

一、緒論

高分子膜因為本性的分子結構排列與外在成膜製程的因素，會具有光學的異向性，這樣的特性視高分子材料的應用需要而會有不同的需求。一般而言，在高分子作為光通訊媒介的波導材料時，具有太大的光學異向性將導致過大的傳輸損失，使傳輸品質下降(1-2)。但是高分子材料較大的光學的異向性(雙折射)，在液晶顯示器(Liquid Crystal Display, LCD)視角(View Angle)的補償上，卻是很重要的應用特性(3-6)。因此，為了不同的應用，調控高分子材料光學異向性的大小，成為符合其各種不同應用的需求，將是研究高分子材料光學特性的重要課題。芳香族聚亞醯胺(Polyimide, PI)因其具有較多的硬質苯環結構，在其塗佈(Casting)製成膜後，通常具有光學異向的特性，在 LCD 上是很好的光學補償膜材料，在 LCD 產業上佔有很重要的地位。除了分子結構特性的因素外，使用拉伸(Draw)或延伸(Stretch)方法，是工業上另一種常被使用來調制高分子膜材料光學異向性的方式，結合聚亞醯胺結構設計與應用拉伸技術，一起來調控其光學的異向性的研究，將被期待對未來高解析 LCD 電視的顯示品質具有實質的幫助。

1-1 聚亞醯胺材料介紹

高溫穩定的聚亞醯胺(Polyimide, PI)材料是冷戰時期軍備競賽下的產物。自 1950 年代由美國 DuPont 公司研發出來後，因其除高耐熱

特性外，同時具有優異電氣、化學、機械等特性，於是各種不同用途的 PI 材料相繼被開發(7-9)。1980 年代，IBM 公司將 PI 正式引用到半導體構裝的應用領域，將其應用於 IC 構裝之應力緩衝膜(Stress Buffer Overcoat)、鈍化膜(Passivation)與多層電路的層間絕緣(Interlayer Dielectric)等(見圖 1-1)，這也是 PI 材料應用於電子產業的起

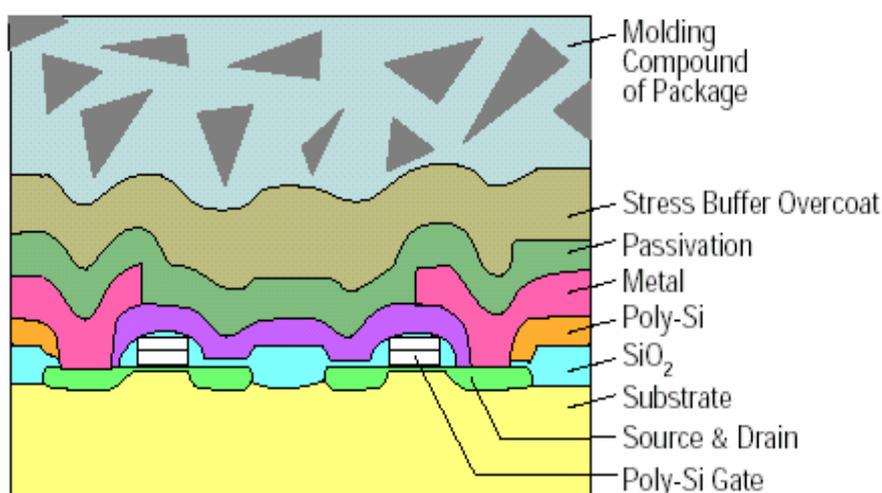


圖 1-1 PI 應用於 IC 構裝之示意圖

始，尤其是其高溫的穩定性是目前泛用高分子材料中的最佳者，圖 1-2 是一些高分子材料的使用耐溫性比較，由於它的特性優勢，自此之後 PI 就跳脫傳統工程塑膠的應用領域，廣泛的使用於包括航太、電子與光電產業(10-11)。雖然 PI 具有以上的優異特性，但隨著電子元件高密度與積集化後，對於一些應用可靠性的要求逐漸提升，一般 PI 材料的特性必須被改善,否則無法應付實際應用之需求，例如低吸濕、低熱膨脹、低介電等三低的要求，這些特性的改善已成為 PI 材

料近年來的研發重點(12-14)。

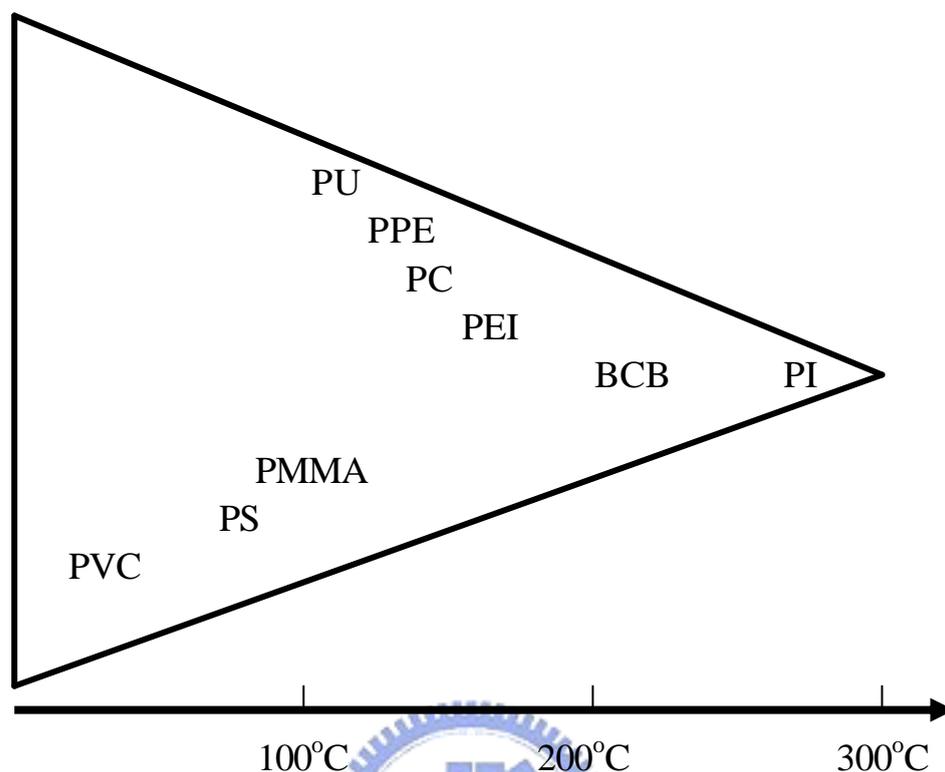


圖 1-2 泛用高分子材料的長期耐溫比較

除了在 PI 主鏈分子導入包括含氟及矽氧(Siloxane)原子或分子基團，以改善上述 PI 所言之缺點外，亦有研究將 PI 分子賦予感光特性，使其同時具有光阻與絕緣材料之特性，有效縮短及簡化 PI 在應用的製程，對於應用產品的製程良率提升與成本降低有相當的助益。

1- 2 聚亞醯胺的合成

PI 的合成屬於聚縮合反應，通常分為二步驟，第一？是將二種單體二酸酐(Dianhydride)及二胺(Diamine)在非質子極性的溶劑，例如 DMF、DMAc 或 NMP 中進行低溫的溶液聚縮合，獲得聚醯胺酸

(Polyamic Acid,PAA)溶液，這是 PI 的前驅體(Precursor)，一般以此種狀態的容易進行加工應用製程，例如塗佈成膜或紡絲，在去除溶劑後再經高溫去水閉環(亞醯胺化)處理成 PI。PAA 也可用化學脫水劑進行後段亞醯胺化(Imidization)來形成 PI，常用的脫水劑為醋酸酐及一些三級胺，如三乙基胺等的催化劑，在低溫環境下亞醯胺化成為 PI。

二酸酐(Dianhydride)及二胺(Diamine)亦可以一? 法形成 PI,這是將二種單體在高沸點的溶劑中加熱至 150-250°C 而直接完成去水環化步驟而獲得 PI，所用的溶劑通常是酚類，例如甲酚及對氯苯酚等。酚類溶劑的優點是可以溶解多種 PI，因此可以得到高分子量，一般溶劑往往溶解度不足，會在 PI 分子鏈成長到一定程度時就從溶液中沉澱出來。



另外也有以四元酸和二元胺來反應成 PI，這種反應通常也是在高沸點溶劑中進行，先由四酸和二胺形成鹽，然後在高溫下脫水形成 PI，也可能是四酸在高溫下(150°C)先脫水成二酐，在與二胺反應。此法因為先將四酸高溫脫水成二酐，會保證在與二胺進行反應時沒有水解的二酐存在，因為當二酐水解成酸時，其與二胺的反應性將下降，無法獲得高分子量 PI，而此法將可避免此一現象的發生。這是二種 PI 主要的合成方式，當然亦有其它多種的方法進行 PI 合成，但以實用及工業上量產考量，以上所提二種方法還是目前 PI 合成的主流，

圖 1-3 是這二種方法的反應示意。

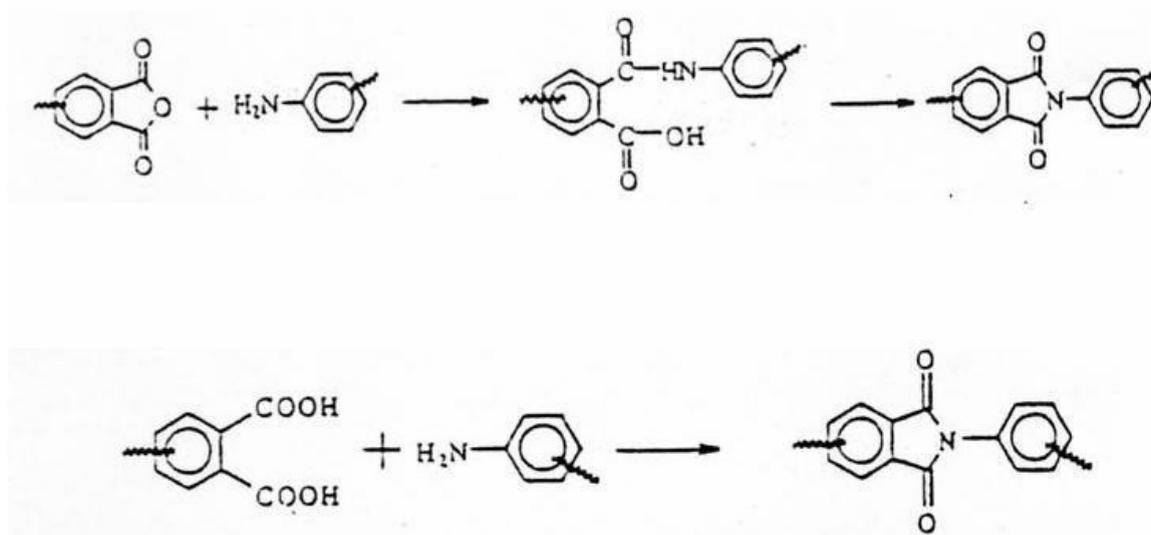


圖 1-3 PI 合成反應方程示意(上為二酐與二胺,下為四酸與二胺)

PI 的合成反應是屬於可逆的(15-16)，正向反應被認為是在二酐與二胺之間形成電荷的錯化合物(17)。因為二酐基中的一個羰基受到二胺電子的親核攻擊，這種親核攻擊在非質子極性的溶劑下的反應相當的快，反應平衡常數達到 10^5L/mol (15)，因此很容易獲得高分子量的 PI。反應的平衡常數決定於二胺的鹼性或是給電子的親電性，所以帶有吸電子基團，如 CO 、 SO_2 、 CH_2 及含氟基團的二胺，尤其當這些基團是位於胺基的鄰或對位時，在一般的低溫溶液下進行聚縮合時，很難獲得高分子的 PAA。對於二酐，其羰基的電子親核性越大，二酐的電子接受能力也就越大，其反應性也跟著提升，所以可以用二酐的電子親核性指數(EA)來判斷二酐與二胺的反應性，例如二酐具有

CQ、SO₂等吸電子基團，通常具有較好的反應性，可與二胺反應成具有高分子量的 PAA。有關 PI 合成時二酐與二胺的反應動力，請參考圖 1-4 的方程式。

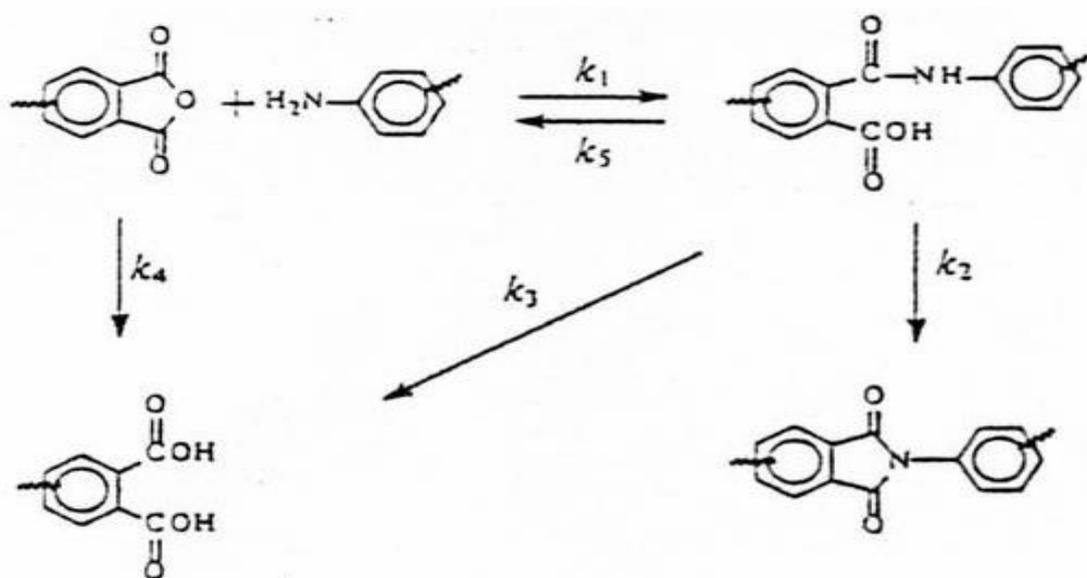


圖 1-4 二酐與二胺反應形成 PAA 的反應動力方程

就以上的 PI 反應動力而言，一般芳香族的二胺及二酐較脂肪族二胺及二酐具有較高的反應特性，也較容易在合成時獲得高分子量。除了以上單體結構特性會影響 PI 的合成反應外，在聚縮合反應中所須具備的二酐與二胺的等莫耳比、精確的單體計量、足夠的反應時間與合成過程中低溫合成環境的控制等，都是獲得高分子量 PI 的必要條件。另外在反應過程中如何排除水氣的存在，包括單體、溶劑水分含量的控制與反應過程中通入？燥氮氣，以確保 PAA 的分子鏈成長不會因水氣的存在而受限，甚至產生逆向反應，使已成長的 PAA 分

子鏈斷鏈。當然，單體的精確計量與等莫耳比的控制，需有賴高純度單體的來源，以上因素都將影響 PI 合成的成敗。

1-3 聚亞醯胺的結構與光學異向性

Ikeda(18)藉由 X-ray 繞射方法獲得 PMDA-ODA 結構的 PI 薄膜，在薄膜平面方向與薄膜厚度方向的繞射圖譜 發現在薄膜平面方向的繞射在相關長度為 15Å 左右出現了較強的繞射峰 而在薄膜厚度方向的繞射，則在相關長度為 5Å 左右出現非晶型的彌散峰。這樣的結果說明了 PI 分子鏈在薄膜平面方向具有較規則的排列，而在垂直薄膜平面上沒有明顯的規則排列，表現出 PI 結構的異向性。Russel 等(19)也研究了 PMDA-ODA 結構 PAA 薄膜與 PI 薄膜的平板 X-ray 繞射結果，得到與 Ikeda 相同的結論。

Yoon 等(20)對 PMDA-ODA、PMDA-PPD 及 BPDA-聯苯胺等三種結構的 PI 薄膜的穿透與反射 X-ray 繞射結果進行分析，發現反射式繞射只得到非晶形的彌散峰，而穿透式繞射則獲得表示具有規則排列的繞射峰，這些繞射峰經過相關長度的計算結果表明在薄膜平面內分子具有近晶型的排列模式，而且隨著分子鏈剛性的增加，其規則排列程度跟著提高，如 PMDA-ODA 結構的 PI 薄膜只顯示了相對較弱的近晶型排列，PMDA-PPD 結構的 PI 薄膜呈近晶 A 型排列，而 BPDA-

聯苯胺結構的 PI 薄膜則有類似近晶 E 型的排列。在對 PAA 薄膜的研究上，也發現類似的結構異向性。

Tong 等人(21)藉由熱膨脹係數的測定研究 PI 薄膜的結構異向性。該項研究以電容變化方法以及 Fabry-Perot Laser 干涉方式，測得 PI 薄膜厚度方向的線熱膨脹係數，發現厚度為 50-130um 的商品 PI 薄膜在厚度方向的線熱膨脹係數分別為 55ppm/°C 和 81ppm/°C，比薄膜平面方向的線熱膨脹係數高出幾倍。這熱膨脹係數的研究的結果，也都證實了 PI 薄膜存在著結構的異向性。

任何非球形對稱的高分子都具有光學異向性。例如苯環結構在平行與垂直於苯環平面的極化率不同(約為 2:1)，因此苯環具有強的光學異向性。但是屬於無定形高分子的聚苯乙烯(PS)卻是同向性的，這是因為 PS 源於大量微觀各異向性的苯環的無規則排列。因此，高分子材料的光學異向性是根基於其結構的異向性。

光學異向性是指在介質不同方向上的光學性質是不同的。光在通過異向性介質時，所產生的折射光不是 1 束，而是 2 束，遵從折射定律的那束光稱為尋常光(o 光)，沒有遵從折射定律的那束折射光稱為非常光(e 光)。尋常光與非常光的折射率分別用 n_o 及 n_e 區別。在同向性介質中存在著一個固定方向，沿著此方向不會發生雙折射現象，這個固定的方向稱之為光軸方向。異向性介質的光學異向性可用光率體

來加以描述，所謂光率體是光在介質傳播時，折射率的數值隨光波振動方向變化的一種立體圖形。對於異向性介質而言，其光率體為橢圓球形。

前面提到 PI 薄膜中的結構異向性，使得其薄膜平面方向與薄膜厚度方向上之密度不同，在光線通過時的速度會因而不同，結果造成薄膜平面方向與薄膜厚度方向上的光學折射率的差異，使得 PI 薄膜具有光學異向性。光學異向性以雙折射來表示之，雙折射是選定方向上的折射率之差。光在二種介質界面傳播中，除了有反射外，還有偏離入射方向的折射產生，這就是光的折射現象，如圖 1-5 所示。

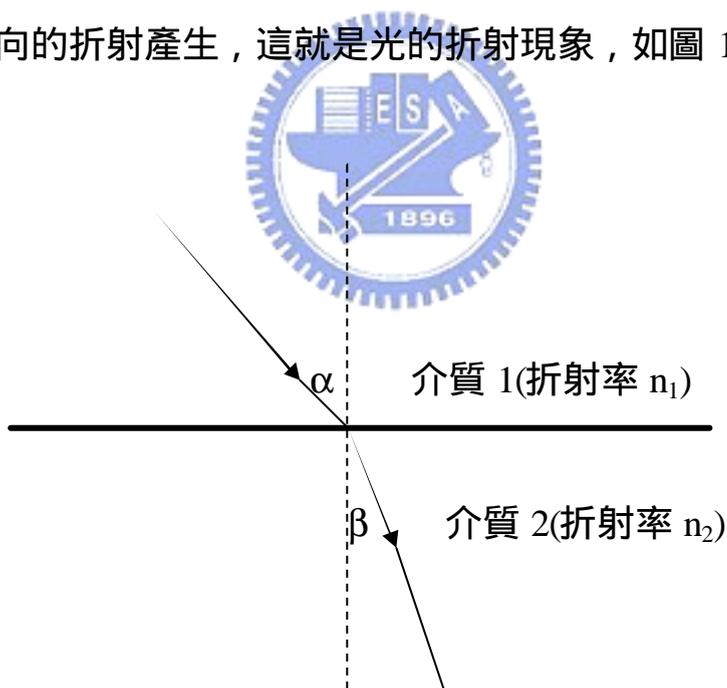


圖 1-5 光折射過程的示意圖

介質的絕對折射率(n)是光在此介質與真空中傳播速度之比，即

$n=v/c$ 其中 v 為在某一介質中的傳播速度, c 為真空中光的傳播速度

依據 Snell's Law, 圖五可以以下列公式來描述:

$$n_1/n_2 = \sin\alpha/\sin\beta \quad (1-1)$$

一般採用相對於真空的介電常數 ϵ 與導磁率 μ 來計算折射率, 即:

$$n = (\epsilon_1/\epsilon_0 \times \mu_0/\mu_1)^{1/2} = (\epsilon_r/\mu_r)^{1/2} \quad (1-2)$$

一般會假設 $\mu_r = 1$, 所以上式變為:

$$n = (\epsilon_r)^{1/2} \quad (1-3)$$

亦即高分子材料的折射率與其分子結構的極化率(極化程度)有一定之關係存在。高分子材料的折射率測試方式有傳統的阿貝(Abe)折射儀、橢圓偏光方法, 以及較多研究所採用的稜鏡耦合(Prism Couple)(22), 圖 1-6 是以 Prism Coupler 法量測高分子薄膜折射率的示意。

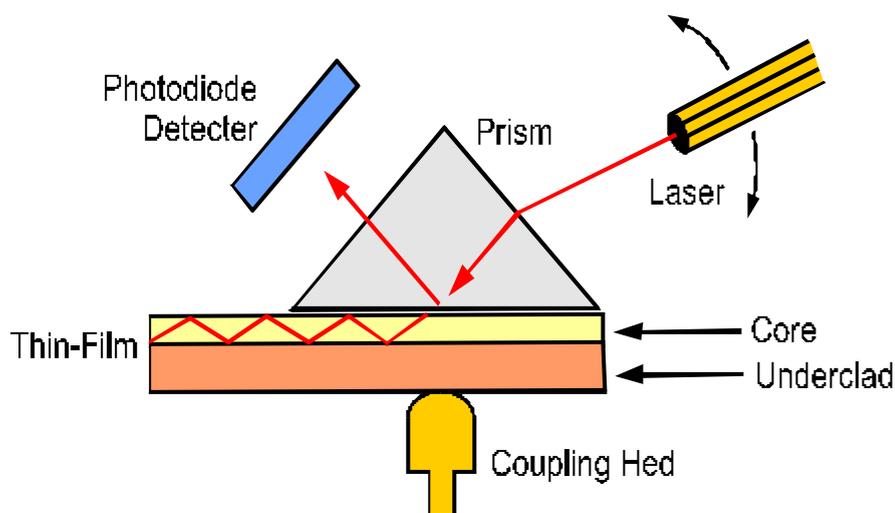


圖 1-6 Prism Coupler 法量測高分子薄膜折射率的示意

由 Prism Couple 測試方法所得到的數據，藉由波導耦合方程式求其解，可以分別得到薄膜平面和厚度方向上的折射率。Russel 等(23)介紹了高分子薄膜測量中的波導耦合方程式組的形式：

$$\tan^{-1}[K_1/K_2] + \tan^{-1}[K_3/K_2] + m\Pi = U_2t \quad (1-4)$$

其中

$$K_i = U_i/r_i = 2\Pi|n_{\text{eff}}^2 - n_i^2|^{1/2} / \lambda r_i \quad (1-5)$$

式 1-4 及 1-5 中， i 取 1、2 和 3 分別代表稜鏡、薄膜與基板， n_i 是它們相對應的折射率， m 為模級數，取為 0 和正整數， t 為薄膜厚度， λ 入射光的波長， n_{eff} 為有效之折射率，當以 laser 透過稜鏡而發生耦合時：

$$n_{\text{eff}} = n_p \sin\{\alpha + \sin^{-1}[\cos(\alpha + \theta)/n_p]\} \quad (1-6)$$

1-6 式中， α 及 n_p 分別為稜鏡的底角和折射率，在一定實驗條件下可以取為常數， θ 為入射偏極化光與薄膜平面的夾角，由實驗得到。當測量的是 TE 模式(入射偏極化光的電場向量方向平行於薄膜平面)時， r_i 取為 1，當測量的是 TM 模式(入射偏極化光的磁場向量方向平行於薄膜平面)時， $r_i = n_i^2$ 。由於在一定條件下，稜鏡和基板的有效參數是實數，把實驗得到的不同模級數 m 下的入射偏極化光與薄膜平

面的夾角 θ ，代入 1-4 式至 1-6 式聯立求解，可以求出不同模級數 m 下薄膜的 n_{TE} 與 n_{TM} 。通常把模級數 m 為 0 或 1 的 n 值作為薄膜相應的折射率。

n_{TE} 與 n_{TM} 分別是入射光的電場和磁場向量方向與薄膜平面平行時的折射率。 n_{TE} 與 n_{TM} 和入射光在薄膜平面方向上及薄膜厚度方向上的折射率 n_{\parallel} 和 n_{\perp} ，以及與尋常光和非常光的折射率 n_o 及 n_e 間有如下之關係： $n_{TE} = n_{\parallel} = n_o$ ， $n_{TM} = n_{\perp} = n_e$ 。光學的雙折射 Δn 定義為非常光與尋常光的折射率差，即 $\Delta n = n_e - n_o$ ，所以 $n_{TE} - n_{TM} = n_{\parallel} - n_{\perp} = \Delta n$ 。

對於高分子不考慮光的吸收時，把光學折射率和化學結構聯繫起來的物理量是莫耳折射率。由於莫耳折射率是具有容量性質的物理量，可用加原理由高分子重複單位中的基團對莫耳折射率的貢獻來估算。許多高分子由基團貢獻加原理得到的莫耳折射率已收集在一些著作中(24-25)。

1- 4 液晶顯示器的視角補償

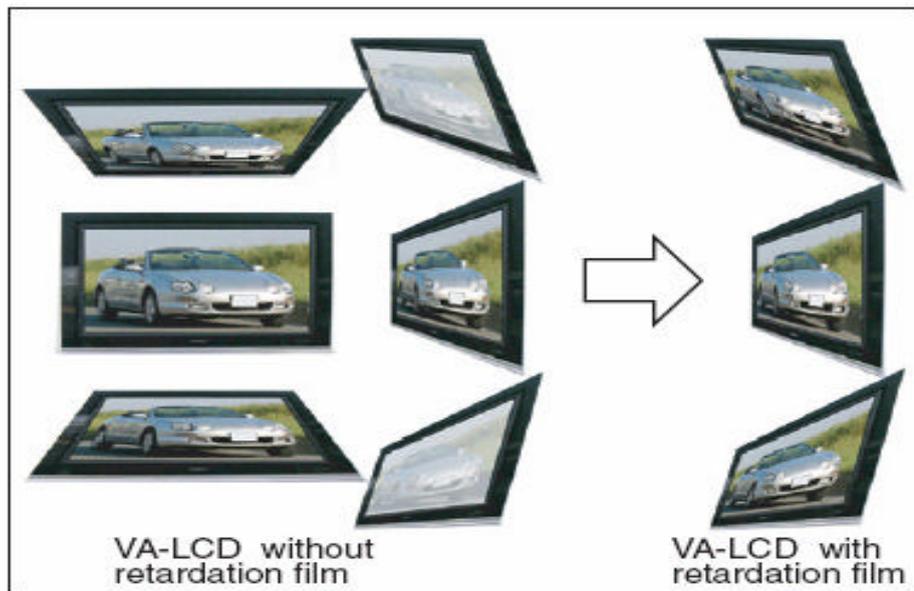
位相差膜的定義是舉凡可以將入射光相位改變的膜都可稱之為位相差膜。若要就其產品應用來區分是非常困難的，幾乎各種型式的液晶顯示器都可能用到位相差膜。若就其功能目的來區分則可略分為單純改變相位的位相差膜、色差補償膜及視角擴大膜。在英文的名稱的部份可稱為 Retardation film、Compensation film、Phase Difference

film或WV(Wide View) Film。在台灣可泛稱為LCD補償膜或相位差膜，本文選擇以日本慣用語-位相差膜作為一般稱呼，以免混淆。位相差膜的研究可追溯自上世紀80年代中期，不過一直到LCD開始蓬勃發展時才逐漸為眾人了解並廣為應用。

TN (Twisted Nematic)與 STN (Super Twisted Nematic)是 LCD發展上相當重要的兩種主要顯示模式。在 TFT-LCD (Thin Film Transistor-Liquid Crystal Display)成為主流之前，STN-LCD在大尺寸LCD 扮演著舉足輕重的角色。但在其剛發展的初期卻有色偏差的問題存在，初期的解決方法是以兩片 STN 面板貼合的方式直接補償液晶本身相位差特性導致的色偏差現象。不過，如此需要較高的製程技術且厚度、重量及成本都會提高，並非理想的解決對策。位相差膜的應用即起源於當時的時空環境。由於透過一軸延伸高分子膜可以產生一定的位相差值，只要微調其厚度及延伸條件使位相差值和 STN 液晶層位相差相補償，即可使之正確顯示黑白兩色，對面板廠而言是相對簡易的方法。初期嘗試延伸的高分子膜有聚碳酸酯 (PC)、聚乙醇 (PVA)、Polyallylate (PAR)、Polysulfone (PSU)及 Polyolefine (PO) 等材質，其中只有 PC 膜延伸的位相差膜使用到現在。這是由於其位相差值的波長分散特性和液晶相接近及其他物性因素考量。然而使用此類位相差膜的 STN 面板尚有視角不足的問題，於是具有 3 維位相

差變化的膜材開發進一步解決了這個問題。

TFT-LCD 在發展初期也同樣面臨視角問題，在大視角觀看時對比會大幅下降，爾有灰階反轉的問題發生。因應此視角問題，有許多涉及液晶排列方式的新面板技術被提出，例如 IPS(In Plane Switch)、MVA(Multi-Vertical Alignment) 及 OCB (Optically Compensated Birefringence) 等視角擴大技術。然而再先進的新技術最終都會面臨偏光板漏光及無法再加以消除的液晶本身位相差問題，因此視角特性都能再藉著適當的位相差膜加以提升，所以位相差膜廣泛使用於各種模式的高階 LCD 中。最初開發出 TN-LCD 視角補償膜的是 Fuji film 公司，在 1995 至 1996 年間陸續發表以可光聚合光學負型碟狀分子 (Polymerized Discotic Material) 的多層次配向達到完美補償各層液晶的漏光特性報告，使得視角問題得以解決。圖 1-7 是以位相差模作為補償 LCD 視角的示意圖。



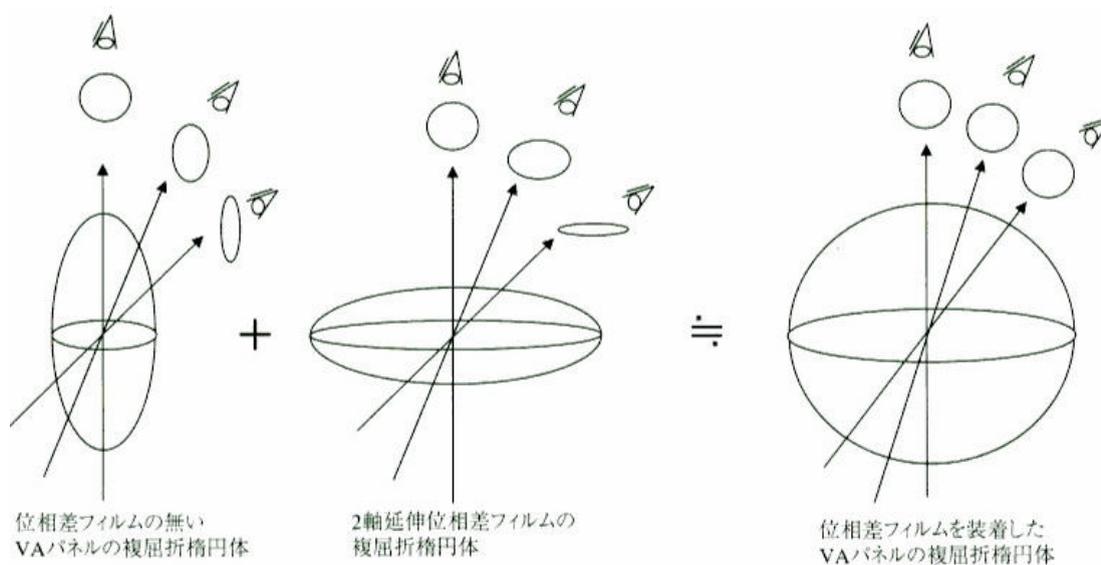
Source:Konica Minolta Technology Report Vol.3,2006

圖 1-7 位相差模作 LCD 視角補償之示意

1-5 位相差膜的補償原理與種類

在 LCD 產業中，位相差膜一直是不可缺少的配角。它是無法自顧自的獨立開發，而是需搭配各種顯示模式的特性去進行設計。位相差膜的補償原理是將各種模式下液晶在各視角所產生的相位差進行修正。若以 VA mode 來說明，可參考圖 1-8 之圖示。液晶本身是具有雙折射性的分子，可以橢圓體表示其折射率在 3 軸立體空間的分佈。球體所表示的是無雙折射性的物質光學，也是位相差補償要達致的目標。由於從不同視角觀看雙折射性橢圓體時會因角度的增加，擴大液晶位相差的影響力，從而使線偏光變橢圓偏光導致暗狀態時漏光加劇，對比因而下降。採用負型 C-plate 可以其相反的位相差分佈在各

視角加以補償，將雙折射性減至 0(接近球體)，提升高視角的對比度。



Source:Seikei Kakou Vol.17 No.9, 2005

圖 1-8 以 VA 模式為例說明位相差膜的補償原理

由於 STN 顯示模組具有較大分子旋轉角度 (180° - 260°)，因此液晶層所產生之雙折射效應將會嚴重影響顯示器之對比度以及色彩單一性 (Achromatic)。最初是利用延伸有機高分子製成之光學薄膜來應用在 STN 顯示模式上。但因為高分子薄膜本身並不具分子配向旋轉結構，所以其並不具有視角擴大效果。此種有機高分子位相差膜的另一個問題是其較窄的應用溫度範圍。因為一般拉伸之高分子光學膜的位相差值並不會隨溫度而產生太大變化。為了改善此一缺點，後來高性能 STN 用位相差膜大多是利用液晶高分子所製成。

和 STN 一樣，TN Cell 想要提高視角必須使位相差膜的結構具有像液晶層一樣的光學軸扭轉，因此其位相差膜材料多是選用液晶材料。雖然有許多不同的 TN 位相差膜設計，但是具有壓倒性市佔率

的是 Fuji Film 所開發的，利用可光聚合之碟狀液晶分子製造的具有混成配向結構(Hybrid)的位相差膜。由於碟狀液晶具有負雙折射率之特性，其所具有之液晶性質可以很容易地利用不同之配向方法來製備具有不同光學性質之位相差膜。經過補償之 TN 液晶顯示器可具有廣視角、低操作電壓、快速應達速度以及無色差之優點。圖 1-9 說明 WV film 的補償原理。因為 TN mode 液晶層在暗狀態時是被驅動站立著的，可是在接近配向層的兩端液晶層因錨定力的關係，無法垂直站立。此部位的漏光程度是具梯度變化的，難以用單一層變化之位相差值加以補償。Fuji film 透過變化碟狀液晶在厚度方向的傾斜角，完美補償此部分的漏光。WV film 能獲致如此成功，除了碟狀液晶特性優異之外，最重要的是他們確保了能大量生產高品質位相差膜的生產體制。

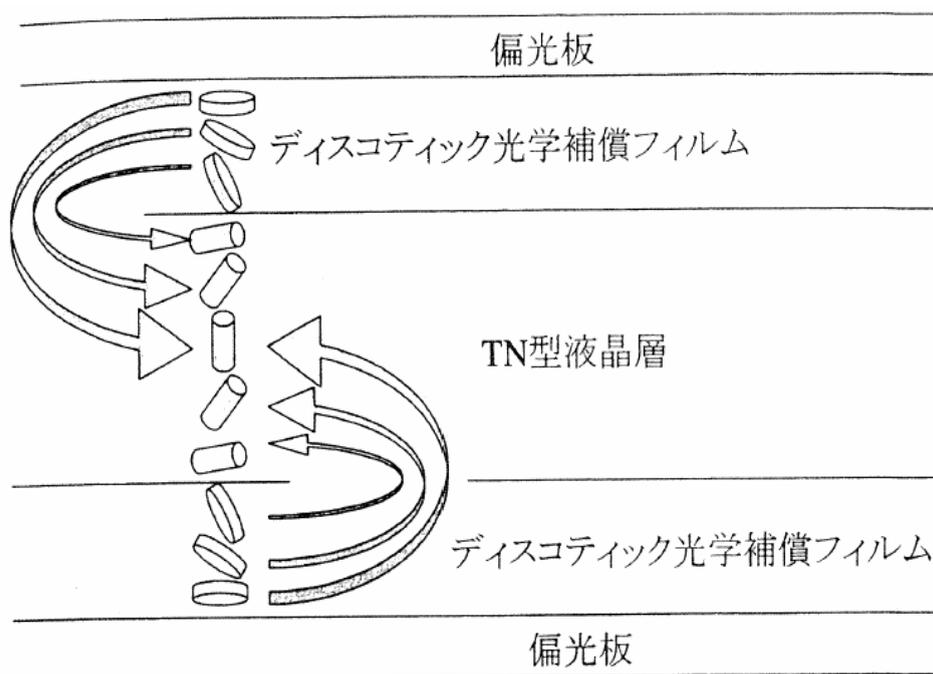


圖 1-9 WV film 的補償原理

目前大尺寸液晶電視有一半以上是採用 VA 模式的液晶面板，幸運的是其補償原理相對 TN 簡單，負型 C-plate 材料的選擇及其位相差膜製程又相當多元，在支援大尺寸化及大量生產上相當有利，或許是導致 VA 模式勝出的隱性優勢之一。往後在整體光學膜部材成本下降的課題上，應該會是相當重要的著力點。要完美補償大尺寸液晶面板還要同時考量偏光板漏光的問題。因此 A+C plate 或是雙光軸位相差膜是現行補償大尺寸 VA 液晶面板的主要方式，通常是貼附在偏光板上一同販售給面板廠。圖 1-10 是說明 A+C plate 的補償原理，和圖八不同的是增加了單軸延伸的高分子膜做為偏光板的位相差膜，以補償高視角時的偏光板漏光。常見負型 C-plate 材料有適當厚度的 PI 塗膜、雙軸延伸的高分子膜及正型棒狀液晶的多層膜等。

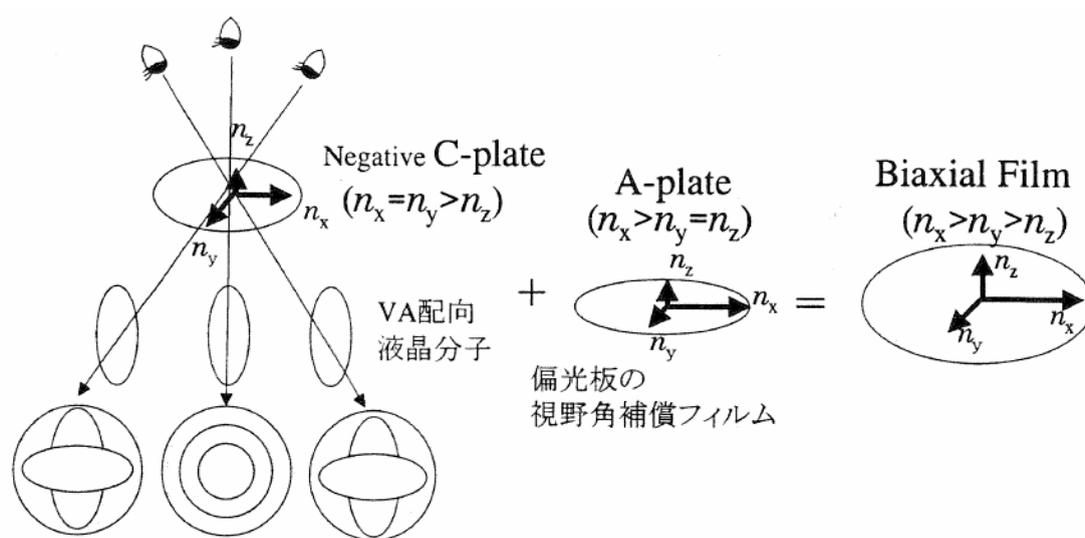


圖 1-10 大尺寸 VA 面板的補償原理

IPS 及 MVA 是成功提高面板視角的 2 種模式，若不用位相差膜的話，IPS 具有比 MVA 更佳的視角及色彩表現。然而，在偏光膜部分的漏光仍需位相差膜加以補償。最近亦發現使用雙光軸位相差膜或 Z 板，可以進一步提高 AS-IPS (Advanced Super-IPS)的顯示表現，短期來看，位相差膜的角色不是透過面板改進設計可以輕易取代的。原則上，IPS 不需特別設計的位相差膜，A-plate 或雙光軸位相差膜都可以使用，不過日東電工在 2003 年特別發表了可提高 IPS 面板視角的偏光膜。



說 OCB (Optically Compensated Birefringence) 面板是 LCD 的明日之星也不為過，它的回應速度“MPRT”理論上可以達到 1 ms 的水平，徹底解決目前 LCD 面板顯示上最大的問題。日前東芝松下顯示器技術 (TMD) 在 SID 2005 上發表的演講中，宣佈成功開發了實用化的 OCB 液晶面板。它的特點是採用考慮影像模糊因素的檢測方法，測出回應速度“MPRT”僅 6.5ms，同時對比度達到了 500:1，亮度達到 500cd/m^2 ，已經達到了實用水平。然而在視角表現上，若無適當的位相差膜提高 OCB 面板的顯示性能，面對 IPS 及 MVA 技術的競爭也未能佔有絕對優勢。Fuji film 順勢在 2005 年發表了眾所關切的 OCB 面板視角補償方法，利用 2 組雙光軸位相差膜和 WV film

的搭配作為 OCB 位相差膜的設計。可以想見的是 Fuji film 想藉由此設計延續其 WV film 系列在 TN 面板的優勢，持續維持其幾乎寡占的市場。

1-6 位相差膜的製造

目前市場上位相差膜的商品主要可分為延伸高分子薄膜及液晶聚合物薄膜兩大類。另外有一種較特別的是具有光學異向性(雙折射特性)的 PI 薄膜，因為其結構剛硬，主鏈含有豐富苯環及 imide 結構之 π 電子，在適當的厚度以內，其薄膜不需延伸即具有負型 C-plate 的特性。



延伸製程製造高分子位相差膜是一門藝術，目前只有日本人做得到。從材料配方到設備改進並進配合下，可以將位相差值的精度控制在 ± 5 nm 以下。除了延伸製程的精確控制之外，原膜的厚度精度是主要關鍵。表 1-1 列出製造位相差膜要注意的品質項目。原膜的製造可分為溶劑乾燥法及熔融射出法，溶劑乾燥法為 Fuji film 及 JSR 等廠商廣為採用，為了避免原膜乾燥過程產生的應力導致雙折射性的生成，減緩乾燥過程的速度是必須的。溶劑乾燥法的優點是膜厚精度高，這對位相差膜製造是非常重要的。

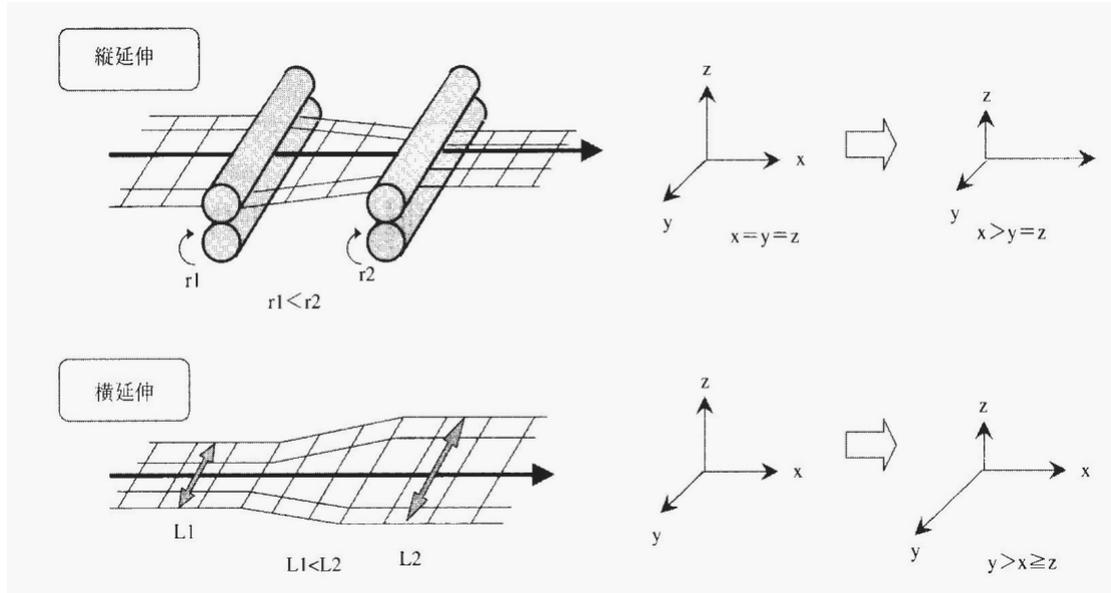
表 1-1 位相差膜的品質特性要求

品質項目	說明	
位相差值	個々の液晶パネルに合わせた値に調整する	需為可調控的値，以配合各種液晶面板使用
位相差值精度	均一であること	高均一性
光軸精度	1.0° 以内での精度が要求されている	
透過率	透明度	
ヘイズ	濁り度	濁度
波長分散	波長分散特性和液晶面板一致	ている方が良い
光弾性率	応力に対する位相差の出やすさ	容易因應力改變產生位相差值變化
耐久安定性	不會因加熱，潮濕，照光而變化	しないこと
外觀欠陥	許容範囲であること	在可容許範圍內（理想上為無外觀缺陷）

Source:Seikei Kakou Vol.17 No.9, 2005

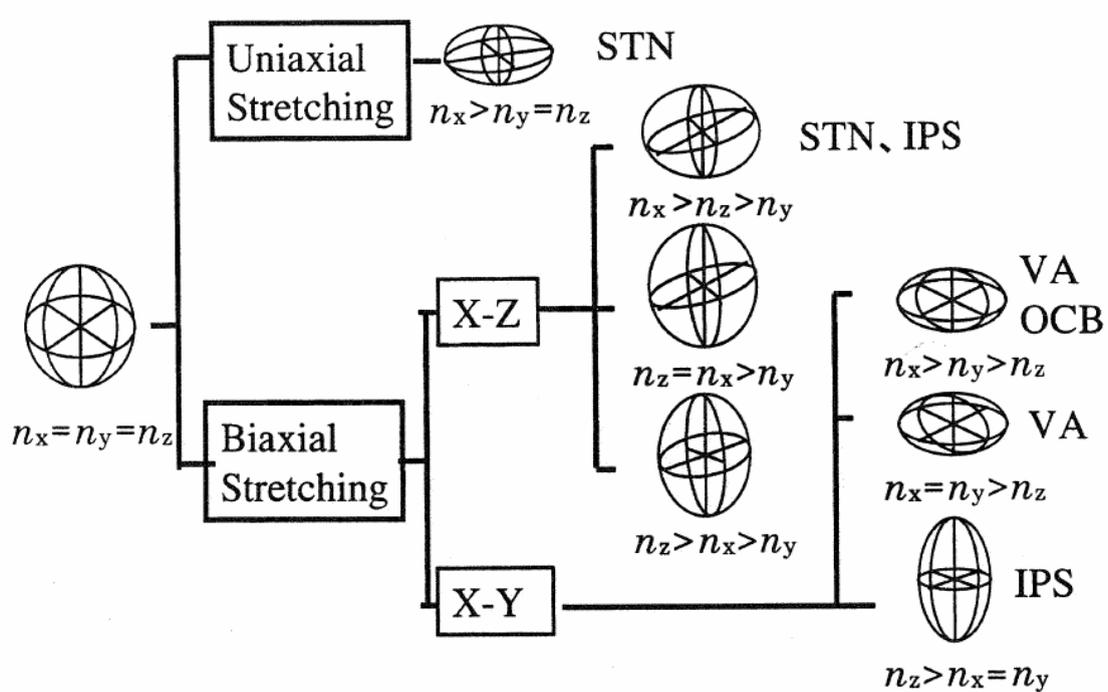
原膜經由延伸之後即可製成位相差膜，圖1-11(26)為延伸方法的介紹，主要可分為縱向單軸延伸，橫向單軸延伸及同時雙軸延伸。縱向單軸延伸多用來製造STN用色補償位相差膜；橫向單軸延伸則是使位相差膜光學慢軸與捲取的方向垂直，適合用在與偏光膜捲對捲貼合製造的整合工序上。同時雙軸延伸則是可以用來製造負型C-plate，可用以補償VA模式液晶面板，主要販售廠商有Fuji film的WV-B和Konica Minolta的A-TAC。Arton及Zeonor film也有雙軸延伸的產品在使用中。此外，積水化學工業也有延伸Cyclo-olefin高分子膜作為位相差膜進行販售而住友化學自製內用的Vac膜系列也是屬於延伸的產品。圖1-12所示是以延伸高分子薄膜所能製造的位相差膜種類，單軸延伸所製造的A-plate如Arton film或帝人的PC film (Pureace) 可用在STN色

差補償膜或是A+C biaxial film的A-plate上。雙軸延伸因應製程的變化
 可以製造出適合STN、VA、OCB及IPS的位相差膜。



Source: The Optical Films for FPD/井手文雄

圖 1-11 位相差膜的延伸方法



Source: The Optical Films for FPD/井手文雄

圖 1-12 高分子延伸膜的折射率控制

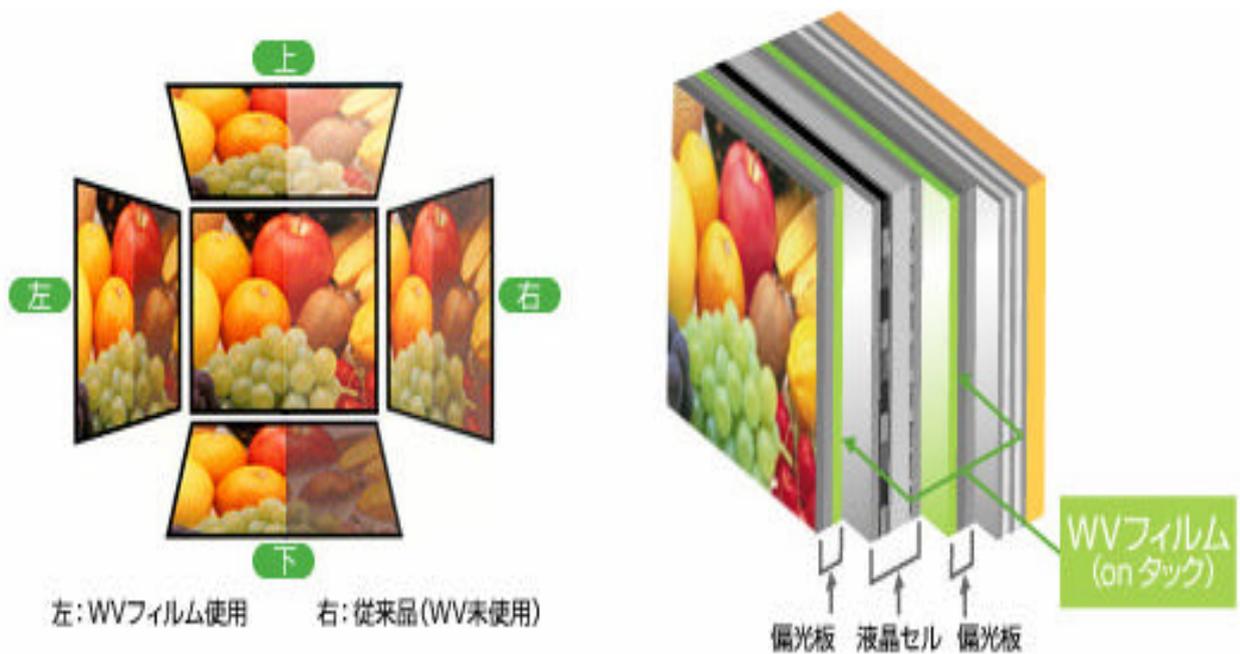
以可聚合液晶分子或液晶高分子製造位相差膜是學術性相當高的領域,但相關商品有極大成分是基於 Know How 而未公佈相關技術細節,無法深入介紹。以下僅舉液晶高分子為例,稍加說明。此類位相差膜之製程如下:將攙有光學活性劑 (Chiral Reagent) 之液晶高分子均勻塗佈於配向膜上之後,利用高溫將液晶高分子排列成螺旋結構,再利用光聚合使其形成交聯之網狀結構,最後視需要移去一邊的配向膜及基材。目前有液晶位相差膜商品的有新日本石油(LC film, NH film)、住友化學(TCRF)及 Fuji film (WV film)等公司。



二、文獻回顧與研究動機

2-1 文獻回顧

液晶顯示器技術發展速度日新月異，除了面板尺寸持續往大尺寸面板開發外，如何提升面板的顯示品質也成為另一項關鍵技術。尤其現今液晶面板發展的主流-TFT 面板，雖然在量產產品已到 8 代廠階段，研發產品也以堂堂進入 10 代廠階段，但其在發展初期也同樣面臨顯示品質，尤其是觀看時的視角問題，在大視角觀看時對比會大幅下降，爾有灰階反轉的問題發生。因應此視角問題，有許多涉及液晶排列方式的新面板技術被提出，例如 IPS、MVA 及 OCB 等視角擴大技術。相關技術發展一值是眾所矚目的焦點，相對技術介紹專刊豐富，本文遂不再贅述。然而再先進的新技術最終都會面臨偏光板漏光及無法再加以消除的液晶本身位相差問題，因此視角特性都能再藉著適當的位相差膜加以提升，所以位相差膜廣泛使用於各種模式的高階 LCD 中。圖 2-1 就是液晶顯示器因為各種觀看角度所呈現的畫面品質，圖中分別以個下左右及正面等幾個視角來做觀察，其中每個視角的左邊為沒有使用光學補償膜，而右邊為使用光學補償膜做光學補償，可以清楚的發現，當沒有光學補償之畫面的因為漏光問題而產生的對比不佳，而有使用光學補償膜的畫面則呈現較佳的畫面品質，這也是光學補償膜也被稱為廣視角膜(Wide View Film)的原因。圖 2-12 的右測



Source: Fuji Film 公司網站

圖 2-1 液晶顯示器的視角問題與光學補償膜之功能

是描述一般光學補償膜是屬偏光板組成的元件之一，位於液晶顯示器 Cell 模組的二邊來進行光學補償的功能。

光學補償膜因為製作容易且不屬於液晶面板(Cell)的製程，可以另外以專有製程製作，不會影響到 LCD 的製程，因此被一直廣泛的使用於改善 LCD，尤其是高階高品質的 LCD 中來增加其視角與畫面品質(27-29)。雖然些改良視角的 Cell 設計及製作技術被提出，但絕大多數的 LCD 還是需要使用光學補償膜以獲致更加的視角及畫面品質。一般理想的光學補償膜必須具有以下之特性：

a.必須與想要補償之 LCD 中所使用的液晶分子具有相同但符號相反

之 Retardation 值 一般而言光學補償膜之 Retardation 值約為 $\lambda/8$ 到 $\lambda/4$

b.對於整個可見光區域,光學補償膜之 Retardation 值必須與所欲補償之 LCD 面板相吻合,但其正負符號需相反。

c.光學補償膜必須具有高透明性以減少光散失而使面板亮度下降。

d. 光學補償膜必須具有高機械強度,以因應將來大面積製作之目的。

e. 光學補償膜必須具有很高的模均一性,以達到光學補償的均一性。

光學補償膜若以其光軸分佈情形來區分,將可分為以下幾種:

1.C-Plate(4):此類補償模具有 $n_x = n_y > n_z$ 之光學特性.因為其負折射率之特色恰巧與棒狀液晶分子的正雙折射率相反,所以一般被用來補償 LCD 中垂直於基材排列之液晶分子所產生之漏光問題,以增加 LCD 之視角,圖 2-2 是一般可作為補償液晶分子所引起漏光的 PI 的分子結構。因為 $n_x = n_y$ 之光學特性,此類補償膜並不會影響 LCD 在垂直方

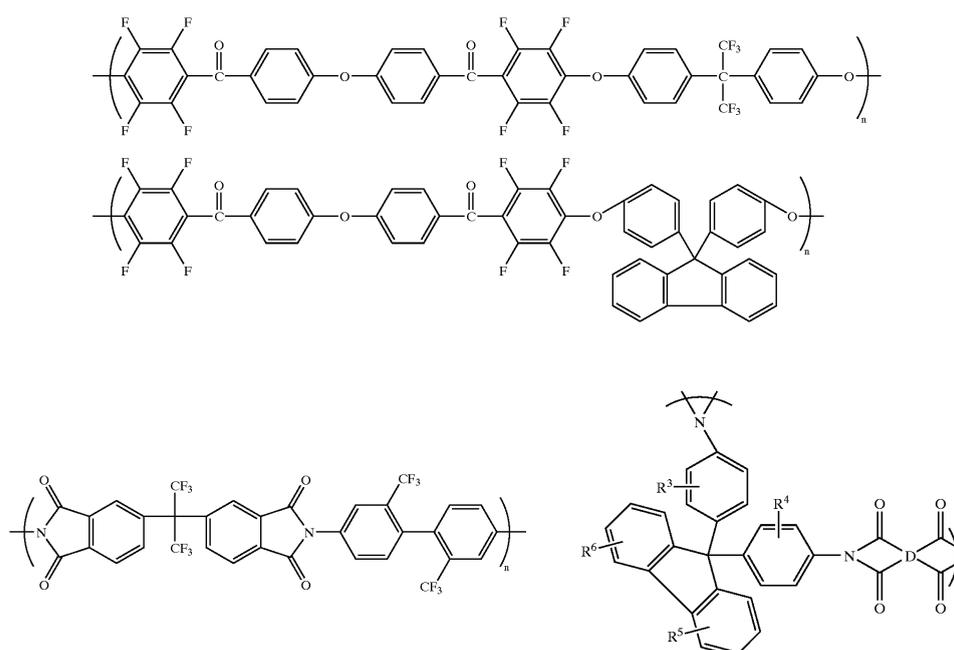
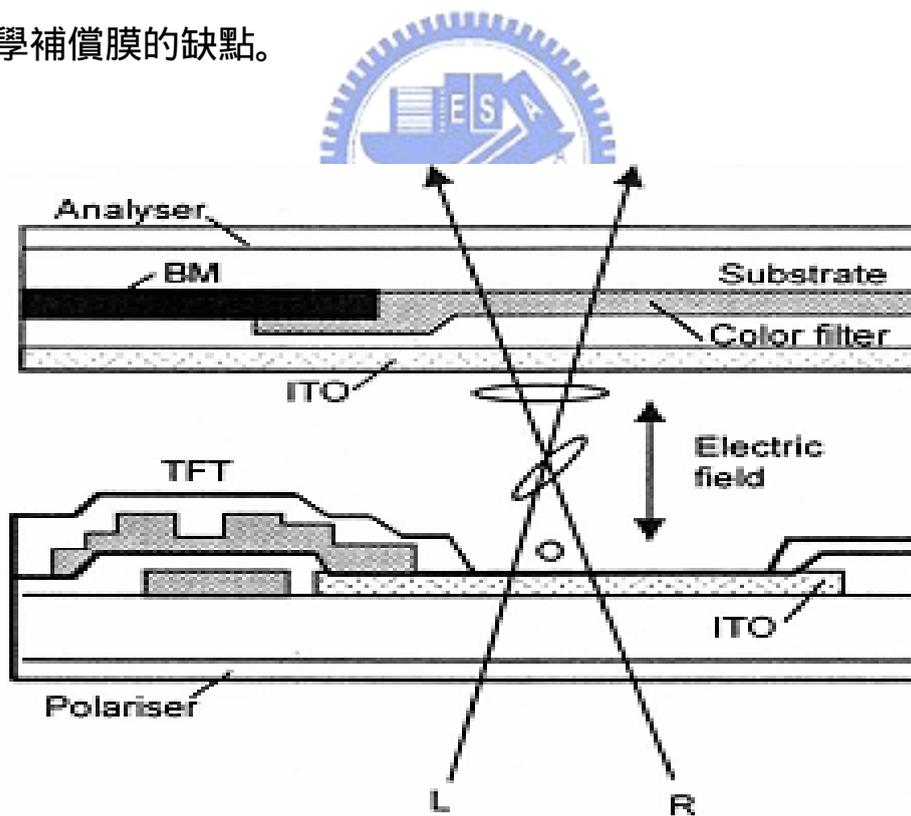
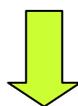
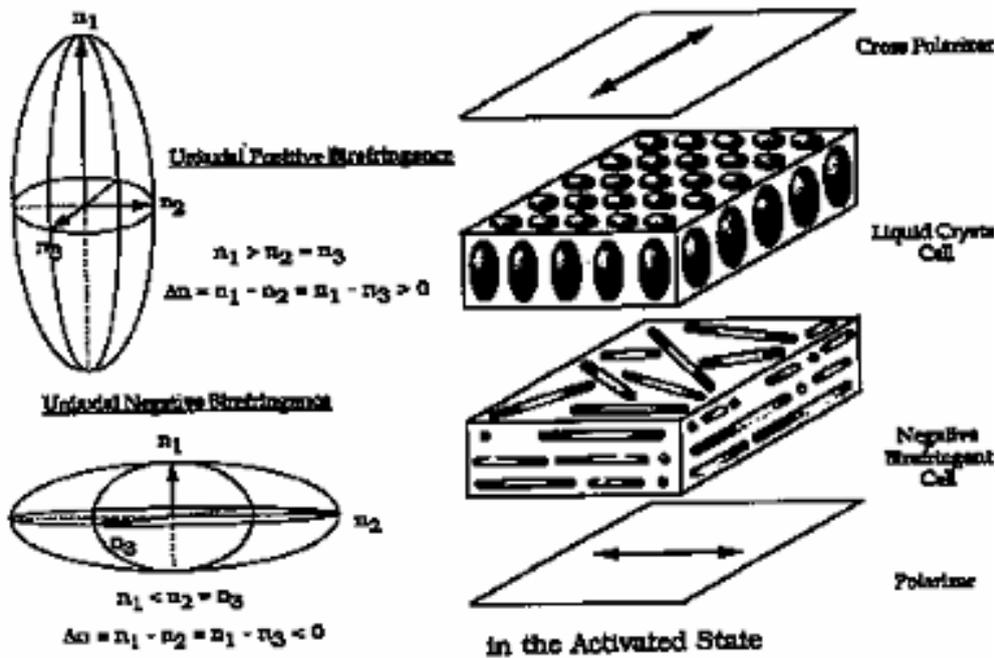


圖 2-2 可為 C-Plate 光學補償之具有多苯環剛硬結構的 PI 分子向之顯示品質。最常用的 C-Plate 材料為 PI 薄膜，將 PI 經由塗佈與高溫環化(硬化)後即可得到具有 C-Plate 光學補償膜。圖 2-3 是以如 PI 薄膜作為液晶分子漏光之光學補償圖示。PI 材料其結構與液晶分子相類似，亦有很好的機械特性，加上 PI 一般結構為含 Rigid 結構之苯環，在 Z 方向易形成分子鏈之堆疊，使其呈現出光學異向性，是一個很好的光學補償材料，是但也因為 PI 這樣的結構使其在藍光區域有較強的吸收，對於光強度的散失將會很大，這是傳統 PI 薄膜作為光學補償膜的缺點。



The refractive index ellipsoid of LC ($n_x = n_y < n_z$) is different for L & R ? asymmetric



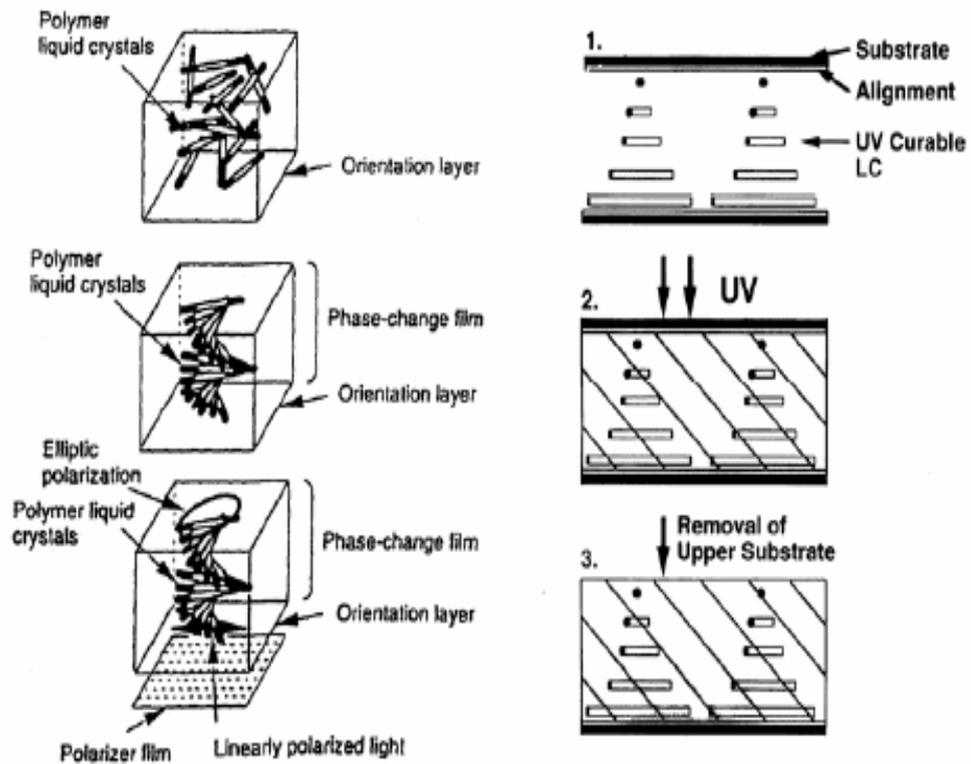


Negative C-plate PI Films ($n_x = n_y > n_z$)

Source: S. Z. D. Cheng, F. Li, E. P. Savitski, F. W. Harris: Trip 5 (1997) 51.

圖 2-3 以 PI 為 C-Plate 材料做 LCD 光學補償之示意

2. 具有旋轉結構之光學補償膜(30): 這是由液晶高分子所製成之光學補償膜, 此種具有旋轉結構之光學補償膜可以同時補償 STN 中的光學旋轉(Optical Rotation)以及雙折射率部分。將摻有光學活性劑(Chiral Reagent)之液晶高分子均勻塗佈於經過定向摩擦之配向膜上後, 以高溫將液晶高分子排列成螺旋結構後, 再利用光聚合使其形成交聯之網狀結構。因為這類光學補償膜是利用液晶高分子所製成, 因此具有 Retardation 值隨溫度變化之特性。此外它亦具有旋轉結構, 可以補償 LCD 中液晶之旋轉結構。圖 2-4 是旋轉結構之光學補償膜的結構原理示意。



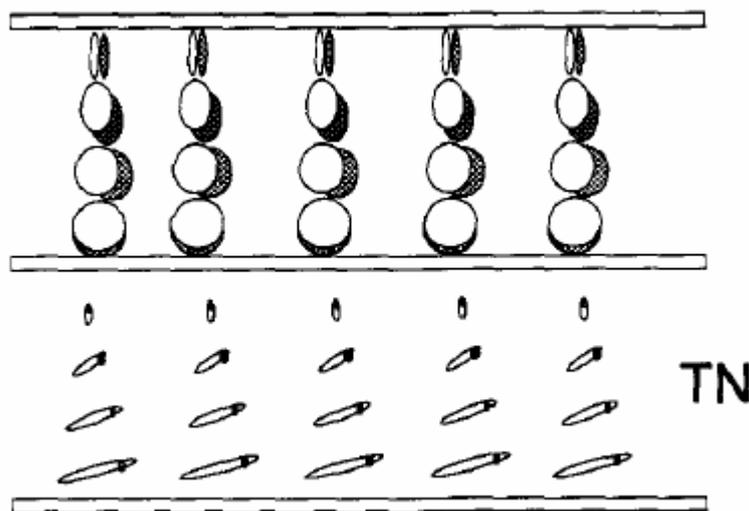
Source: S. Nishimura; T. Toyooka; T. Matsumoto; H. Itoh; T. Satoh: SID 95 Digest, 567, 1995

圖 2-4 旋轉結構之光學補償膜的結構原理

3.具有雙光軸之光學補償膜(31):藉由塗佈所形成的 PI 薄膜在 X-Z 平面上具有負雙折射率(C-Plate)，可以解決液晶分子所產生的漏光問題但其在 X-Y 平面上的雙折射率是相同的，對於偏光板所產生的漏光問題依然無法解決，因此具有雙光軸性質之補償模式必須的，此種雙光軸光學性質之補償膜可藉由摩擦膜表面而達到雙軸之光學性質，但此種摩擦所形成之光學 Retardation 值太小，且摩擦製程所形成之刮痕會降低膜的品質。

4.碟狀液晶光學補償膜:由於碟狀液晶具有負雙折率之特性，且其所具

有之液晶性質使其可以很容易利用不同之配向方法來製備具有不同光學性質之光學補償膜。日本富士公司(Fuji Film)首先於 1997 年利用可聚合之碟狀液晶分子成功的製造出具有混成結構之光學補償膜(32)。此種光學補償膜已被廣泛應用於各種顯示模式中，參閱圖 1-9 及圖 2-5 可以清楚說明此型光學補償膜的補償原理(33)。TN mode 液晶層在暗狀態時是被驅動站立著的，可是在接近配向層的兩端液晶層因錨定力的關係，無法垂直站立。此部位的漏光程度是具梯度變化的，難以用單一層變化之位相差值加以補償。Fuji film 透過變化碟狀液晶在厚度方向的傾斜角，完美補償此部分的漏光。WV film 能獲致如此成功，除了碟狀液晶特性優異之外，最重要的是他們確保了能大量生產高品質位相差膜的生產體制。儘管此型光學補償膜有其優勢，但目前該項材料完全由 Fuji Film 所把持，市場獨占性相當強，要進入此項技術與材料領域有相當的難度。



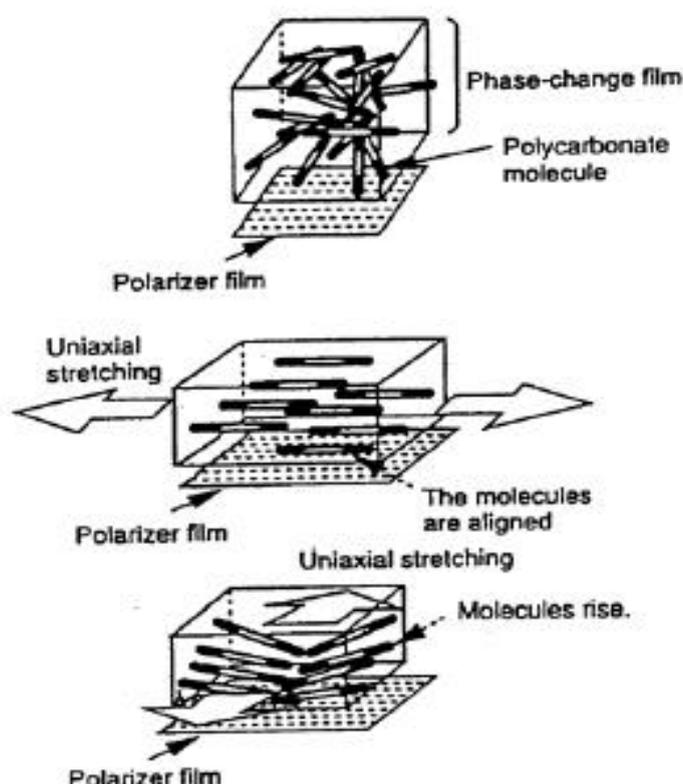
Source:H. Mori, Y. Nishiura; T. Nakamura; Y. Shinagaea: AM-LCD'96/IDW'96, Proceeding of the 3rd Internation Display Workshops, Kobe, V1, p189, 1996

圖 2-5 以碟狀液晶方式作光學補償膜之示意

由於 PI 的結構關係是屬於典型的負型雙折射率材料(C-Plate), 在 1996 年時由美國 Akron 大學的 F. W. Harris 教授首先提出使用 PI 薄膜來作為 TN 型 LCD 的光學補償, 以解決其視角不足問題(34-35)。這裡的 PI 薄膜屬於單光軸的 C-Plate 補償膜, 其雙折射率特性雖可藉由 PI 單體的選擇, 及利用各種不體 PI 結構進行共聚合的方式來做雙折射率值的調控, 但是由於只具有 Z 方向的單軸相位差(Retardation), 使得其在補償 TN 型 LCD 的效果受到限制, 一直無法擴大其應用範疇。一直到 1994 年之後, 日本的日東電工將 PI 薄膜用來作為補償 VA 型 LCD 面板的視角後, PI 材料才又重新獲得重視。

VA 型 LCD 面板的光學補償方法常使用 A+C Plate 的方式來達成, A-Plate 是指光軸在 X-Y 平面的補償膜, 而 C-Plate 是指光軸在 Z 方向穿過膜面的補償膜(36-37)。另一種補償模是雙光軸補償膜(38), 其光軸涉及 X、Y 及 Z 三個向?, 日東電工用 PI 薄膜當 C-Plate 的方式, 搭配其它 A-Plate 高分子膜一起整合來補償 VA 型 LCD 面板的視角。但是這種方法在製造上要面臨 PI 薄膜與 A-Plate 整合的問題, 而 A-Plate 的厚度也不易降低以減少整體補償膜的厚度。吳詩聰博士在美國的研究曾經發表雙光軸補償膜的效果較 A+C Plate 為好的研究結

果(38)。不過一般雙光軸補償膜的製作都是藉由薄膜的雙軸同時或分次延伸來達成(39)，其製程難度極高，膜的良率不易控制，同時製作之薄面積越大，良率越低。圖 2-6 是以雙軸延伸方式達成雙光軸補償之示意。



Source: I. M. Ward: Structure and Properties of Oriented Polymers (Applied Science Publishers, U.K) Chap.12, p.413, 1975

圖 2-6 以雙軸延伸方式達成雙光軸補償之示意

早期的研究證實延伸高分子膜可以大幅提升高分子膜的物性與機械特性(40-43)，如美國 NASA 以延伸 PI 薄膜來提高其耐熱性及機械強度並將其應用於航太領域中(41)，另外 NASA 也研究對 Poly(Keto-ether-imide)膜進行相關的延伸與特性研究(43)。早期的延伸

研究偏重於薄膜物性及機械特性的提升，到了近期發現以延伸方式可來控制高分子材料的雙折射性(光學異向性)，進而將其應用於 LCD 的視角補償技術上，這時如何量測高分子薄膜延伸後的雙折射性，將顯得格外的重要。目前 LCD 業界的做法是直接量測薄膜的 Retardation 值，再根據其單軸或雙軸的補償特性及膜厚去推算 n_x 、 n_y 及 n_z 。此方法所測得的 Retardation 很直接(日本王子計測公司所製造量測設備 -KOBRA-21ADH/OSP)，但是在推算 n_x 、 n_y 及 n_z 時會產生較大的誤差，膜厚均勻性及設備光源的特性限制了 n_x 、 n_y 及 n_z 的準確性。然而由於光通訊的發展使得 Prism Coupler(44-46)的檢測設備日益精確，該方法可以在 Laser Spot 的面積內精確量測到小數點以下 3 位的 n_x 、 n_y 及 n_z 值。Prism Coupler 最早由 Bell Telephone 研究室於 1969 年發展及建立(46)，早期由手動方式測量，到今日以發展成為全自動的量測系統，如 Metricon 的 2010 系列及 Sairon 的 SPA 系列，其中 SPA 設備其 Couple Light 的深度微調，對於量測數據的再現及精度具有一定之水準。

在延伸高分子薄膜得研究中(47-51)，很多的工作在於如何鑑定高分子鏈的排列性與所量測到的雙折射性之間的關係。測量與計算 F 值是常見的研究方法，F 值所表示的是 Herman's Orientation Function，它代表的是高分子薄膜在 In-Plane 面的 Orientation 程度，可用來估算

Δn° 值，即 Intrinsic Birefringence(50)。測 F 值的方法可用測量雙折射性(52-55)、 FTIR(56-59)或 Dichloic Ratios(40,54)(Dye Doped)的方式來獲得。但在實際估算 Δn° 時會面臨實驗的困難及研究實例太少等限制，每個研究單位的數據都有其一定的差異存在。近年來 ANDO 教授開發了一個結合測量 $\Delta n(n_{TE} - n_{TM})$ 及模擬計算的方法，可以得到 Δn° 值(50)，此方法的實驗部分相當簡單，搭配先進的電腦數據處理設備，可以提供大量的計算例子以供檢核，在探討拉伸與 PI 結構改變對雙折射性的影響時，提供相當便捷的工具來估算 Δn° 值。

2-2 研究動機及目的



液晶顯示器為了提升畫面品質，其中包括視角的提高已成為高階 LCD 技術開發的重要議題，尤其在未來以 LCD 為主要資通訊及影音視聽娛樂產品的潮流趨勢下，LCD 面板廣視角的需求已經無法避免。要解決視角問題必須對 LCD 面板的漏光現象進行補償，LCD 的漏光來源有二個部分，分別是液晶分子本身相位差問題所產生的漏光及因光程差所引起的偏光板漏光，必須在 LCD 面板做適當的光學補償，才能解決因為漏光所引起畫面對比不佳及視角的問題。

目前用於 LCD 作光學補償以增加觀看視角及品質的方式，主要有二種主流方法，一是 Fuji Film 公司所用的碟狀液晶光學補償膜方

式，其補償原理與設計已在上節說明過，此法可以對液晶分子所產生的漏光加以補償，但是碟狀液晶的光學補償膜目前都只是適用在 TN 型的顯示器，主要應用產品為小尺寸面板的液晶監視器。至於目前應用於大面積高階顯示器(VA 型 LCD 電視)的光學補償，則是以高分子膜的 A+C Plate 來做二種型式 LCD 面板漏光的補償，以如像 PI 具有 Z 軸負折射率的薄膜作 C-Plate，並搭配其它經單軸拉伸的高分子薄膜作 A-Plate 一同組合而成。此種方法來做作 LCD 的光學補償，需要藉由二張光學薄膜(A+C Plate)來共同組成，在製造的複雜度及成本上都面臨改善。另外也有以雙軸延伸的高分子膜，例如 TAC 膜的雙軸延伸，獲得 $n_x > n_y > n_z$ 的雙光軸補償效果，但此法需使用精密複雜的雙軸延伸設備，對於膜拉伸的精度控制困難，在製造良率與成本上較無法競爭。

經由前人之研究顯示，具有棒狀硬值結構的 PI 材料，經過適當之分子設計與選擇，可用來為 C-Plate 作液晶分子所產生漏光的補償，而經過拉(延)伸的高分子膜，因為分子順向排列的關係，可用來當補償偏光板漏光的 A-Plate。因此本研究利用以上二種先前技術，提出以單軸延伸 PI 薄膜之方式來製作雙光軸的補償膜，由於 PI 本身已具有負型的單光軸雙折射性，再將其經由單軸延伸，將使其同時在一片薄膜上擁有 A+C Plate 的特性，如此一來將可省去一片

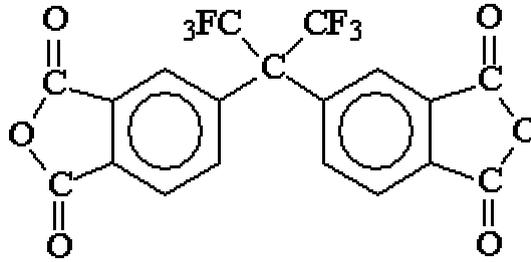
A-Plate 補償膜的使用，對於高階 VA 型 LCD 的光學補償提供了另一種方式，預期在原物料與製程成本上會有一定之優勢。同時因為這樣的概念可以使 LCD 的光學補償膜很容易與偏光膜作整合，因為 PI 本身較大的雙折射性，可以在較低的薄膜厚度下提供有效的光學補償，對於 LCD 整體光學膜的厚度也會獲得減少的優勢。

另外本項研究利用 Prism Coupler 方法來量測經拉伸 PI 薄膜的折射率變化，因為此法是以 Laser Spot 的方式來量測，所以可以用來對 PI 薄膜在不同拉伸狀態下所產生的折射率變化作精確的量測，對於經拉伸後 PI 薄膜的折射率均勻性研究提供了有利的資訊。

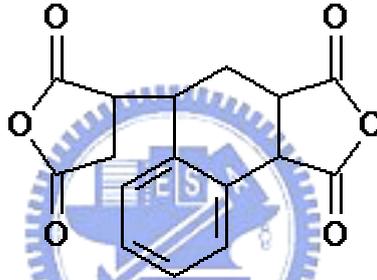
對於以模擬及運算方式來預測高分子結構對其特性的影響，長久以來都是學術研究的重點。過去的研究顯示，透過現代精密及功能強大的電腦運算，對於一些分子模擬及預測精確性有相當的助益。在 PI 光學異向性的研究領域中，如何鑑定與預估高分子鏈的排列性與所測得雙折性之間的關係，成為研究中重要的一環。在一些先前的研究中曾經點出高分子的鏈與鏈間的相互作用力是影響高分子鏈排列程度很重要的因子。因此本研究及根據探討 Dipole-Dipole Interaction 在 Chain-Chain Interaction 間所扮演的角色來作為研究的主題之一，期望找到一個方法來分析與預測不同高分子結構在經拉伸候雙折射性變化，來協助縮短開發雙光軸 PI 補償膜的時程。

三、實驗部分

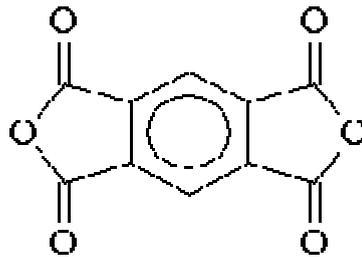
3-1 單體試藥



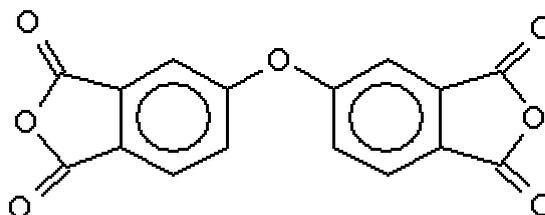
a.6FDA: Hexafluoro-isopropylidene dipthalic anhydride
(Aldrich,99%)



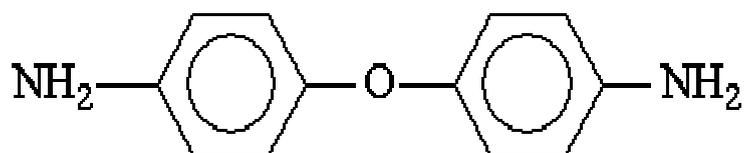
b.D2192:3,4-Dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalenesuccinic
acid dianhydride(TCI,<95%)



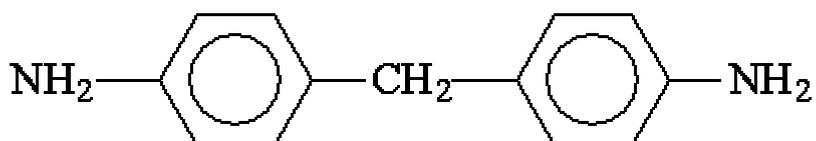
c.PMDA: 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic dianhydride(Chriskev,
99%)



e.ODPA: 4,4'-Oxydiphthalic anhydride(Aldrich,97%)



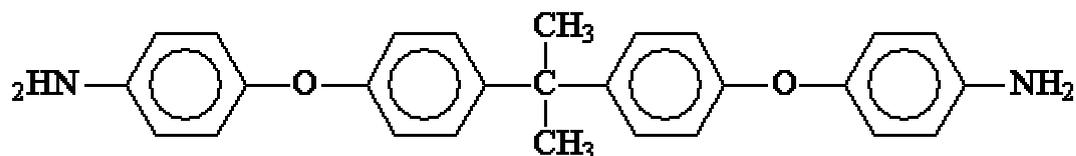
f.ODA: 4,4'-Oxydianiline(Fluka,>99%)



g.DDM: 4,4'-Diaminodiphenylmethane(Fluka,>99%)



h.DMDDM: 4,4'-Diamino-3,3'- dimethyldiphenylmethane(TCI,>95 %)



i.BAPP:4,4'-(4,4'-Isopropylidenediphenyl-1,1'- diyl)oxy dianiline (Chriskev,99%)

3-2 溶劑及其它材料

a.N-Methyl-2-pyrrolidone

- b. Benzene Azeotrope
- c. PET 膜(75-100um) , Toray 公司產品

3-3 儀器設備

- a. 毛細管黏度計:Ubbelohde 三通管黏度計
- b. 真空烘箱:志聖公司 200°C 真空烘箱
- c. 可程式真空高溫氮氣爐:泰琪公司 400°C 氮氣爐
- d. 平移式塗膜機:環洋公司製作
- e. 可調間距(Gap)鋼製塗膜刮刀:工研院機械所設計製作之濕膜可調間距(50-200um)刮刀模具
- f. 膜厚計:優利公司之精度 1um 膜厚計
- g. 恆溫循環水槽:元帥公司製造 (BL-20) , 操作溫度 0-100°C , 精度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$
- h. 熱機械分析儀:TA Q400 Thermal Mechanical Analyzer(TMA)
- i. 紫外線光譜分析儀:Perkin Elmer LAMBDA 900 UV-VIS 光譜儀
搭配積分球(PELA-1020 by Labsphere Inc.)
- j. 霧度計(Haze):Perkin Elmer LAMBDA 900 UV-VIS 光譜儀搭配
積分球(PELA-1020 by Labsphere Inc.)
- k. 折射率計:使用 SAIRON SPA-4000 稜鏡耦合方式量測
- l. 動態機械分析儀: TA DMA 2980 Dynamic Mechanical

Analyzer(DMA)

m.大角度 X-ray 繞射儀: WAXD , Dby Bede , 量測角度自 2° ~ 40°

n.偏極化紅外線光譜儀(Polarized FT-IR): IFS 66v/s; Bruker,
Microscope with Polarizer, Transmission mode

o.小角度 X-ray 繞射儀:SAXD, 量測角度 $< 2^{\circ}$, Nanostar, Bruker; 40
kV, 35 mA

p.Attenuated Total Reflectance 紅外線光譜儀 :PerkinElmer
Spectrum I

3-4 試藥的前處理



所有的二酸酐單體購買來自 Chriskev、Aldrich 及 TCI 公司，除了 6FDA 在使用於合成 PAA 之前需經過 250°C 昇華的純化處理外，其餘的二酸酐單體在使用前需先以真空烘箱在 160°C 作 8 小時的除水動作。所有二胺單體來自 Chriskev、TCI 及 Fluka 公司，使用於合成 PAA 之前並沒有做任何前處理。合成 PAA 所使用的溶劑-NMP 購買自 Merck 公司，使用於 PAA 合成之前先以 Benzene Azeotrope 進行乾燥去水步驟。

3-5 聚醯胺酸(PAA)的合成

? 論文中合成七種不同結構之 PAA, 所使用的相關單體結構包含

四種二酸酐及三種二胺單體，我們使用以下的組成搭配進行七個 PAA 的合成：PMDA-BAPP、ODPA-BAPP、D2192-BAPP、D2192-ODA、6FDA-BAPP、D2192-DMDDM 及 D2192-DDM。所有的單體前處理過程，請參閱 3-4。合成時先將計量後的二胺單體溶於經乾燥去水處理的 NMP 溶劑中，等其完全溶解後再將精確計量(二酐/二胺莫耳比 = 1.0/1.0)二酐單體為了防止其與 NMP 溶劑形成錯化合物(Complex)，而影響其與二胺單體的反應性，以分批共 4 次之方式加入二胺的溶液中。為避免環境中之水氣影響 PAA 分子鏈的成長，整體聚縮和反應過程中均需通入經乾燥的氮氣，以確保反應在正壓下進行，沒有水氣進入。反應器以恆溫循環水槽將反應溫度控制在 25°C，以避免放熱之反應所釋放出的熱將 PAA 進行部份環化，環化過程所放出的水將會影起已成長的 PAA 分子鏈產生斷鏈的逆反應，而降低 PAA 的分子量。在全程反應中必須以強力機械攪拌方式來做溶液聚合，以確保聚縮合反應的完全，另外在反應時間的控制上，為了符合聚縮合反應中長時間反應方可獲得高分子量的特性，在 7 項反應時間將從二酐單體最後一次加入後，再進行約 24 小時的充分反應。以上七種 PAA 的固形份(Solid Content)皆設計控制在約 20%。

3-6 聚亞醯胺(PI)膜的製作

為了評估多項特性，需將 PAA 製作成膜來做一些特性評估，本

項研究中使用平移式塗佈機來製作 PI 薄膜，製膜時使用可調控塗膜厚度的鋼製刮刀(Doctor Blade)，將 PAA 溶液以刮刀成型方式，使用平移式塗佈機將 PAA 塗佈於 A4 Size 的 PET(厚度 75-100um)上，再將其置於真空烘箱中以 70°C 烘烤 3 小時，以去除 PAA 中大部分的溶劑及將 PAA 做部分環化。此時將 PAA 膜自 PET 上剝離，再將 PAA 膜以高溫膠帶做四邊固定於玻璃基板上後，再將其置於高溫可程式真空烘箱中，以以下之升溫製程作 PAA 膜的高溫環化(亞醯胺化)成 PI 薄膜。

1 Step	150°C/30mins
2 Step	220°C/30mins
3 Step	300°C/60mins

本項製膜將 PI 最終膜厚設定在約 20um，膜厚的控制可以 PAA 的固形份與塗膜刮刀の間距(Gap)來進行控制。

3-7 聚醯胺酸(PAA)的黏度分子量量測

為了瞭解所合成 PAA 的分子量，我們使用間接分子量測試的毛細管黏度測試方式來量測。將已合成好的各種組合 PAA 配製成濃度等於 0.5g/dl 之溶液(以 NMP 溶劑進行攜式配製)，將其倒入三通 Ubbelohde 毛細管黏度計中，並置於 25 °C 的恆溫水槽,使所配製之 PAA 溶液溫度達到平衡(大約 20mins)，然後量測 PAA 溶液流經毛細管黏度計兩刻度線所需之時間，相關測試設備如圖 3-1。測試時需以

純 NMP 溶劑做一空白實驗作為對照與計算黏度分子量之用。

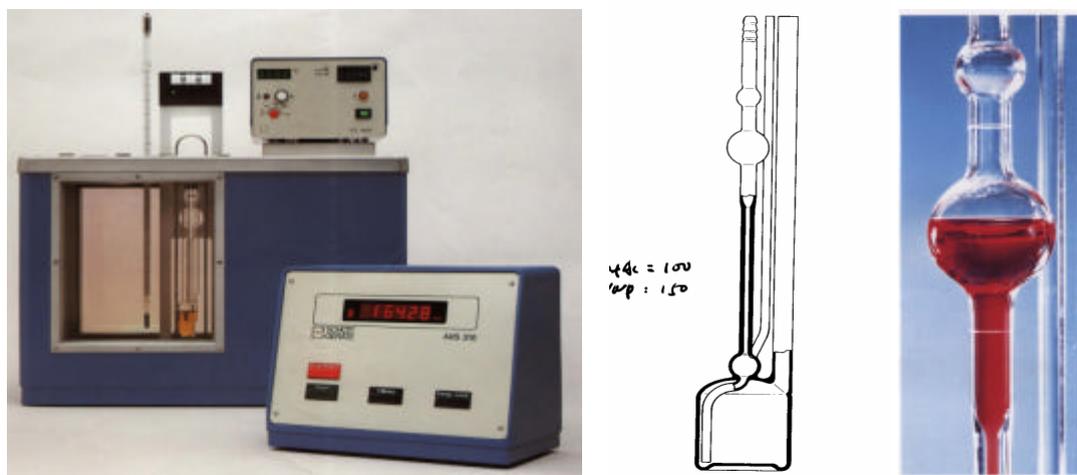


圖 3-1 三通 Ubbelohde 毛細管黏度計

量測出時間後，以下列公式計算，即可獲得 PAA 之固有黏度 (Inherent Viscosity, η_{inh})，這是 PI 分子量的表徵，分子量越大其值越高。

$$\eta_{inh} = \ln(t_1/t_0)/C \quad (3-1)$$

其中 C:PAA 溶液之濃度 (0.5g/dl)

t_1 :PAA 溶液流經毛細管黏度計兩刻度線所需之時間

t_0 :NMP 溶劑流經毛細管黏度計兩刻度線所需之時間

3-8 玻璃轉移溫度(Tg)量測

關於 PI 薄膜 Tg 之量測是使用熱機械分析儀(Thermal Mechanical Analyzer,TMA)進行，將平均 20um 厚之 PI 薄膜切出 15mm × 4mm 之試片，置於 TMA 拉伸型探針(Tension Probe)治具中，於 20ml/min 的

氮氣流量下，固定以 0.05N 之拉力，以 10°C/min 之升溫速度量測 PI 薄膜尺寸隨溫度變化的情形，加熱溫度到 400°C。最後畫出其溫度與薄膜尺寸變化的圖形曲線，以 on-set 方式求出 PI 薄膜的 T_g 溫度。圖 3-2 是 TMA 的設備外觀。



圖 3-2 熱機械分析儀(TMA)

3-9 穿透率(Transparency)量測

我們以紫外線光譜分析儀搭配積分球設備做 PI 薄膜的透光率量測，量測波長為可見光區域，波長從 380nm 掃描到 780nm，最後以波長 500nm 的穿透率定義為 PI 薄膜的透明度。每組作為透光率量測的 PI 薄膜其厚度要盡量一致，且膜表面不可受到污染或有氣泡及雜質，受污染即有缺陷之受測樣品將會影響測試數值。

3-10 霧度(Haze)的量測

我們以紫外線光譜分析儀搭配積分球設備做 PI 薄膜的 Haze 測試，這是依照 ASTM 1003-92 的規範進行測試，波長從 380nm 掃描到 780nm。每組作為 Haze 量測的 PI 薄膜其厚度要盡量一致，且膜表面不可受到污染或有氣泡及雜質，受污染即有缺陷之受測樣品將會影響測試數值。量測 4 項穿透度數值後，依照下式做計算以求出 PI 膜之 Haze:

$$\text{Haze} = [(T_4/T_2) - (T_3/T_1)] \times 100\% \quad (3-2)$$

Measurement	Position A	Position B
T ₁	No Specimen	White Standard
T ₂	Specimen	White Standard
T ₃	No Specimen	Light Trap
T ₄	Specimen	Light Trap

其中 T₁-T₄所代表之意義，如圖 3-3 之說明。圖 3-4 是紫外線光譜分析儀搭配積分球的設備外觀。

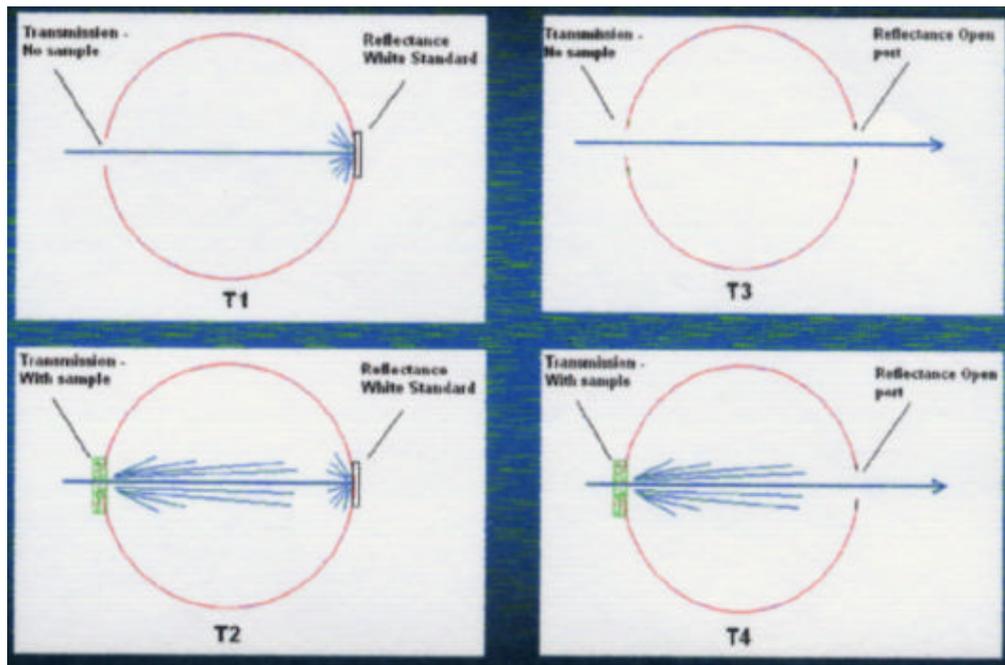


圖 3-3 紫外線光譜分析儀量測薄膜 Haze 之示意說明

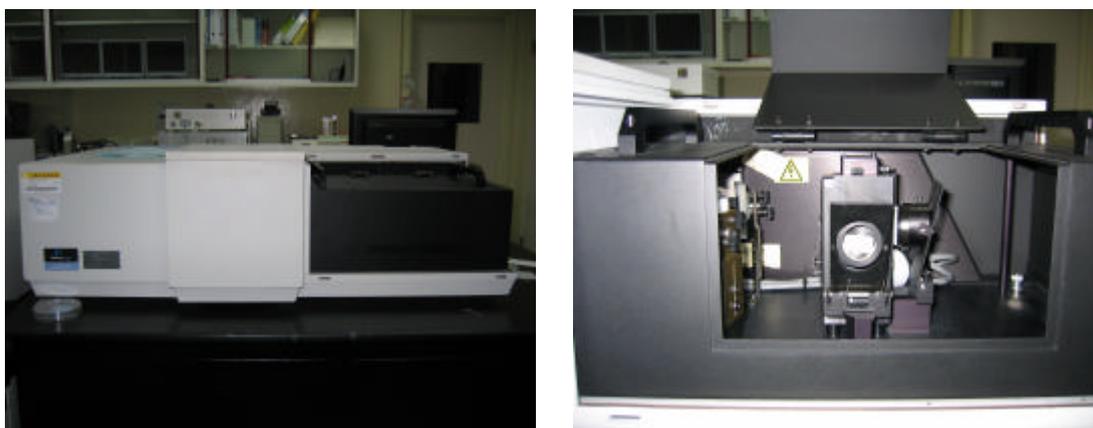


圖 3-4 紫外線光譜分析儀搭配積分球

3-11 以動態機械分析儀(DMA)進行 PI 薄膜的拉伸

本論文研究主題在以拉伸法對具有 C Plate 的 PI 薄膜進行單軸的拉伸，以經此拉伸製程的 PI 薄膜同時具有 A 及 C Plate 的光學補償效果。因此，PI 薄膜的拉伸製程在本論文中扮演重要角色，原本想以拉力機進行 PI 薄膜的拉伸實驗，來達到 PI 薄膜的光學異向特性，但因為 PI 具有高 T_g ，拉伸實驗必須在高或等於 T_g 的溫度下進行，必須使用具有高溫恆溫設備的拉力機才可以進行拉伸實驗，但此項設備價格昂貴，且國內研究機構擁有此項設備者原本就不多，再加上 PI 的拉伸溫度須達其 T_g 溫度(約 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$)以上，現有之高溫拉力機很難有如此高溫的附屬功能設備。在此狀態下，我們利用 DMA 儀器來作為 PI 薄膜高溫拉伸的替代，DMA 一般被用來量測高分子材料在動態

下的機械特性，例如 Modulus 與 Tg 等特性，TA DMA 2980 有附屬的高溫 Chamber，加熱溫度可達 500-600°C，同時因為是以動態方式量測高分子材料，所以儀器在測試時會對材料施予包括 Torsion 及 Tension 等的動態機械應力，於是我們就借用 DMA 這樣的特性來取代高溫拉力機，用來對 PI 薄膜在高溫下的拉伸實驗，因為 DMA 設備(圖 3-5)具有精確的溫度控制與機械施力設計組件，及可使用小片試片進行實驗等特色，可以在實驗中獲取可靠與重複性良好的實驗數據。

本論文使用 DMA 中二種拉伸方式對 PI 薄膜進行高溫拉(延)伸，二種拉伸方式的說明及差異如下：

A. Stress Relaxation Method-此延伸方式為在所設定的恆溫溫度下，施予試片一定的應力，瞬間達到所需的拉伸應變。為保持一定之應變，顯現出拉伸時的狀態為拉、放反覆進行，應力的保持為時間之函數，因以此法作拉伸試驗時，受限於 DMA 設備的拉伸頭拉伸距離之限制，無法做高拉伸比(<30%)之拉伸實驗。在高拉伸比下易產生 PI 試片 necking 的現象，使得 PI 薄膜延伸不均勻，造成雙折射特性在試片上不均勻。

B. Creep Method-此延伸方式為下夾頭在拉伸時，下夾頭則在給予固定力下持續拉伸，在所設定的拉伸溫度下，瞬間施予試片應力，PI 試片

的應變為時間之函數。此法不受 DMA 設備之限制，可以進行高拉伸比(<100%)之 PI 薄膜拉伸試驗，但同樣在高延伸率時也會造成 PI 試片 Necking 之現象。

以上 DMA 二種拉伸方式在高拉伸試驗時所造成的 Necking 現象，在以一般工業量產拉伸設備或儀器上將不會發生，但因此法可以較小試片及較容易控制的實驗環境下進行實驗，提高實驗的再現性，所以被用來作為本研究之實驗方法。



圖 3-5 用來高溫拉伸 PI 薄膜的 TA DMA 2980

3-12 折射率之量測

對於 PI 薄膜折射率之量測是使用 Prism Coupling 方式進行，相關的量測原理除參考 1-3 的說明外，關於更詳細的儀器組裝與基本原理亦可參考 Prest 及 Tien(61-62)等人之文章，會有更清楚之說明。本

文中使用 SAIRON Technology(63)公司所製造的 SPA-4000 設備作 PI 延伸薄膜的雙折射性(折射率)量測，此設備可用來量測薄膜材料在 n_x 、 n_y 及 n_z 方向的折射率，同時可用來量測出薄膜材料的厚度，相關的測試示意圖請參考圖 1-6。本項設備尚可應用於量測光波導材料的傳輸損失(Transmission Loss)，圖 3-6 是其用來量測光波導材料傳輸損失的量測示意，在此量測中必須使用一折射率 Match 的油，將 Laser 光導出以觀察其經過試片路程候光強度的改變，來計算出材料的光波導損失。圖 3-7 是其設備的外觀。以此設備執行量測時，可以用與 PI 薄膜拉伸方向平行與垂直的 s-light 量測出 n_x 及 n_y 二個 in-plane 的折射

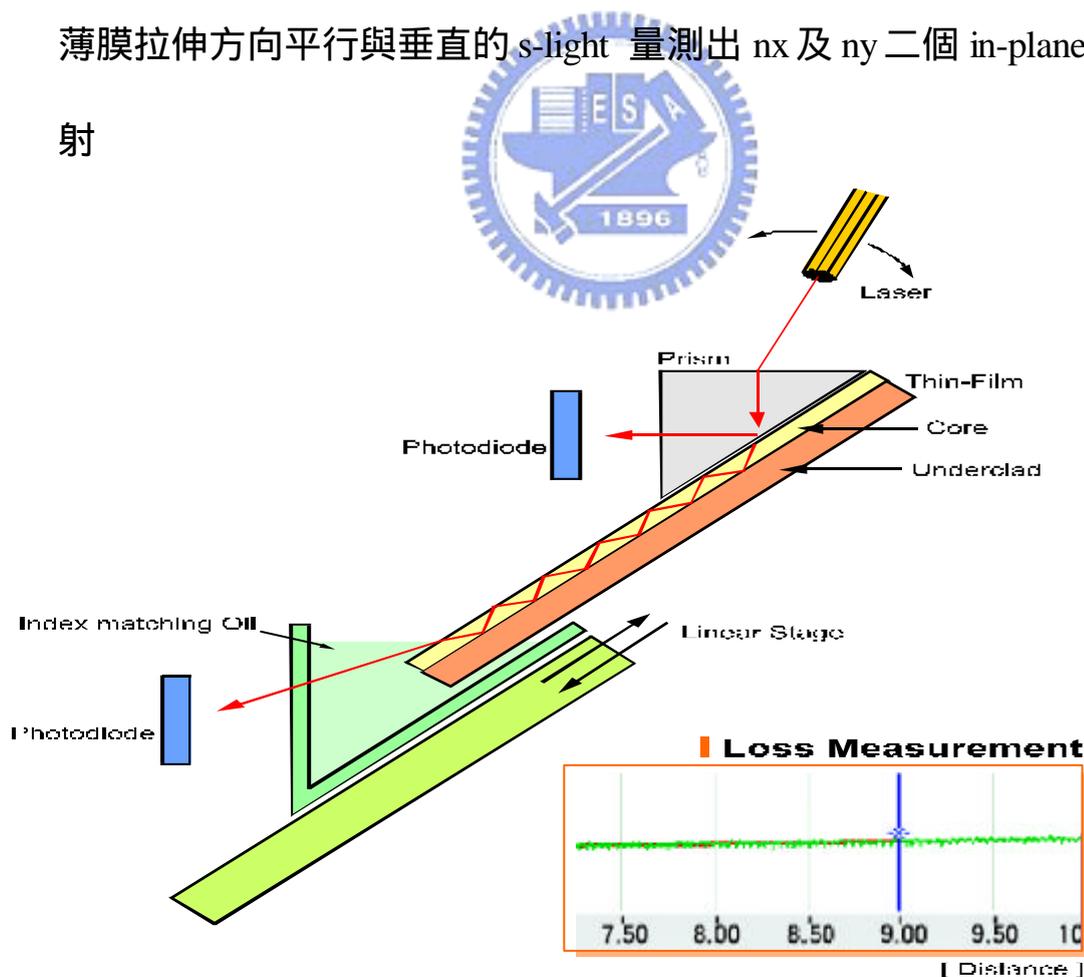


圖 3-6 SPA-4000 量測光波導材料傳輸損失之原理示意



圖 3-7 SPA-4000 折射率量測儀

率及薄膜厚度，使用 p-light 方式可以量測出薄膜厚度方向(out-plane)的 n_z 折射率。由於以 DMA 方式進行 PI 膜的拉伸，太大的拉伸力量會造成薄膜的 necking 現象，因此量測每個 PI 薄膜折射率時，最好量測 3 點求其平均。所使用的 laser 光源波長為 632.8nm，量測時 PI 薄膜將以平坦度高的矽晶片為基材，以確保 laser 光耦合的均勻性，同時為了達到精確的折射率量測，PI 薄膜的厚度最好控制在 20um 以下。

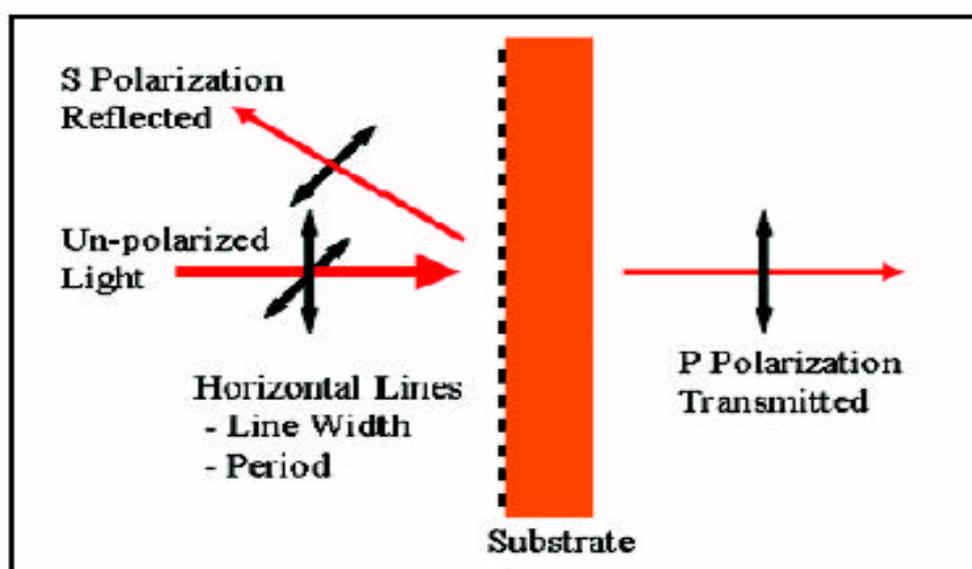
3-13 X-ray 繞射測試

為了觀察 PI 薄膜在使用 DMA 進行高溫拉伸後，因為拉伸製程將會使高分子結構排列趨於較整齊，亦即 PI 薄膜的分子鏈將會排列

的較為緻密，此時以 X-ray 進行繞射測試，將可觀查出 PI 薄膜在拉伸前後的晶格排列程度的差異，也可觀察不同結構特性的 PI 薄膜，在經過拉伸實驗後所造成分子排列差異性。在此測試中使用 WAXD，角度自 2° - 40° ，本項實驗委由工研院奈米中心進行量測。

3-14 偏極化紅外線光譜(Polarized FT-IR)量測

除了可以用 X-ray 繞射來觀察經過高溫拉伸實驗後的 PI 薄膜分子排列的差異外，另外也可以偏極化紅外線光譜(63)來做另一項測試佐證。這是以經過偏極化後的紅外線光來進行 PI 薄膜的穿透試驗，藉由 IR 對 PI 薄膜分子鏈排列程度不同的穿透與吸收，可以證實 PI 薄膜在經 DMA 拉伸實驗前後，其分子排列的確有不同。有關偏極化紅外線光譜的測試原理，請參閱以下圖 3-8 及計算說明。



Graphical representation of the polarization effect

圖 3-8 偏極化紅外線光譜的測試原理示意

Principal transmittance ratio or contrast = K_1/K_2

K_1 = Transmission efficiency for normally incident polarized light whose electric field vector is perpendicular to the wire direction.

K_2 = Transmission efficiency for normally incident polarized light whose electric field vector is parallel to the wire direction.



四、結果與討論

4-1 拉伸對聚亞醯胺薄膜雙折射性之探討

4-1-1 PAA 合成與 PI 製膜

本項研究首先來探討以單軸延伸方式對 PI 薄膜進行拉深後，觀察與量測 PI 薄膜的雙折射性，研究中使用芳香族(Aromatic)的 Hexafluoro-isopropylidene diphthalic anhydride(6FDA)及脂肪族(Aliphatic)的 3,4-Dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalenesuccinic(D2192)二種二酐單體，搭配一長鏈之芳香族二胺 4,4'-(4,4'-Isopropylidenedi-phenyl-1,1'-diylidioxy) dianiline(BAPP)，各個單體的構式如圖 4-1 所示。我們設計二酐與二胺的莫耳比為 1:1，選擇在 NMP 溶劑中進行聚縮合反應成 PAA，其固型份控制在 20%，詳細之反應程序及注意要項請參閱 3-5 之敘述。再將 PAA 以 3-6 所述之方法

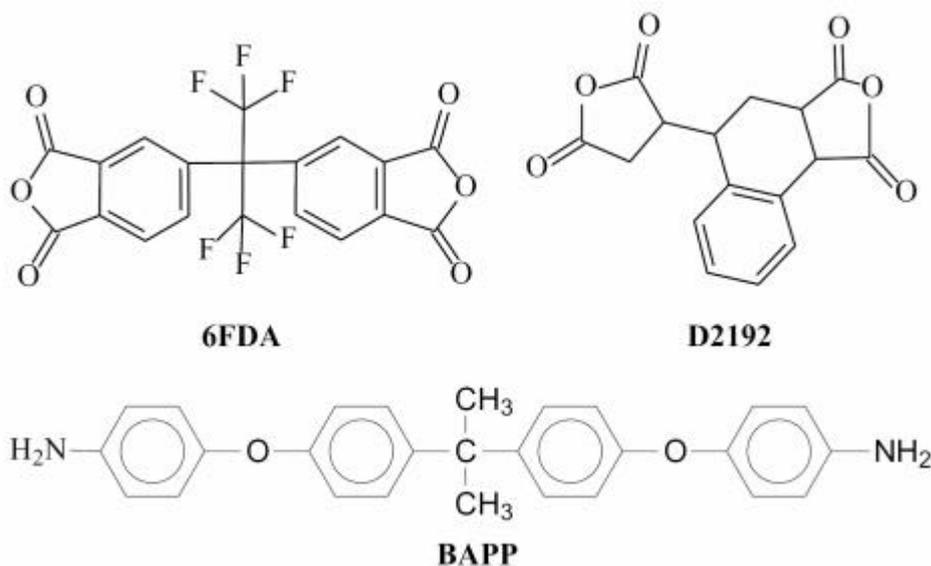


圖 4-1 6FDA,D2192 及 BAPP 單體的化學結構

製成 PAA 薄膜，再以高溫環化成 PI 薄膜，我們將 PI 膜之厚度藉由其固型份及塗膜模具之間距控制在 20um 以下，依此法所製成之 PI 薄膜具有良好之厚度均勻性，所製成之二種 PI 薄膜依其結構分別以 6F-B 及 D-B 來表示。研究中使用芳香與脂肪族不同二酐單體，主要在想研究不同結構 PI 薄膜材料在經延伸後產生光學異向性之差異。選擇含氟、脂肪族及長鏈具有含氧基團之二胺(BAPP)，其主要目的是想獲得到較透明之 PI 薄膜，這些單體結構較傳統 PI 沒有那樣多的共軛及苯環的共振，可以得到較透明的 PI 薄膜，這也是要作為 LCD 光學補償所需的性之一。



4-1-2 PI 薄膜的拉伸

我們先以 TMA 量測以上二種 PI 薄膜的 T_g ，分別為 254°C (6F-B)及 250°C (D-B)。知道二種 PI 薄膜的 T_g 主要目的是可以作為拉伸時溫度決定之參考，因為要拉伸高分子膜，需要再等於或高於其 T_g 之溫度，才可以達到分子結構順向(拉伸方向)的效果。本項研究使用一般用來量測高分子材料動態 T_g 、Modulus 與應力分析的動態機械分析儀 (DMA)，我們以該項設備的硬應力弛緩(Stress Relaxation)的拉伸方法，對 PI 薄膜進行拉伸的實驗。此種延伸方式為 DMA 試片夾具中的下夾頭在拉伸試片，為了保持試片一定的應力，拉伸力量必須不斷的改變，顯現出拉伸時的狀態為拉、放反覆進行，以此作為拉伸 PI

薄膜的方式。在以 DMA 作 PI 薄膜的拉伸時，共有 5 個控制因素，分別是 Per-load Force(N)、Strain(%)、Isothermal Temperature($^{\circ}$ C)、Soak Time(min)及 Relaxation Time(min)，其中 Per-load Force 是最重要的拉伸控制因素，在其它 4 項拉伸控制因素被固定的條件下，以 Per-load Force 用來調整及控制 PI 薄膜的拉伸比例。經過一系列的拉伸預備實驗，我們選擇 260° C 的 Isothermal Temperature 與 5 mins 的 Soak Time 來做拉伸實驗的條件。圖 4-2 是 DMA 儀器中的試片夾具部分，其中下部夾頭為拉伸之點，為避免 PI 試片再高溫拉伸時有黃化之情形發生，可於拉伸延試驗中通入氮氣。其中 PI 薄膜之厚度控制在約 20 μ m。

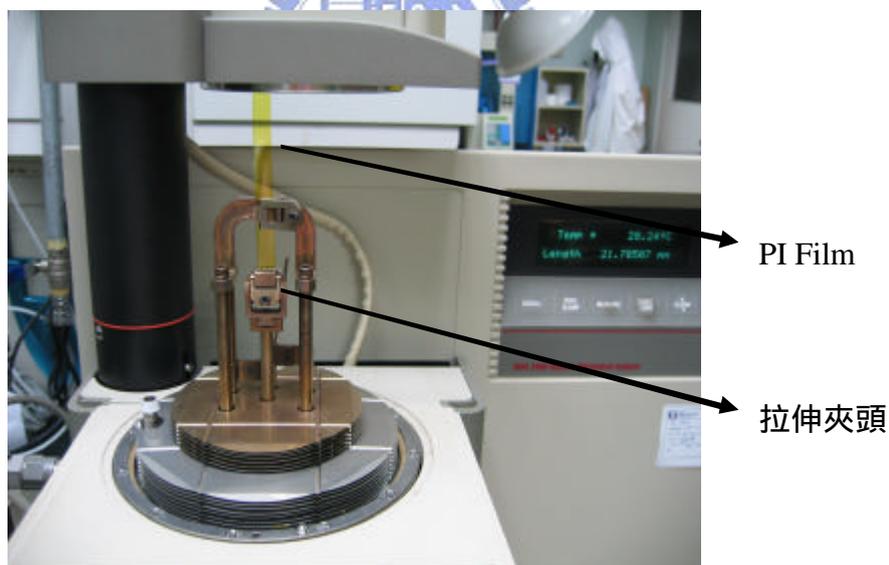


圖 4-2 DMA 夾具圖示

4-1-3 PI 光學異向性的探討

為了瞭解拉伸對 PI 光學補償性所造成之影響，將經以 DMA 拉伸後之 PI 薄膜試片進行其光學異向性觀察，我們將 4 個拉伸後之試

片，分別置於由上下二片相互交差的一組偏光片之間，每一個 PI 試片的拉伸方向與偏光片維持 45° ，並在其後以一光源作為被光源。圖 4-3 是 5 個 PI 薄膜在偏光片組中分別以 45° 、 0° 及 -45° 等三個不同視角所獲得的觀察結果，我們可以發現當觀察視角被 Shift 45° 時，會有明顯的漏光產生。其中試片 1 是沒有拉伸的 D-B PI 薄膜，可看出其

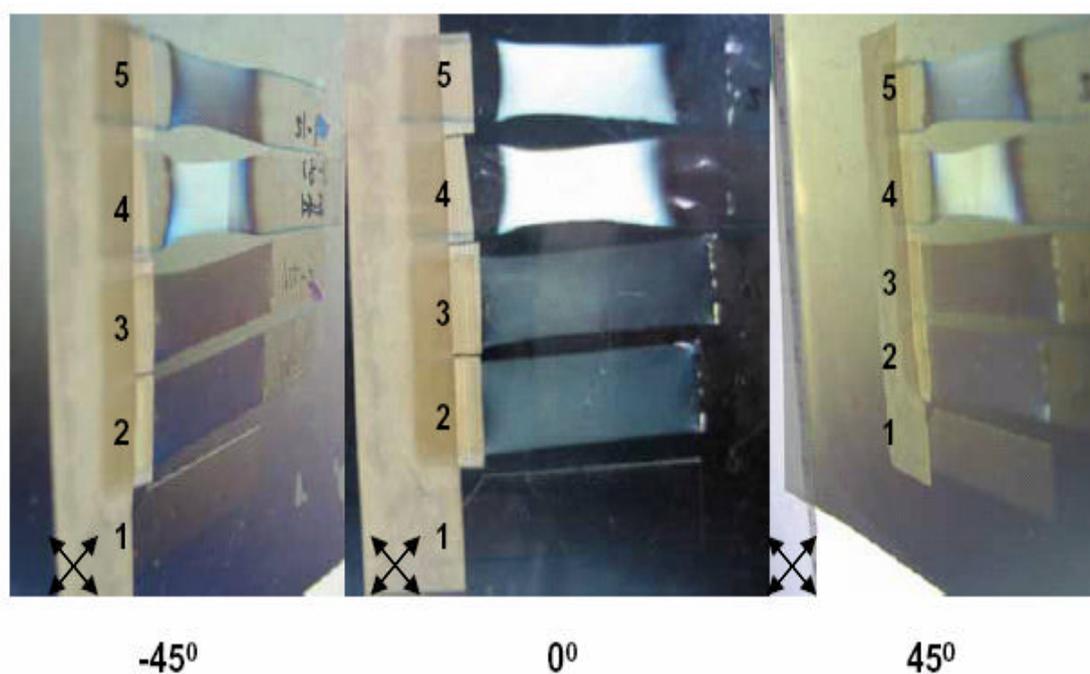


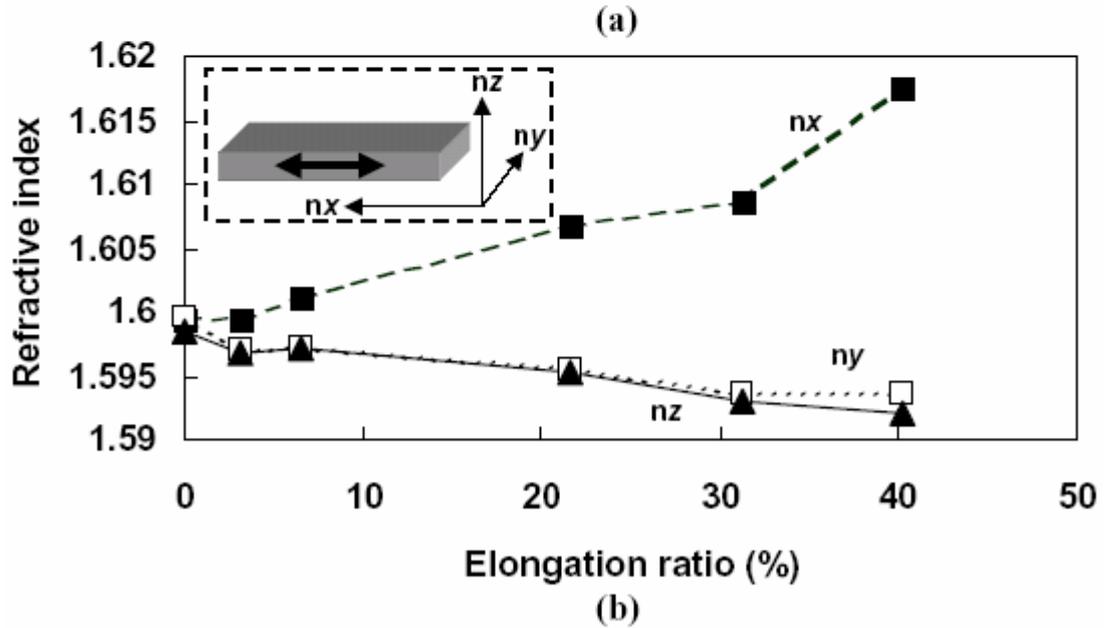
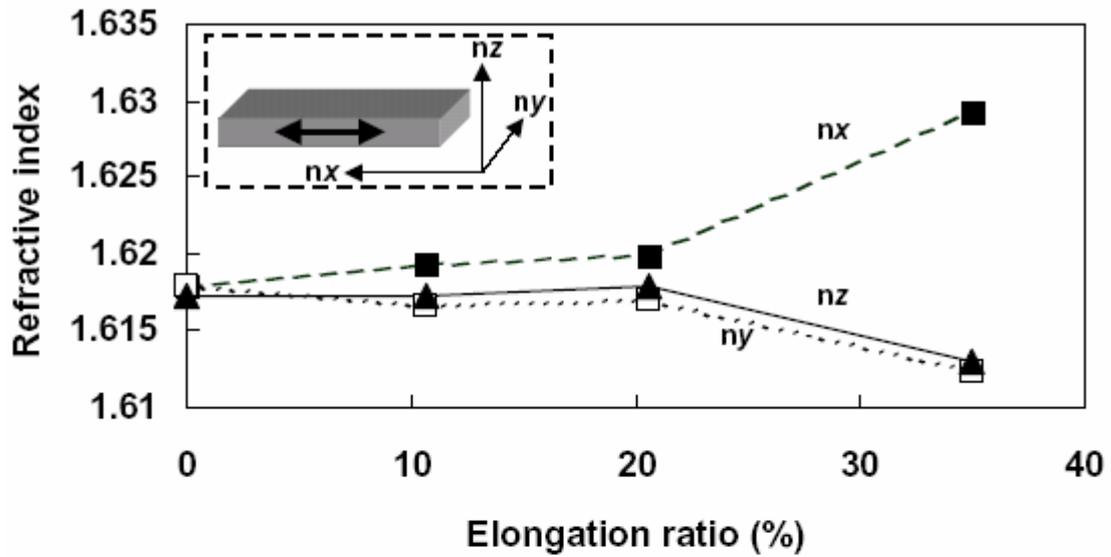
圖 4-3 The photos of light leakage in three viewing angle from stretched PI films that were sandwiched in two crossed polarizers. The arrows in the pictures correspond to the polarization direction of an analyzer and a polarizer.

在三個觀察視角都沒有任何的光度改變，試片 2-5 是經不同拉伸程度的 D-B PI 薄膜試片，就如同預期，經拉伸後的 D-B 薄膜試片可以降低在 $\pm 45^\circ$ 視角的漏光的効果，展現出如同 A-Plate 的光學補償特性，

所顯現的光學補償效果相當的均勻而且沒有色偏的情形發生，證實以拉伸方法可以造成 PI 薄膜很均勻的雙折射效應。其中試片 4 在三個不同的觀察視角，都展現出最亮的光，顯示出該試片具有最大的 R0(Retardation in x-y Plane, A plate)光學補償效果，試片 4 因為在經過一個最強力的拉伸而產生試片 Necking 的現象，因而獲致較其它試片最高的光學補償效果，關於拉伸條件對 PI 薄膜所產生的雙折射效應，我們會在下述的研究中說明。

為了分析經拉伸實驗後 PI 薄膜的雙折射率的改變，我們使用 Prism Coupling 的方法來進行 PI 薄膜的各方向折射率的量測。關於 Prism Coupling 的量測原理已在本論文的 1-3 中做過詳細說明，主要利用雷射光耦合之方式，以不同角度變換之 Laser 光源(632.8nm)通過物鏡將其導入試片之中，當 Laser 光源耦合入試片時，藉由(1-4)及(1-6)方程式的聯立求出試片的 n_x 、 n_y 、 n_z 及其厚度。本研究使用 SAIRON Technology 公司所製造之 SPA-4000 儀器進行 PI 薄膜試片折射率的量測，相關儀器測試原理及功能請參閱參考文獻(62)。我們以 Laser 之 S-light 平行與垂直於 PI 試片的拉伸方向，可量測出其 In-Plane 的折射率(RI) n_x 及 n_y 及 PI 薄膜之厚度，使用 Laser 的 P-light，量測出 PI 試片在厚度方向(n_z)的折射率。由於在高拉伸力量下拉伸 PI 試片時會使 PI 薄膜產生 Necking 之現象，使拉伸膜的均勻度受到影響，所以

我們在量測折射率時,以 Laser 光源分別在每一 PI 薄膜試片作 3 點的耦合,求取不同位置的折射率偏差狀況,同時為了求得量測折射率值的穩定,需將 PI 薄膜試片固定於具有平坦表面的晶片之上。圖 4-4 是 D-B 與 6F-B 二種 PI 試片經拉伸後在不同拉伸比下,其 n_x 、 n_y 及 n_z 的折射率的差異比較圖。圖 4-4 展現出二種 PI 薄膜在不同拉伸延展比例下所引起的 n_x 、 n_y 及 n_z 的折射率差異。我們以 D-B 薄膜為例,分析 PI 薄膜雙折射變化與拉伸程度之關係,經由拉伸後的 D-B 試片的 n_x 及 n_y 值計算出其雙折射值($n_x - n_y$),參閱圖 4-5。由圖 4-5 中可以發現拉伸時之 Pre-load Force 是影響 PI 雙折射率的重要控制因素,當 Pre-load Force 由 0.01 到 0.3N,將引起 D-B 薄膜的雙折射率由 0.0004 到 0.0176。圖 4-4 中所顯現的不均勻雙折射性,是因為在高拉伸力(0.3N Pre-load Force)時所產生的試片 Necking 現象所導致,在低拉伸力下的試片其雙折射率值則是較為均勻。通常拉伸試片的點 2 位置(參閱圖 4-2(a)),因其接近 DMA 的拉伸部位,在拉伸時將是試片產生 Necking 現象最嚴重之位置。因為 DMA 2980 設備本身的限制,當以 Stress Relaxation 模式進行拉伸實驗時,因受限於設備 Chamber 的體積,無法再做更大的拉伸比實驗,所以當拉伸力量超過 0.3N 時會產生 PI 模式片的 Necking 現象,其結果將會導致試片在點 2 的位置會有一較高的雙折射率值,這一較高的雙折射率值使的試片整體雙折



4-4 Refractive indexes of each axis, n_x , n_y and n_z , in D-B films (a) and in 6F-B films (b) at different elongation ratios. The arrow in the illustration corresponds to the stretch direction applied on the PI films.

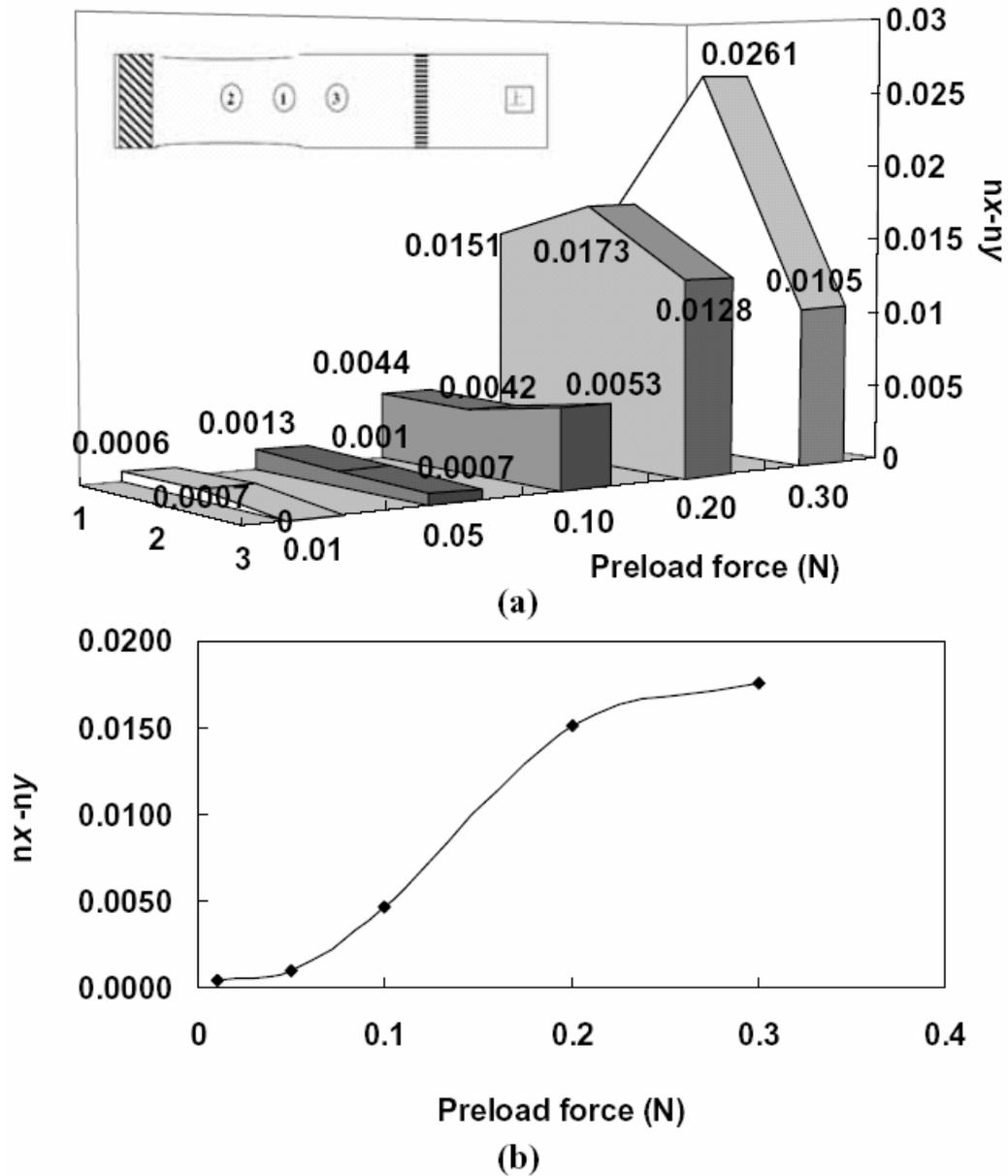


圖 4-5 The birefringence of stretched D-B films at different preload forces.

(a) shows the birefringence data that correspond to their measuring sites in each sample. (b) shows the correlation between the preload force and average birefringence of each stretched D-B film.

射率的平均值被提高。根據上述的數據分析顯示，PI 薄膜在拉伸試驗時的拉伸力量(Pre-load Force)控制，將會對所造成的雙折射率均勻度具有最重要的影響。

為了評估經拉伸 PI 薄膜的雙光軸補償特性，我們藉由 SPA-4000 所量測的 PI 薄膜雙折射率及厚度，可以簡單的計算出其在 In-Plane(A Plate)及 Out-of-Plane(C-Plate)的補償值，其計算公式如下：

$$R0(\text{In-Plane}) = (n_x - n_y) \times d(\text{PI film thickness}) \quad (4-1)$$

$$R_{th}(\text{Out-Plane}) = [(n_x + n_y)/2] - n_z \times d(\text{PI film thickness}) \quad (4-2)$$

我們也可以直接使用光學膜業界常使用的方法，直接量測得到 PI 薄膜在 R0 及 Rth 的補償值，將經拉伸之 D-B PI 膜試片委由廠商以此類型儀器(RETS-3200RF, Otsuka Electronics 公司製造)，作其雙光軸補償值之量測，並把所測得的結果與本論文所使用的 Prism Coupler 方法作一比較，其比較結果如圖 4-6。其中 D-B PI 薄膜試片是以圖 4-3 在不同拉伸長度下，所產生雙折射結果的試片與數據，由圖 4-6 所顯示的比較來看，兩種量測方法所得到的補償值呈現出相當的一致性，除了在高拉伸力下時因試片產生 Necking 現象(試片 4)，而使得在 R0 的比較上，兩種量測方法有較大的出入。試片 4 由 Prism Coupler 量測出 PI Δn 與厚度值，經計算後其補償值為 266.87 較以直接量測法所得到的 189.13 為高。由以上的結果得知，試片 4 及 5 在以 DMA Stress Relaxation 的方式下進行拉伸，雖然有同樣的拉伸比(Elongation Ratio)，但是因為使用不同的拉伸力量(Pre-load Force)所造成的試片 Necking 程度將會不同，對於最終補償值的大小也會呈現出不同。

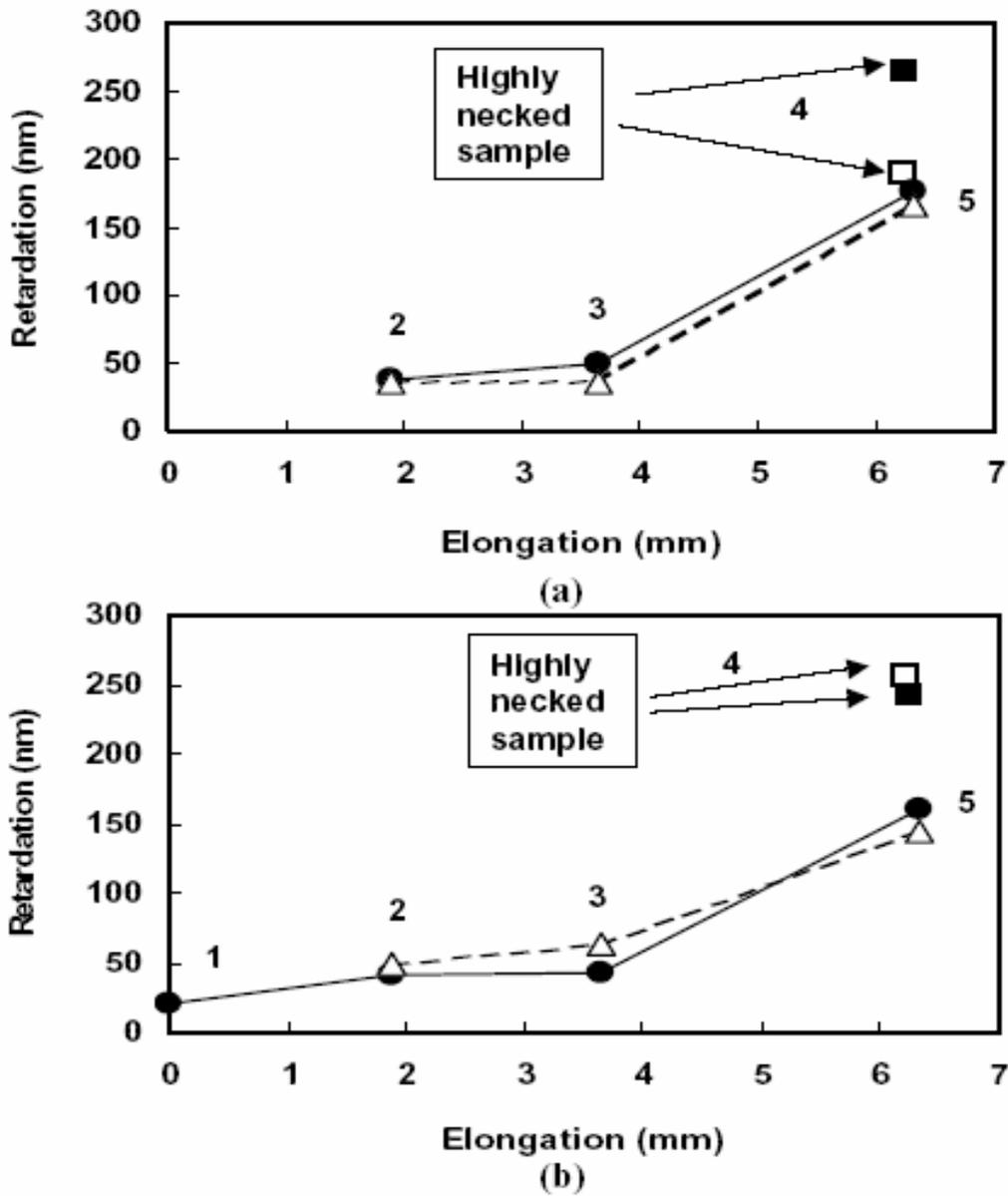


Figure 4-6 The retardations, R_0 (a) and R_{th} (b), of the stretched D-B films which were evaluated by a prism coupling method and a direct retardation measurement. The marked numbers are the sample IDs. (● and ■: by prism coupling method; □ and △: by direct retardation measurement) All data are the average value of three points on a sample including both methods.

Prism Coupling 是以很小的 Hi-Ni Laser Beam Size 來量測試片的雙折射率及試片厚度，進而算出其光學補償值，較以直接方法獲得的光學補償值應該具有較高準確性，而且可以局部的方式在試片上量測到小範圍的折射率變化，對於材料試片光學特性的分析很具有優勢。由以上的實驗結果顯示，PI 膜的雙光軸補償效果，可以藉由單軸拉(延)伸方式對 PI 薄膜進行 X-Y 方向的拉伸，而由拉伸後薄膜各方向折射率的量測，或是直接量取 PI 薄膜的補償值方式獲得實證。

4-1-4PI 結構與其光學異向性的關聯

接著我們來討論在拉伸試驗下，PI 分子結構對其雙折性的相互關連，圖 4-4(a)是 D-B PI 膜經拉伸後其 n_x 、 n_y 及 n_z 的變化，這是以不同拉伸比下所顯現的在 PI 薄膜各方向的折射率變化。因為脂肪族的二酐(D2192)與長鏈的二胺(BAPP)都具有軟(Soft)且易撓曲(Bended)的結構，因此其在 Out-of-Plane 的雙折射效應($n_x - n_y$)會較低，其值約只有 0.0007。當逐漸增加拉伸比後，PI 薄膜試片的 In-Plane 雙折射在經初始較慢的增加後，將會有急速增加的現象發生，比較有趣的是，此時它的 Out-of-Plane 雙折射性也隨著其拉伸比增加而明顯得增加。此現象表示 PI 薄膜在拉伸狀態下，在 n_x 及 n_y 折率改變的趨勢是相同的，這樣的結果在先期的研究中(51)已經被證實。但是我們發現經拉伸後 D-B PI 薄膜在 y 及 z 軸的折射率變化也幾乎相同，這是因為

D-B 結構的 PI 分子原本所具有的軟且易撓曲的特性所造成，這樣的分子結構使得 PI 分子較不易相互堆疊，使其 n_y 與 n_z 的差異無法增加。所以在 D-B PI 薄膜的拉伸實驗中，對 PI 分子鏈的重新排列的影響，在其 In-Plane 與 Out-of-Plane 是具有相同效果的。

圖 4-4(b)是 6F-B PI 膜經拉伸後其 n_x 、 n_y 及 n_z 的變化，顯現出當此結構 PI 膜經不同拉伸比後，其折射率變化較 D-B PI 薄膜來得大，以同一拉伸比(Elongation Ratio = 0.2)下，6F-B PI 膜的雙折射率是 D-B PI 膜的三倍。雖然 6FDA 及 BAPP 是屬完全的芳香族分子結構，但是其軟鏈極易撓曲的分子基團結構，使其在 Out-of-Plane 的雙折射性也不高(=0.0012)，不過因為 6F-B PI 分子鏈結構具有較大的偶極距(Dipole Moment)，在 PI 被拉伸的過程會產生高度的 Chain-Chain Interaction，因此在相同的拉伸比下，6F-B PI 較 D-B PI 薄膜顯現出較大的雙折射效應。因為在拉伸時 PI 分子結構會明顯的影響其雙折射效應，我們可以很容易的藉由不同的 PI 分子結構設計及控制其拉伸的條件，來獲得調控不同的 PI 膜光學補償特性，當然在做此設計時，同時必須考慮到一些其它特性的交互影響，例如 PI 透明性與其高 Dipole 結構間，在特性上相互違背的現實因素。

本段研究中，我們使用一種單軸拉伸之方式來製作 LCD 雙光軸的補償膜，增進其觀看視角。二種不同結構的 PI 薄膜在其 T_g 溫度進

行單向的拉伸，並藉由精確的 Prism Coupling 方式，量測其經拉伸後 n_x 、 n_y 及 n_z 的變化，由量測結果證實，此拉伸方式可以增加 PI 薄膜的雙折射性，再同時因為所選擇之 PI 分子結構具有高透明性，因此可被期望用來做一 LCD 的雙光軸補償膜之用。

4-2 聚亞醯胺結構對其拉伸雙折射性之影響

在本段研究中，我們將探討不同分子結構的 PI 薄膜，在經過單向拉伸試驗後，其在 In-Plane 的雙折射性變化。同時藉由模擬與運算方式，嘗試由 PI 分子結構的極化率與拉伸所引起的雙折射性間，提出一個模式 (Model) 來分析與預測不同結構 PI 薄膜的分子鏈排列與其雙折射性間之關係。



4-2-1 PI 合成與其特性測試

在本研究中，我們使用 4 種不同的二酐單體與 3 種不同結構的二胺單體，其單體結構如圖 4-7。利用這些單體設計與合成 7 種不同結構的 PI 分子，7 個 PI 的組成分別為 PMDA-BAPP、ODPA-BAPP、D2192-BAPP、D2192-ODA、6FDA-BAPP、D2192-DMDDM 及 D2192-DDM。我們設計各個 PI 的二酐與二胺的莫耳比為 1:1，選擇在 NMP 溶劑中進行聚縮合反應成 PAA，其固型份控制在 20%，詳細之反應程序及注意要項請參閱 3-5 之敘述。再將 PAA 以 3-6 所述之方

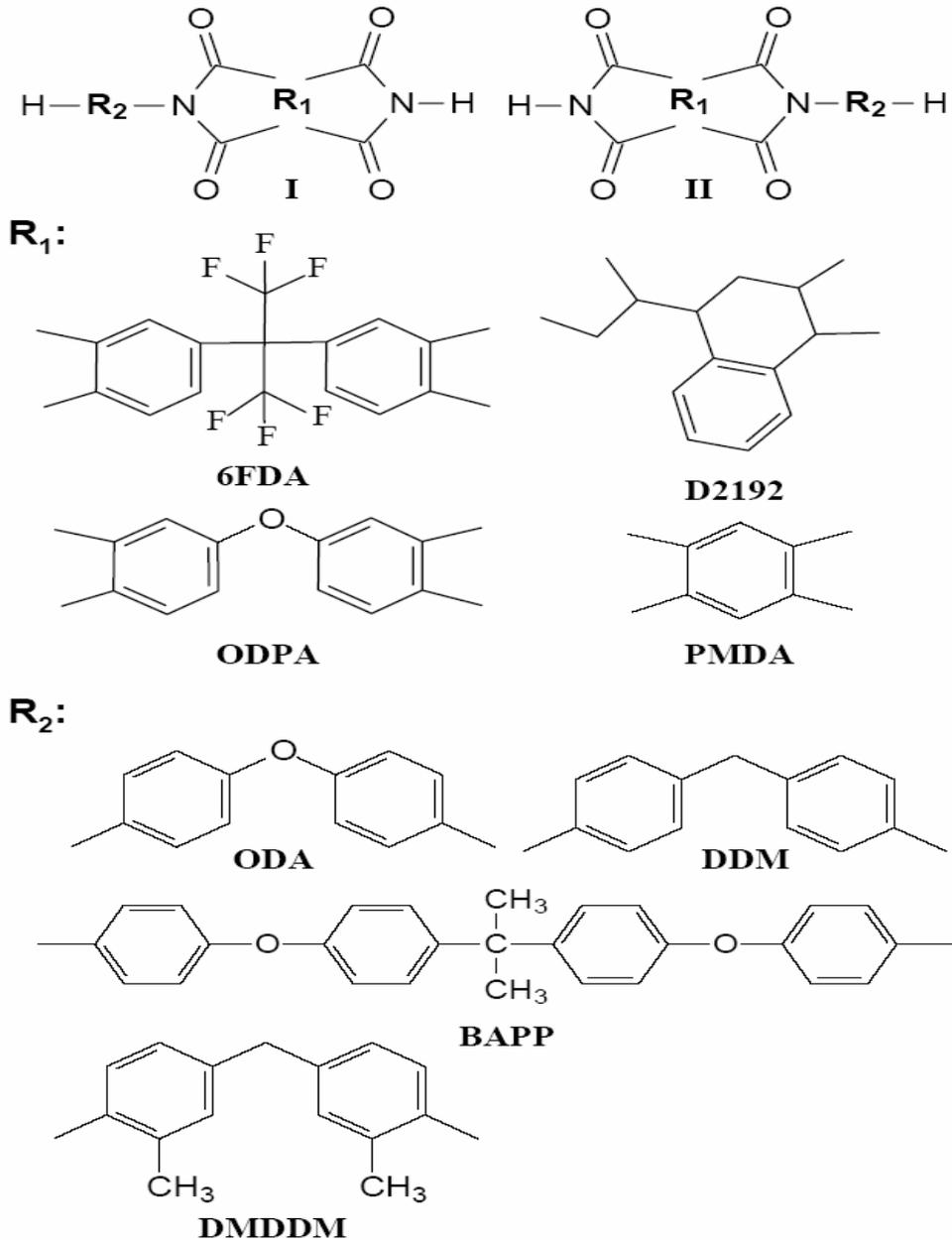


圖 4-7 6FDA, D2192, PMDA, ODPA, ODA, DDM, DMDDM, and BAPP used for synthesizing PIs in stretch-induced birefringence studies. 6FDA: Hexafluoro-isopropylidene dipthalic anhydride; D2192: 3,4-Dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalenesuccinic acid dianhydride; PMDA: 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic dianhydride; ODPA: 4,4'-Oxydipthalic anhydride; ODA: 4,4'-Oxydianiline; DDM:4,4'-Diaminodiphenylmethane;DMDDM:4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane;BAPP:4,4'-(4,4'-Isopropylidenediphenyl-1,1'- diyl)di-oxy dianiline.

法製成 PAA 薄膜，再以高溫環化成 PI 薄膜。我們以黏度法(參閱 3-7 所述)量測 7 種 PI 分子的間接分子量，其分別之 Inherent

Viscosity(η_{inh}):2192-BAPP=0.53,D2192-ODA=0.50,D2192-DDM=0.44, D2192-DMDDM=0.34,PMDA-BAPP=1.06,ODPA-BAPP=1.46 及 6FDA-BAPP=1.18 , 由分子量量測的結果可以知道 , 脂肪族的二酐單體因其結構缺乏拉電子之基團 , 無法與二胺單體有較佳的親核反應性 , 因此所合成之 PI 的分子量均較芳香族二酐單體所合成的 PI 為低 , 這點由 PI 合成的理論而言是符合的。

另外將所製成之 PI 薄膜以 ATR(Attenuated Total Reflectance)方式 (PerkinElmer Spectrum I)進行 IR 吸收光譜的量測 , 來確定 PI 薄膜完全的高溫環化(亞醯胺化) 同時也將所製成之各種 PI 薄膜以紫外光光譜儀作其透明度(Transparency)與霧度(Haze)的量測 , 我們使用搭配有積分球設計的 UV/Vis Spectrometer(PerkinElmer Lambda 900)來進行此項分析測試 , 相關的測試方式及 Haze 計算方法請參考 3-10 與 3-11 之敘述 。 圖 4-8 是 7 種 PI 薄膜的 UV 測試光譜 。

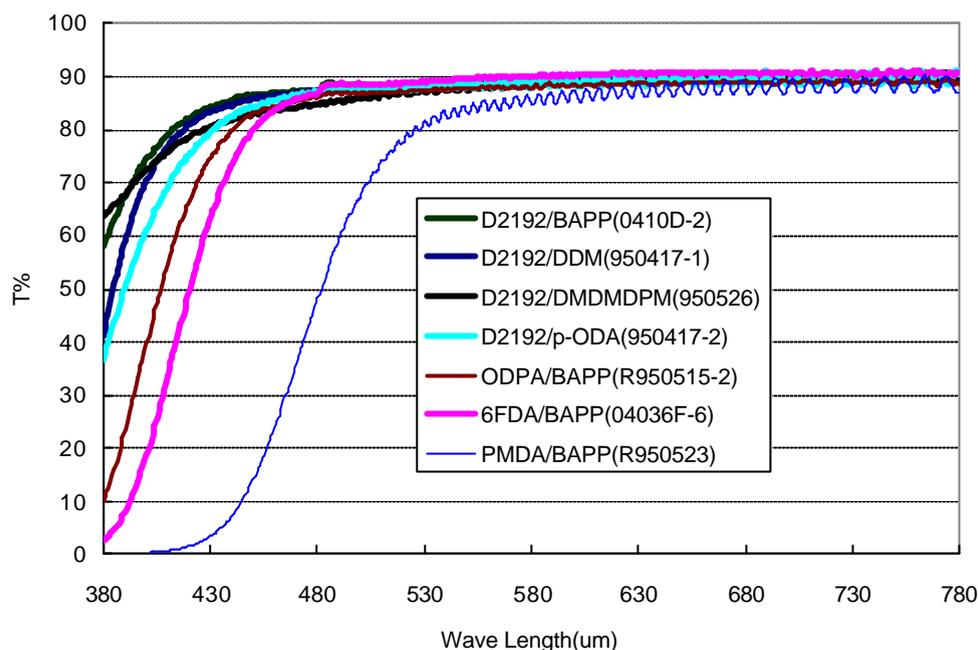


圖 4-8 7 種 PI 薄膜 UV 穿透光譜

從 UV 光譜中可以觀察出所有的 PI 薄膜均具有很高的透明度，在一般以 500nm 來定義薄膜穿透度下，這 7 種 PI 薄膜的穿透度都大於 80%，尤其是脂肪族的單體所合成的 PI 其穿透度更接近 90%。可見光區域的高穿透度是光學補償膜的重要規格，太低的穿透度將會削弱 LCD 背光光源的強度，造成 LCD 的對比度不佳。另外在 Haze 方面，7 種 PI 薄膜在經計算後，其 Haze 均維持在 0.1% 左右，者也表示 PI 薄膜的膜均勻性良好，不會造成光源的散射而削弱光強度，在實際業界對光學膜 Haze 的要求在 1% 以下，可見所合成製作的 PI 薄膜具有良好的 Haze 特性。表 4-1 將本研究中的 7 種 PI 膜的物性，包括 IR、透明性與 Haze 等作一整理。

表 4-1 Properties of Seven Polyimide Films.

Polyimide	Peaks in IR spectra	Transparency (%) (nm)	Haze (%)	Thickness (μm)
PMDA-BAPP	1776, 1718 (imide C=O); 1496 (Aromatic C=C stretch); 1376 (C-N stretch); 1229 (C-O)	0.24 (400) 83.09 (500)	0.18	18
ODPA-BAPP	1776, 1716 (imide C=O); 1496 (Aromatic C=C stretch); 1370 (C-N stretch); 1230 (C-O)	39.63 (400) 87.92 (500)	0.114	19
D2192-BAPP	1777, 1706 (imide C=O); 1496 (Aromatic C=C stretch); 1383 (C-N stretch); 1229 (C-O)	74.36 (400) 88.64 (500)	0.046	18
D2192-ODA	1776, 1702 (imide C=O); 1497 (Aromatic C=C stretch); 1376 (C-N stretch); 1232 (C-O)	60.98 (400) 87.8 (500)	0.107	26
6FDA-BAPP	1783, 1720 (imide C=O); 1498 (Aromatic C=C stretch); 1375 (C-N stretch); 1236 (C-O&C-F stretch)	18.67 (400) 89.58 (500)	0.13	28
D2192-DMDDM	1778, 1702 (imide C=O); 1501 (Aromatic C=C stretch); 1376 (C-N stretch)	72.28 (400) 87.35 (500)	0.125	17
D2192-DDM	1776, 1702 (imide C=O); 1510 (Aromatic C=C stretch); 1374 (C-N stretch)	70.32 (400) 88.51 (500)	0.156	36

4-2-2 DMA Creep 模式的拉伸

在 4-1-2 中，我們使用 DMA 內建軟體中的 Stress Relaxation 方式對 PI 薄膜進行拉伸試驗，此種拉伸模是在維持一定的應力下，以連續變化的拉伸力量對 PI 薄膜進行拉(延)伸。此種拉伸方式在拉伸試驗後段的高拉伸比時，會對 PI 薄膜試片產生 Necking 之現象，而造成

在高拉伸力時最終 PI 薄膜雙折射率的不均勻，而且此模式的拉伸在試片拉伸比上也受到限制，無法做更高拉伸比之實驗。為了擴展拉伸試驗的條件(突破拉伸比的限制)，我們以 DMA 2980 的另一種試片拉伸方式-Creep 模式，來取代之前的 Stress Relaxation 模式對 PI 薄膜試片進行拉伸實驗。Creep 模式是以最低的拉伸力量及最低的拉伸溫度的前提下，選擇 Pre-load Force(N)與 Isothermal Temperature($^{\circ}$ C)這二項為拉伸控制因素，在此狀態下的 PI 薄膜拉伸比是決定於其拉伸的時間，因此以此種方法進行 PI 薄膜試片的拉伸，將不會受到設備中 Chamber Size 之影響，可以進行較高拉伸比之實驗。

4-2-3 PI 結構對其光學異向性之探討

如同 4-1-3 所述，在本段研究中使用 Prism Coupling 方法來量測經拉伸過 PI 薄膜 n_x 、 n_y 及 n_z 的折射率，拉伸後 PI 薄膜的 In-Plane 雙折射率，可以由所測得的折射率計算而得到($n_x - n_y$)，因為還是有幾個 PI 試片在拉伸時產生 Necking 的現象，因此每個 PI 薄膜試片都進行 3 點之折射率與雙折射之量測。圖 4-9 是分別以 Stress Relaxation 及 Creep 模式拉伸 D-B 與 6F-B PI 薄膜試片，所產生的雙折射率的比較圖。Stress Relaxation 模式在拉伸試驗時會有 30% 拉伸比的限制存在，而在 Creep 模式在維持一個可以量測其折射率的試片面積下，其拉伸時之拉伸比可以接近到 130%。圖 4-9 中的 Error Bar 用來表示每

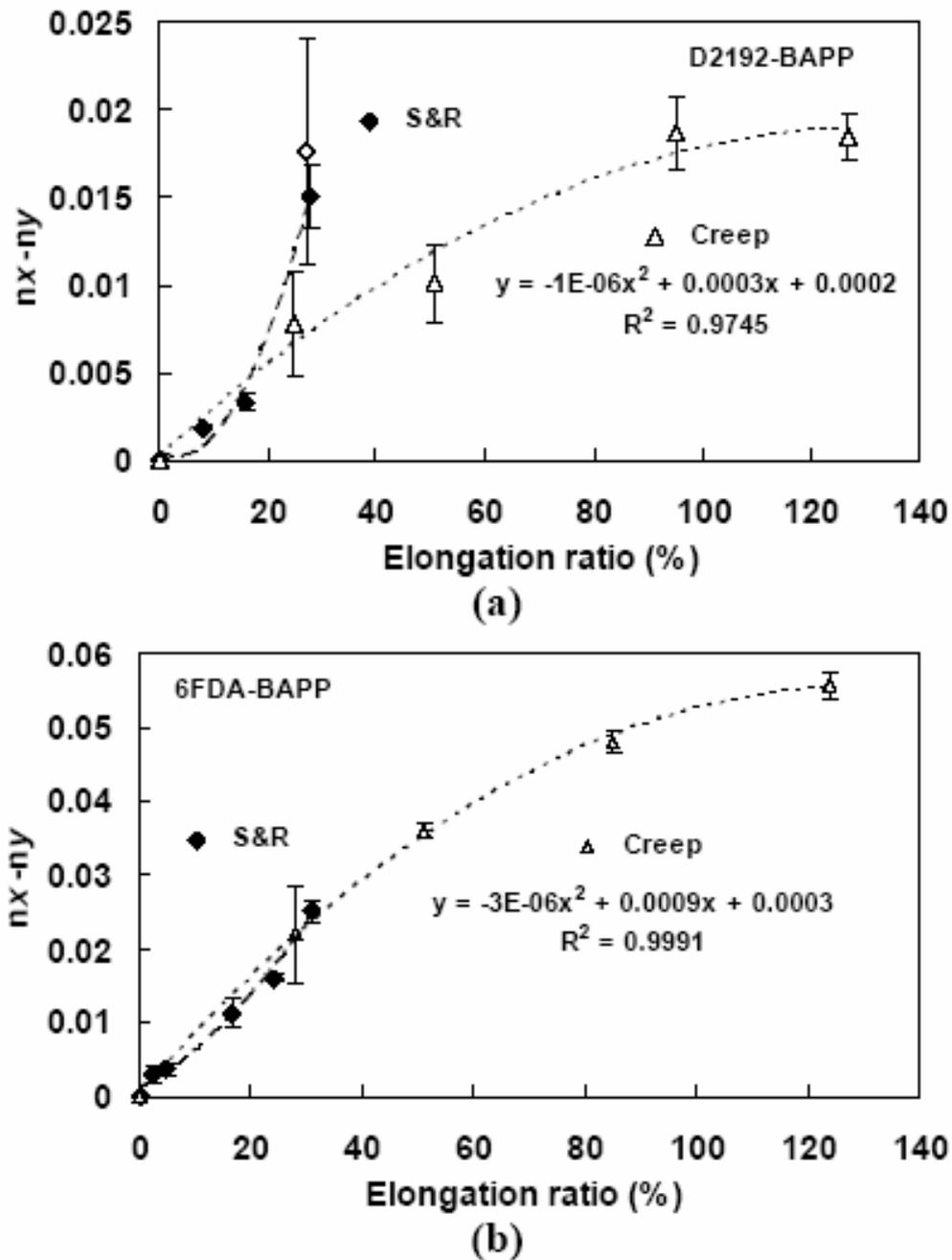


圖 4-9 Variations in in-plane birefringences (Δn) induced by both stretching methods of stress relaxation (S&R) and creep, compared with two polyimide films of D2192-BAPP (a) and 6FDA-BAPP (b) structures. The Δn data of each polyimide were fit to the curve of a binomial.

個 PI 試片跟其 3 點雙折射率平均值的誤差大小，由途中明顯的顯現

以 Stress Relaxation 模式的拉伸將會在高拉伸比的狀態下，引起較大的雙折射率誤差。事實上，Creep 模式的拉伸在低拉伸比時也有較大的雙折射率誤差，但其誤差值隨著拉伸比的增加而下降。對於這樣的現象，我們可以做以下的結論，以固定拉伸力持續對 PI 薄膜試片作拉伸的 Creep 模式，將在高拉伸比的拉伸狀態下獲得較穩定品質的 PI 薄膜，亦即可以得到較穩定的 PI 薄膜雙折射率值。因為這樣得結果，所以其它的 PI 薄膜都採用 Creep 模式進行拉伸試驗。同時在以 Creep 模式進行的 PI 膜拉伸試驗時，有些 PI 薄膜當其在高拉伸比時的雙折射率將會趨於一飽和(Saturation)狀態，其雙折射率可以符合二次方程(Binomial)的曲線。



圖 4-10 是 7 種不同 PI 結構的試片，在經過不同拉伸比的實驗後所顯現的雙折射率變化。在 4-1 的研究中，我們得知因拉伸所引發的雙折射率變化是與 PI 薄膜的結構有很大的關係，但 PI 的分子量會影響其因拉伸所引發的雙折射性嗎？我們以 D-B PI 薄膜為例，其在拉伸後顯現出最低的雙折射率變化，當以較高的分子量(High Inherent Viscosity)的 D-B PI 薄膜進行拉伸試驗，並量測觀察其雙折射率的變化時，發現 PI 分子量的大小對其雙折射率特性的影響相當小。另外我們合成一系列大小不同 Inherent Viscosity 的 PMDA-BAPP 及 ODPA-BAPP 的 PI，比較不同分子量的 PI 對其因拉伸所引起的雙折

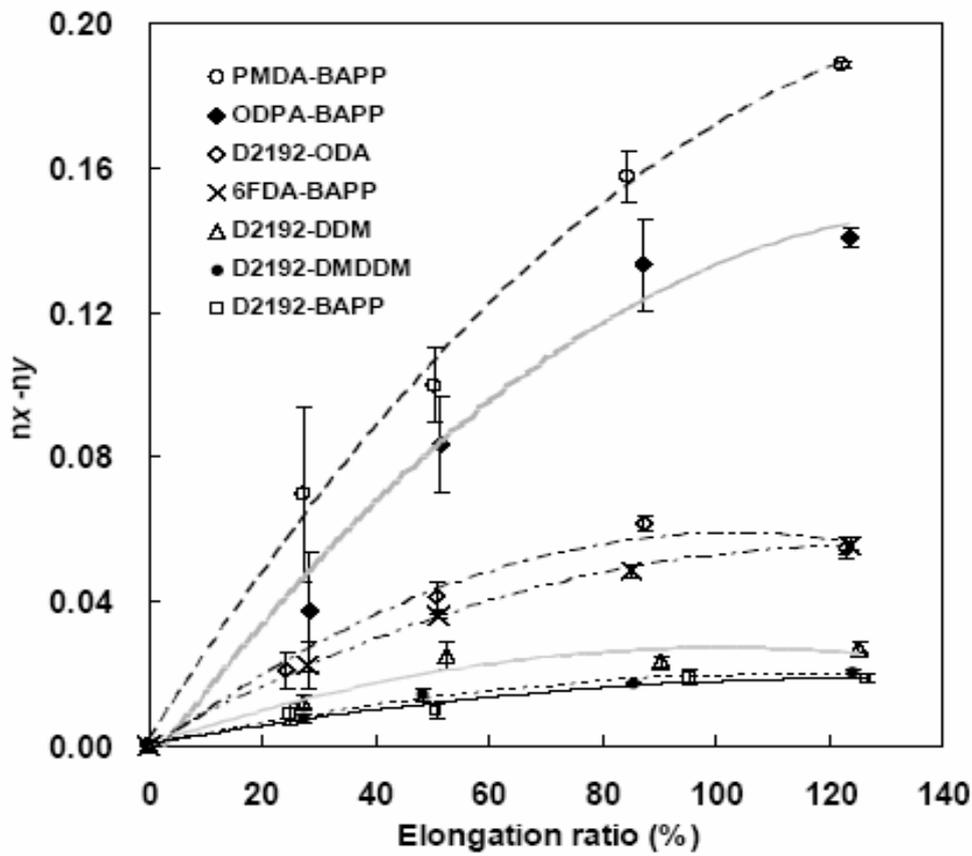


圖 4-10 Variations in in-plane birefringences induced from elongation change of PI films that were prepared from seven different PIs of D2192-BAPP, D2192-ODA, D2192-DDM, D2192-DMDDM, PMDA-BAPP, ODP A-BAPP, and 6FDA-BAPP. Each datum is the average value of three points on a stretched sample.

射率變化的關係，結果也同樣證實相同結構的 PI 分子量大小對其雙折射率的變化影響相當小。

圖 4-10 是將 7 種不同分子結構的 PI，按照其經拉伸試驗後所引起的薄膜雙折射率變化，由大到小在圖 4-10 中從上到下作排列，依照經驗法則，我們可以推測 PMDA-BAPP 的 PI 薄膜在經拉伸後，在同樣的拉伸比下可以獲得最大的雙折射率，原因起於 PMDA-BAPP PI

具有完全的芳香族主鏈及 PMDA 具有對稱的分子結構(較 Rigid), 因為結構所產生較強的 Chain-Chain Interaction, 所以會有較大的雙折射效應產生。但是另一方面, 我們又很難去說明為何 D2192-ODA 卻較 6FDA-BAPP 具有較高的拉伸雙折射率? 一個脂肪族或是半脂肪族主鏈結構的 PI 薄膜, 其拉伸雙折射率卻與一全芳香族 PI 相近, 因為有這樣子的狀況發生, 所以在研究上需要有一個理論方法, 來評估 PI 主鏈結構對其拉伸雙折射率之影響。

4-2-4 PI 雙折射性預測之模式建立

為了建立一個 PI 結構對其薄膜拉伸雙折射率影響的預測 Model, 我們以 ANDO's(50)所建置的模擬方法為基礎, 以估算之 Δn° (Intrinsic Birefringence)來探討拉伸與 PI 結構改變對雙折射性的影響。在本文中, 我們使用圖 4-7 上部的 PI 結構重單位(Repeat Unit)來做模擬的對象, 對於全芳香族的 PI 而言, 其 Repeat Unit 及 是相同的, 因為其具有對稱的二酐及二胺結構, 但是對脂肪族的二酸酐-D2192 而言, 因其屬於一不對稱的結構, 在模擬計算中需要考慮到其有二個不同的 Repeat Unit Model。

我們將 ANDO's 的模擬方法作二項的簡化動作, 首先, 我們使用商用的 Gaussian 98W 的計算軟體來估算各種 PI 結構 Model 的 Molar Volume(V_{mole}), 取代原來的 van der Waals Volume(V_{vdw}), V_{mole} 再經更

進一步的運算而轉換成 Molecular Volume(V_{molecule})。再來以 HyperChem Pro6 的商用軟體來估算每一個 PI 結構 Model 的 Polarizability Tensors(α_{xx} 、 α_{yy} 及 α_{zz})。我們將 PI 的 Polarizability Tensors 及 Molecular Volume(V_{molecule})數值估算進行簡化，至於 PI Repeat Unit 的分子架構的建立則是使用 HyperChem 軟體(HyperChem Pro6 version 6.03)，並且以半經驗式的 Hartree-Fock(HF)理論來進行修飾。Gaussian 98W 的套裝軟體(Version 5.4)以 HF 及 Density Function Theory(DFT)來做 7 種 PI 分 Repeat Unit 的計算，B3LYP 混合功能軟體被使用於 DFT 的計算之中，分子幾何型態是以 B3LYP/6-31G(d)的理論來做修飾，每一個 PI 的最終分子幾何型態是以 B3LYP/6-31+G(d)的理論來計算其分子極化率及莫耳體積，此方法在一些先前的研究中(50)都曾經被使用過。

表 4-2 是經由 Gaussian 98W 軟體計算出的 7 個不同分子結構 PI 的 Repeat Unit 長度(angstrom)、Molecular Volumes(V_{mole} : cm^3/mol)及每一個主要的 Polarizability Tensor(α_{xx} 、 α_{yy} 及 α_{zz} :arb. Unit)。同時包括以 TMA 量測出的 PI 薄膜 T_g 及其 In-Plane 與 Out-of-Plane 的折射率也列在表 4-2，量測 PI 薄膜的 T_g 主要用來決拉伸實驗中要使用的拉伸溫度，從表 4-2 及圖 4-11 中可以看出，具有結構對稱的芳香族二酐將會有較高的 T_g (PMDA-BAPP)，而脂肪族二酐及長鏈的二胺則展現

出較低的 T_g (D2192-BAPP)。在表中其它的數據還有 Average Polarizability per Volume($\alpha_{av}/V_{molecule}$)、Average Refractive Indices(n_{av})、Packing Coefficient(K_p)及 Intrinsic Birefringence(Δn^o)等各項以計算(50)

表 4-2 List of measured properties and simulation-estimated values of seven polyimides

Polyimide	V_{mole}	α_{ZZ}	α_{XX}	α_{YY}	$\alpha_{av}/V_{molecule}$	n_{TE}	n_{TM}	K_p	Δn^o	Repeat unit length	T_g (°C)
ODPA-BAPP	522.33	893.48	360.90	497.15	0.2751	1.6557	1.6554	0.319	0.404	30.270	253
PMDA-BAPP	391.70	645.36	515.96	327.40	0.3118	1.6698	1.6423	0.283	0.234	25.359	311
D2192-BAPP (I)	444.10	684.62	535.36	415.23	0.3021	1.6179	1.6172	0.277	0.189	27.905	251
D2192-ODA (I)	321.53	420.61	296.85	335.68	0.2687	1.6307	1.6306	0.316	0.149	17.267	289
6FDA-BAPP	424.83	718.19	640.95	464.75	0.3523	1.5996	1.5984	0.232	0.131	29.716	254
D2192-DMD DM (I)	367.24	430.55	377.36	324.60	0.2530	1.6075	1.6063	0.326	0.103	18.960	281
D2192-DDM (I)	345.17	389.93	354.55	317.00	0.2523	1.6305	1.6297	0.337	0.077	17.267	272
D2192-BAPP (II)	460.71	774.94	404.66	460.23	0.2920	1.6179	1.6172	0.286	0.305	27.026	251
D2192-ODA (II)	324.46	429.61	333.23	290.67	0.2664	1.6307	1.6306	0.319	0.168	17.004	289
D2192-DMD DM (II)	391.68	488.05	307.20	337.34	0.2373	1.6075	1.6063	0.348	0.212	19.05	281
D2192-DDM (II)	315.91	363.99	348.45	349.57	0.2758	1.6305	1.6297	0.308	0.021	17.4	272

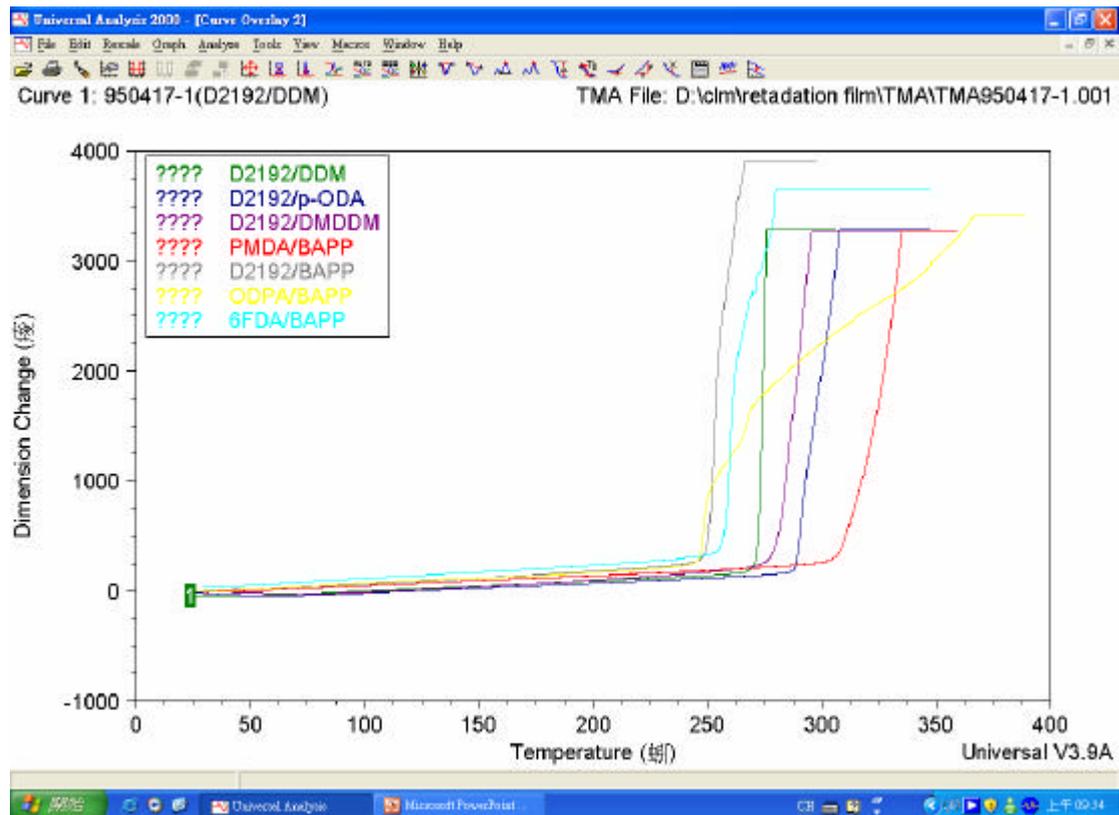


圖 4-11 7種不同結構 PI 薄膜的 TMA 量測圖

而得的 PI 薄膜特性。以 Gaussian 98W 軟體計算出的 3 個 Polarizability Tensor 中，以 α_{zz} 的數值最大，Z 軸代表其軸平行於 PI 的主鏈， α_{yy} 及 α_{zz} 是無法被單獨出來，它並不影響 α_{av} 的計算，至於 Repeat Unit 的長度是指 PI 重複單位(Determined the Gaussian View Program)中兩個原子中最長的距離，它非常接近於在 Z 軸的重複單位長度。表 4-2 中將估算出的 Δn° 從上到下的 7 個 PI(Repeat Unit)，由大到小遞減的方式排列，與圖 4-10 中所展現的 7 種不同分子結構的 PI，按照其經拉伸試驗後所引起的薄膜雙折射率變化，由大到小在 4-10 圖中從上到下作相同的排列，經過比較後，實驗所得與模擬推估的雙折射性

二者之間存在著一些差異。基本上只以實驗所得的 PI 薄膜拉伸雙折射率數據來估算 Δn° 是不太可能的，這是因為不同結構的 PI 在相同的拉伸長度(拉伸比)下，其分子鏈的排列程度不一定相同。但無論如何，經估算之 Δn° 與因拉伸試驗所獲得的雙折射率(Δn)與 PI 結構呈現類似變化關係，這意函著大部分的 PI 在相同的拉伸狀態下，有著類似程度的分子鏈排列。

為了簡化起見，我們將 D-2192 系列具有非對稱重複單位結構的 PI，所引發的議題在最後來討論，在此之前，是依照 PI Repeat Unit (圖 4-1)的模擬與計算結果來進行討論。表 4-2 中的 ODPA-BAPP、D2192-BAPP()及 D2192-DMDDM()與圖 4-10 的排列順序有差異，這些 PI 的拉伸雙折射率(Δn)相對於估算的 Δn° 為低，合理的解釋是以上這些的 PI 跟其它結構的 PI 薄膜在拉伸試驗時相比，產生較低程度的分子排列性，這項理由可以 Wide-Angle X-ray Diffraction 測試來確認，ODPA-BAPP 較 PMDA-BAPP 的 PI 薄膜顯現出比較低的結晶程度，這意味著 PMDA-BAPP PI 薄膜在拉伸試驗時，有較高的分子排列性。同時，在本研究中 D2192-BAPP PI 薄膜在進行拉伸試驗時，產生一個相當低度的結晶，比較 D2192-DMDDM PI 與 D2192-DDM PI，D2192-DMDDM PI 的結晶程度較低。在拉伸時產生相對低程度分子排列度的 D2192-BAPP PI 薄膜，從其具有最低的雙折

射率效應中得到證實。雖然 D2192-BAPP PI 薄膜經由運算所推估的 Δn° 很高，與實際量測的雙折射率結果有落差，證實要單純以 Δn° 來預測 PI 薄膜的拉伸折射率是會有誤差的。圖 4-12 是 ODPA-BAPP 與 PMDA-BAPP PI 薄膜在經過 130% 拉伸後的 X-ray Diffractograms，由

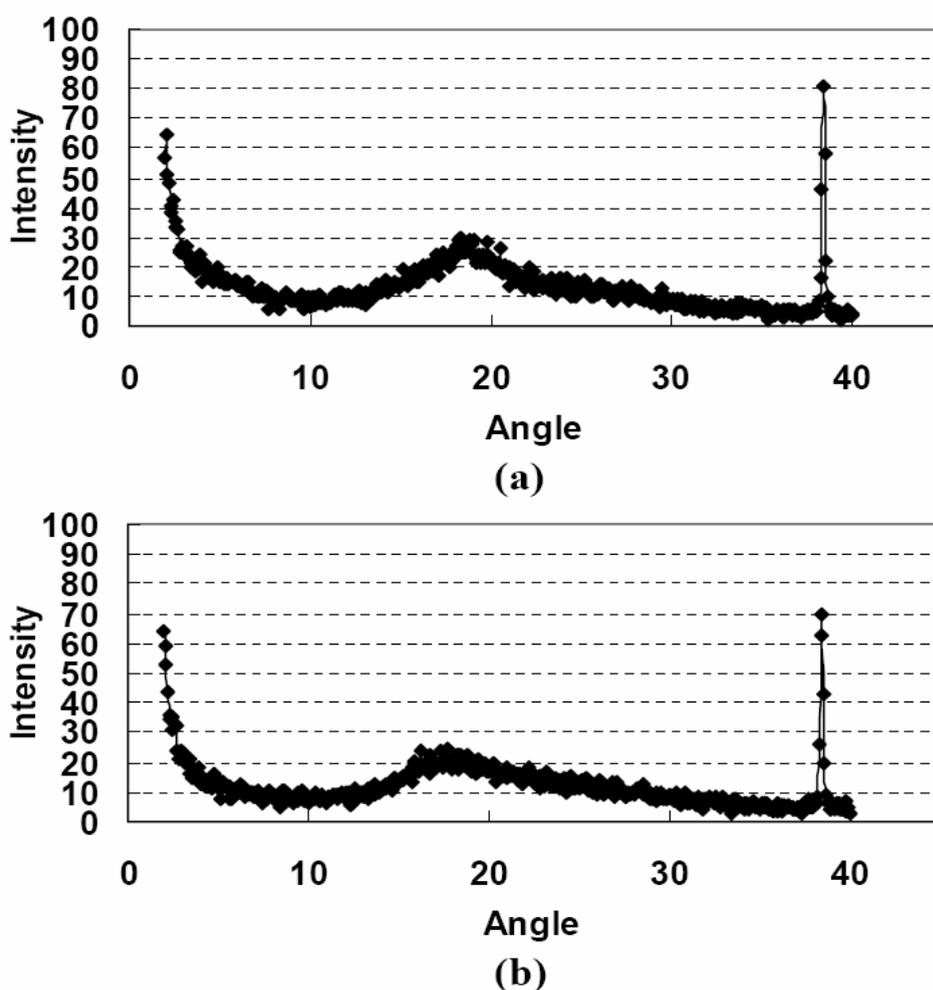


圖 4-12 Wide-angle X-ray diffractograms of stretched PI films of PMDA-BAPP (a) and ODPA-BAPP (b). The elongation of two PI films is 130%

圖中可觀察出 PMDA-BAPP 較 ODPA-BAPP PI 薄膜有較高的結晶性。在本研究中，以 ANDO's 方法所推算出的 Δn° 與以拉伸實驗所引

發的 Δn 及 X-ray 測試結果相較，雖然在一些地方有差異，但是二者間存在著一定的相關性，如果我們可以模擬之方式來估算 PI 分子鏈的排列性，那我們將可以在 PI 拉伸之前，經由模擬所獲知之拉伸雙折射率進行 PI 分子結構的設計，有效且迅速達到所要的 PI 光學異向特性，例如 PI 的透明度與其雙折折性在其分子結構設計上是相互違背的，如果有一套較準確的模擬預估 Model，可以用 PI 的分子結構作參數，在 PI 拉伸前預估想要的雙折射率，這對於如何在兼顧 PI 透明度與拉伸雙折射率特性時，選擇與設計 PI 的分子結構有極大的幫助。

4-2-5 PI 分子鏈的排列性



在本研究中，我們將表 4-2 中的 $\alpha_{av}/V_{molecule}$ 項進行修飾，提出一個由 $\alpha_{av}/V_{molecule}$ 與 PI Repeat Unit 所組成的公式(Formula)，來預測 PI 分子鏈的排列程度，提出的 Formula 如表 4-3。我們是依據 PI 分子鏈在排列時的 Chain-Chain Interaction 概念，作為預測 Formula 提出的主要依據，我們假設 PI 結構的 Dipole-Dipole Interaction 將是影響 PI 分子鏈產生 Chain-Chain Interaction 的最主要因素，它也是影響 PI 結構平均極化率(Average Polarizability)的重要因子，所以 $\alpha_{av}/V_{molecule}$ 項與 Dipole-Dipole Interaction 存在著一定的相關性，我們發現將 PI 的 Repeat Unit 長度加入 $\alpha_{av}/V_{molecule}$ 項中，可以更精確的預估不同結構 PI

表 4-3 Proposed formulas for predicting effect of chain-chain interaction on stretching of PI films

Polyimide	$[(\alpha_{av}/V_{molecule})/\text{repeat unit length}]^2$		Δn^o	
	I	II	I	II
PMDA-BAPP	0.000151	0.000151	0.234	0.234
ODPA-BAPP	0.000083	0.000083	0.404	0.404
D2192-ODA	0.000242	0.000245	0.149	0.168
6FDA-BAPP	0.000141	0.000141	0.131	0.131
D2192-DDM	0.000214	0.000251	0.077	0.021
D2192-DMDDM	0.000178	0.000155	0.103	0.212
D2192-BAPP	0.000117	0.000117	0.189	0.305

分子鏈的排列程度。PI 結構的 Dipole-Dipole Interaction 與分子主鏈中每單位長度的平均極化率有著正相關的關係，在學理上是可以被接受與認可的。但無論如何，這其中依然對於 Dipole-Dipole Interaction 如何影響 PI 分子鏈的排列沒有詳盡的說明，我們的假設是一較高程度的 Dipole-Dipole Interaction 將會引發一較高程度的 PI 分子鏈排列，有一些其它的因素會干擾我們所做的假設，例如 PI 薄膜的自由體積 (Free Volume)或是 PI 分子鏈的 Relaxation，這些因素都會增加或降低

PI 分子鏈在拉伸時的排列性。不過在 PI 分子排列極限到達之前，其分子鏈間的電氣吸引(包括 Dipole-Dipole Interaction)可以被認為是引發 PI 分子鏈排列的最有力因素。PI 分子排列極限將會出現於當 PI 分子鏈的 Relaxation 力量，大到足以破壞其分子鏈排列的情況下，此種狀況最常見的就是 PI 薄膜在高拉伸比的狀態時。圖 4-10 中，一些 PI 結構在高拉伸比下會產生雙折射率增加飽和(Saturation)的現象，這就是 PI 分子排列已經達到極限的狀況，出現雙折射率增加飽和(Saturation)的拉伸比與 PI 的結構相關，也就是不同的 PI 分子結構，其產生雙折射率增加飽和(Saturation)的拉伸比是不同的。

我們在表 4-3 所提出的 Formula 項中 $[(\alpha_{av}/V_{molecule})/\text{Repeat Unit Length}]$ 有一平方根(Square)，平方根所表示的是分子鏈間吸引力源自於兩個 PI 分子鏈間的 Interaction。經過以 Repeat Unit Length 修飾過後表示 PI 拉伸時其分子鏈排列性的因子，再搭配經計算推估的 Δn^0 的表 4-3，就與圖 4-10 以實際實驗所量測的 PI 薄膜雙折射率與 PI 結構之關係，呈現一致的效應。本研究中所提出的 Formula 方程所計算出的數值(F)，表現出可以相當精確預測 PI 薄膜分子排列程度的特性，舉例而言，經過 Formula 方程計算後，ODPA-BAPP PI 相較 PMDA-BAPP 有較低的 F 值，D2192-DMDMDDM PI 相較 D2192-DDM PI 亦有較低的 F 值，經由結果顯示，結合 Formula 與模擬數據來分析

PI 分子鏈排列的程度，與以 X-ray(圖 4-12)量測所得的結果具有一致性。經由以上的討論分析，我們獲得一個結論：結合 Formula 與模擬數據二者，可以用來預測 PI 分子鏈在拉伸實驗時的分子排列程度，運用分子鏈的排列性及模擬推算的 Δn° 數值，可以幫助我們在不用進行實驗下，快速的獲得 PI 結構與其光學特性間的關係。舉例而言，我們現在可以預估具有半脂肪族結構的 D2192-ODA PI 較全芳香族的 6FDA-BAPP 有較高的拉伸雙折射率，這是因為藉由表 4-3 中得知不論模擬推算的 Δn° 數值或是分子鏈排列程度(Evaluated using the proposed formula)二項數據，D2192-ODA 均較 6FDA-BAPP 為大。這樣的預測結果是相當有價值的，因為 D2192-ODA PI 較 6FDA-BAPP PI 有較高的可見光透明性(表 4-1 及圖 4-8)，如果 D2192-ODA PI 也有較大的雙折射率，那麼我們就可以考慮選擇 D2192-ODA PI 作為光學補償膜，其效果將會較 6FDA-BAPP PI 為佳。

一直到現在，以上的討論都瑣定在 Repeat Unit 的模擬分析上，不過 Repeat Unit 的模擬分析與 Repeat Unit 有所不同。舉例而言，大部分 Repeat Unit 的 Δn° 較 Repeat Unit 為高，這是因為 Repeat Unit 的 $\Delta\alpha(\alpha_{zz} - (\alpha_{xx} + \alpha_{yy})/2)$ 較 Repeat Unit 為高，這將導引出經由模擬計算後，Repeat Unit 將得到較大的 Δn° 。另外在 $\alpha_{av}/V_{\text{molecule}}$ 數值上，Repeat Unit 也同樣的較 Repeat Unit 為大。因此，在表 4-2

中所提出的 Formula 方程所計算出來的數值，也會與 Repeat Unit 及 Repeat Unit 對 Δn° 關係相同，亦即 Repeat Unit 會稍大於 Repeat Unit 。對於是哪一個 Repeat Unit 支配 PI 的特性，目前尚未有答案，我們可以假定 PI 的本質特性是由兩個不同的 Repeat Unit 之間結構來決定。更進一步說，PI 分子構型(Conformation)的改變，將明顯的影響其 $\Delta\alpha$ 及推算的 Δn° ，因此，在 PI 薄膜進行拉伸時，其 Δn° 是變動的，這是因為外力拉伸時造成 PI 分子構型的變化所致。例如 PI 結構中所使用的 ODA 單體，其具有一可輕易扭轉(Twist)的氧原子鍵結，因此很容易在拉伸過程中被扭轉而造成 PI Repeat Unit 結構構型的變化。按照先前的討論的結果，對於 PI 不對稱結構與分子鏈重排所引發的 Δn° 變異，應該做更進一？之研究來了解。

瞭解不同結構 PI 薄膜在拉伸過程中，影響 PI 分子鏈排列程度對其雙折射效應的控制參數與因子是非常重要的。在本研究中，我們採用了 Dipole-Dipole Interaction 理論，並提出一模式方程(Formula)來解釋與了解 PI 薄膜因為拉伸而引起的分子鏈排列行為，將對以 PI 的光學異向性應用於 LCD 視角補償有相當的幫助。但在另一方面，對於所提出之預估方法論述(Methodology)來探討 PI 結構與其拉伸雙折率間的關係，我們依然察覺有一些不足的地方。這些不足之處包括模擬運算數據的誤差、遺漏的控制因子及缺乏一專業的數學理論等，來

驗證所提出的 Formula 方程。另外，在不同的 PI 結構下，影響 PI 分子鏈排列性的一些控制因子，其影響程度將會不同，因此，所提出的 Formula 方成需要更多不同結構 PI 的檢驗，以獲取更精確預測之模式來準確預測 PI 分子鏈在拉伸過程中的分子排列性。



五、結論

PI 薄膜因為其結構的關係，原就具有 C-Plate($n_x = n_y > n_z$)之特性，我們使用單軸拉伸方式對所合成的 PI 薄膜進行拉伸實驗，在適當的控制其拉伸條件下，將可使 PI 薄膜具有雙光軸補償的光學特性，即具有 A + C Plate($n_x > n_y > n_z$)的特性，可用來作為高階 LCD 面板的光學補償增加其顯示視角與對比之用。我們以 DMA 的二種拉伸方式；Stress Relaxation 及 Creep 模式執行 PI 薄膜拉伸，可以精確的控制其拉伸條件，在高溫下(PI T_g 溫度)進行 PI 薄膜的拉伸，發現拉伸比是拉伸 PI 薄膜試驗的關鍵控制因素，它是主要影響 PI 薄膜在拉伸後產生雙折性大小的主要控制因素。二種拉伸模式中,Stress Relaxation 方式因在高拉伸比下容易產生 PI 薄膜試片的 Necking 現象，使 PI 薄膜的雙折射率不均且無法進行高拉伸比之實驗。Creep 模式是以最低的拉伸力量及最低拉伸溫度的狀態下進行 PI 薄膜拉伸，可以進行較高拉伸比之實驗。

我們使用 Prism Coupling 方式來量測拉伸後 PI 薄膜各軸向(n_x 、 n_y 及 n_z)的折射率與 PI 試片薄厚，因為是使用極小的 Laser 光源進行量測，可以小範圍局部精確測得 PI 薄膜的折射率，了解到經拉伸試驗後 PI 薄膜折射率變化的均勻性，量測結果顯示，以該法所測得的 PI 折射率經計算其光學補償值，與業界使用直接量測薄膜補償值方法

所得的補償值相較，發現二種方法間顯現出很好的一致性。

在研究中發現 PI 分子結構會明顯的影響其拉伸雙折射效應，於是我們合成一系列不同結構的 PI 進行該項特性探討，發現 PI 結構的 Chain- Chain Interaction 對於其雙折射效應有很大之影響，因 PI 結構的 Dipole-Dipole Interaction 將是影響 PI 分子鏈產生 Chain-Chain Interaction 的最主要因素，它也是影響 PI 結構平均極化率(Average Polarizability)的重要因子。高程度的 Dipole-Dipole Interaction 將會引發一較高程度的 PI 分子鏈排列，而在拉伸時所產生的高度分子鏈排列，將有助於 PI 薄膜獲得較大的拉伸雙折射效應。

為了建立一個 PI 結構對其薄膜拉伸雙折射率影響的預測 Model，我們以 ANDO's(50)所建置的模擬方法為基礎，以估算之 Δn^0 (Intrinsic Birefringence)來探討拉伸與 PI 結構改變對雙折射性的影響。為了補強 ANDO's 模擬估算方法的缺陷，我們在其 Model 中加入 PI 薄膜在拉伸時所產生的分子排列程度來修飾，這是考慮到 PI 結構分子鏈的 Chain- Chain Interaction 對於其雙折射效應，而 PI 結構分子鏈的 Chain-Chain Interaction 是與其分子的排列特性相關。於是依據前人之研究結果與加入 PI 分子排列之因素後，提出一個由 $\alpha_{av}/V_{molecule}$ 與 PI Repeat Unit 所組成的公式(Formula)，來預測 PI 分子鏈的排列程度，可以更精確的預估不同結構 PI 在拉伸製程後的雙折射效應，也就是結合模

擬推算的 Δn° (Intrinsic Birefringence)與 $\alpha_{av}/V_{molecule}$ 與 PI Repeat Unit 所組成的公式(Formula)Model, 來對 PI 薄膜的拉伸雙折性作預測。經由結果顯示, 結合 Formula 與模擬數據來分析 PI 分子鏈排列的程度, 與以實際量測 PI 薄膜拉伸後其雙折射率及 X-ray 量測所得的結果具有一致性。在論文中, 我們也探討了不對稱結構的 PI 構型在模擬計算時, 對其 Δn° (Intrinsic Birefringence)估算的影響, 經討論後可以說明 PI 分子構型(Conformation)的改變, 將明顯的影響其 $\Delta\alpha$ 及推算的 Δn° , 對於 PI 不對稱結構與分子鏈重排所引發的 Δn° 變異, 應該做更進一? 之研究來了解。結合 Formula 與模擬數據二者, 可以用來預測 PI 分子鏈在拉伸實驗時的分子排列程度, 運用分子鏈的排列性及模擬推算的 Δn° 數值, 可以幫助我們在不用進行實驗下, 快速的獲得 PI 結構與其光學特性間的關係。我們所提出的 PI 結構拉伸雙折射率預測模式還有一不足之處包括: 模擬運算數據的誤差、遺漏的控制因子及缺乏一專業的數學理論等, 來驗證所提出的 Formula 預測模式方程以及使用更多的不同結構 PI 來檢驗其準確性, 這些因素都可以作為將來的研究主題。

藉由 PI 結構模擬所得的 Intrinsic Birefringence(Δn°)及加入運用 PI 分子鏈排列性的參數, 我們可以預測 PI 薄膜的拉伸雙折射效應, 此種模式可以讓我們選擇適當的 PI 單體進行聚合, 合成所得的 PAA 經

製膜製程作成 PI 薄膜，再配合單軸拉伸的製程技術，選擇與控制拉伸力與拉伸比，可以經由以上的方式得到具有光學異向特性的 PI 薄膜，此 PI 薄膜具有 A + C Plate($n_x > n_y > n_z$)雙光學補償的特性，可以作為高階液晶電視(VA LCD TV)視角補償之用。



六、參考文獻

- 1.H. Ma, A. K. Y. Jen, L. R. Dalton: Adv. Mater. 14 (2002) 1339.
- 2.M. Zhou: Opt. Eng. 41 (2002) 1631.
- 3.S. Z. D. Cheng, F. Li, E. P. Savitski, F. W. Harris: Trip 5 (1997) 51.
- 4.F. Li, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng: Polymer 37 (1996) 5321.
- 5.J. Chen, K. H. Jyu, J. J. Souk, J. H. Kelly, P. J. Bos: SID98 Dig. (1998)
315.
- 6.Y. Saitoh, S. Kimura, K. Kusafuka, H. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 37
(1998) 4822.
- 7.M. K. Ghos, K. L. Mittal: Polyimides: Fundamentals and Applications.
New York : Marcel Dekker, 1996
- 8.J. M. Abadie, B Sillion: Polyimides and other High Temperature
Polymers. New York : Elsevier, 1991
- 9.D. Wilson, H. D. Stenzenberger, P. M. Hergenrother: Eds. Polyimides.
New York : Blackie, 1990
- 10.P. P. Policstro, J. H. Lupinski, P. K. Hernandez: Polymeric Materials
for Electronics Packaging and Interconnection. Am Chem Soc.,
Washington, DC, 1989, p140
- 11.S. Tamai, A. Yamaguchi, M. Ohta: Polymer 1996, 37, 3683

- 12.K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1993, 31, 2493
- 13.M. Ree, K. Kim, S. H.Woo, H. J. Chang: *Appl. Phys.* 1997, 81, 698
- 14.B. C. Auman, T. L. Myers, D. P. Higley: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1997, 35, 2441
- 15.A. Y. Ardashnikov, I. Y. Kardash, A. N. Pravidnikov: *Vysokomol. Soedin;* 13(8), 2092, 1971
- 16.A. N. Pravidnikov; I. Y. Kardash; N. P. Glukhoyedov, A. Y. Ardashnikov: *Vysokomol. Soedin;* 15(2), 399, 1973
- 17.L. W. Forst; J. Kesse: *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 1039, 1964
- 18.R. Ikeda: *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 4, 353, 1966
- 19.T. P. Russel; H. Guggen; J. D. Swalen: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 21, 1745, 1983
- 20.D. Y. Yoon; W. Parrisit; L. E. Degero; M. Ree: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 227, 387, 1991
- 21.H. M. Tong; K. L. Saenger; J. R. Edman: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 33, 1502, 1993
- 22.R. Unich; R. Torge: *Appl. Opt.*, 12, 2901, 1973
- 23.T. P. Russel; H. Guggen; J. D. Swalen: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*

- Ed., 21, 1745, 1983
- 24.D. W. Van Krevelen: Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structures, Elsevier, Amsterdam, 1976
- 25.J. Bicerano, Prediction of Polymer Properties, Marcel Dekker, New York, 1993
26. Seikei-Kakou Vol. 17 No. 9,2005
- 27.T. Miyashida; Y. Yamaguchi; T. Uchida: Jpn. Appl. Phys. Part 2, 34, L177, 1995
- 28.T. Uchida; T. Ishinabe; M. Suzuki: SID 96 Digest, 618, 1996
- 29.Y. Kume; N. Yamada; S. Kozaki; H. Hishishita; F. Funada; M. Higikigawa: SID 98 Digest, 1998
- 30.S. Nishimura; T. Toyooka; T. Matsumoto; H. Itoh; T. Satoh: SID 95 Digest, 567, 1995
- 31.T. Yamakaki; H. Kawakami, H. Hair: Color TFT Liquid Crystal Display, Semiconductor Equipment and Materials International, p87, 1996
- 32.H. Mori, Y. Nishiura; T. Nakamura; Y. Shinagaea: AM-LCD'96/IDW'96, Proceeding of the 3rd International Display Workshops, Kobe, V1, p189, 1996

- 33.M. LU; K. H. Yang: SID 00 Digest, 338, 2000
- 34.F. Li; F. W. Harris and S. Z. D. Cheng: Polymer 37, 5321, 1996
- 35.S. Z. D. Cheng; F. Li; E. P. Savitski and F. W. Harris: Trip 551,
1997
- 36.J. Chen; K. H. Jyu; J. J. Souk; J. H. Kelly; J. R. and P. J. Bos: SID98
Dig., p.315, 1998
- 37.Y. Saitoh; S. Kimura; K. Kusafuka and H. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys.
73, 4822, 1998
- 38.S. T. Wu and C. S. Wu: Liq. Cryst. 24, 811, 1998
- 39.I. M. Ward: Structure and Properties of Oriented Polymers (Applied
Science Publishers, U.K) Chap.12, p.413, 1975
- 40.M. Hasegawa; T. Matano; Y. Shindo and T. Sugimura:
Macromolecules, 29, 7897, 1996
- 41.C. C. Fay; D. M. Stoakley; and A. K. S. Clair: High Performance
Polymers 11 (1999) 145.
- 42.S. Ando; T. Sawada, and S. Sasaki: Polym. Adv. Technol. 12 (2001)
319.
- 43.J. A. Hinkley, J. F. Dezern; L. Feuz, D. Klinedinst: Polymer
Engineering and Science 44, 7; ProQuest Science Journals 1360.

- 44.W. M. Prest, Jr. and D. J. Luca: J. Appl. Phys. 50 (1979) 6067.
- 45.P. K. Tien: Appl. Opt. 10 (1971) 2395.
- 46.P. K. Tien: Applied Physics Letters 14 (1969) 291.
- 47.S. Osaki and K. Tashiro: Macromolecules 31 (1998) 1661.
- 48.S. S. Hardaker and R. J. Samuels: SPE ANTEC 39 (1993) 2900.
- 49.N. A. J. M. V. Aerle and A. J. W. Tol: Macromolecules 27 (1994) 6520.
- 50.Y. Terui and S. Ando: J. Polym. Sci. & Polym. Phys. 42 (2004) 2354.
- 51.M. Hasegawa; K. Okuda; M. Horimoto; Y. Shindo; R. Yokota, and M. Kochi: Macromolecules 30 (1997) 5745.
- 52.T. P. Russell, H. Gugger, J. D. Swalen: J. Polym Sci Part B: Polym. Phys. 21 (1983) 1745.
- 53.L. Lin, S. A. Bidstrup: J. Appl. Polym. Sci. 49 (1993) 1277.
- 54.H. Hatori, Y. Yamada, M. Shiraishi: Carbon 31 (1993) 1307.
- 55.M. Ree, C. W. Cho, M. J. Goldberg: J. Appl. Phys. 75 (1994) 1410.
- 56.H. Nomura, M. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 81 (1996) 5825.
- 57.M. A. Perez, Y. Ren, R. J. Farris, S. L. Hsu: Macromolecules 27(1994) 6740.
- 58.G. D. Hietpas, D. L. Allara: J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys: 36 (1998) 1247.

59.S. Matsuda, S. Ando: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 41 (2003)
418.

60.W. M. Prest, D. J. Luca: J. Appl. Phys. 1979, 50, 6067

61.P. K. Tien: Appl. Opt. **10**, 2395, 1971

62.Prism coupler – www.sairontech.com

63.Polarizers-Theory and Applications, 2005 PIKE Technologies



七、期刊著作

1. Jinn-Shing King, Wha-Tzong Whang, Wen-Chin Lee and Li-Ming Chang “The Generation of Biaxial Optical Anisotropies in Polyimide Films by an Uniaxial Stretch Method” Japanese Journal of Applied Physics, Part 2, Letter. Vol. 45. No. 19, 2006, pp501-504
2. Jinn-Shing King, Wha-Tzong Whang, Wen-Chin Lee and Li-Ming Chang “Effect of Backbone on the Biaxial Retardation of Polyimide Films in Uniaxial Stretch” Materials Chemistry and Physics 103 (2007) pp35-40
3. Jinn-Shing King, Wha-Tzong Whang, Wen-Chin Lee and Li-Ming Chang “Structural Effect on Stretch-Induced Birefringence in Polyimide Films” Journal of Applied Physics,(Accepted, 2007)

