嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

不同厚度 PDLC 膜電光性質探討

計畫類別：☑個別型計畫　　□整合型計畫

計畫編號：CNAC-91-01

執行期間：91 年 1 月 1 日至 91 年 12 月 31 日

計畫主持人：蕭明達

共同主持人：

計畫參與人員：

執行單位：醫藥化學系

中華民國　九十二　年　二　月　　日

計畫名稱：不同厚度 PDLC 膜電光性質探討（The study of different film thickness to the electro-optical properties of the PDLC film）
計畫編號：CNAC-91-01
執行日期：91/1/1～91/12/31
計畫主持人：蕭明達
執行單位：嘉南藥理科技大學醫藥化學系

一、中文摘要

本報告主要的目的在探討不同厚度環氧樹脂系高分子分散液晶膜（PDLC）之形態學及電光性質研究。研究內容是以二種不同當量比的環氧樹脂/熱硬化劑配法，藉由偏光顯微鏡(POM)觀察 PDLC 膜組成物中液晶相分離形態學，並討論液晶與樹脂基材之間的相容性。而後以五種不同間距膜厚度配上二種不同當量比的環氧樹脂/熱硬化劑之不同加工方式製成之 PDLC 膜，測量其電光性質(V_{th}、T_{off}、T_{on})，研究結果發現，以環氧樹脂/熱硬化劑（當量比）為 1：1，間距膜厚度為 12μm，並以室溫下冷卻所製成之 PDLC 膜，可獲得較理想的驅動電壓（V_{th}）及較佳的對比度（C.R.）。因此此顯示膜可應用於電子顯示及光控制元件上。

英文摘要

We study the effects of different film thickness on the electro-optical properties and morphology of liquid crystal droplets. In this study, the phase diagram and POM (Polarized Optical Microscopy) are used to understand the miscibility of liquid crystal and epoxy resin, and the phasing out of the liquid crystal in the film as well. UV/Visible photometer is utilized to measure the electro-optical properties of the PDLC film obtained through the various processes. It is found that the PDLC film remains opaque when uncharged. As the applied voltage is higher than the threshold voltage, the film is turning into clear. In equivalent weight ratio of Epoxy/curing agent being 1/1, film thickness being 12μm and the PDLC prepared by using room temperature cured method has a low threshold voltage and better contrast ratio. This PDLC film can be utilized in making display and optical devices.

二、計畫緣由與目的

從西元 1888 年奧地利植物學家 Friedrich Reintzer 首先發現液晶，液晶的研究與發展，至今約有百多年的歷史。現階段液晶儼然成為各種攜帶型電子和資訊產品不可或缺的顯示體，而更隨著消費者及新興應用市場對顯示器產品性能提昇的需求越來越殷切，使得顯示元件有朝向輕、薄、短、小、耗電量低的趨勢發展。

目前市面上的液晶顯示器以扭轉向列液晶型（Twisted Nematic, TN）或超扭轉向列液晶型（Super Twisted Nematic, STN）為主，其顯示原理是利用液晶分子的旋光特性，控制入射光的極化方向，使入射的光線能通過上下兩片偏光板而產生顯示的效果。然而此類必須加裝偏光板，使光的使用效率降低許多，且於製作時必須做表面配向，使大面積的顯示器不易製備，加上嚴密封裝條件的限制，因而有亮度灰暗、尺寸小、視角狹窄及產品良率偏低的瓶頸，有待突破。

一種由液晶形成微滴(LC droplets)均勻分散在高分子基材(Polymer matrix)的電光性複合膜，亦稱高分子分散液晶膜(Polymer Dispersed Liquid Crystal；PDLC), 能克服上述的缺陷，增加了這類顯示元件在市場上的競爭力, PDLC 膜的操作原理是利用外加電場改變膜中液晶分子的排列，使液晶與高分子基材的折射率吻合，形成光學等向性介質而達到顯示效果。因此原本光散射狀的膜快速轉成透明狀態，而具有明暗對比的顯示功能。此類顯示元件不需要偏光板、視角大、光透過率高、不需表面配向、容易大型化、抗震抗壓、回應速度快，變為其代表的優點。

本研究採用單樹脂系統，以熱可硬化的環氧樹脂(DER736)及熱硬化劑(An2143)為主體，加入促進劑(PMU)及液晶(E63)，混合形成一均勻溶液，再以熱硬化的聚合方式硬化，隨著硬化反應的進行，液晶逐漸析出而以微滴型態分散於高分子基材中，形成固態液晶膜。研究中，針對以高分子基材配方及加工方式不同所製備的 PDLC 膜，探討其對電光性質的影響。

三、實驗

（一）、試藥及原料

熱硬化環氧樹脂(DER736)為美國 Dow Chemical 公司產品，是 Polypropylene diepoxide 型環氧樹脂；熱硬化劑 An2143 為 Anchor Chemical 公司產品；促進劑(3-phenyl-1,1-dimethylurea,PMU,Omicure94) 為 Omicure Chemical 公司產品；液晶(E63)為 Merck Industrial Chemical 公司產品；導電玻璃(Indium-Tin-Oxide)為 Merck Balzers 公司產品。

（二）、樹脂系統的配法

本實驗採用單樹脂系統，以熱可硬化的環氧樹脂(DER736)及熱硬化劑(An2143)，分別依 1：1及 1：1.5 二種

當量比混合，再加入4phr的促進劑(PMU)，形成一均勻溶液，作為PDLC膜中之高分子基材。

（三）、組成物之相容性與型態學之觀察

液晶(E63)與環氧樹脂(DER736)或熱硬化劑(An2143)或促進劑(PMU)三或四成份依不同比例混合，其中液晶(E63)佔總重量的30~70%。取適量混合溶液置於具有加熱平台的偏光顯微鏡下觀察。其過程為先將溫度升至液晶Nematic相消失，再以2°C/min的降溫速率冷卻測試樣品，於降溫的過程中觀察液晶的相分離行為，並記錄液晶與樹脂基材之間的相分離溫度。

（四）、高分子分散液晶膜的製作

將配好的樹脂系統與液晶依適當重量比加熱混合，形成一均勻溶液，將控制厚度的間隔膜置於ITO導電玻璃上，取適量的混合物於間隔膜中，並覆蓋上另一片ITO導電玻璃，以長尾夾夾緊，置於烘箱中行熱硬化反應。熱硬化反應的條件採用兩段式(以70℃加熱80分鐘後，再以90℃加熱60分鐘)加熱法，而膜的冷卻方式亦分別為室溫與回火二種(回火是指加熱後，樣品置於烘箱中不取出，並立即將電源關掉。)

（五）、高分子分散液晶膜的電光性質測試

（1）、穿透率與電壓之測量

使用穿透式測量之光學裝置(UV/Vis分光光度計)，入射光訂為546nm，並使其入射方向垂直於PDLC薄膜，而外加電壓以三用電表和可變電壓器來控制，每2V調一次至100V為止，穿透率可由儀器直接讀出，記錄在不同電壓下的穿透率。

（2）、驅動電壓及飽和電壓之測量

測得不同電壓的穿透率後，可利用圖 1 的方法求得驅動電壓(Threshold Voltage)及飽和電壓。另外，對比度(Contrast Ratio)定義如下：

$$Contrast\ Ratio = \frac{T_{\max}}{T_{off}}$$

T_{max}：施加外電壓的最大穿透率

T_{off}：未施加外電壓的穿透率

四、結果與討論

（一）、高分子分散液晶膜組成物之相容性及型態學

（1）. E63、DER736及An2143三成份間及E63、PMU、DER736及An2143四成份間之相容性

將E63、DER736及An2143混合均勻，其中E63的重量佔30~70wt%，取適量置於偏光顯微鏡下，先升溫至液晶的Nematic消失，再以2℃/min的速率降溫，觀察液晶Nematic相再次出現的溫度並記錄之。圖 2 為E63、DER736及An2143三成份間之相圖，其中DER736與An2143的當量比分別為1：1及1：1.5。由圖中可知，隨著液晶含量的增加，液晶的相分離溫度亦隨之上升，當DER736與An2143非等當量時，其相分離溫度皆比等當量的組成（1：1）低。圖 3 為E63、PMU、DER736及An2143四成份間之相圖，可知再加入第四成份並未影響系統，但依然可以看出隨著液晶的增加，其相容性均會降低。

（2）. E63、PMU、DER736及An2143四成份間之型態

DER736 與 An2143 分別以 1:1 及 1:1.5 的當量比混合，再加入 PMU 及液晶，液晶含量佔 50wt%，觀察方法同（一）-(1)。混合物在室溫下為乳白色不均質溶液，未經熱處理時，所呈現的液晶微滴型態為規則而細小的顆粒(如圖 4 所示)，當溫度上升至 70℃時，原來在室溫下出現的液晶微滴消失，從偏光照片中看不到任何結晶型態(圖 5)，即表示 E63 與高分子基材互溶成均相。接著以 2℃/min 的速率降溫，當溫度降至 49.9℃時，開始有代表液晶微滴的亮點出現(圖 6)。隨著溫度持續下降，有愈來愈多的的 E63 產生相分離，逐漸形成液晶微滴(圖 6)，此時高分子基材仍具流動性，液晶微滴因而相互接觸凝集而成長，形成不規則且大小不一之液晶微滴。當 DER736 與 An2143 非等當量時，其液晶微滴的形成、成長及其型態亦同於 1：1 的情況。然而降溫過程中所形成的液晶微滴均比 1：1 的系統不規則，而且所凝聚的液晶微滴亦較大(圖 7～ 圖 8)

（二）、高分子分散液晶膜之電光性質

（1）. 間距膜厚度不同對 PDLC 膜之電光性質之影響

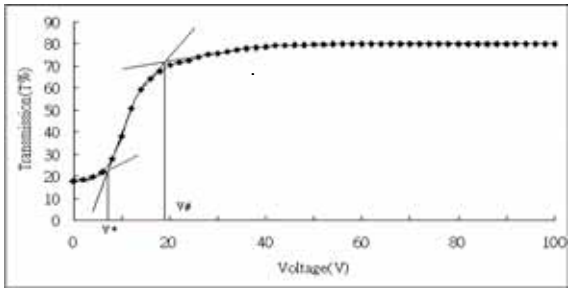
圖 9 為不同間距膜厚度下，環氧樹脂/硬化劑（當量比）1：1.5，以 70℃加熱 80 分鐘，再以 90℃加熱 60 分鐘，室溫下冷卻之電壓對穿透率之圖，可看出，當間距膜厚度增加時，其驅動電壓（V_{th}）及飽和電壓（V_{sat}）有上升的趨勢，而穿透率（T_{off}、T_{on}）有下降的趨勢，其原因是當間距膜之厚度增加時，使環氧樹脂與胺類硬化劑有更加足夠的空間行交連作用，使得材料較為堅硬，另一可能是有較多的樹脂材料必須通過。

（2）. 當量比對 PDLC 膜之電光性質之影響

圖 10 為不同當量比，相同 12μm 之間距膜，以 70℃加熱 80 分鐘，再以 90℃加熱 60 分鐘，室溫下冷卻所得之電壓對穿透率之圖，可發現當硬化劑過量時，其驅動電壓（V_{th}）與對比度（C.R.）均有升高的趨勢，而穿透率(T_{off} 、 T_{on})均有下降的趨勢，其原因為當胺類硬化劑過量時，會行 1 級胺的加成反應，會形成線性結構，且由於上述系統的硬化反應較完全，造成硬化後的高分子基材結構較結實，進而促使電阻值上升，致使微滴中液晶分子較不易感受電場，故其驅動電壓較高，相對的其穿透率(T_{off} 、 T_{on})亦因而降低。

（3）. 冷卻方式不同對 PDLC 膜之電光性質之影響

圖 11 為冷卻方式不同，相同當量比，相同 12μm 之間距膜，以 70℃加熱 80 分鐘，再以 90℃加熱 60 分鐘所得之電壓對穿透率之圖，可發現當硬化劑含量較大時，以回火方式冷卻形成的膜，其驅動電壓（V_{th}）及對比度（C.R.）均有偏高的趨勢，而穿透率（T_{off} 、T_{on}）亦有偏高的趨勢。以回火方式冷卻，可能增加樹脂硬化程度，而使樹脂較為堅硬，導致 PDLC 膜的驅動電壓上升。



V*:驅動電壓

V#:飽和電壓

圖 1 驅動電壓與飽和電壓之量測

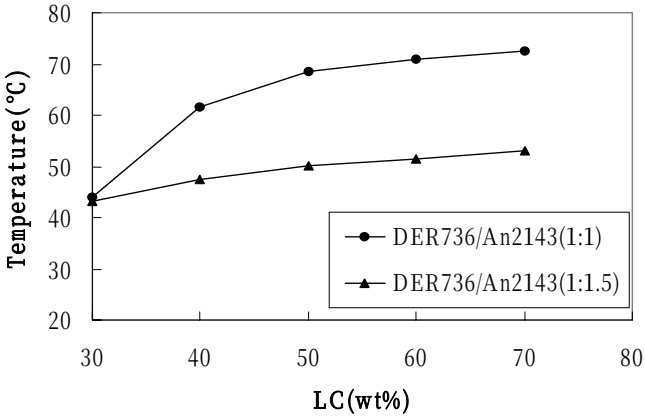


圖 2 DER736、An2143與E63三者混合之相圖

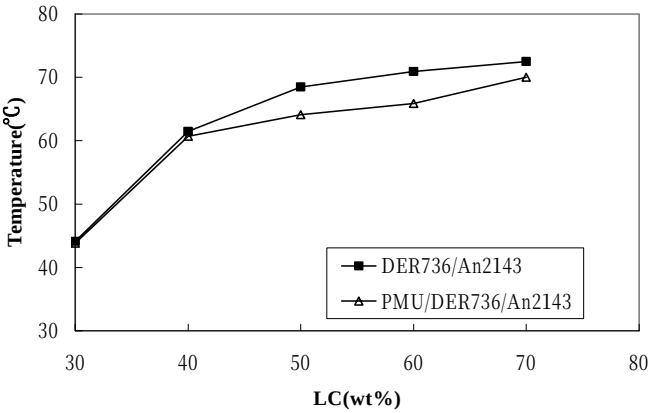


圖 3 E63與當量比1：1之DER736和An2143之相圖

參考文獻

1.松本正一，角田世良 著，黃瑞祥 譯，液晶之基礎與應用，國立編譯館，1996.

2.***S. T. Wu***, Liquid Crystals Display，1995 in National Chiac Tung University.

3.***K. Takizawa, K. Kodama and K. Ksihi***, Appl. Opt. Vol. 37, p3181, 1998.

4.***G.H. Heilmeier,I.A. Zanoni,and L.A. Barton***, Proc.IEEE 56, 1162, 1968.

5.陳連春，彩色液晶顯示器—原理與技術，建興出版社，1995 年。

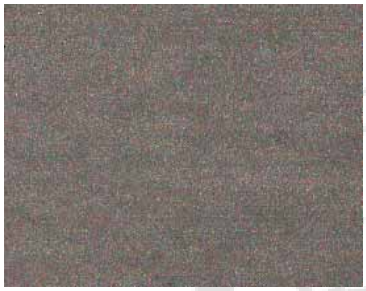
6.***G. Chidichimo, G. Arabia,J.W. Doane, and A. Golemme***, Liquid Crystals, Vol 5,Iss 5, p1443, 1989.

7.***E.Shimada and T.Uchida***,Jap J.Appl.Phys., Vol 131,p352,1992.

室溫(偏光下)

圖 4 室溫下基材與液晶間的偏光照片（倍率 800）

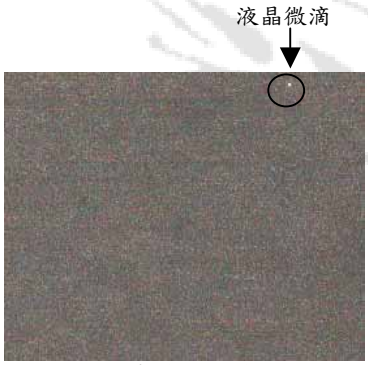
(DER736/An2143（1：1）當量比，E63 含量為 50wt%)



70.0℃(偏光下)

圖 5 加熱時基材與液晶間的偏光照片（倍率 800）

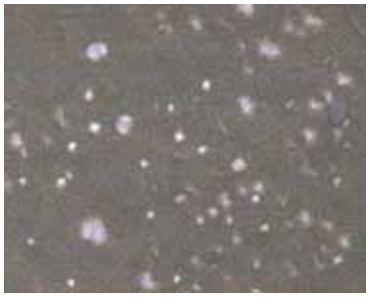
(DER736/An2143（1：1）當量比，E63 含量為 50wt%)



49.9℃(偏光下)

圖 6 降溫後液晶微滴重新析出的偏光照片（倍率 800）

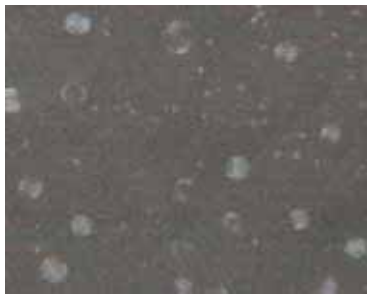
(DER736/An2143（1：1）當量比，E63 含量為 50wt%)



32.4℃(偏光下)

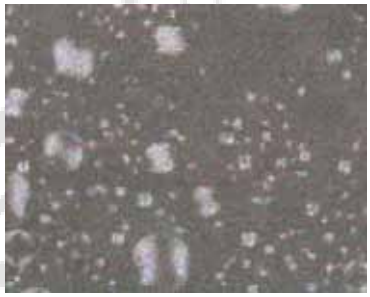
圖 7 降溫後液晶微滴重新析出的偏光照片（倍率 800）

（DER736/An2143（1：1）當量比，E63 含量為 50wt%）



(a) 室溫(偏光下)

(b）70.0℃ (偏光下)



(c)34.8℃(偏光下)

圖 8 基材與液晶間的偏光照片（倍率 800），

DER736/An2143（1：1.5 ）當量比(a 室溫；

b 加熱時；c 降溫後)

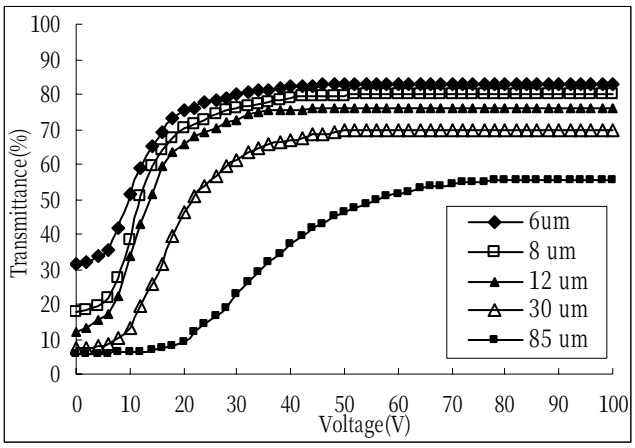


圖 9 在不同膜厚下，環氧樹脂/硬化劑（當量比）為 1:1.5 以 70℃加熱 80 分鐘，再以 90℃加熱 60 分鐘，室溫方式下冷卻，所製備之 V-T 曲線

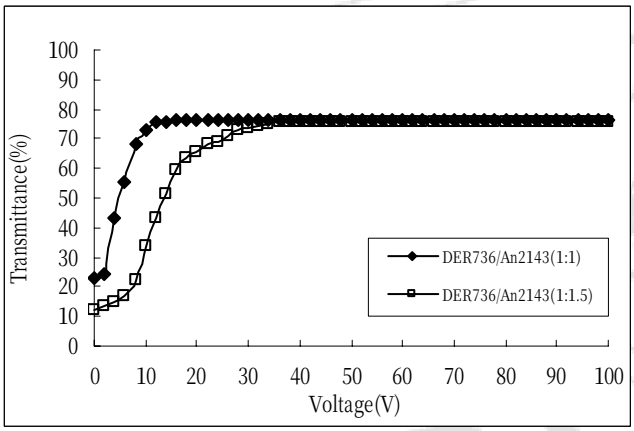


圖 10 當量比不同，相同 12μm 膜厚下，室溫方式下冷卻，以 70℃加熱 80 分鐘，再以 90℃加熱 60 分鐘，所製備之 V-T 曲線

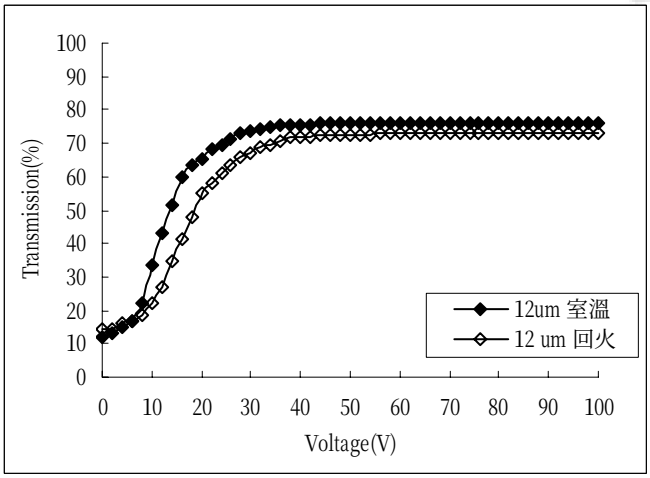


圖 11 冷卻方式不同，相同 12μm 膜厚下，環氧樹脂/硬化劑（當量比）為 1:1.5，以 70℃加熱 80 分鐘，再以 90℃加熱 60 分鐘，所製備之 V-T 曲線