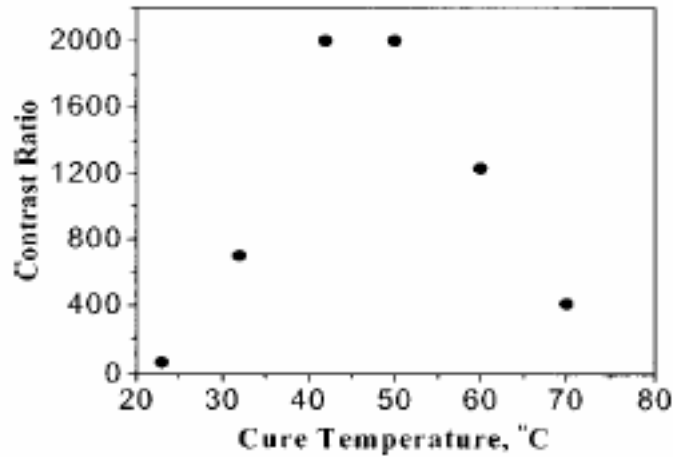


圖十七、不同曝光強度對高分子構型之影響



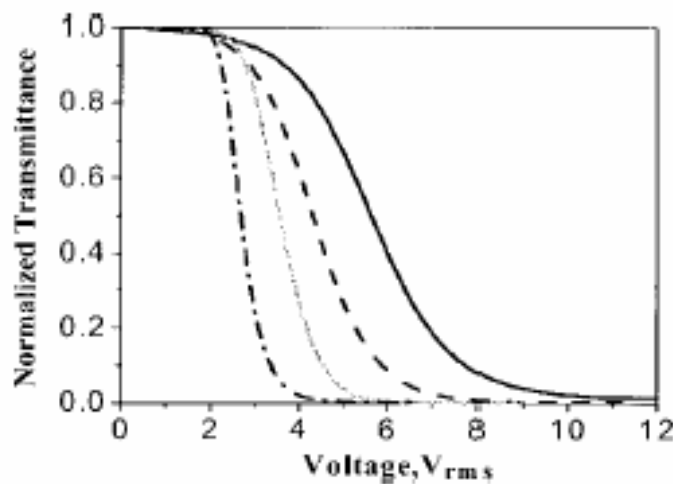
1.6 光電性質 (Electro-Optical Properties) 文獻探討

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]。



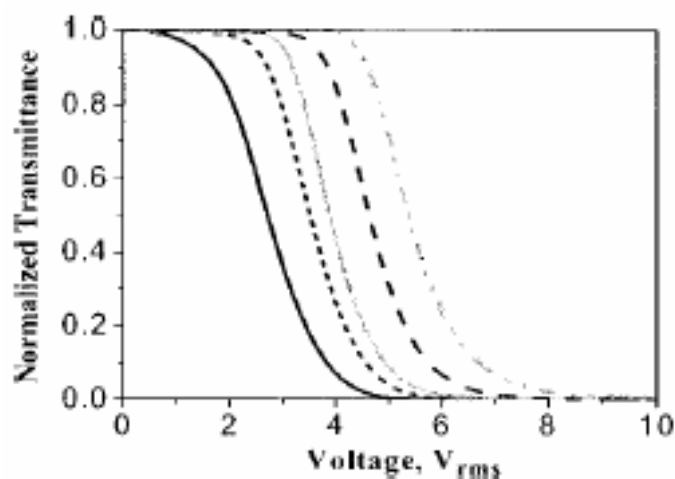
圖十八、Curing 度對 Contrast Ratio 做圖

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。



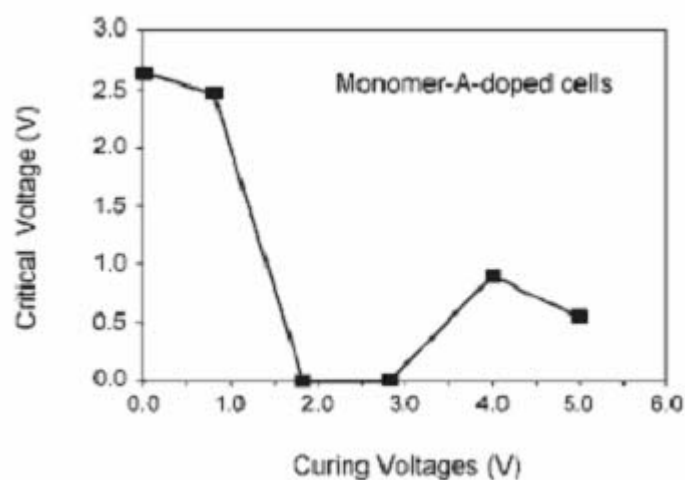
圖十九、曲線由左至右的溫度分別為: 70 °C, 50 °C, 32 °C, 23 °C

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。