

# 國立交通大學

電子物理系碩士班

碩士論文

磁性奈米顆粒及電漿處理之聚醯亞胺薄膜表面之  
液晶配向及預傾角調變機制之研究

Study on the mechanism of controlling the pretilt angle of  
liquid crystals on the plasma-treated polyimide film surface  
and the magnetic nanoparticles

指導教授：趙如蘋 教授

研究生：黃孟秋

中華民國九十七年七月

磁性奈米顆粒及電漿處理之聚醯亞胺薄膜表面之  
液晶配向及預傾角調變機制之研究

Study on the mechanism of controlling the pretilt angle of liquid  
crystals on the plasma-treated polyimide film surface  
and the magnetic nanoparticles

研究生：黃孟秋

Student：Meng Chiou Huang

指導教授：趙如蘋 教授

Advisor：Prof. Ru-Pin Pan

國立交通大學電子物理系碩士班

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Electrophysics

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

# 磁性奈米顆粒及電漿處理之聚醯亞胺薄膜表面 之液晶配向及預傾角調變機制之研究

研究生：黃孟秋

指導教授：趙如蘋 教授

國立交通大學電子物理系碩士班

## 摘要

利用電漿系統對鍍有聚醯亞胺薄膜的玻璃表面進行處理，取代傳統接觸式液晶摩刷配向，不僅能夠提升玻璃表面的潔淨度，也能夠避免靜電的產生，更重要的是能夠調變預傾角的大小。

本論文中的研究主要分成兩大方向，第一為電漿處理時間之效應、第二為能量之效應。由於電漿處理時可在玻璃表面沉積奈米大小之氧化鐵顆粒，電漿處理時間與外加能量能夠改變氧化鐵顆粒大小，影響樣品表面的粗糙度，甚至因氧化鐵的沉積速率不同而與聚希亞胺薄膜產生不同的化學鍵結，進而可調變預傾角的大小。

本文中將會針對不同參數的樣品量測預傾角，且對樣品表面進行分析，主要所使用到的方法有：原子力顯微鏡(AFM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、表面能分析及化學分析能譜儀(XPS)。經由觀察電漿處理過後的樣品表面所產生的變化，以進一步了解調變預傾角的機制。

# Study on the mechanism of controlling the pretilt angle of liquid crystals on the plasma-treated polyimide film surface and the magnetic nanoparticles

Student : Meng Chiou Huang

Advisor : Prof. Ru-Pin Pan

Department of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

The widely-used mechanical rubbing method in the liquid crystal display industries has some drawbacks such as leaving the dust, static charges, and scratches on the treated surfaces. Besides, it is also difficult to satisfy the demands for multi-domain pattern and high pretilt angle. To overcome these limitations, a non-contact surface treatment on the polyimide film by using a diode type plasma system has been studied.

A capability of inducing high pretilt angle is found in this work. The influences of treating time and plasma energy on the alignment effect are discussed. A significant amount of maghemite nanoparticles are deposited on the polyimide surfaces treated by the plasma beam at the same time. To find out the mechanism of surface alignment with high pretilt angle, the relation between the surface roughness and the size of coated nanoparticles has been characterized by using scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). Further investigations on the change of chemical bonds on the treated surfaces have also been carried out by using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

## 致 謝

碩士班兩年的生活就要在此劃下句點了，真的很感謝老師的耐心指導，在我實驗未能有所突破時給我信心，而不是給我壓力，讓我能夠在比較輕鬆的情況下繼續往前邁進。

在此要特別感謝信穎學長、誌佑學長與阿達學長，謝謝你們在研究上給我的幫助，真的讓我受益匪淺。此外，信穎學長更兼任我的心理諮商老師，不管我心裡面有多大的壓力或是難過的事情，只要找他聊一聊，就會豁然開朗許多。謝謝我的同學：馬兒、昱智、大哥及勝嵐，沒有你們的互相打氣、加油，我想我是很難撐到畢業這一天的，以後的我們還是要互相鼓勵喔！謝謝阿鈺、小白熊、哲瑄、韋達及正彬，有你們的加入讓實驗室增添了不少活力與歡樂。另外還要感謝卓帆學長與家任學長，謝謝你們提前教會我人心險惡的意義。



最後要感謝我的家人，特別是我的媽媽。在我趕實驗好幾個月都沒辦法回家的時候，特地從台中帶了許多我愛吃的東西來看我，還常打電話給我鼓勵、給我力量。媽，謝謝你，我很愛你喔！

# 目 錄

中文摘要	.....	i
英文摘要	.....	ii
致謝	.....	iii
目錄	.....	iv
圖表目錄	.....	vii
一、	緒論.....	1
1-1	液晶簡介.....	1
1-2	配向技術的發展.....	2
1-3	研究目的及方向.....	3
二、	實驗系統及原理介紹.....	4
2-1	電漿束配向.....	4
2-2	液晶樣品參數量測.....	6
2-2-1	預傾角量測.....	6
2-2-2	旋轉樣品量測穿透率.....	8
2-3	表面分析量測.....	9
2-3-1	SEM 量測.....	9
2-3-2	AFM & MFM 量測.....	10
2-3-3	表面能量測.....	10
2-3-4	XPS 量測.....	11
2-4	理論計算.....	12
2-4-1	正方形模型.....	12
2-4-2	三角形模型.....	13

三、	樣品製備與實驗量測.....	14
3-1	樣品製備.....	14
3-1-1	清洗玻璃.....	14
3-1-2	塗佈配向膜.....	14
3-1-3	電漿束配向.....	15
3-1-4	組裝樣品及灌入液晶.....	16
3-2	實驗量測.....	16
3-2-1	預傾角量測.....	16
3-2-2	對比度量測.....	16
3-2-3	SEM 樣品製作及量測.....	17
3-2-4	AFM & MFM 樣品製作及量測.....	17
3-2-5	表面能量測.....	17
3-2-6	XPS 樣品製作及量測.....	18
四、	實驗結果分析與討論.....	19
4-1	電漿系統對預傾角的影響.....	19
4-1-1	改變電漿處理時間對預傾角之效應.....	19
4-1-2	改變電漿束能量對預傾角之效應.....	20
4-2	電漿系統處理後的表面分析.....	21
4-2-1	AFM 與 SEM 表面分析.....	21
4-2-2	表面能與預傾角.....	23
4-2-3	XPS 分析.....	24
4-3	綜合討論.....	26
4-3-1	固定能量 560V、改變電漿處理時間的分析.....	26
4-3-2	固定電漿處理時間 20 分鐘、改變能量的分析.....	26

4-4	對比度	27
4-5	理論計算之結果討論	28
五、	結論與未來展望.....	30
5-1	電漿處理時間之效應.....	30
5-2	電漿束能量之效應.....	30
	參考文獻.....	31
	附錄一.....	74
	附錄二.....	76
	附錄三.....	77
	附錄四.....	78
	附錄五.....	79
	附錄六.....	80





# 圖 表 目 錄

圖 1-1	依序為層列型、向列型及膽固醇型液晶的分子結構.....	32
圖 1-2	Polyimide(SE-130B)化學結構式.....	32
圖 1-3	離子鍍膜機之照片.....	33
圖 1-4	玻璃基板在離子鍍膜機中的擺放情形.....	33
圖 2-1	預傾角(pretilt angle)量測系統示意圖.....	34
圖 2-2	光經過液晶樣品後雙折射現象示意圖.....	34
圖 2-3	量測預傾角之光強度變化.....	35
圖 2-4	旋轉液晶樣品量測穿透率之實驗裝置示意圖.....	35
圖 2-5	旋轉液晶樣品之透光強度.....	36
圖 2-6	水滴角表面能固體、液體及氣體之間作用力示意圖.....	36
圖 2-7	表面能量測實驗裝置示意圖.....	37
圖 2-8	無限長直導線之示意圖.....	37
圖 2-9	正方形磁籌模型.....	38
圖 2-10	正六邊形磁籌模型.....	38
圖 4-1-1	固定能量 420V、改變電漿處理時間，液晶樣品在正交偏振片下的照片.....	39
圖 4-1-2	固定能量 560V、改變電漿處理時間，液晶樣品在正交偏振片下的照片.....	40
圖 4-1-3	固定能量 700V、改變電漿處理時間，液晶樣品在正交偏振片下的照片.....	41
圖 4-1-4	固定能量 420V、改變電漿處理時間對預傾角的關係圖.....	42

圖 4-1-5	固定能量 560V、改變電漿處理時間對預傾角的關係圖……	42
圖 4-1-6	固定能量 700V、改變電漿處理時間對預傾角的關係圖……	43
圖 4-1-7	三種不同能量、改變電漿處理時間對預傾角的關係圖……	43
圖 4-1-8	固定 420V、電漿處理時間 40 分鐘其預傾角之穩定度……	44
圖 4-1-9	固定 560V、電漿處理時間 20 分鐘其預傾角之穩定度……	44
圖 4-1-10	固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量，液晶樣品在正交 偏振片下的照片……	45
圖 4-1-11	固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量對預傾角的關係……	46
圖 4-2-1	固定能量 420V、改變電漿處理時間的 AFM 圖片……	47
圖 4-2-2	固定能量 560V、改變電漿處理時間的 AFM 圖片……	48
圖 4-2-3	固定電漿處理時間、改變能量的 AFM 圖片……	49
表 4-2-4	未電漿處理過的 PI 截面……	50
圖 4-2-5	未電漿處理過的 PI 表面……	50
圖 4-2-6	固定能量 420V、改變電漿處理時間 SEM 照片……	52
圖 4-2-7	固定能量 560V、改變電漿處理時間 SEM 照片……	54
圖 4-2-8	固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量 SEM 照片……	58
圖 4-2-9	固定能量 420V、改變電漿處理時間其表面粗糙度……	59
圖 4-2-10	固定能量 420V、改變電漿處理時間的顆粒大小……	59
圖 4-2-11	固定能量 420V、改變電漿處理時間，預傾角與表面粗糙	

度的關係圖.....	60
圖 4-2-12 固定能量 420V、改變電漿處理時間，表面粗糙度與顆粒 大小的關係圖.....	60
圖 4-2-13 固定能量 420V、改變電漿處理時間，顆粒大小與預傾角 的關係圖.....	61
圖 4-2-14 固定能量 560V、改變電漿處理時間其表面粗糙度.....	61
圖 4-2-15 固定能量 560V、改變電漿處理時間的顆粒大小.....	62
圖 4-2-16 固定能量 560V、改變電漿處理時間，預傾角與表面粗糙 度的關係圖.....	62
圖 4-2-17 固定能量 560V、改變電漿處理時間，表面粗糙度與顆粒 大小的關係圖.....	63
圖 4-2-18 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量其表面粗糙度.....	63
圖 4-2-19 固定能量 420V、改變電漿處理時間的表面能.....	64
圖 4-2-20 固定能量 560V、改變電漿處理時間的表面能.....	64
圖 4-2-21 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量的表面能.....	65
圖 4-2-22 固定能量 560V、改變電漿處理時間的的 ESCA 分析結果	
(a) 各元素的百分比.....	65
(b) 碳元素的鍵結百分比.....	66
(c) 氧元素的鍵結百分比.....	66

圖 4-2-23 固定電漿處理時間 20 分鐘、改變能量的 ESCA 分析結果

(a) 各元素的百分比.....	67
(b) 碳元素的鍵結百分比.....	67
(c) 氧元素的鍵結百分比.....	68
圖 4-4-1 固定能量 420V、改變電漿處理時間之對比度分析.....	68
圖 4-4-2 固定能量 560V、改變電漿處理時間之對比度分析.....	69
圖 4-4-3 固定能量 700V、改變電漿處理時間之對比度分析.....	69
圖 4-4-4 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之對比度分析.....	70
圖 4-5-1 能量 700V、電漿處理時間 10 分鐘的 AFM 及 MFM 掃描 結果.....	70
圖 4-5-2 正方形模型磁場變化量.....	71
圖 4-5-3 正三角形模型其磁場變化量.....	71
圖 4-5-4 正三角形模型擴展兩圈後其磁場變化量.....	72
圖 4-5-5 正三角形模型擴展三圈後其磁場變化量.....	73

# 第一章、緒論

## 1-1 液晶簡介

「液晶(Liquid Crystal)」，除了具有液體分子的自由度與固體分子的方向性之外，又因具有光學異方性結晶所特有的複折射性(Birefringence)，且能受到電場、磁場、熱、應力等各種外力的控制，因此被廣泛的應用於液晶顯示裝置、液晶光學元件、液晶感測器等等。

目前較為廣泛使用的液晶總共有三類，分別是向列型(Nematic)、層列型(Smectic)及膽固醇型(Cholesteric)，其結構如圖 1-1 所示。在本論文中所使用的液晶為向列型液晶，因其在偏光顯微鏡下可觀察到如絲狀般的光學紋理而得名(Nematic，於希臘文為絲狀之意)。向列型液晶分子的形狀為細長的棒狀結構，雖然它不具有整齊的層狀排列，但其分子長軸平均方向保持平行，且通常具有正的複折射性。

雖然向列型液晶具有特殊的光學性質可應用於顯示器面板中，但若只是在兩片平滑的玻璃基板中，夾上大約是幾個微米( $\mu\text{m}$ )厚的間隙物(Mylar or Spacer)，再灌入液晶，是沒有辦法讓液晶分子產生單一方向的排列，也勢必會造成光的散射現象而無法有效應用。因此必須先對玻璃基板進行表面處理，使基板對液晶分子起定向的作用，才能在灌入液晶後，使液晶分子能夠有整齊劃一的排列狀態。如何達到穩定且均勻的「配向技術」便成了重要的研究課題。

## 1-2 配向技術的發展

目前最普遍被使用的配向方法，是先於玻璃基板上塗佈配向劑，再對表面進行處理，其配向劑的種類有：聚醯亞胺(Polyimide, PI)其結構如圖1-2、聚乙烯醇(PVA)與聚醯胺(Polyamide)等。而在這些材料中仍以聚醯亞胺的配向效果最好，因為聚醯亞胺是由雙酸酐單體(dianhydride)及雙胺單體(diamine)聚合而成的一種高分子，因其化學與熱穩定性佳，已經被廣泛使用。

目前配向技術仍以摩刷配向(Rubbing Alignment)為主流，而其機制有兩派不同的理論。其一是在1972年由Berreman所提出的溝槽配向(Groove Alignment)機制[1]，因摩刷時絨布會使配向膜的表面形成微溝槽的結構，而棒狀分子的液晶，為了要達到最低的自由能，所以會傾向順著溝槽方向排列；其二是1987年由 Geary 等人提出高分子長鏈配向(Polymer Chain Alignment)機制[2]，在摩刷過程中，因為定向摩擦而產生的作用力會使配向膜表面長鏈分子傾向於摩刷方向排列，而液晶分子便會順著長鏈分子方向排列，以滿足最低系統自由能的需求。

摩刷配向雖然是目前最穩定的配向技術，但卻會產生幾個無法避免的缺點，例如：在摩刷過程中絨布會直接接觸到玻璃基板，因此容易殘留髒顆粒及因摩擦所產生的靜電。這些缺陷都會使液晶顯示器產品的良率降低，因此便發展出「非接觸式」的配向技術。目前已有很多種方法被提出[3]，例如：斜向蒸鍍(Oblique Evaporation)、微凹槽(Microgroove)配向[4]-[8]、光配向(Photo Alignment)、離子束配向(Ion Beam Alignment)及電漿束配向(Plasma Beam Alignment)[9],[10]等。儘管上述的技術發展已有些時日，也累積了一些成果，但在實際的應用層面上，如：價格、顯示器品質、良率及大尺寸的均勻性等，還有許多待改善的地方，未能有效的取代傳統的摩刷配向。

### 1-3 研究目的及方向

造成液晶配向有許多方法，本實驗室以往所研究的方向為光配向與離子束轟擊。而在離子束轟擊的部份，本實驗室擁有一台離子鍍膜機(IB-2, EIKO)，如圖 1-3 的照片所示。主要是利用其中類似半導體蝕刻的功能，將產生的離子束轟擊 PI 薄膜以進行配向。藉由改變離子束的入射角度、轟擊時間及離子束的能量，進而達到預傾角調變的效果。在離子束轟擊下預傾角與表面粗糙度並無直接關係，雖然說由 AFM 的掃描圖片中得知，表面粗糙度會隨轟擊時間上升，但預傾角並不會隨著表面粗糙度而改變[11]。

本論文則是改以電漿束配向的方式進行，玻璃基板在真空腔體內的擺放位置如圖 1-4 所示。首先在玻璃基板表面塗佈配向膜(SE-130B)，並固定電漿束入射角度  $60^\circ$ ，進而討論改變電漿處理時間及能量的效應，期許能夠調變預傾角。同時進一步對樣品做表面分析，例如：原子力顯微鏡、掃描式電子顯微鏡、表面能分析及化學分析能譜儀等，探討配向膜經電漿處理後表面與液晶分子間相互作用的機制，期望能得出造成預傾角改變的原因。

## 第二章、實驗系統及原理介紹

為了使液晶分子能夠如我們所要的在玻璃基板上整齊排列，因此必須對基板表面做配向處理。而本篇論文著重於非接觸式的配向處理，以避免在配向處理中產生不必要的靜電與微塵粒子。以下會分別介紹電漿束的配向處理、液晶樣品的參數量測以及表面分析的方法。

### 2-1 電漿束配向[12],[13]

在外加電場的作用下，促使氣體內的電子獲得額外的能量而加速，並且碰撞不帶電的中性粒子，遭受撞擊的中性粒子便會產生一帶正電的離子及電子，而此被釋放出來的電子又再受到電場的加速與其它的中性粒子碰撞，如此連鎖反應而使氣體產生崩潰效應(gas breakdown)，形成電漿(Plasma)狀態。

由以上的敘述可知，電漿其實就是由一團帶電荷的氣體分子所組成的，包含有未電離的中性氣體分子、帶正電的離子、電子以及正處於激動狀態的中性氣體分子，由於電漿中的負電荷與正電荷總量其實是大致相等的，因此一般來說電漿是呈現電中性的。而產生電漿態的多寡及其擁有的動能大小，便取決於氣體種類、氣體壓力和外加電場的大小而定。另外產生電漿的方式有好幾種，只要能夠持續不斷的供給能量，則電漿便能夠持續不斷的產生，例如：給予外加電場、電子束轟擊或雷射等。而本實驗所使用的氣體為氬氣(Argon)，外加直流電壓，當其電漿態產生時，會放出紫藍色的輝光狀態，因此又可稱之為輝光放電電漿(Glow discharge plasma)。

本實驗所使用的電漿配向系統為日本 Eiko 公司生產的離子鍍膜機(Ion Coater Model IB-2)。如同一般的濺鍍原理，在輝光放電的區域內大致上分為陰極輝光區(Cathode glow)、陰極暗區(Cathode dark space)、負極輝光



區(Negative glow)、法拉第暗區(Faraday dark space)以及正極光柱區(Positive glow)。但由於本系統上、下兩電極的距離太近，所以只能看到輝光區域(Glow discharge region)以及陰極暗區。

1. 陰極輝光區：電子被加速並且電離中性氣體分子，產生帶正電的離子與低速電子，當低速電子又再次被外加電場加速後，並且電離出更多的中性氣體分子，引發氣體的崩潰效應進而產生大量的正離子和電子。當電子加速時電離中性氣體分子時所發出的光，稱之為陰極輝光。
2. 陰極暗區：電子經過多次碰撞之後，能量會降低而無法電離其他的氣體分子，而此時又還沒有被電場加速到足夠的能量，因此形成幾乎沒有亮度的區域，稱之為陰極暗區。一般濺鍍時的樣品就是依靠陰極暗區所產生的正離子撞擊靶材，使靶材的原子獲得能量進而脫離束縛，並且堆積到基板表面。
3. 負極輝光區：二次電子被外加電場加速到足夠的能量，並且撞擊中間的氣體分子，使其產生電離作用或被激發而產生放電現象，一般來說濺鍍的過程中，樣品都是被放在此區域內。

本系統主要是利用高真空及外加高電壓使腔體內的微量氣體產生輝光放電，並將玻璃基板放置於下電極處，接收由正離子撞擊而掉落的陰極靶材原子，使其沉積於基板表面。系統的上、下電極間距為 25mm 或 30mm，而上、下電極的直徑分別為 50mm 和 52mm，極限真空為  $1.0 \times 10^{-2}$  torr，所使用的氣體為氬氣。IB-2 有兩種切換模式，本實驗固定在 coat mode 下操作。而實驗的過程中能夠調變的參數有：直流電壓 0V~1400V、電流、入射角度以及處理時間，控制以上這些參數以達到我們調變預傾角的實驗。

## 2-2 液晶樣品參數量測

### 2-2-1 預傾角(pretilt angle)的量測[14]

一個顯示器的好壞取決於其玻璃基板的配向效果，而配向效果的好壞最直接的方式就是量測其預傾角。所謂的預傾角即指液晶的長軸方向(director)與基板表面的夾角，若配向層定向強度足夠讓液晶分子都朝向某個特定方向排列，那麼便能夠避免光散射的缺陷，而預傾角的大小也是影響顯示器反應時間以及驅動電壓的關鍵，因此想要了解配向機制必須要先準確的量測預傾角。

量測預傾角的方法有很多，例如：晶體旋轉法(Crystal Rotation Method)，電容量測(Capacitive Method)，外加磁場(Magnetic Null Method)等。上述這些方法都有其優缺點，像旋轉液晶樣品便受限於旋轉的角度，就實驗室以往的經驗大致上僅能量測到 $-60^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 之間的光強度變化；而電容量測和外加磁場則必須要外加電磁場，且對於電極的面積極為要求才能精確的計算出預傾角。因此在本實驗中我們選用晶體旋轉法進行預傾角量測，圖 2-1 為實驗裝置。

先前已提過液晶是一種複折射性的物質，因此當一道光入射液晶樣品後會分成兩道光，如圖 2-2 所示。分別是尋常光(Ordinary ray, o-ray)與非尋常光(Extraordinary ray, e-ray)， $d$  為液晶樣品厚度， $\alpha$  為液晶的預傾角， $\varphi$  為光的入射角。

另外我們定義  $Z$  軸為垂直玻璃基板的方向，則液晶分子的方向矢  $\hat{n}$  (director) 及光路徑單位方向向量  $\hat{k}$ 、 $\hat{k}_e$ 、 $\hat{k}_o$  便可定義如下：

$$\hat{n} = (0, \cos \alpha, \sin \alpha) \quad (2-1)$$

$$\hat{k} = (0, \sin \varphi, \cos \varphi) \quad (2-2)$$

$$\hat{k}_e = (0, \sin \varphi_e, \cos \varphi_e) \quad (2-3)$$

$$\hat{k}_o = (0, \sin \varphi_o, \cos \varphi_o) \quad (2-4)$$

此時 o-ray 和 e-ray 的光程差(Optical Path Difference, OPD)為：

$$\begin{aligned} OPD &= OPL_{e\text{-ray}} - OPL_{o\text{-ray}} \\ &= \left[ n_{eff}(\theta_{eff}) \left( \frac{d}{\cos \varphi_e} \right) + (\tan \varphi_o - \tan \varphi_e) d \sin \varphi \right] - n_o \left( \frac{d}{\cos \varphi_o} \right) \end{aligned} \quad (2-5)$$

其中  $n_e$ 、 $n_o$  分別為液晶對 e-ray 和 o-ray 的折射係數，且

$$n_{eff}(\theta_{eff}) = \left( \frac{\sin^2 \theta_{eff}}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \theta_{eff}}{n_o^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2-6)$$

$$\theta_{eff} = \frac{\pi}{2} - \varphi_e - \alpha \quad (2-7)$$

將(2-6)、(2-7)及斯乃耳定律(Snell's Law)  $\sin \varphi = n_o \sin \varphi_o = n_e \sin \varphi_e$  代入(2-5)

簡化，即可得到：

$$OPD = d \left[ \frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \sin \varphi + \frac{1}{c} \left( 1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{b} (1 - b^2 \sin^2 \varphi)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2-8)$$

其中

$$a = \frac{1}{n_e}, b = \frac{1}{n_o}, c^2 = a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \sin^2 \alpha \quad (2-9)$$

此時若將液晶樣品放置於兩正交的偏振片中間，且液晶分子長軸與偏振片的偏振方向皆夾  $45^\circ$ ，則穿透光強度為

$$I = I_0 \sin^2 \left( \frac{\Delta \varphi}{2} \right) \quad (2-10)$$

其中  $\Delta \varphi = \Delta n k d = k \cdot OPD$

利用所量測穿透光強度對入射角  $\varphi$  的變化，找出圖形中的對稱點所對應的角度，此角度其相位差為最大值，故  $\Delta \varphi$  對  $\varphi$  的微分在  $\varphi_x$  點上應該為零，如下所示：

$$\left. \frac{d(\Delta\varphi)}{d\varphi} \right|_{\varphi_x} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda} d \left[ \frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \cos \varphi_x - \frac{a^2 b^2}{c^3} \left( 1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi_x \right)^{-1/2} \sin \varphi_x \cos \varphi_x \right. \\ \left. + b(1 - b^2 \sin^2 \varphi_x)^{-1/2} \sin \varphi_x \cos \varphi_x \right] = 0 \quad (2-11)$$

將找到的對稱點 $\varphi_x$ 代入即可求出預傾角 $\alpha$ ，圖 2-3 為量測預傾角之光強度變化。

### 2-2-2 旋轉樣品量測穿透率

入射光經過液晶分子後，其光強度變化可由瓊斯矩陣(Jones matrix)給  
予定義，光經過起偏器(Polarizer)其偏振方向與 xy 平面夾角為 $\phi$ ，將液晶長  
軸方向定義一新座標系 x'y'，當光通過偏振片後，電場狀態如下：

$$E_p = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{xy} \quad (2-12)$$

再將其座標轉換至液晶座標上

$$E_{LC'} = E_0 \begin{pmatrix} e^{in_e kd} & 0 \\ 0 & e^{in_o kd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi \\ -\sin \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{in_e kd} \cos \phi \\ -e^{in_o kd} \sin \phi \end{pmatrix} \quad (2-13)$$

光繼續經過液晶後，其電場變化為

$$E_{p'} = R E_p = E_0 \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} \cos \phi \\ -\sin \phi \end{pmatrix}_{x'y'} \quad (2-14)$$

再將其轉換成原本座標系上

$$E_{LC} = R^{-1} E_{p'} = E_0 \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{in_e kd} \cos \phi \\ -e^{in_o kd} \sin \phi \end{pmatrix} \quad (2-15)$$

最後經過檢偏器(Analyzer)後

$$E_A = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} E_{LC} = E_0 \begin{pmatrix} 0 \\ e^{in_e d} \sin \phi \cos \phi - e^{in_o kd} \cos \phi \sin \phi \end{pmatrix}_{xy} \quad (2-16)$$

$$\begin{aligned}
\bar{E}_A &= E_0 e^{in_{\parallel}kd} \sin \phi \cos \phi - e^{in_{\perp}kd} \sin \phi \cos \phi \hat{y} \\
&= E_0 e^{i\bar{n}kd} \sin \phi \cos \phi (e^{i\frac{\Delta n}{2}kd} - e^{-i\frac{\Delta n}{2}kd}) \hat{y} \\
&= E_0 e^{i\bar{n}kd} \sin \phi \cos \phi (2i \sin \frac{\Delta nkd}{2}) \hat{y}
\end{aligned} \tag{2-17}$$

其中

$$\bar{n} = \frac{n_{\parallel} + n_{\perp}}{2}, \Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \tag{2-18}$$

$$\text{且 } I = |\bar{E}_A|^2 = I_0 \sin^2(2\phi) \sin^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) \tag{2-19}$$

其中  $I_0$  為入射光強度， $\phi$  為偏振片方向與液晶配向方向的夾角， $\Delta\Phi$  為相位延遲(phase retardation,  $\Delta\Phi = \Delta nkd$ )，而相位延遲並不會因為水平旋轉樣品而改變，所以光強度為：

$$I = I_0 \sin^2(2\phi) \tag{2-20}$$

實驗系統如圖 2-4 所示，其中前後的偏振片需要正交，旋轉樣品來量測光強度，其光強度隨旋轉角度的變化如圖 2-5。



## 2-3 表面分析量測

### 2-3-1 SEM 量測

掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)具有高解析度的影像，放大倍率可輕易達一萬倍以上，主要用來觀察物體的表面型態，使用方便且試片製作簡易，因此廣泛的應用於業界與學術界中。利用電子束打在試片上，會釋放出二次電子、反射電子、吸收電子、歐傑電子等，在 SEM 應用上主要偵測二次電子及反射電子，透過偵測器偵測後，再經訊號處理放大後同步處理成像的方式呈現出來。SEM 試片必須具備良好的導電性，以避免電荷累積，而本實驗的樣品為非導體，因此在實驗前先鍍上一層白金，再進行掃描。

## 2-3-2 AFM & MFM 量測[15]

原子力顯微鏡(Atomic force microscopy, AFM)，主要利用懸臂上的探針直接接觸表面(contact mode)或是輕敲物體表面(tapping mode)兩種方式，因為樣品表面高低起伏，故探針隨之起伏，因而描繪出樣品表面圖形(surface morphology)。而磁力顯微鏡(magnetic force microscopy, MFM)，顧名思義，則是利用帶有磁性的探針掃描樣品，與非接觸式的 AFM 原理相同，一般來說磁化結構的解析度大約在數奈米左右，而且可同時分析表面結構與磁區結構的關聯性。

兩物體相互靠近便會產生凡得瓦耳力，且樣品為磁性薄膜，故磁性探針所感受到的力為凡得瓦耳力與磁力的總和。由於凡得瓦耳力為短程力，必須距離物體表面較近的距離才能偵測到，而磁力為長程力，其工作範圍較遠，因此當探針接近樣品首先感受到磁力的影響。而實驗中採取兩階段的掃描，第一次掃描樣品的表面，之後再將探針拉高到一固定高度沿原軌跡進行第二次掃描，此時與樣品表面維持一固定距離，大約是 5nm 以上。

## 2-3-3 表面能的量測

當液體滴於固體表面時，在固體表面上將會形成一接觸角 $\theta$ ，如圖 2-6 所示，

由 **Young's equation** :  $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$  (2-21)

其中 $\gamma_{sv}$ 、 $\gamma_{sl}$ 、 $\gamma_{lv}$ 分別表示固體與氣體、固體與液體、液體與氣體間的分子作用力。當固體間的分子作用力會比液體大時，其介面會呈現水平散佈的液體薄層，此現象稱之為潤濕現象(Wetting property)。

實驗中會量測具有極性的去離子水(DI water)以及非極性的二碘甲烷兩種液體的水滴角，以計算其表面能，其實驗裝置如圖 2-7。計算表面能的方法有很多，本實驗採用 Owens-Wendt method 來計算表面能，式子如以下：

$$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 2\sqrt{\gamma_l^D \gamma_s^D} + 2\sqrt{\gamma_l^P \gamma_s^P} \quad (2-22)$$

$$\begin{aligned} \gamma_s &= \gamma_s^D + \gamma_s^P \\ \gamma_l &= \gamma_l^D + \gamma_l^P \end{aligned} \quad (2-23)$$

其中  $\gamma_s$  為固體表面能(surface energy)可以分成非極性項與極性項， $\gamma_s^D$  為固體的非極性力(dispersive force)包含凡德瓦爾力、非極性力……等， $\gamma_s^P$  為固體極性力(polar force)包含極性力、氫鍵……等，而液體的表面能( $\gamma_l$ 、 $\gamma_l^D$ 、 $\gamma_l^P$ )可查詢得知，固體的表面能( $\gamma_s$ 、 $\gamma_s^D$ 、 $\gamma_s^P$ )可由(2-22)式與(2-23)聯立解方程式求得。

實驗系統中可量測兩種不同極性液體的接觸角，藉由 CCD 鏡頭拍攝畫面，再用程式擬合算出其水滴角。

#### 2-3-4 XPS 量測

X-ray 光電子能譜術(X-ray photoemission spectroscopy, XPS)可以對試片表面做元素定性與定量分析：如表面化學組成、鍵結情況、深度分析，為實用的表面分析工具。

其基本的原理為光電效應，利用 X 光照射試片表面，可將原本束縛於原子能階中的電子轉換成光電子而射出，測量光電子的動能進而推算其束縛能，由此便可判定原子的元素種類及化學組態。愛因斯坦的光電效應方程式為：

$$E_B = h\nu - KE \quad (2-24)$$

$E_B$  為光電子動能、 $h\nu$  為 X 光能量、 $KE$  為電子在原子內的束縛能，但在真實量測下，並不會完全遵守以上式子，必須考慮儀器的功函數  $\phi_{sp}$ ，修正如下：

$$E_B = h\nu - KE - \phi_{sp} \quad (2-25)$$

本實驗是使用國立清華大學貴儀中心的 XPS，型號為 ESCA PHI1600，其 X-ray 是搭配 Al/Mg 可變換雙陽極靶，靶材放出的能量為 1486.6/1253.6 eV。儀器採用 10-360 半球型能量分析儀搭配 Multi-channel detector， $\Delta E/E$  為 0.1~0.8%，其分析試片表面(< 5nm)的元素，其束縛能 (Binding energy) 會因為表面鍵結的狀況不同，而產生化學位移 (Chemical Shift)，化學位移在分析中是需要被考慮的，除了使用 multipak 外，本實驗則搭配 Peak fit 程式來做分析。

## 2-4 理論計算

### 2-4-1 正方形模型

在 2-3-2 節中，利用原子力顯微鏡及磁力顯微鏡掃描玻璃基板表面，希望能夠了解樣品磁力分布的情形，並探討其造成液晶分子排列的原因。但根據掃描的結果，僅能由原子力顯微鏡得到玻璃基板表面的地貌，在磁力顯微鏡的部分卻未能有所收穫。由於磁力顯微鏡的探針距離基板表面至少大於 5nm，且表面磁力的相對大小必須大於某一定值才能被量測到。故在本節中將計算隨探針與基板表面的距離增加，其所感受到的磁場數值大小，以便進一步了解樣品表面磁場是否已超過磁力顯微鏡所能偵測的範圍。

利用畢歐-沙伐定律 (Biot-Savart law) 計算一無限長直導線之磁場，其公式如下：

$$d\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{id\vec{s} \times \vec{r}}{r^3}$$
$$dB = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{id s \sin \theta}{r^2} \quad (2-26)$$
$$B = 2 \int_0^\infty dB = \frac{\mu_0 i}{2\pi} \int_0^\infty \frac{\sin \theta ds}{r^2}$$

其中  $\mu_0$  為真空下的導磁率 (permeability)， $i$  為通過導線的電流值，如圖 2-8 所示。由於先前已有利用超導量子干涉儀 (SQUID) 量測出單一磁籌 (domain)



的磁偶極矩(magnetic dipole moment,  $m$ ), 其絕對值為  $8.16 \times 10^{-20} \text{Am}^2$ , 且根據原子力顯微鏡掃描結果, 表面顆粒大小平均約為 30nm, 因此假設單一磁籌邊長為 30nm。

假設有一正方形磁籌模型如圖 2-9 所示, 將(2-26)轉換為與磁偶極矩相關之式子即可代入已知參數做計算, 此部分所使用的軟體為 Wolfram Mathematica 6.0, 其推導公式可參照附錄一, 其結果將於第四章進行討論。

### 2-4-2 三角形模型

進一步改變計算模型, 假設其邊長為 30nm 的正三角形, 如圖 2-10 所示。觀察圖 2-10 其實只有平行 x 軸的導線在計算上會比較簡單, 與先前計算正方形模型的方法相似, 但其餘的導線都會使畢歐-沙伐定律的積分式變的相當複雜。因此這部份將只會推導出與 x 軸平行的導線磁場大小, 其餘的則是利用轉置矩陣的方式疊加。此部分的推導公式可參照附錄二。另外, 將擴展其磁籌範圍, 呈現一維六方最密堆積的方式排列, 此部份的結果將於第四章再進行討論。

## 第三章、樣品製備與實驗量測

### 3-1 樣品製備

#### 3-1-1 清洗玻璃

1. 取出 ITO 玻璃(Indium Tin Oxide)，利用切割平台裁出適當大小(1×2 cm<sup>2</sup>)。
2. 將 ITO 玻璃放置於清潔劑專用燒杯內的鐵氟龍座上插好，使每一片玻璃都能夠直立並且完全浸漬在清潔劑加水的溶液中，放入超音波震盪器中震盪 10 分鐘。
3. 用自來水將 ITO 玻璃沖洗乾淨，放入丙酮專用燒杯內的鐵氟龍座插好，倒入丙酮並且蓋過每一片玻璃，放入超音波震盪器中震盪 10 分鐘。
4. 取出玻璃並且用丙酮沖洗過後再放入甲醇專用燒杯內的鐵氟龍座插好，倒入甲醇，放入超音波震盪器中震盪 10 分鐘。
5. 取出玻璃並且用甲醇沖洗過之後再放入去離子水(DI water)專用燒杯內的鐵氟龍座，倒入去離子水，放入超音波震盪器中震盪 10 分鐘。
6. 取出玻璃，以去離子水沖洗過後再用氮氣吹乾，並且將鍍有 ITO 面朝上放置，送進烤箱，以 110°C 烘烤半小時。

#### 3-1-2 塗佈配向膜(spin coater)

1. 從冷凍庫中取出 SE-130B(Nissan)放置兩個小時(越接近室溫越好)，並且打開除濕機使無塵室的相對溼度低於 45%，即可開始鍍膜。
2. 利用微量滴管將 SE-130B 滴在 ITO 玻璃上，設定第一轉速每分鐘 2000 轉，15 秒，使 SE-130B 均勻的附著在 ITO 玻璃上，第二轉速

每分鐘 4000 轉，25 秒，甩掉多餘的 SE-130B。取下玻璃放在加熱平台上進行軟烤(約 80°C)，待有機溶劑揮發之後，再送進烤箱硬烤 170°C 一個小時。

### 3-1-3 電漿束配向

1. 取兩片  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  鍍好 SE-130B 的 ITO 玻璃，以短邊並排的方式固定於角座上面，使整體外觀為一  $1 \times 4 \text{ cm}^2$  的長方形，並且使玻璃能夠完全覆蓋住角座，避免在電漿處理時造成不必要的汙染。至於排列的方式則是要使玻璃基板能夠完全浸漬於負極輝光區中。
2. 將玻璃連同角座一起放入真空腔體中，為了使每一次的鍍膜條件差異不要太大，所以儘可能的固定放在腔體正中間。先打開離子鍍膜機的電源及真空計，再打開機械幫浦抽氣，待真空度到達  $3 \times 10^{-2}$  torr，慢慢打開氬氣(Ar)進氣閥直到所需的真空度。而增加電漿處理的電壓其所需的真空度也會越來越高。一般控制電流在 5mA 才開始進行電漿處理，可事先用 flash 按鈕來確定真空度與電流值是否符合要求。
3. 一開始電漿處理的時候，真空度會比較不穩，必須隨時控制氬氣的進氣量以穩定電流值在 5mA。通常在低電壓(420~840V)的部份，真空度比較好控制，而高電壓(840V 以上)真空度容易飄動，所以必須要時時監控電流計。
4. 電漿處理結束之後，先關掉氬氣進氣閥門，待真空度下降到一定值 ( $\approx 2 \times 10^{-2}$  torr)再關掉機械幫浦，等真空度回升到  $1.0 \times 10^{-1}$  torr 再慢慢打開空氣進氣閥，當聽到有進氣的聲音之後就不要再繼續旋開進氣閥，讓其慢慢的破真空，最後打開上蓋取出樣品。

### 3-1-4 組裝樣品及灌液晶

1. 事先準備好 23 $\mu\text{m}$  的 Mylar 兩條，以反平行(anti-parallel)的方式組合玻璃基板，利用長尾夾固定樣品，並調整長尾夾的位置使牛頓環越疏越好。
2. 將組裝好的空樣品放在加熱平台上加熱，利用微量滴管吸取適量的液晶(5CB)同時加熱，待液晶變成液態再利用毛細現象灌入樣品中，關掉加熱平台，讓樣品自然回溫即可完成。

## 3-2 實驗量測

### 3-2-1 預傾角量測

利用旋轉液晶樣品的方式量測預傾角，透過光強度的變化找出對稱點，再由對稱點反推求得樣品的預傾角。通常在對稱點角度不太大的時候，旋轉樣品的角度在 $-45^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 之間，間距為  $0.2^{\circ}$ 。倘若對稱點的角度較大，則會擴大其旋轉範圍，大約是 $-60^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。但若在旋轉大角度下依然量測不到對稱點，則會將所量測到的光強度變化值歸一化後再利用程式作擬合，推算出大約的預傾角。

### 3-2-2 對比度量測

由於量測時會有無可避免的背景光源影響，因此會先取一組不放樣品的穿透光強度當基準，之後再放上不同參數的液晶樣品進行量測。將量測到的數據扣掉背景光源值後，找出其最亮( $I_{\max}$ )及最暗( $I_{\min}$ )，再利用

$T = \frac{I - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}}$  轉換為穿透率。量測時主要是由  $0^{\circ}$  旋轉至  $360^{\circ}$ ，間距為  $0.5^{\circ}$ 。

### 3-2-3 SEM 樣品製作及量測

1. 選擇厚度 0.7 mm 的 ITO 玻璃裁出  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  的大小，並且在非 ITO 面上用鑽石刀劃出十字，但先不進行裂片。利用前述的方法將玻璃清洗乾淨，並將配向膜鍍於 ITO 面上。
2. SEM 的量測有俯視(top view)及截面(cross-section)兩部分。在電漿處理之後，沉積於玻璃基板表面的粒子可能會堆疊超出玻璃邊緣，而不易掃到其截面的樣貌，因此在電漿處理完後才會進行裂片。
3. 利用不太黏的膠帶固定玻璃基板的四個角落並且製造出高低差，此時玻璃基板的 ITO 面朝上放置。利用鑷子在先前刻畫的十字線上輕壓，即可完成裂片，取裂片後的斷面當作截面掃描的樣品。

### 3-2-4 AFM & MFM 樣品製作及量測

由於原子力顯微鏡與磁力顯微鏡的載台比較大，因此不需要做裂片的動作。選擇一般的玻璃裁出  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  的大小，其餘的步驟皆跟前述一樣。而在磁力顯微鏡量測的部份，先磁化樣品再進行磁力掃描，大約是外加 7000 高斯(Gauss)。

### 3-2-5 表面能量測

預先準備好  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  的樣品，將其表面分成兩部份，一邊滴上具有極性的液體水珠(DI water)，另一邊則是滴上非極性的二碘甲烷。並且在量測時分為兩個方向，一為順著配向方向，另一則是垂直配向方向。每次液體的用量皆控制在約 2 ml，再利用 Osens-Wendt method 計算出表面能。

### 3-2-6 XPS 樣品製作及量測

其製作過程大致與 3-2-1 節一樣，但為避免偵測到 ITO 的訊號，因此將配向膜鍍於非 ITO 面上。

在 XPS 實驗過程中，必須先取得 survey 的數據，以便初步了解在玻璃基板上處理過後的元素為何。此時使用的靶材為鎂靶，因為其束縛能 (binding energy) 範圍較廣由 0~1100 eV，設定執行參數：pass energy = 117.4 eV、step size = 1 eV、time/step = 50 msec 及 repeat = 3 次。

根據 survey 的偵測數據，可以進一步使用 multiplex 的對元素作細部掃描，其基本元素大致上有：碳、氧及氮，而在經過電漿處理過後，將會有鐵的訊號產生。設定執行參數：pass energy = 23.50 eV、step size = 0.2 eV、time/step = 50 msec、repeat = 20 次及 cycle = 3 次。

以上實驗設定參數都會影響到訊號的強度與品質，因此必須根據不同的樣品設定不同的參數。而在實驗過程中 X-ray 的高低也會影響到訊號強弱，因此每次實驗都會將 X-ray 固定在同一高度。

## 第四章、實驗結果分析與討論

### 4-1 電漿系統對預傾角的影響

#### 4-1-1 改變電漿處理時間對預傾角之效應

利用電漿系統處理玻璃基板表面，將能量分別固定於 420V、560V 及 700V，並且改變其電漿處理時間，分別為 40 分鐘、20 分鐘、10 分鐘、5 分鐘、2 分鐘、1 分鐘及 30 秒。在正交偏光片下其液晶樣品照片如圖 4-1-1 至 4-1-3 所示，由圖可知，在不同的能量處理下，其電漿處理時間在 2 分鐘以上的液晶樣品都能夠達到良好的配向效果，而在 1 分鐘以下的液晶樣品則缺陷(Defect)較多，甚至是沒有配向效果。推測可能的原因為 1 分鐘以下的電漿處理時間太短，還未在玻璃基板表面累積足夠的氧化鐵顆粒，因此無法影響液晶分子的排列。

將對上述的液晶樣品進行預傾角之量測，並將量測得到之預傾角對電漿處理時間做圖，得圖 4-1-4 至 4-1-6。由圖可知在不同的能量處理下，隨著電漿處理時間的增長，預傾角有越來越大的趨勢。在圖 4-1-5 中，固定能量 560V、電漿處理時間甚至拉長至 90 分鐘，而其預傾角似乎有逐漸飽和的趨勢。圖 4-1-7 為將上面三種能量之結果合併作圖，若只觀察單一電漿處理時間，則電漿處理能量較大者，其預傾角也會比較大。其中固定能量在 700V 且電漿處理 40 分鐘後的液晶樣品其預傾角更高達 32°。因此推測隨著能量增加，其單位時間內氧化鐵的沉積量越多，玻璃基板表面的地形(Surface morphology)也會隨之改變，進而影響預傾角的變化。

此外圖 4-1-8、4-1-9 分別為固定能量 420V、電漿處理時間 40 分鐘及固定能量 560V、電漿處理時間 20 分鐘其預傾角的穩定度量測。由圖可知經電漿處理後的液晶樣品，在放置一個月之後其預傾角並沒有太大的變化。

#### 4-1-2 改變電漿束能量對預傾角之效應

改變電漿束的能量由 420V 至 1400V，以 140V 為間距，並且固定電漿處理時間 10 分鐘，圖 4-1-10 為改變電漿束能量之液晶樣品在正交偏光片下的照片。觀察圖 4-1-10 可知，在電漿束能量為 420V 與 560V 的液晶樣品其配向效果最好，其餘的液晶樣品在灌入液晶的部份配向效果似乎都不太好。在後面的章節會對玻璃基板進行表面分析，其結果發現隨著能量的增大，其基板表面的顆粒會有逐漸變小的趨勢。因此可就此結果推測在低能量的電漿處理下，其表面所沉積的氧化鐵顆粒較大，故在灌入液晶時比較不容易沖毀基板表面顆粒的分布；但隨著能量增大，其表面所沉積的氧化鐵顆粒越來越小，玻璃基板表面被沖壞的機率也隨之增加。

此部分在灌入液晶時，會先將液晶加熱至透明液態，讓其以毛細現象滲入液晶空盒中。一方面能夠降低液晶的黏稠性，使基板表面較不易被破壞；另一方面能夠讓液晶樣品慢慢回溫，使液晶分子能夠重新排列。但即使如此還是未能有效避免基板表面被破壞的情形，故在量測預傾角時會避開配向不好的區域。

固定電漿處理時間 10 分鐘，將量測到之預傾角對不同能量作圖，如圖 4-1-11。在低能量的電漿處理下，預傾角有穩定增加的趨勢，最大預傾角約為  $5^{\circ}$ ；而在高能量 980~1260V 的電漿處理下，其預傾角則是呈現穩定下降的趨勢，最小預傾角約  $0.5^{\circ}$ 。此外，經過三次的重複實驗，在電漿束能量為 840V 的預傾角角度總是特別的小，幾乎趨近於零。猜測這些現象可能與基板表面的地貌或表面能有關係，因此之後會進行表面分析，此部份會在後面的章節會加以詳述。



## 4-2 電漿系統處理後的表面分析

### 4-2-1 AFM 與 SEM 表面分析

利用電漿系統處理過的基板表面會覆蓋一層氧化鐵(由 XPS 分析得知，將會在後面的章節詳述)，而液晶樣品的配向效果似乎與這層氧化鐵有所關聯，因此將這些電漿處理過的玻璃基板進行 AFM 掃描分析。圖 4-2-1 為固定能量 420V、改變電漿處理時間之 AFM 圖片，其中未經過電漿處理的 PI 表面相當平坦，其地貌的變化量不大；而隨著電漿處理時間增長，表面累積的氧化鐵厚度會越來越厚，且顆粒也越來越大。如圖所示，在電漿處理 20 分鐘後的氧化鐵甚至有明顯相互聚集的現象。

圖 4-2-2 則是固定能量 560V、改變電漿處理時間之 AFM 圖片。圖中經過電漿處理 20 分鐘的玻璃基板表面，其氧化鐵顆粒亦有明顯聚集的現象。比較圖 4-2-1 及圖 4-2-2，在相同的電漿處理時間下，能量大者其氧化鐵的顆粒較小，且顆粒形狀也較為尖銳。此結果亦可由圖 4-2-3，固定電漿處理時間 10 分鐘、改變電漿束能量之 AFM 圖片中觀察出來。在相同的電漿處理時間之下，電漿束能量越大者，其表面所累積的氧化鐵顆粒越小且排列越緊密。

另外將不同參數的樣品作 SEM 掃描，圖 4-2-4 為未經電漿處理之 PI 樣品的截面照片，估計膜厚大約為 300nm。圖 4-2-5 則是未經電漿處理之 PI 樣品斜放 30°的表面照片，其地貌的變化量不大，大致上是平坦一片。圖 4-2-6 則是固定能量 420V、改變電漿處理時間的 SEM 照片，其處理時間分別為 5 分鐘、10 分鐘、20 分鐘及 40 分鐘。由於這四張照片的放大倍率都控制於 10 萬倍，因此可明顯的觀察出其隨著電漿處理時間的增長，表面顆粒越來越大，甚至有相互聚集的現象，而顆粒與顆粒之間間距也越來越大。

圖 4-2-7 為固定能量 560V、改變電漿處理時間的 SEM 照片，其放大

倍率皆為 10 萬倍。觀察這四張照片可以發現，隨著電漿處理時間的拉長，其表面覆蓋的顆粒越來越大。與圖 4-2-6 比較，在相同的電漿處理時間下，能量大者其表面顆粒的排列較為緻密，也就是說顆粒與顆粒之間間距較小，PI 露出的部分漸漸的減少，取而代之被表面顆粒覆蓋住了。

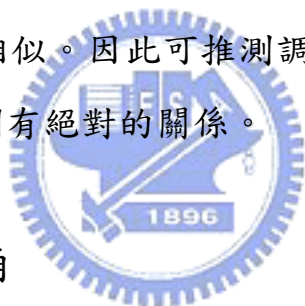
在固定電漿處理時間 10 分鐘，改變電漿束能量大小這部份，可由圖 4-2-8 這六張照片歸納出與 AFM 相同的結果。由於這六張照片的放大倍率皆為 10 萬倍，因此可明顯的觀察出其隨著能量增加，表面顆粒有逐漸變小的趨勢。故在高能量時的排列能夠更緊密的堆疊在一起，推測此時的 PI 可能已經幾乎被氧化鐵所覆蓋，但此部分的推測必須仰賴表面化學結構的分析才能夠確定，之後會再針對此部分加以說明。

利用 AFM 的掃描圖片計算表面粗糙度與氧化鐵的顆粒大小，其分析軟體為 SPI3800N Analysis，附錄三為其計算表面粗糙度與顆粒大小之結果。圖 4-2-9 為固定能量 420V、改變電漿處理時間之表面粗糙度。由圖可知，隨著電漿處理時間的增加，樣品表面粗糙度也會隨之增加，其中電漿處理時間 20 分鐘的表面粗糙度與 10 分鐘的拉鋸較為明顯，並且在電漿處理 20 分鐘後的表面粗糙度有逐漸飽和的趨勢。圖 4-2-10 為固定能量 420V、改變電漿處理時間之顆粒大小，在此部分電漿處理時間與顆粒大小幾乎呈現線性的關係。另外固定能量 420V、改變電漿處理時間，分別將預傾角對表面粗糙度、表面粗糙度對顆粒大小及顆粒大小對預傾角作圖，得圖 4-2-11、4-2-12 及 4-2-13。由上述三圖可知預傾角、顆粒大小及表面粗糙度三者有正相關的趨勢，且此三張數據圖與圖 4-1-4 有相似的趨勢線，故推測調變預傾角之大小與其表面顆粒大小及表面粗糙度皆有關係。

圖 4-2-14 為固定能量 560V、改變電漿處理時間對表面粗糙度之關係圖。在電漿處理時間 20 分鐘之前，其表面粗糙度與電漿處理時間幾乎呈現線性的關係，但經過電漿處理 40 分鐘後的表面粗糙度降低至 3.9nm。而固

定能量為 560V、改變電漿處理時間之顆粒大小，由圖 4-2-15 可知隨著電漿處理時間的增加，表面顆粒亦隨之增大。另外，針對能量 560V、改變電漿處理時間，分別將預傾角對表面粗糙度及表面粗糙度對表面顆粒大小作圖，得圖 4-2-16 及 4-2-17。由圖可知預傾角、表面粗糙度及表面顆粒大小三者之間其正相關之特性，也更加驗證了先前的推測。

固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之表面粗糙度，如圖 4-2-18 所示，大致上隨著電漿束能量增大，基板表面粗糙度也會隨之下降。與圖 4-1-11 比較，除了 700V 及 840V 之外，其餘的預傾角與表面粗糙度趨勢非常相像。將能量 700V、電漿處理時間 10 分鐘的預傾角及 SEM 的照片與能量 560V、處理時間 10 與 20 分鐘比較，可知其表面顆粒大小與預傾角皆介於此範圍內。至於 840V 與 1260V 的預傾角角度幾乎相等，觀察其 SEM 照片表面顆粒分布也頗為相似。因此可推測調變預傾角的機制與玻璃基板表面顆粒大小及其堆疊排列有絕對的關係。



#### 4-2-2 表面能與預傾角

液晶分子在玻璃基板表面上的排列方式除了與上述的地貌、表面粗糙度及顆粒大小有關係之外，還跟表面能量，表面元素鍵結有關係。此部分先介紹表面能在不同的實驗參數下之結果。

首先我們以純 PI 未經電漿處理的表面能當作參考值，且量測方向為垂直配向方向之表面能。圖 4-2-19 為固定能量 420V、改變電漿處理時間對表面能之關係圖，由圖可知經過電漿處理後的樣品其表面能瞬間增加了約  $30\text{mJ/m}^2$ ，並且隨電漿處理時間的增加，表面能亦隨之緩慢增加，當電漿處理時間達 20 分鐘後表面能便已達到飽和。如圖 4-2-20 在固定能量 560V、改變電漿處理時間之表面能也有相同的趨勢，當電漿處理 20 分鐘後其表面能趨於飽和。圖 4-2-21 則是固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能

量之表面能關係圖，其分別量測平行及垂直於配向方向的表面能，其兩方向之表面能結果幾乎一致。隨著電漿束能量的增加，表面能雖然有些微的變化，但整體來講變化量並不大，推測其造成預傾角調變的影響並不大。

由此結果可知，經過電漿處理之後，基板表面便逐漸累積氧化鐵顆粒，隨著時間或是能量的增加都能夠增加氧化鐵的沉積量，因此上述三張數據圖未經電漿處理之純 PI 與經過電漿處理的表面能差別很大，可推測此時的表面能幾乎是由表面顆粒所造成，PI 所影響的層面並不大。

### 4-2-3 XPS 分析

在液晶樣品中，直接與液晶分子接觸與作用的便是經過電漿處理過後的玻璃基板表面，因此我們利用 XPS 對樣品表面進行化學鍵結分析。首先，先對樣品作 survey 掃描，以便確定基板上元素的成分，其 survey 數據詳見附錄四、五。根據其峰值出現的訊號位置可推斷樣品所具備的元素有：碳(C1s)、氧(O1s)、氮(N1s)及鐵(Fe1s)。利用 C-C(284.7eV)鍵結峰值的位置作為基準，對 survey 訊號作化學位移(chemical shift)校正。由於氧及碳元素所佔的比例較多，因此將分別對此兩元素與其他元素之鍵結作分析，其擬合的結果可參見附錄六。

圖 4-2-22 為固定能量 560V、改變電漿處理時間之 XPS 分析結果。由圖 4-2-22(a)可知隨電漿處理時間的增加，氧元素 O1s 逐漸增多並且有漸趨飽和的趨勢；相對的碳元素 C1s 含量卻逐漸減少。氮元素的含量並無太大的變化，僅占整體的一小部分。而未經過電漿處理過的基板表面並沒有鐵元素 Fe2p 的訊號，在經過電漿處理後卻有少量的鐵元素訊號產生，推測其為靶材被撞擊後沉積於基板表面之原子。由此可知當電漿處理時，腔體內的氧元素可能將 PI 層的碳鏈打斷而與氧產生鍵結，造成基板表面的氧含量增加、碳含量減少。由圖 4-2-22(b)亦能夠得到映證，其中只要是與氧元素

有關的鍵結量在經過電漿處理過後都得到了提升，而碳元素的鍵結比例都明顯的下降。此外由圖 4-2-22(c)可知隨電漿處理時間的增加，配向膜中 N-C=O 及 C-O-C 所佔的比例越來越少，而 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 C-O-Fe 鍵結比例逐漸升高。同時又可從 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 C-O-Fe 所佔的比例發現，當一開始電漿處理時，由於處理時間還不夠長，其主要的作用是由鐵元素打斷配向膜上的碳氧雙鍵(C=O)並與之結合，因此 C-O-Fe 的變化量逐漸升高。但隨著處理時間增長，氧化鐵的沉積量也隨之增長，故此時的氧化鐵含量亦開始產生明顯變化。在電漿處理 20 分鐘後依然能夠偵測到配向層的元素，因此可推論液晶分子的排列方式應該是同時受到氧化鐵與配向層的雙重影響。

另一部分固定電漿處理時間 20 分鐘、改變能量之 XPS 分析結果如圖 4-2-23 所示。在真空腔體中的氧元素打斷原本的碳鍵，並與配向膜表面產生較多的鍵結，導致基板表面的碳含量逐漸減少、氧含量逐漸增多，如圖 4-2-23(a)。而隨能量增加，在單位時間內靶材能夠被擊落並且沉積的鐵元素亦隨之增加，但整體來說鐵所佔的比例並不大。而單看碳元素與其他元素之鍵結情形，由圖 4-2-23(b)可知與氧元素的鍵結量都增加了，而 C-N 鍵則明顯的下降了許多，顯示出基板表面的碳鍵被氧打斷，反而與氧結合在一起。圖 4-2-23(c)中則更可明顯看出配向膜中 N-C=O 與 C-O-C 其比例下降之迅速，換句話說在能量增加的過程中，氧化鐵沉積速率也越來越快，甚至逐漸全部覆蓋住配向膜表面。在低能量的電漿處理下，與表面的鍵結作用主要是由 C-O-Fe 所貢獻，而在 700V 時氧化鐵的含量瞬間增加了約 23%，此結果與前面所推測的電漿束能量越高，氧化鐵沉積速率會越來越快的說法相符合。

綜合以上 XPS 的結果可知，隨著電漿束能量的增大或是電漿處理時間的增長，氧化鐵的沉積量會越來越大。在低能量處理時，氧化鐵的沉積速率應該是非常緩慢的，因此要全部覆蓋配向膜表面需要經過長一點的電漿

處理時間，而且氧化鐵經過長時間的處理後便會開始產生聚集，造成彼此之間的空隙增大，故此時配向膜就容易裸露出來。因此在圖 4-2-21(c)中儘管電漿處理時間已經長達 20 分鐘了，還是能夠測出配向膜的成分。在高能量的部分，氧化鐵的沉積速率非常快速且顆粒較小，能夠很緊密的堆疊在一起，亦較能夠覆蓋住配向膜。

## 4-3 綜合討論

### 4-3-1 固定能量 560V、改變電漿處理時間的分析

比較圖 4-2-20 及 4-2-22(c)可知，在固定能量 420V、改變電漿處理時間之表面能與 C-O-Fe 含量有著相似的趨勢，也就是說樣品經過電漿處理後，不管處理時間的長短，只要表面有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及 C-O-Fe 的鍵結之後，表面能大部份即由這兩種所提供。且表面能在電漿處理時間 20 分鐘以上就已經趨近飽和，此時的 C-O-Fe 似乎也有漸漸飽和的趨勢，因此能夠調變預傾角的機會似乎不大，反而與基板表面的粗糙度較有關係。如圖 4-2-14 所示其表面粗糙度與改變電漿處理時間有著正相關的趨勢，猜測可能是表面顆粒的堆疊形狀造成預傾角的調變。當電漿處理時間短時，氧化鐵還不容易產生聚集，而且顆粒較小，表面的起伏也沒這麼明顯，此時液晶分子依附著地貌而排列，預傾角比較小；隨著處理時間增長，氧化鐵沉積較多後開始產生聚集，表面的粗糙度也漸漸增大，故液晶分子的預傾角也逐漸變大。

### 4-3-2 固定電漿處理時間 20 分鐘、改變能量的分析

比較圖 4-2-21 與圖 4-2-23(c)固定電漿處理時間、改變電漿束能量，雖然兩者電漿處理時間並不相同，但是卻有相同的趨勢，姑且以此數據進行分析討論。當基板表面經過電漿處理之後，不論其處理時間之長短，表面能大部分便由  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及 C-O-Fe 鍵結提供，且表面能的變化量並不大，推

測表面能的變化應該不是造成預傾角調變的主因。但隨著能量增大，其表面的顆粒會越來越小，堆疊的情形也更加緊密，甚至能夠覆蓋住配向膜表面。如圖 4-2-20(c)所示，N-C=O 與 C-O-C 的含量迅速減小，取而代之的是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 C-O-Fe，因此大膽的推測由氧化鐵所造成的地貌才是影響預傾角調變的原因。由圖 4-1-11 的預傾角變化及圖 4-2-18 的表面粗糙度即可比較出來，但在能量 700 與 840V 的部份還必須再進一步討論分析。

#### 4-4 對比度

在正交偏振片(cross polarizer)下觀察液晶樣品之配向效果，由於此部分的液晶樣品皆為水平配向，因此當配向方向與偏光片之透光軸相互平行時，可觀察到其最暗態；當配向方向與透光軸夾 45°時，則可觀察到其最亮態。

觀察液晶樣品在正交偏振片下的照片，若能達到具有均勻配向效果的液晶樣品，則在正交偏振片下轉動會有明顯的亮暗變化。為進一步量化液晶樣品之配向效果，將定義液晶樣品之對比度(contrast ratio, CR)

$$CR1 = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}} \quad (4-1)$$

而業界則通常會定義為

$$CR2 = \frac{T_{\max}}{T_{\min}} \quad (4-2)$$

其中  $T_{\max}$  為平均穿透率的最大值、 $T_{\min}$  為平均穿透率的最小值。

以下分別對固定能量 420V、560V 及 700V，作改變電漿處理時間之液晶樣品其對比度分析，如圖 4-4-1、圖 4-4-2 及圖 4-4-3 所示。由上述三圖可知在此三種能量下，其 CR1 皆趨近於 1.0；而在 CR2 的部份變化量較大且無趨勢，但在電漿處理時間 20 分鐘的 CR2 全都維持在約 2000 上下，具有其穩定性。另外，圖 4-4-4 為固定電漿處理時間 10 分鐘、改變電漿束能

量之液晶樣品其對比度分析，在 CR1 的部份大致上還是維持趨近於 1，但在能量 1400V 時可發現其值有明顯的下降；而在 CR2 的部份則無趨勢可言，只能說大部份之值都控制在 3000~5000 之間，只有 700V、840V 及 1400V 的對比度呈現極端的狀態。整體看來，在低能量、長時間的電漿處理之下能夠達到較穩定且完美的對比度；高能量的電漿處理其對比度較不穩定。

#### 4-5 理論計算之結果討論

由於之前有針對玻璃基板進行 MFM 的量測，但其結果皆如圖 4-5-1 所示，未能偵測到磁區的分布圖形，此圖之樣品參數為能量 700V、電漿處理時間 10 分鐘。推測可能是單一磁籌所造成的磁場太小，導致探針無法偵測。因此做了此部分的理論計算，期望能夠得知探針所在之高度感應到的磁場大小。

假設單一正方形磁籌之邊長為 30nm，磁偶極矩(m)的絕對值為  $8.16 \times 10^{-20} \text{Am}^2$ ，則距離表面的磁場變化量如圖 4-5-2 所示。在表面上選定六個不同的位置，並且計算附近所有磁籌所給予的共同影響，由圖可知當距離  $z = 5\text{nm}$  時，所有位置的磁場已衰減到 50Gauss 以下，而 MFM 的探針最接近表面的距離勢必得大於 5nm，故進行表面量測時一直未能到磁區分佈。

另外，假設單一正三角形磁籌的邊長為 30nm，其餘參數皆同上。計算其表面磁場變化量如圖 4-5-3 所示，圖上選取四個不同的位置，並且計算其表面磁場大小及衰減程度。雖然在非常接近表面的磁場最大可達 1500G，但其衰減速度非常迅速，在距離表面 5nm 時其磁場已降為 100G。其餘的曲線雖然衰減的程度沒有這麼快速，但在  $z = 5\text{nm}$  時的磁場已全部小於 400G，已經超出 MFM 探針所能偵測的範圍了。



雖然在這個部分未能準確的得知其磁場的分布情形，但先前學長已先量測過 SQUID，證明在基板表面上的氧化鐵顆粒確實是有其磁性存在的。希望未來能夠找到較 MFM 解析度更高的儀器，以便量測出表面磁場分布情形，期望能更進一步的了解表面磁性薄膜調變預傾角的機制。



## 第五章 結論與未來展望

本論文主要是分別探討電漿處理時間及電漿束能量對預傾角的影響，除量測預傾角的大小之外，也對樣品表面進行分析。以下將分別討論其結果。

### 5-1 電漿處理時間之效應

固定能量，隨著電漿處理時間的增長，可發現氧化鐵的顆粒越來越大，甚至氧化鐵有相互聚集的現象，因而造成表面的粗糙度增加，使預傾角逐漸上升。而由表面能的分析發現，只要樣品經過電漿處理後，表面能的貢獻幾乎都來自於氧化鐵，PI 層的貢獻越來越小，此現象亦能從 XPS 的分析中得到佐證。因此造成預傾角調變的原因與表面的粗糙度有較直接的關聯性。



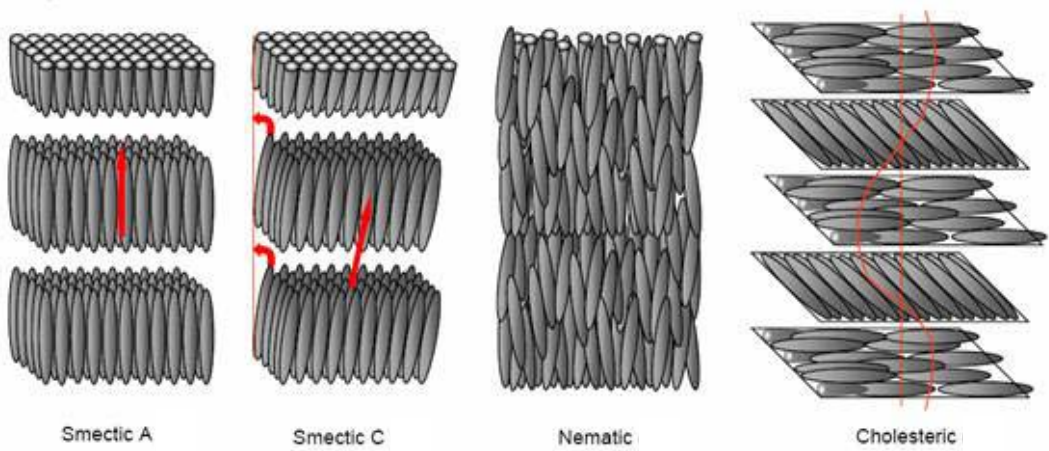
### 5-2 電漿束能量之效應

隨著電漿束能量的增加，氧化鐵的沉積速率必然會越來越快，而其顆粒尺寸在 SEM 的掃描下可發現有逐漸變小的趨勢，排列方式也越來越緊密。而表面粗糙度的趨勢與預傾角的關係，除了 700V 與 840V 這兩個點目前還無法確定外，其餘能量所得到的結果皆與表面粗糙度呈現正相關的趨勢。

在改變電漿能量的效應上，840V 所呈現的預傾角一直是個斷層，而在表面粗糙度中 700V 也與結論有所衝突，因此未來將研究這兩個能量並且量測其附近能量的變化趨勢，歸納出造成預傾角斷層的原因。

## 參考文獻

- [1] D. W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1683 (1972).
- [2] J. M. Geary, J.W. Goodby, A. R. Kmetz and J. S. Patel, *J. Appl. Phys.* **62**, 4100 (1987).
- [3] Shoichi Ishihara, *IEEE/OSA J. Disp. Tech.* **1**, 1 (2005).
- [4] D. C. Flanders, D. C. Shaver and H. I. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 597 (1978).
- [5] A. Sugimura, N. Yamamoto and T. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1343 (1981).
- [6] M. Nakamura and M. Ura, *J. Appl. Phys.* **52**, 210 (1981).
- [7] E. S. Lee, T. Uchida, M. Kano, M. Abe and K. Sugawara, in *Dig. SID93*, 957 (1993).
- [8] Y. F. Lin, M. C. Tsou and R. P. Pan, *Chinese J. Phys.* **43(6)**, 1066 (2005).
- [9] L. T. Creagh and A. R. Kmetz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **24**, 59 (1973).
- [10] J. E. Proust, L. Ter-Minassian-Saraga and E. Guyon, *Solid State Commun.* **11**, 1227 (1972).
- [11] 王誌佑，經紫外光照射及離子束轟擊配向膜之配向特性及表面分析，交大電物碩士班論文
- [12] 吳德春，薄膜式表面聲波元件之製作與分析，中原電子工程學系碩士班論文
- [13] 林正偉，氧化鋅-鋁多層膜之結構與光電特性研究，成大光電所碩士班論文
- [14] Henian Zhu, Qiang Lin and Baizhe Zhang, *Displays.* **21**, 121 (2000).
- [15] 劉佳琪，磁力電子顯微儀量測鈷鎳薄膜磁區之研究，清大物理所碩士班論文



<http://www.laynetworks.com/Molecular-Orientation-in-Liquid-Crystal-Phases.htm>

圖 1-1 依序是層列型、向列型及膽固醇型液晶的分子結構

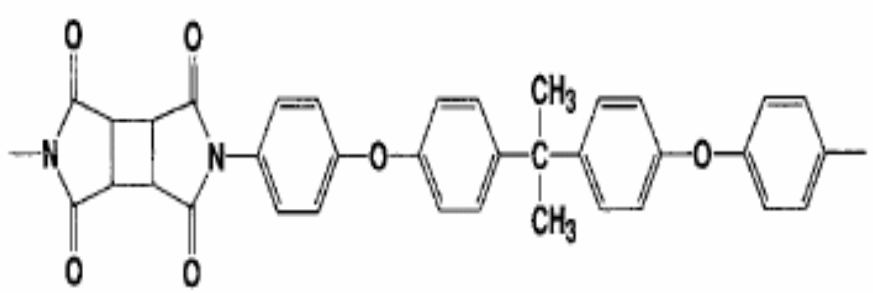


圖 1-2 Polyimide (SE-130B)化學結構式

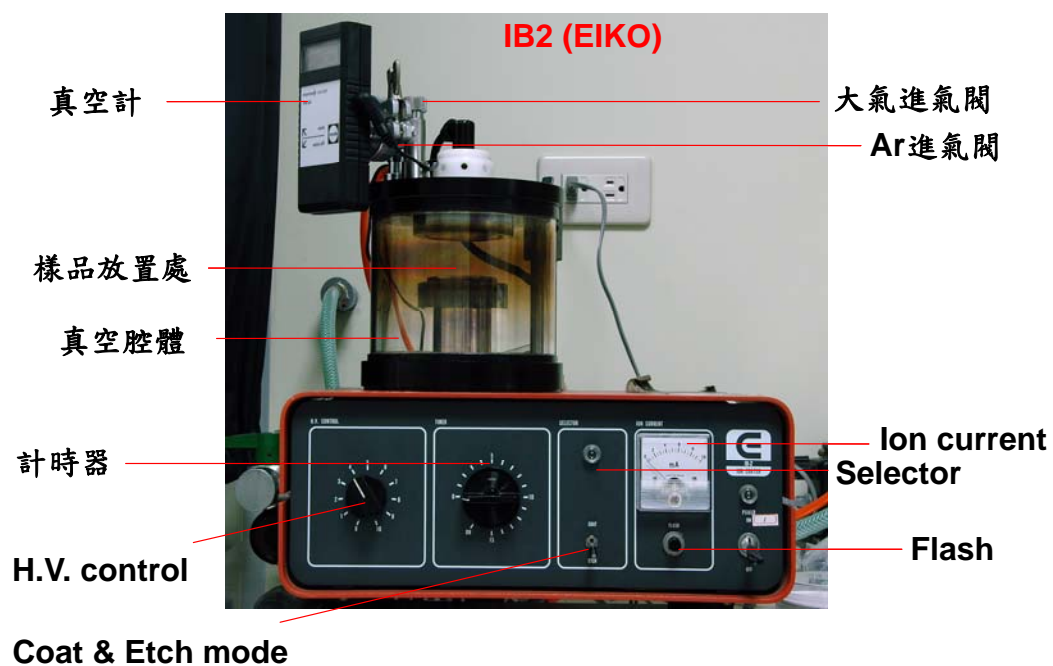


圖 1-3 離子鍍膜機之照片

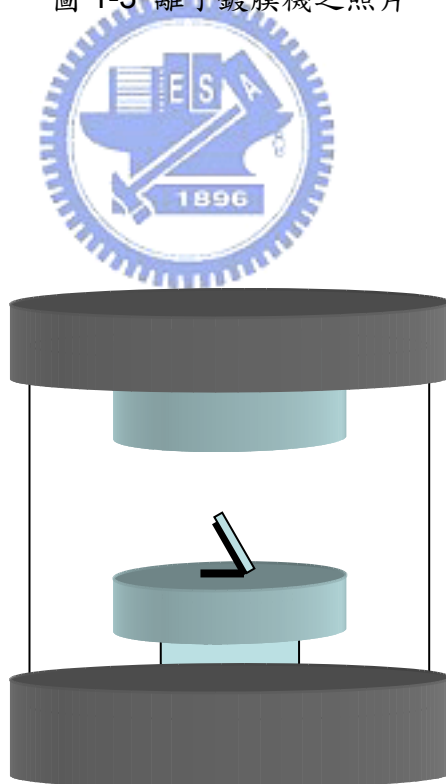


圖 1-4 玻璃基板在離子鍍膜機中的擺放情形

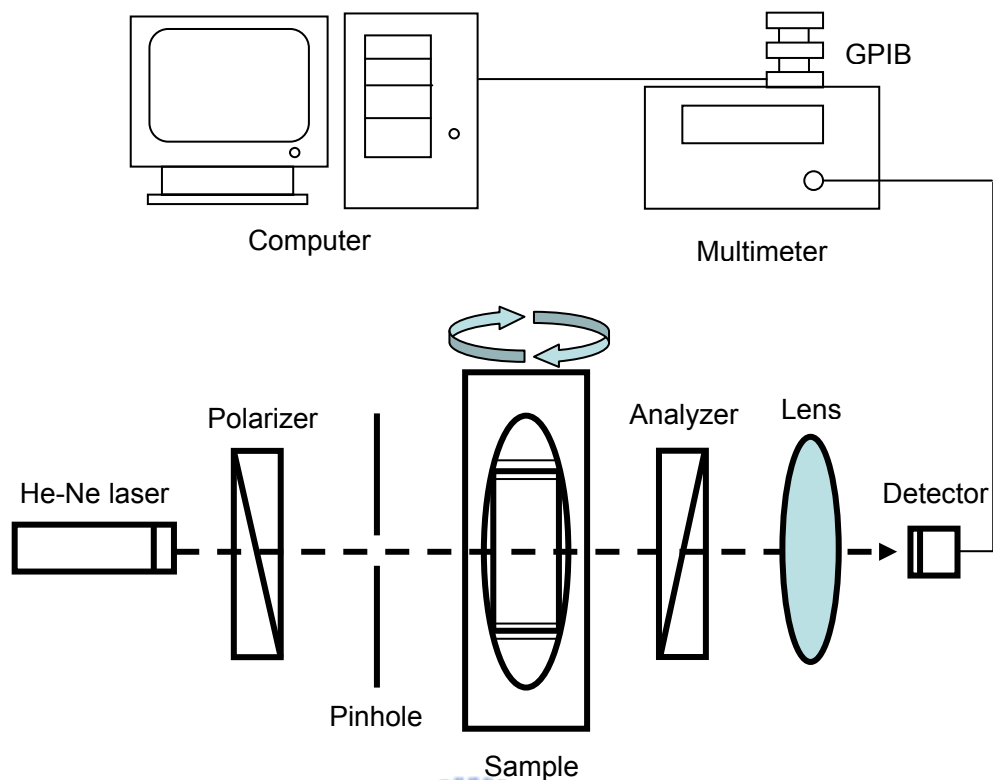


圖 2-1 預傾角 (pretilt angle) 量測系統示意圖

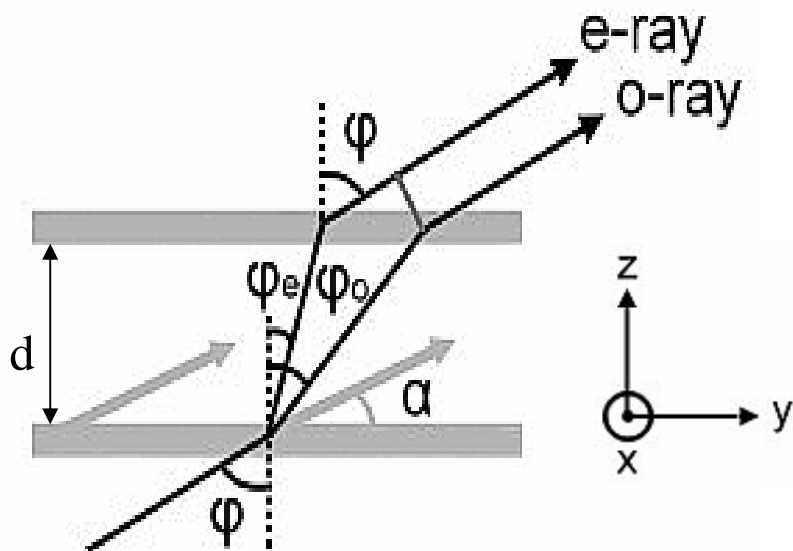


圖 2-2 光經過液晶樣品後雙折射現象示意圖

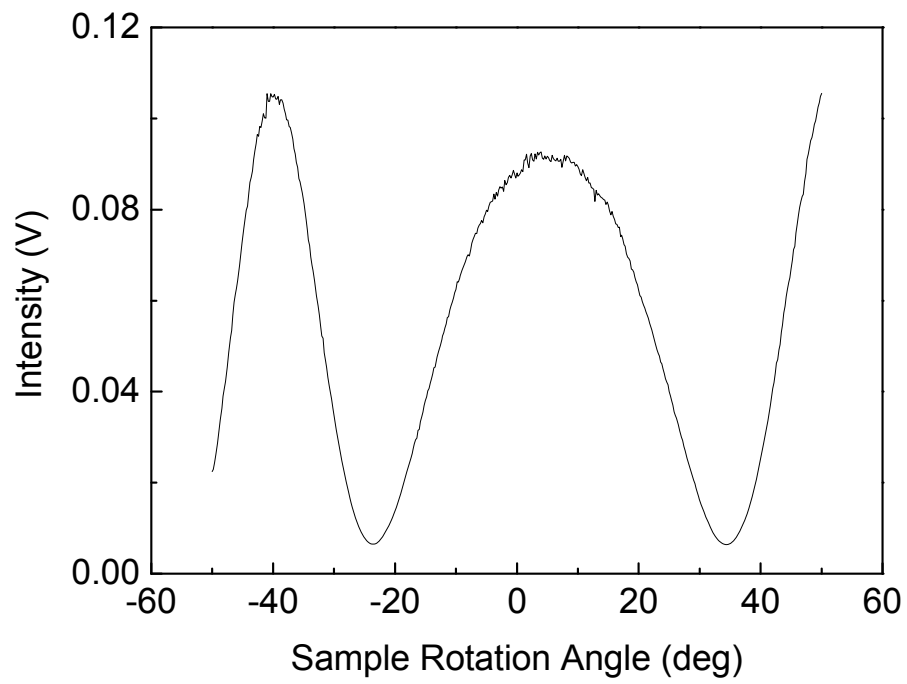


圖 2-3 量測預傾角之光強度變化

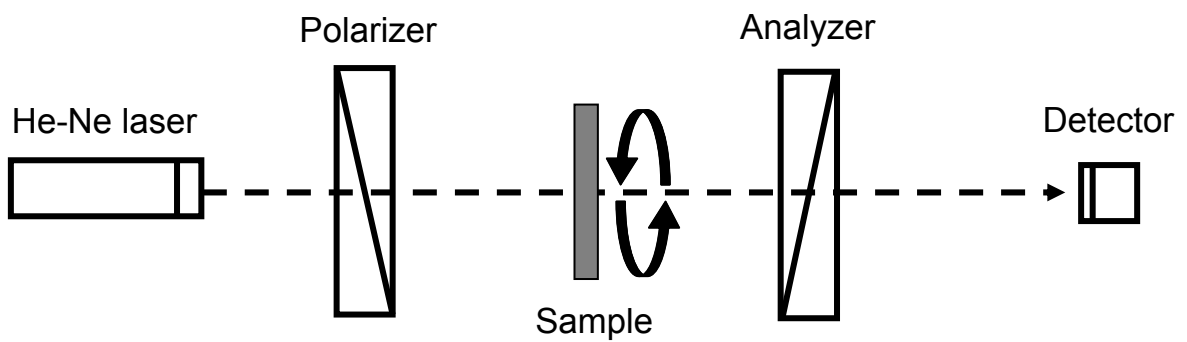


圖 2-4 旋轉液晶樣品量測穿透率之實驗裝置示意圖

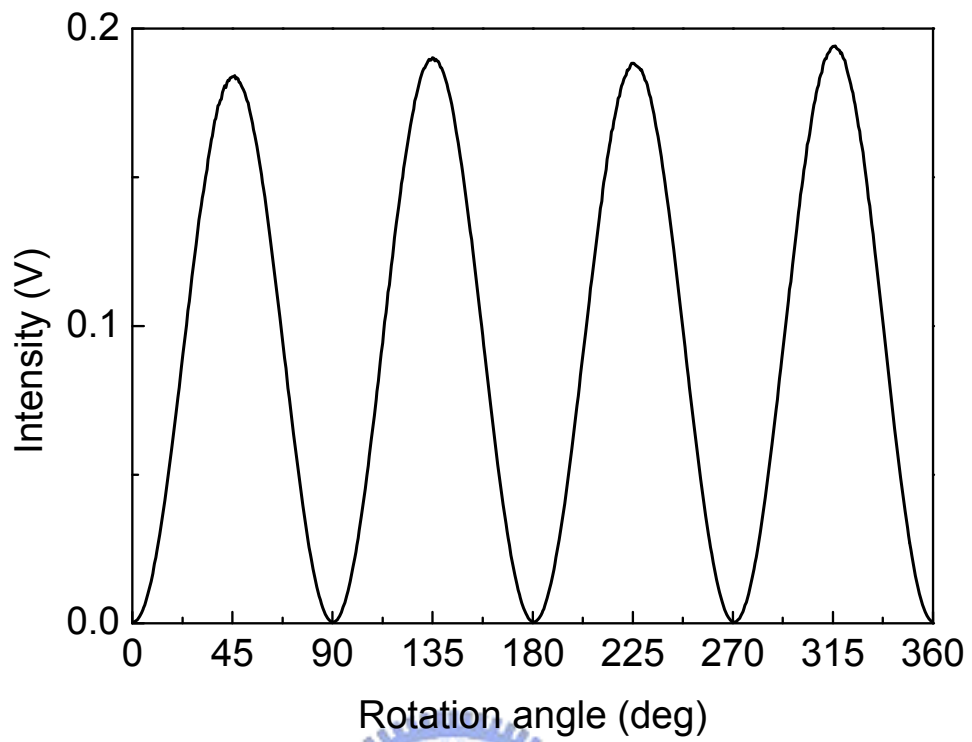


圖 2-5 旋轉液晶樣品之穿透光強度

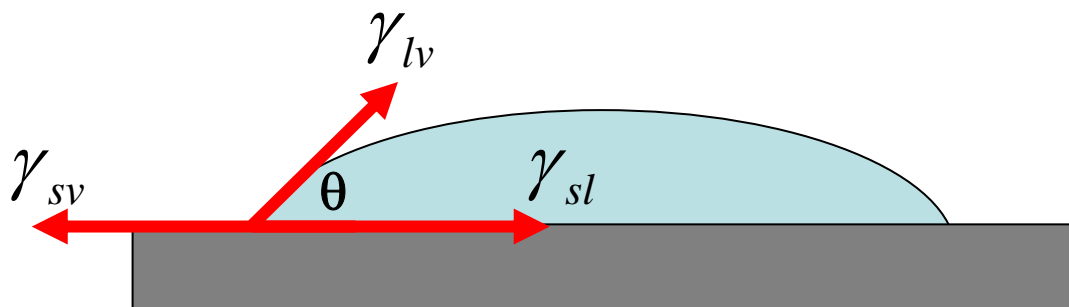


圖 2-6 水滴角表面能固體、液體及氣體之間作用力示意圖



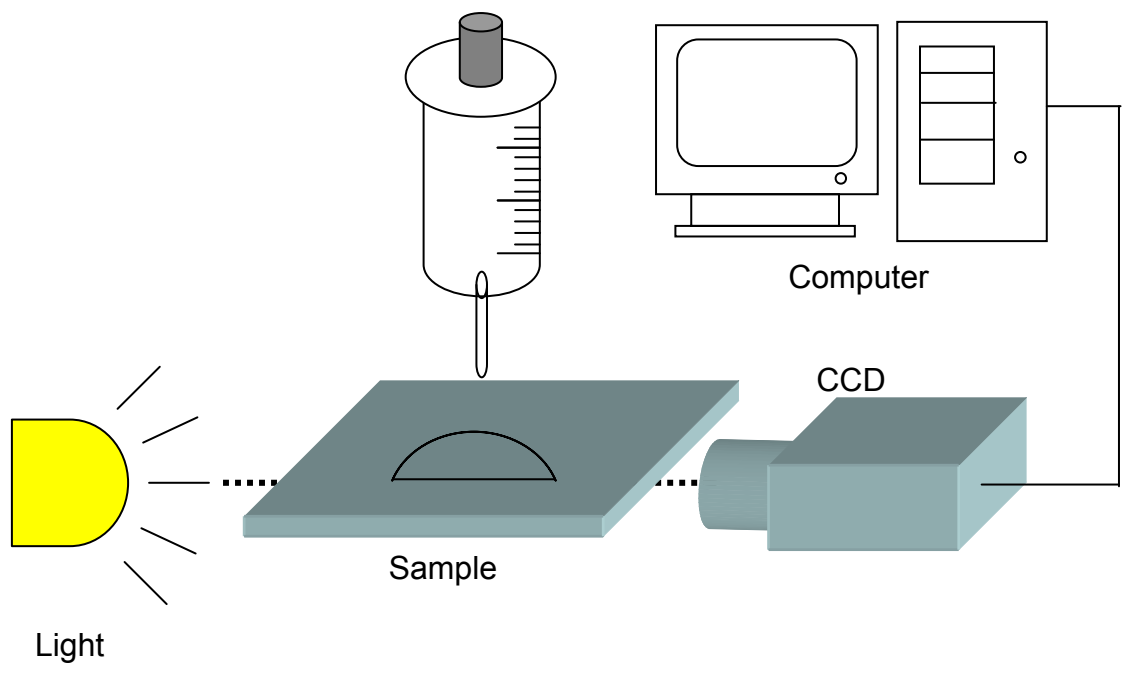


圖 2-7 表面能量測實驗裝置示意圖

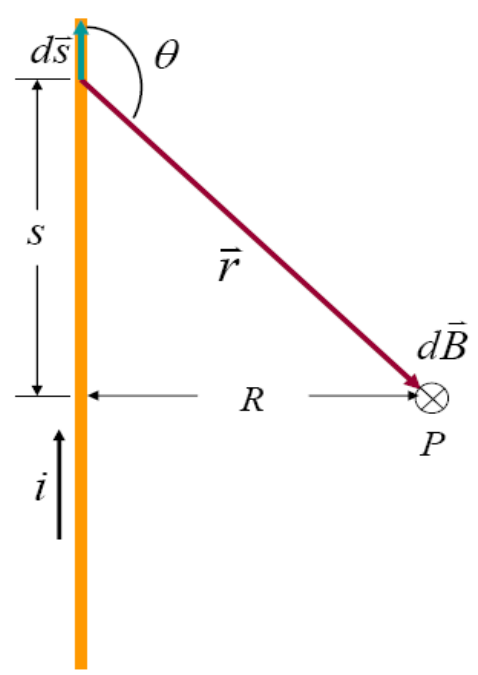


圖 2-8 無限長直導線之示意圖

$$|\vec{m}| = 1.79 \times 10^{-19} \text{ Am}^2$$

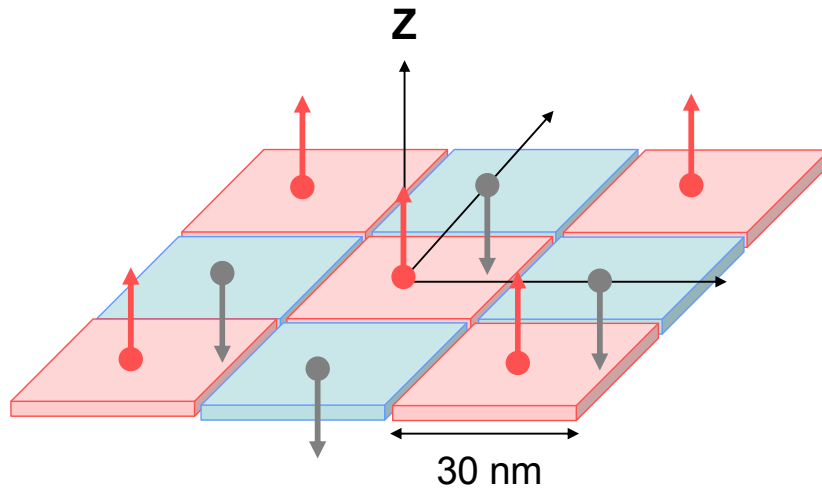


圖 2-9 正方形磁籌模型



$$|\vec{m}| = 1.79 \times 10^{-19} \text{ Am}^2$$

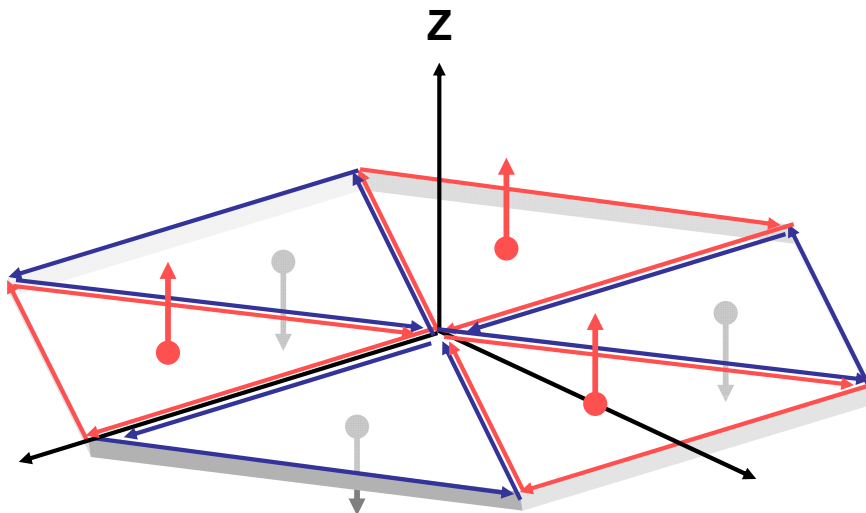


圖 2-10 正六邊形磁籌模型

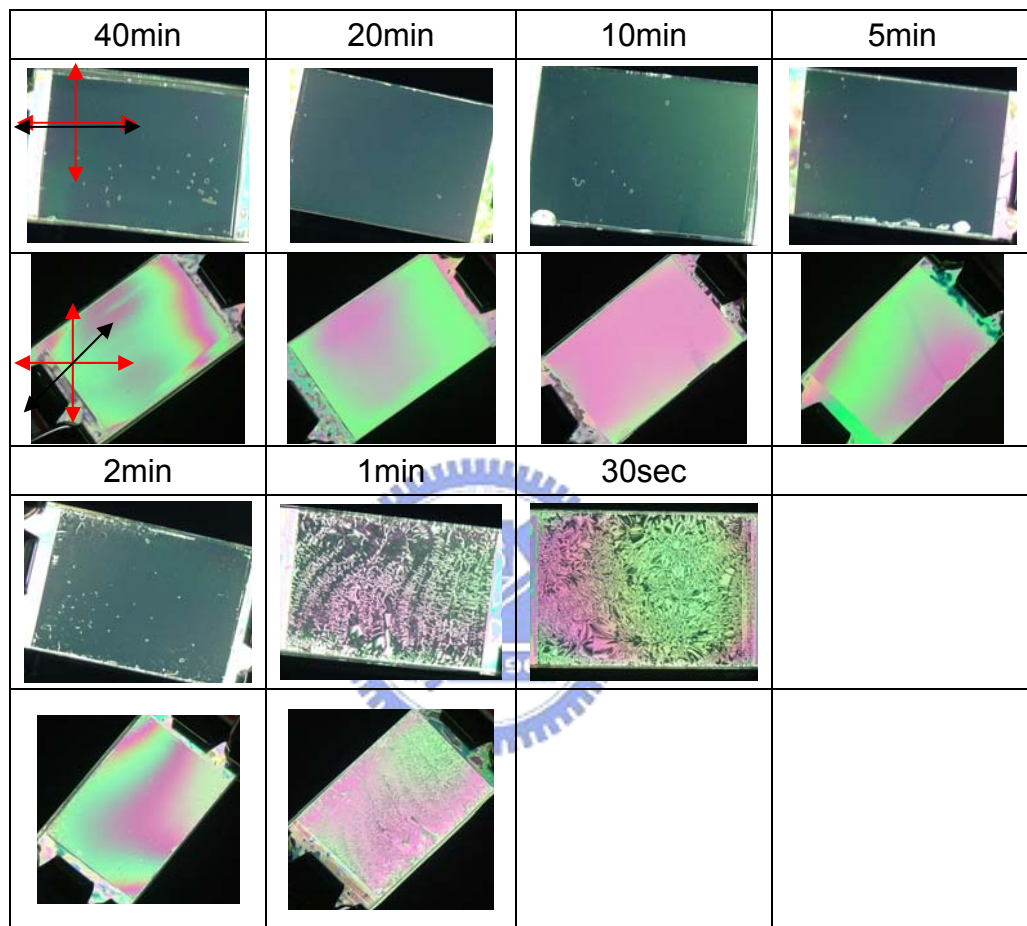


圖 4-1-1 固定能量 420V、改變電漿處理時間，液晶樣品在正交偏振片下的照片

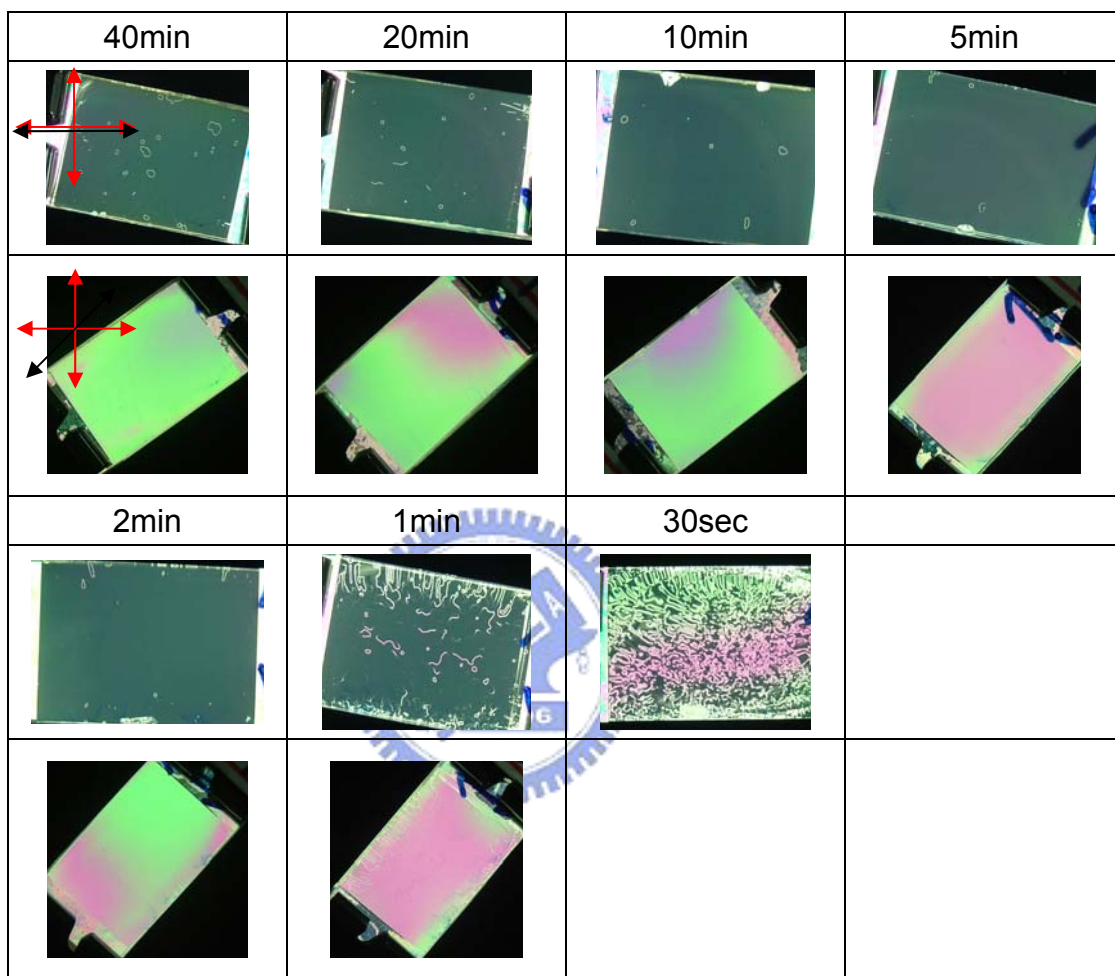


圖 4-1-2 固定能量 560V、改變電漿處理時間，液晶樣品在正交偏振片下的照片

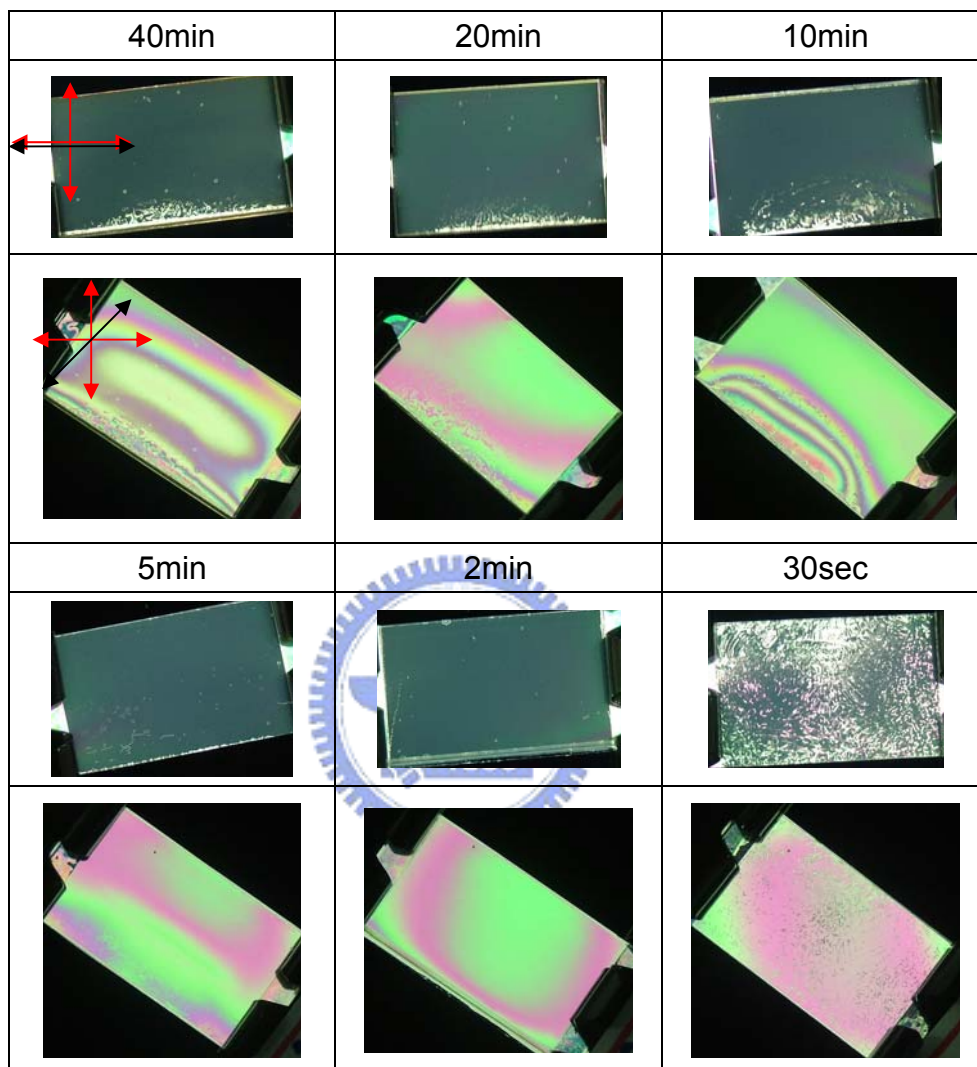


圖 4-1-3 固定能量 700V、改變電漿處理時間，液晶樣品在正交偏振片下的照片

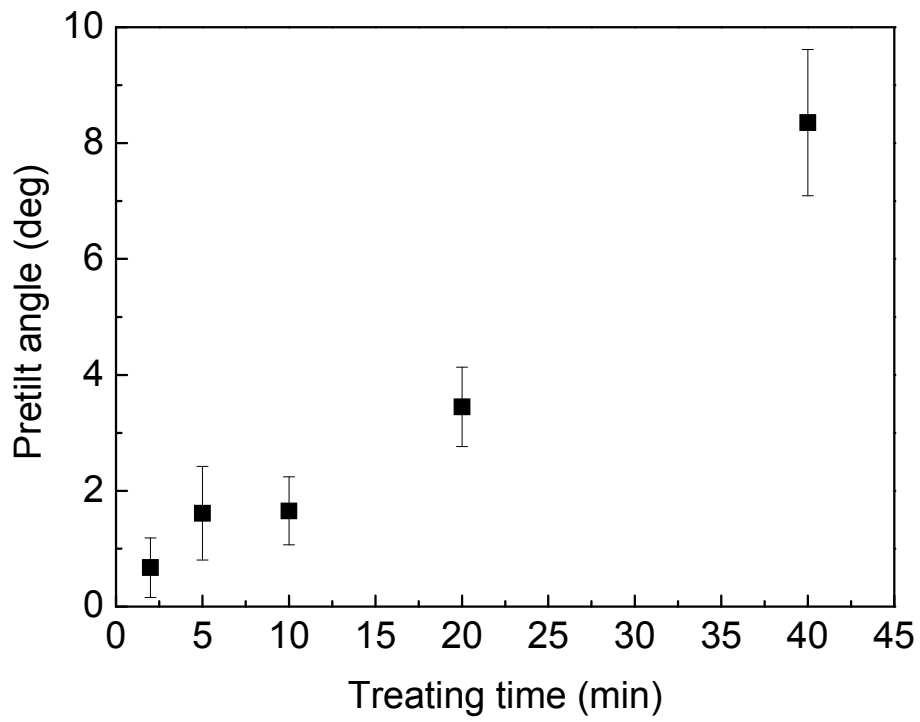


圖 4-1-4 固定能量 420V、改變電漿處理時間對預傾角的關係圖

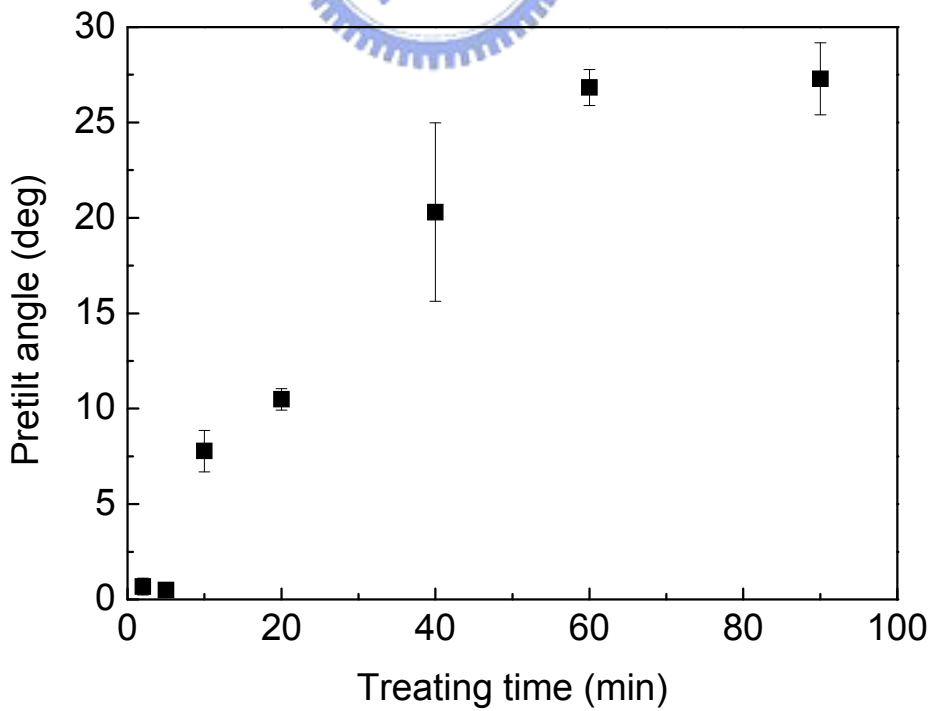


圖 4-1-5 固定能量 560V、改變電漿處理時間對預傾角的關係圖

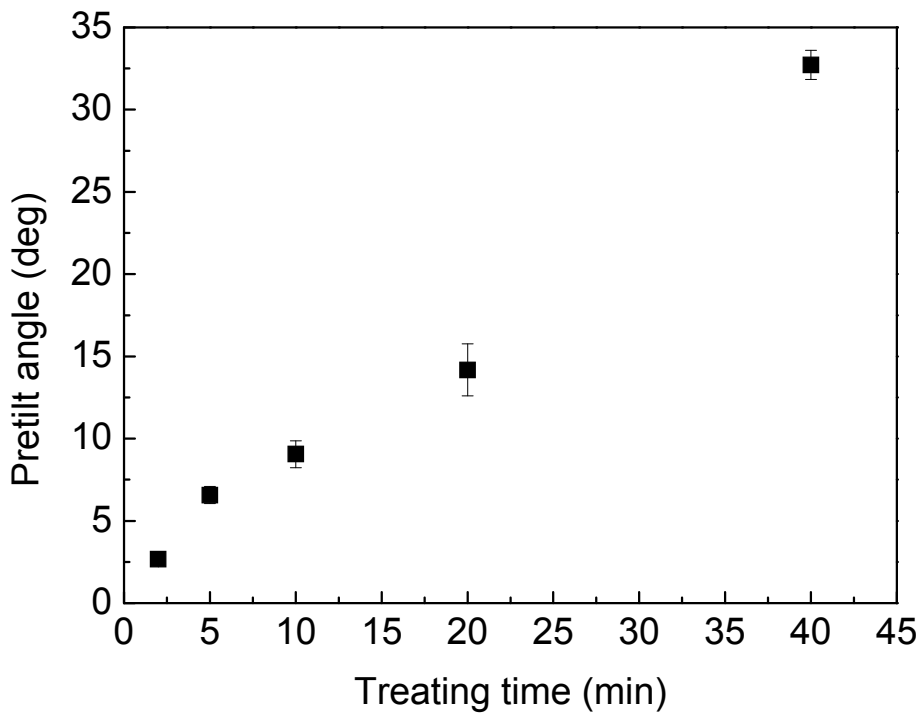


圖 4-1-6 固定能量 700V、改變電漿處理時間對預傾角的關係圖

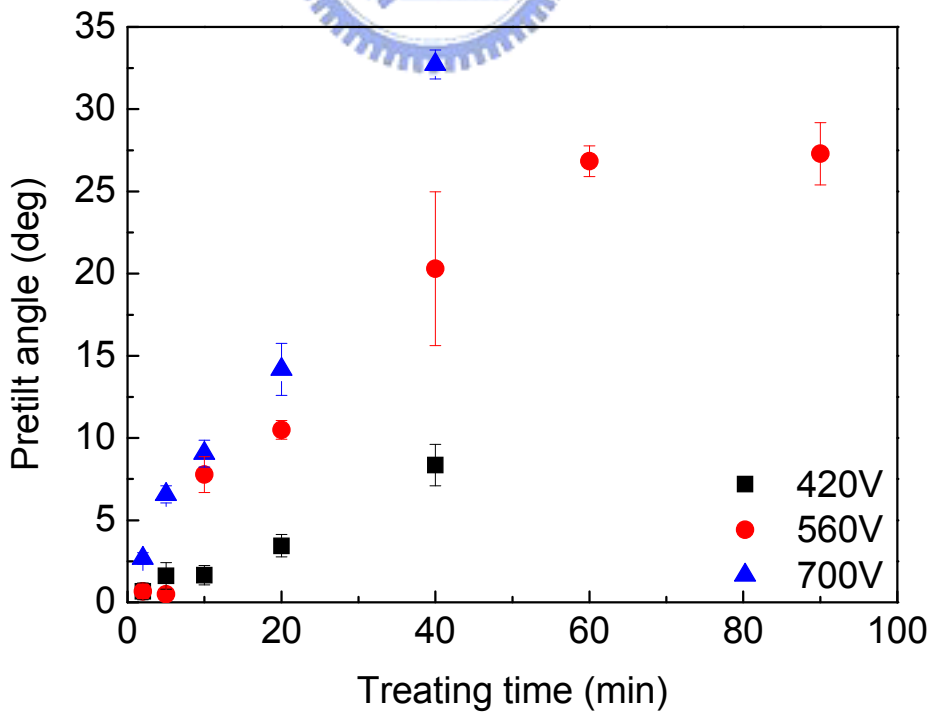


圖 4-1-7 三種不同能量、改變電漿處理時間對預傾角的關係圖

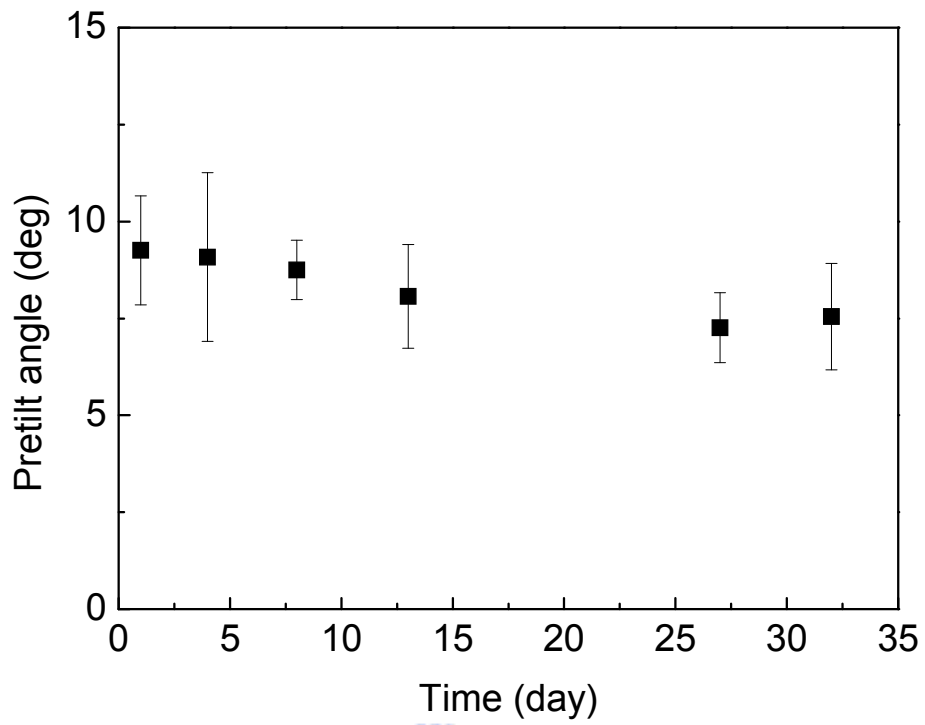


圖 4-1-8 固定能量 420V、電漿處理時間 40 分鐘其預傾角之穩定度量測

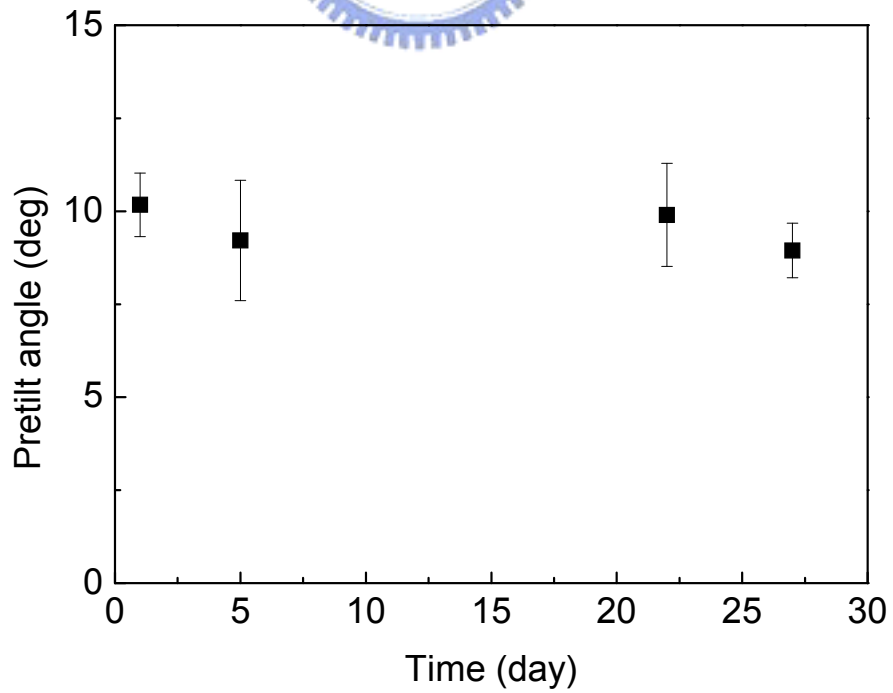


圖 4-1-9 固定能量 560V、電漿處理時間 20 分鐘其預傾角之穩定度量測



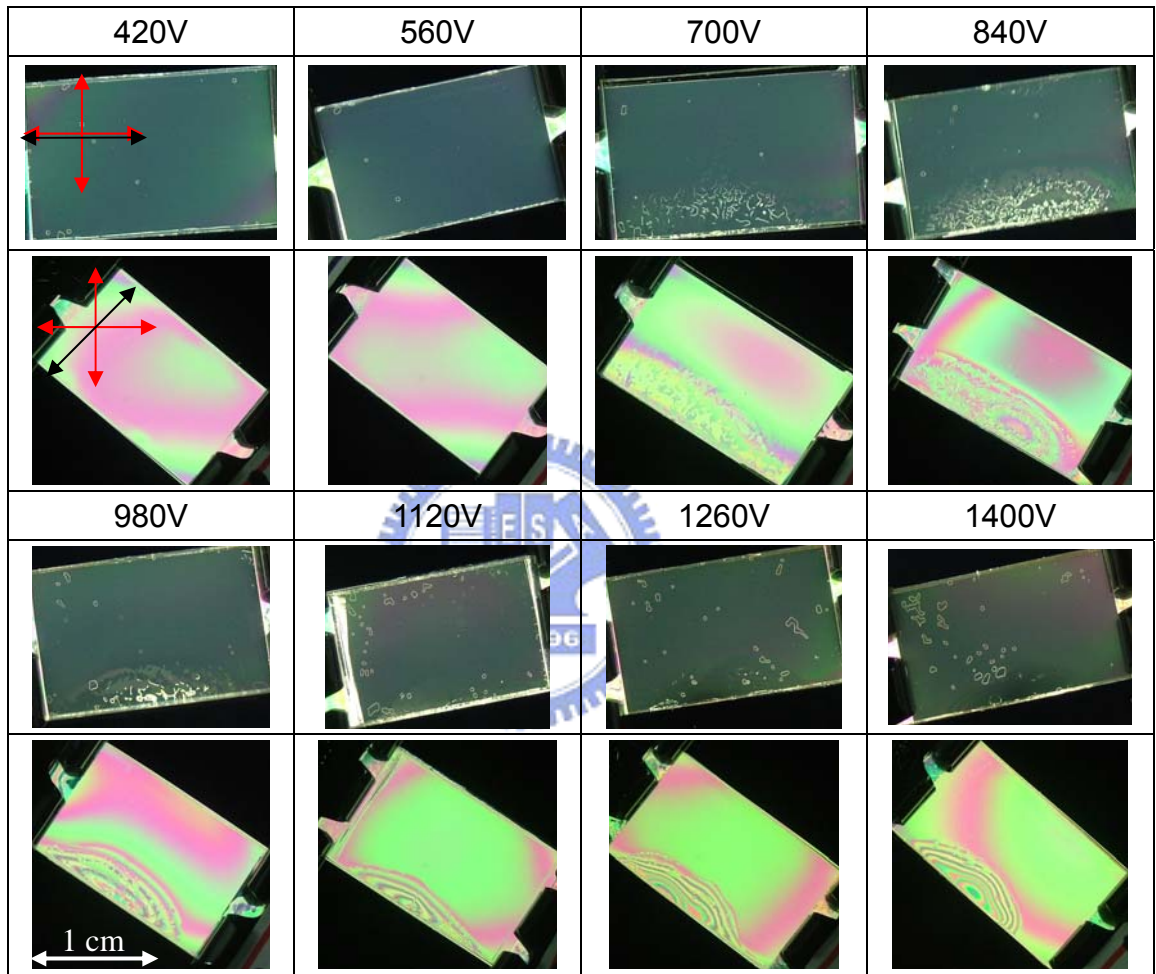


圖 4-1-10 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量，樣品在正交偏振片下的照片

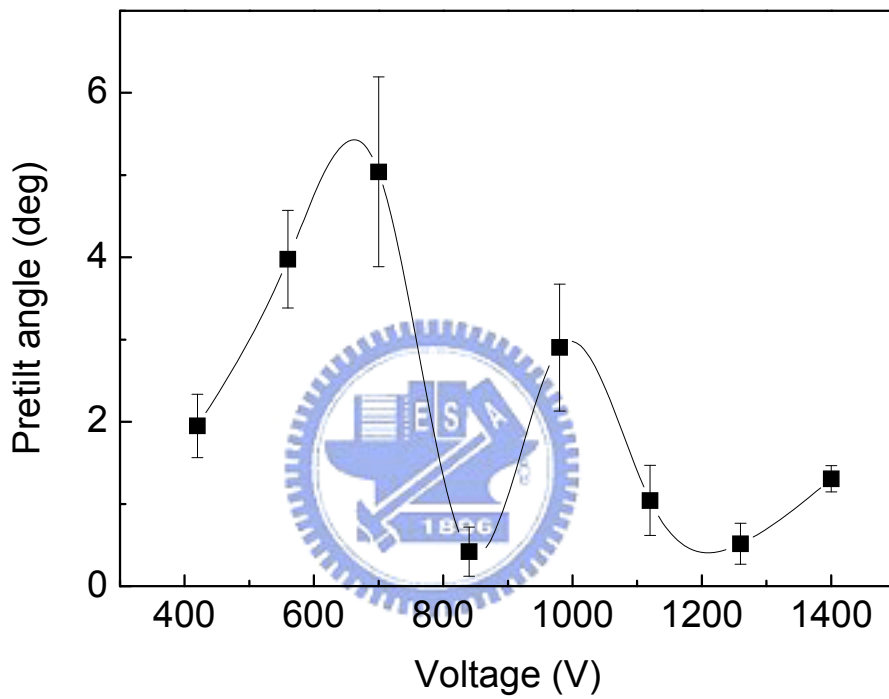


圖 4-1-11 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量對預傾角的關係

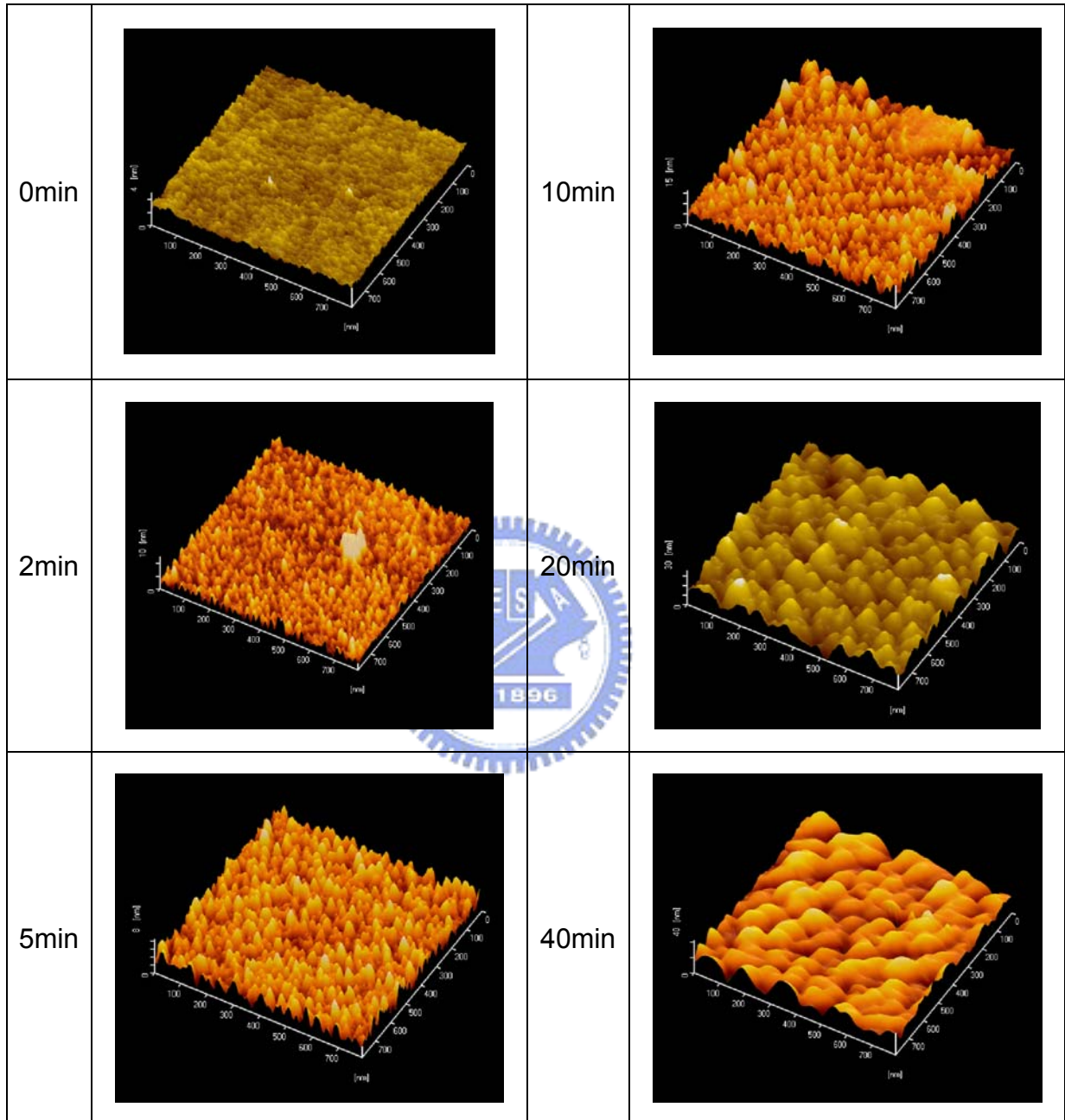


圖 4-2-1 固定能量 420V、改變電漿處理時間的 AFM 圖片

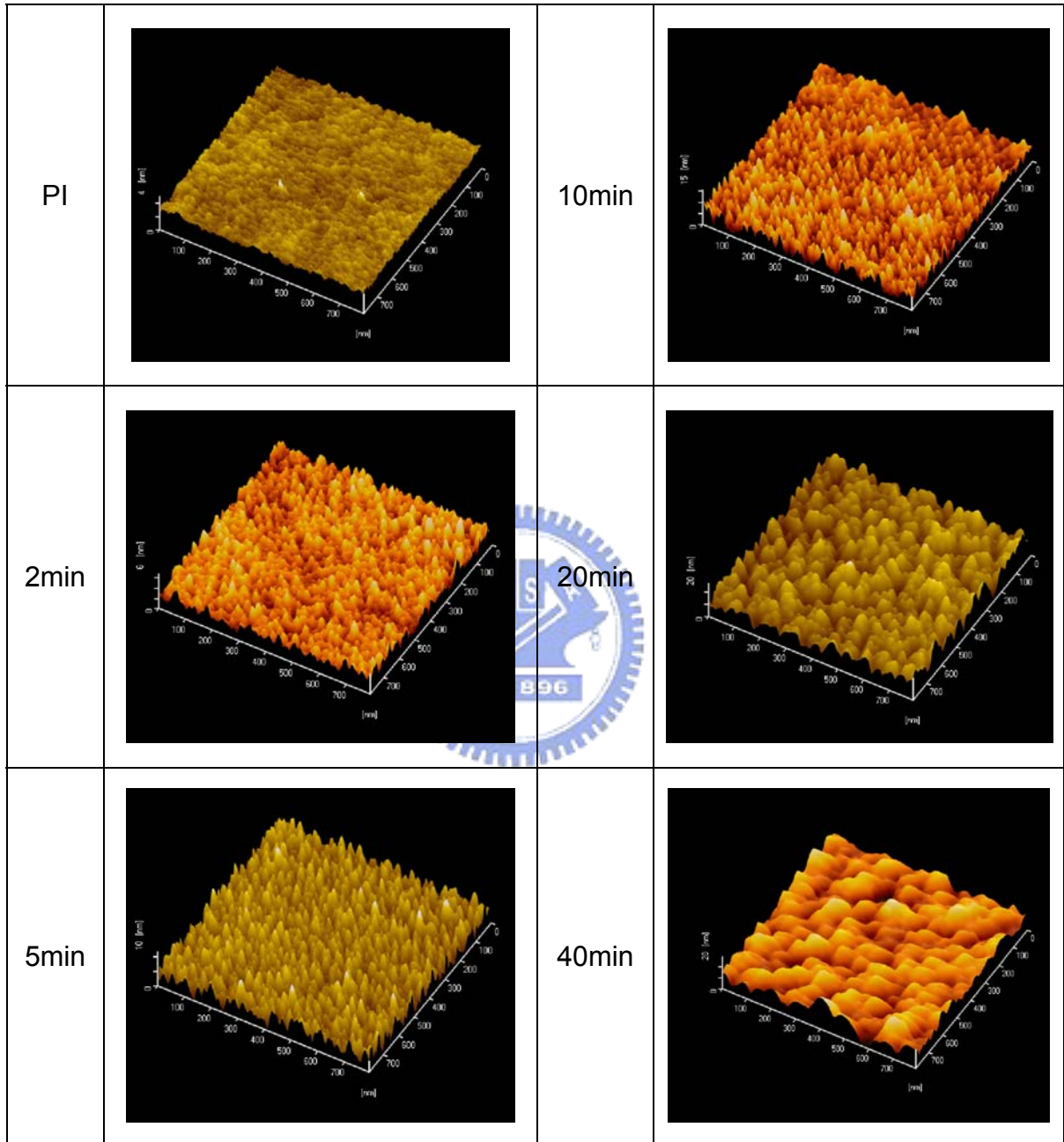


圖 4-2-2 固定能量 560V、改變電漿處理時間的 AFM 圖片

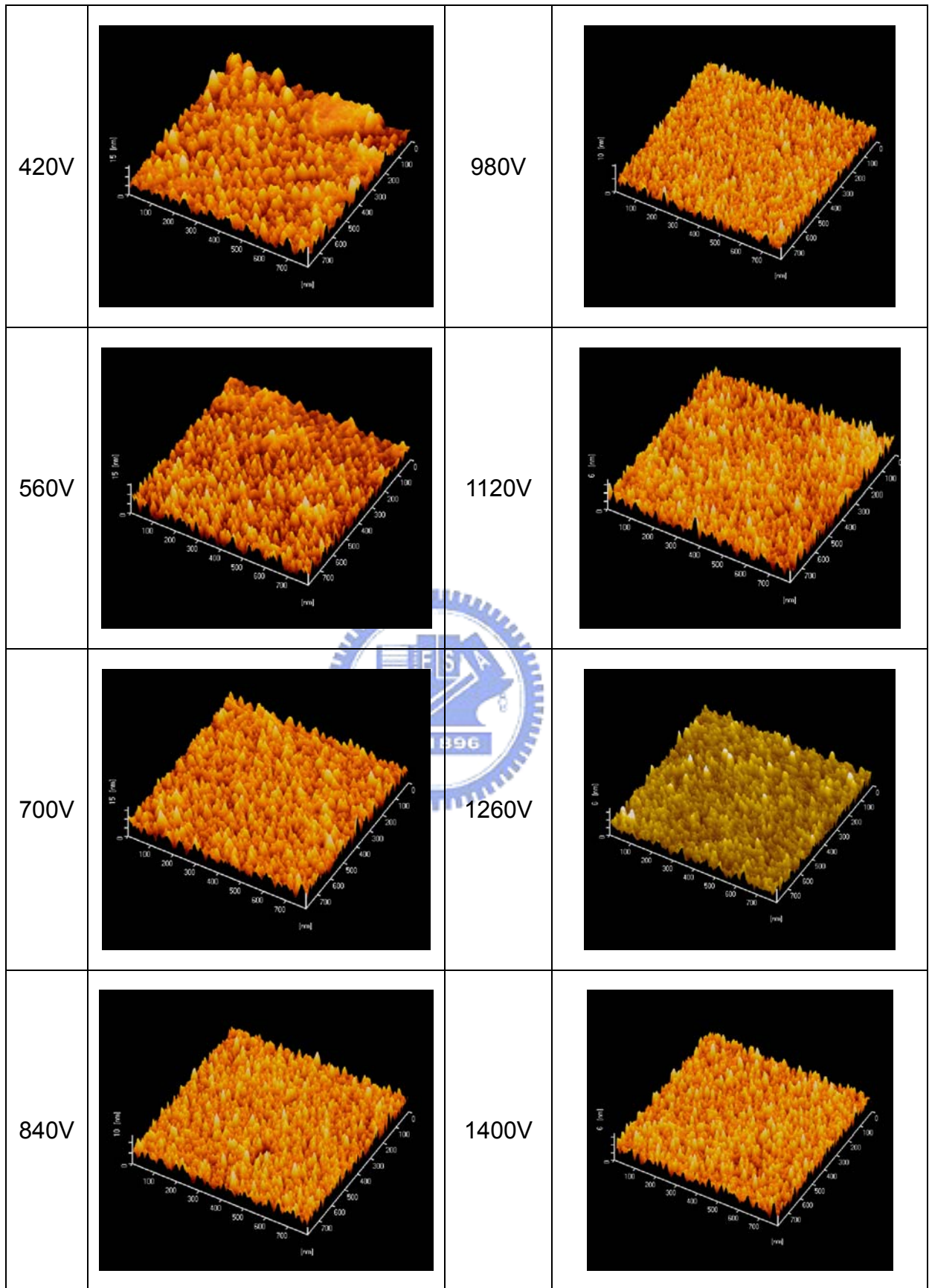


圖 4-2-3 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量的 AFM 圖片

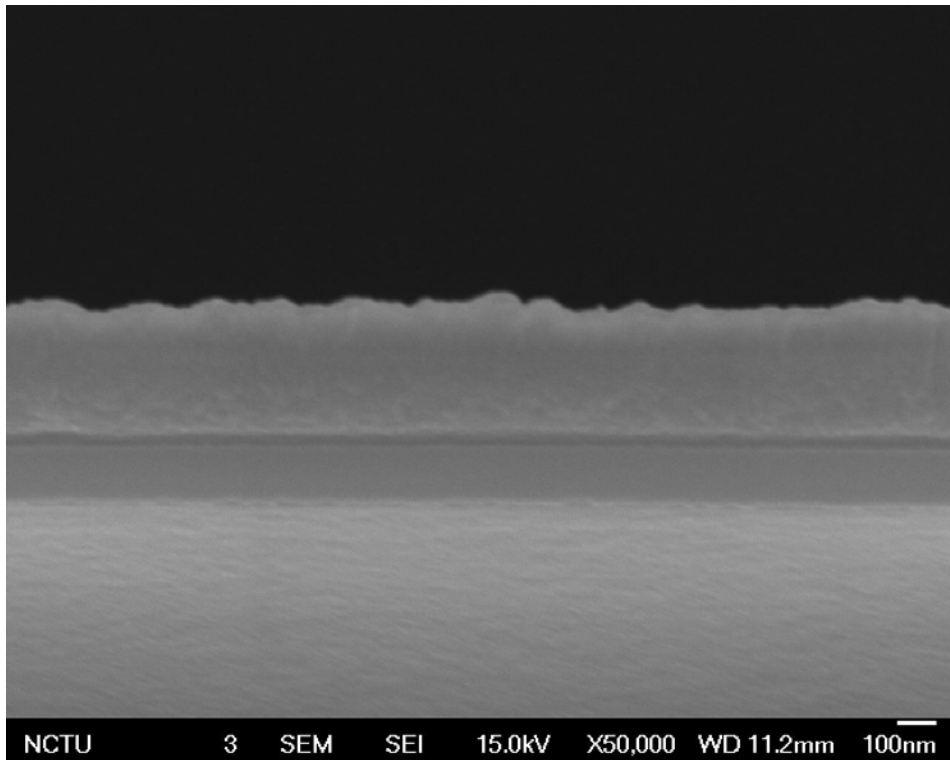


圖 4-2-4 未電漿處理過的PI 截面(Cross-section)

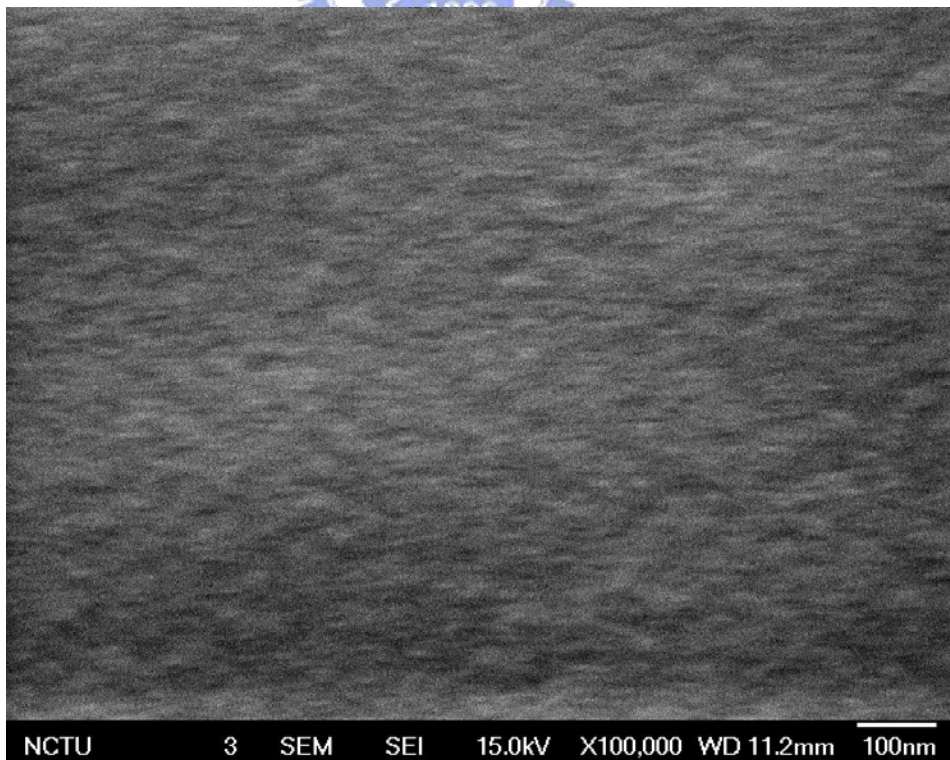
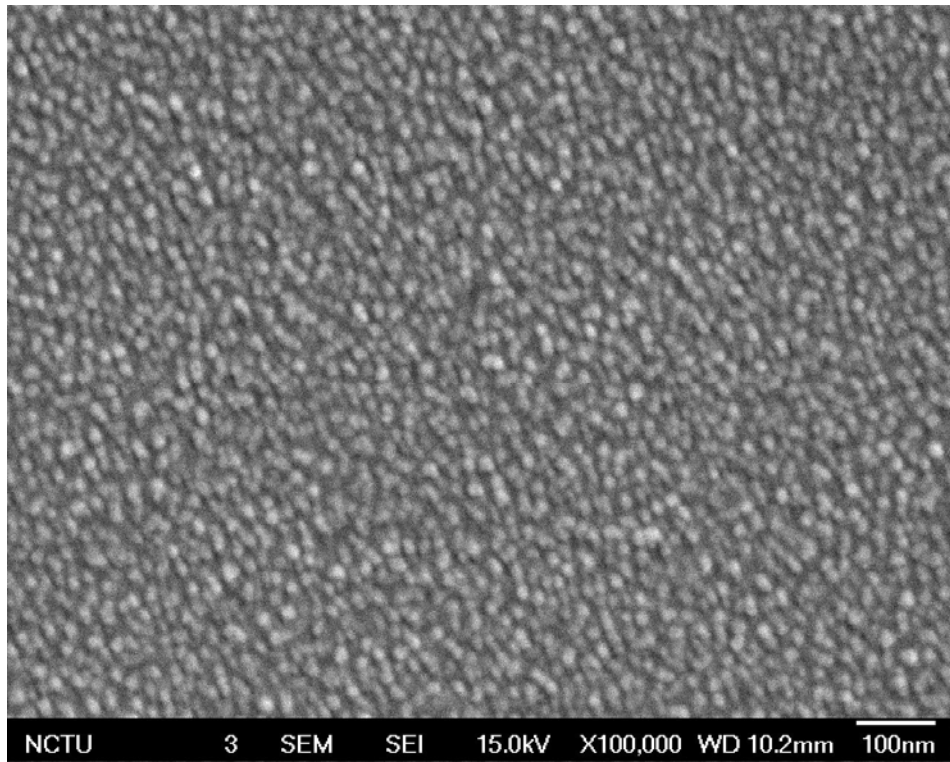
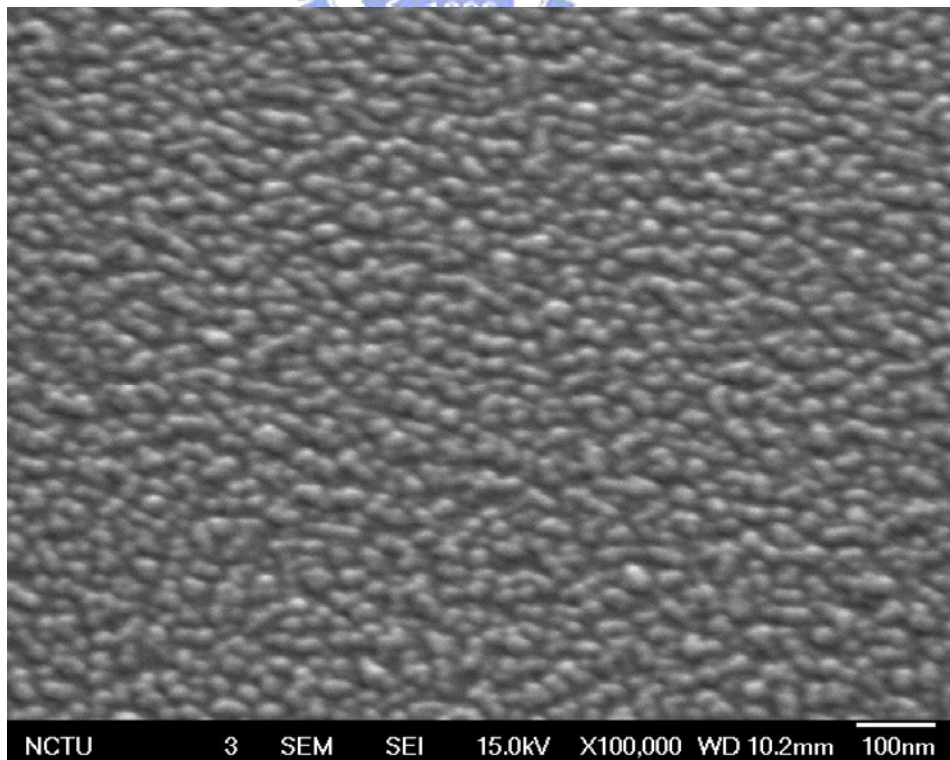


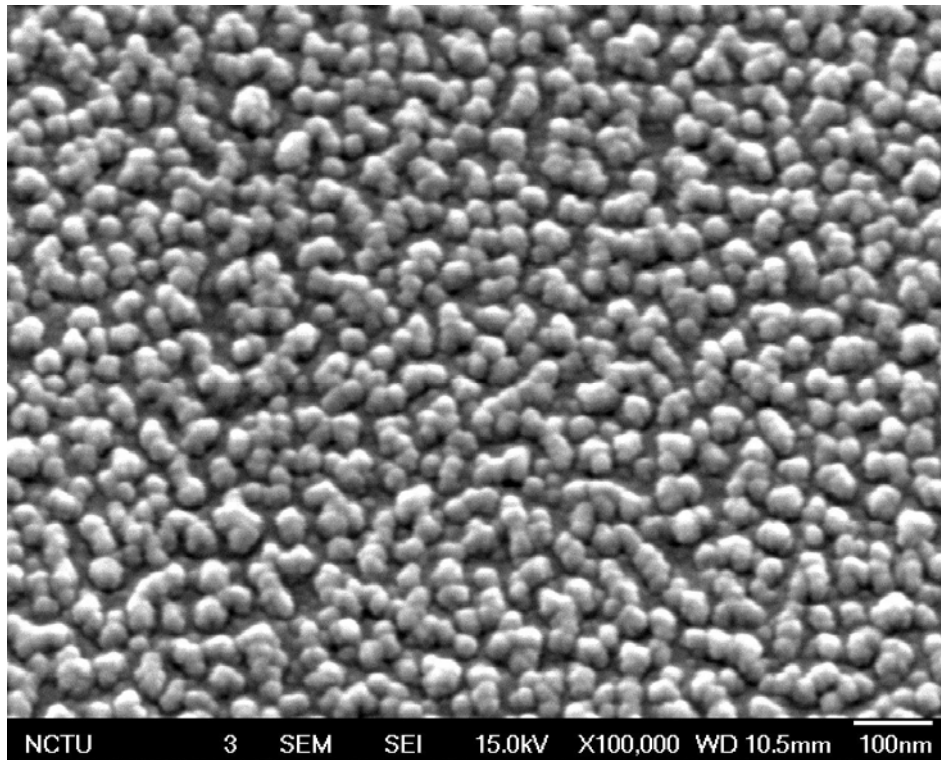
圖 4-2-5 未電漿處理過的PI 表面(以下表面皆傾 30°角，不再附註)



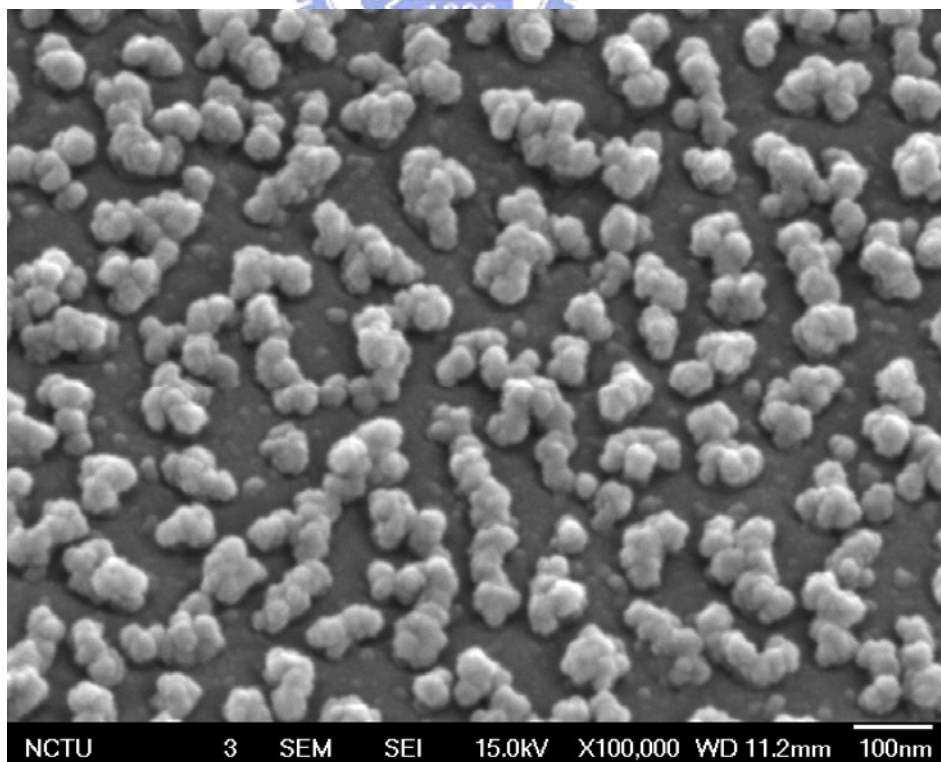
(a) 420V、電漿處理 5 分鐘



(b) 420V、電漿處理 10 分鐘



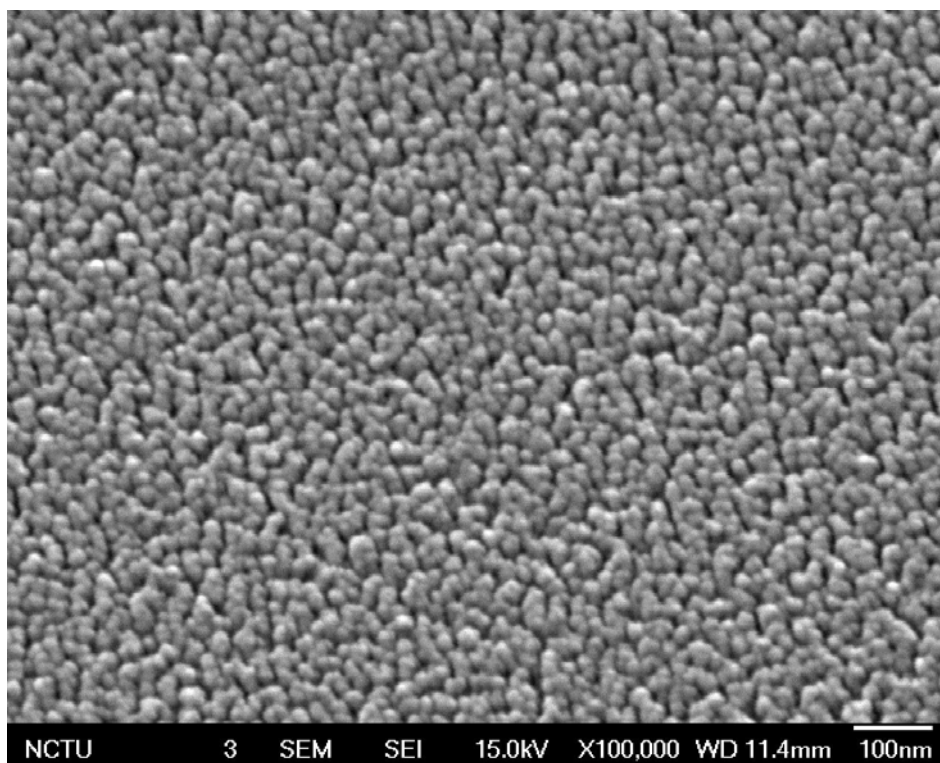
(c) 420V、電漿處理 20 分鐘



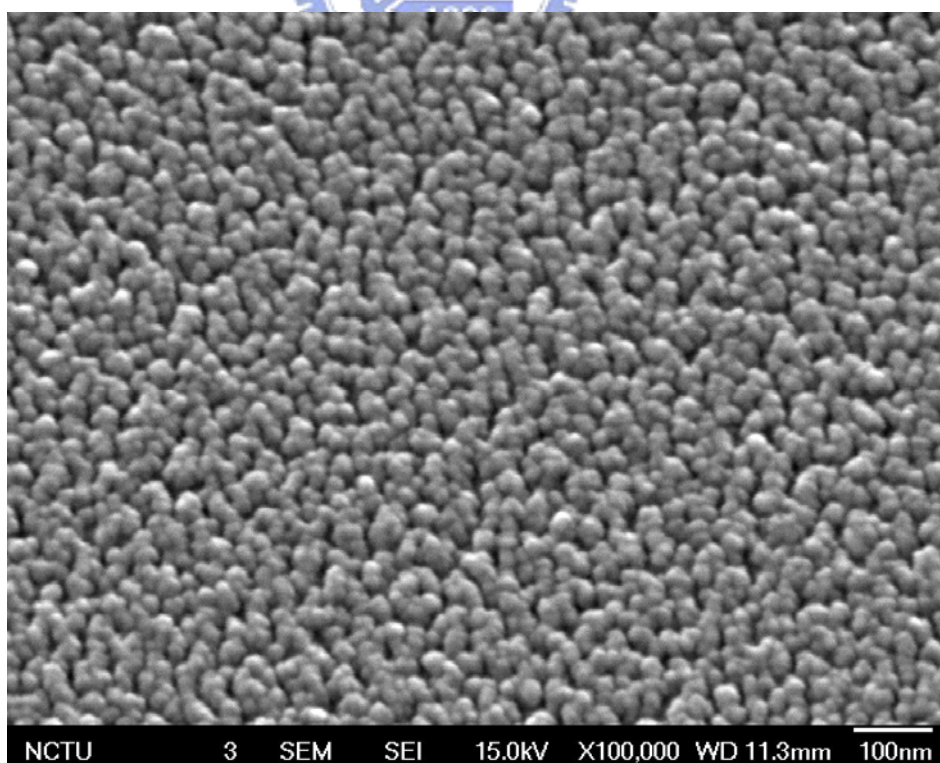
(d) 420V、電漿處理 40 分鐘

圖 4-2-6 固定能量 420V、改變電漿處理時間 SEM 照片

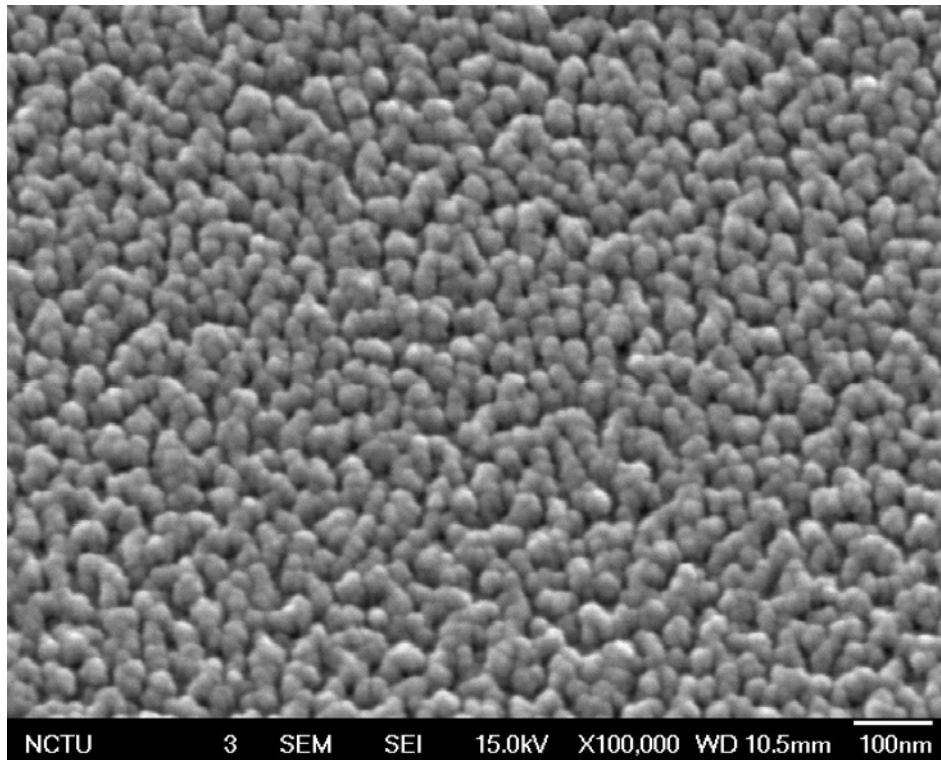




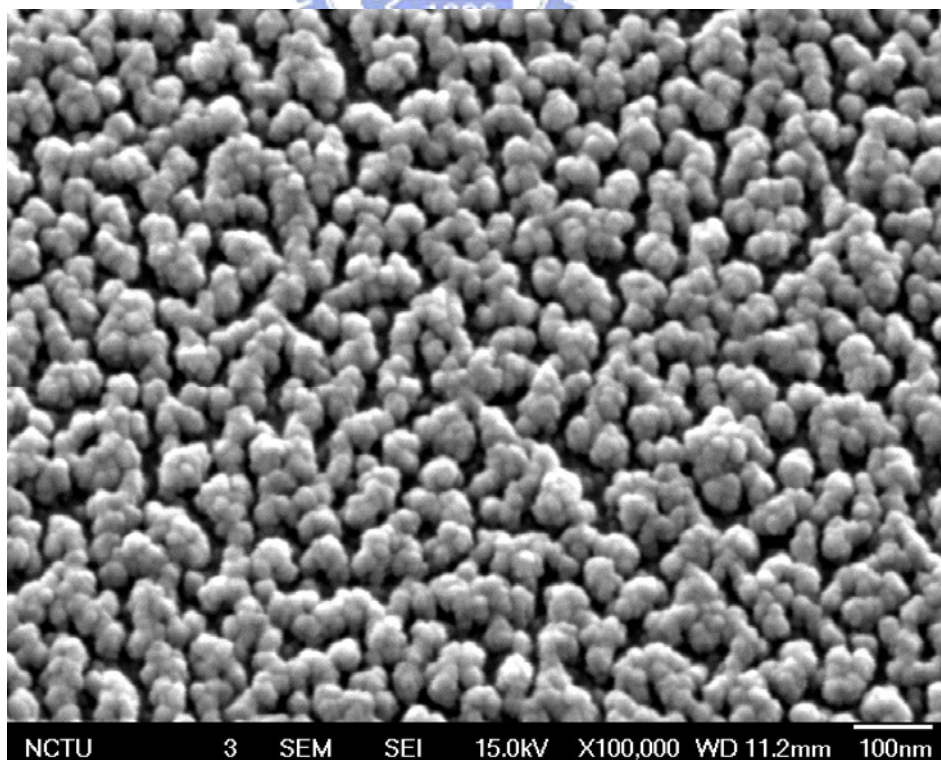
(a) 560V、電漿處理 5 分鐘



(b) 560V、電漿處理 10 分鐘

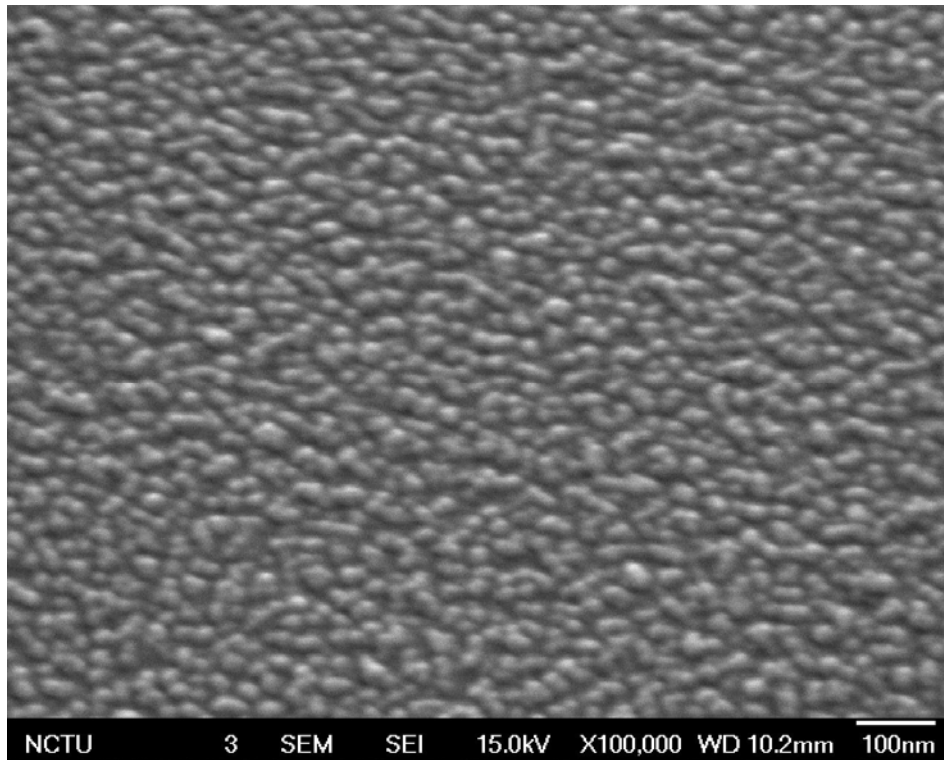


(c) 560V、電漿處理 20 分鐘

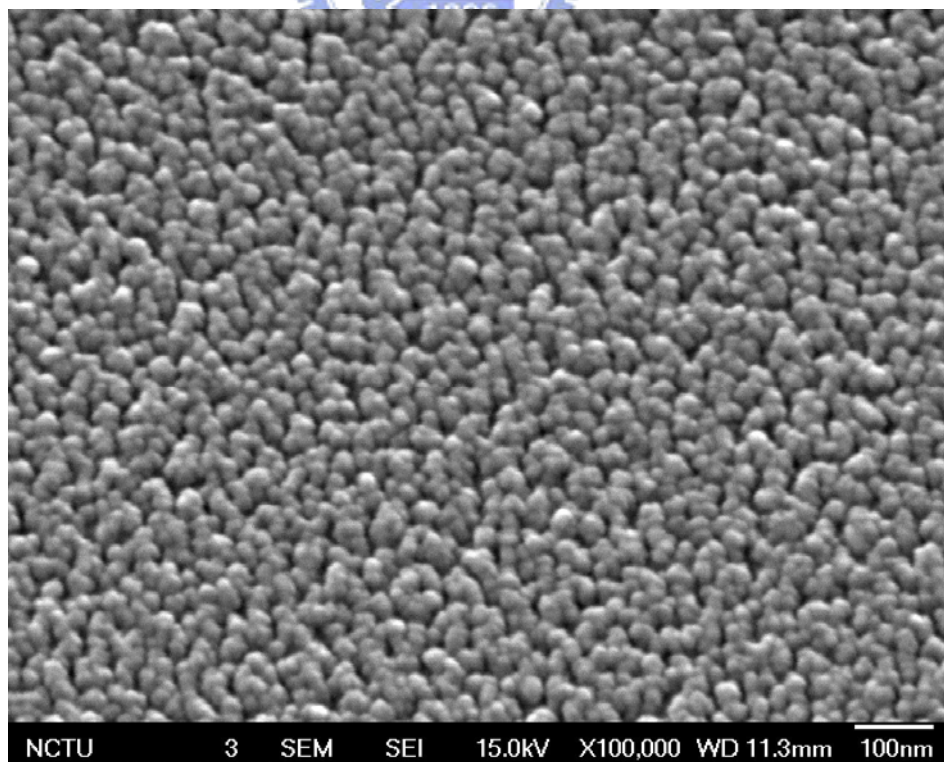


(d) 560V、電漿處理 40 分鐘

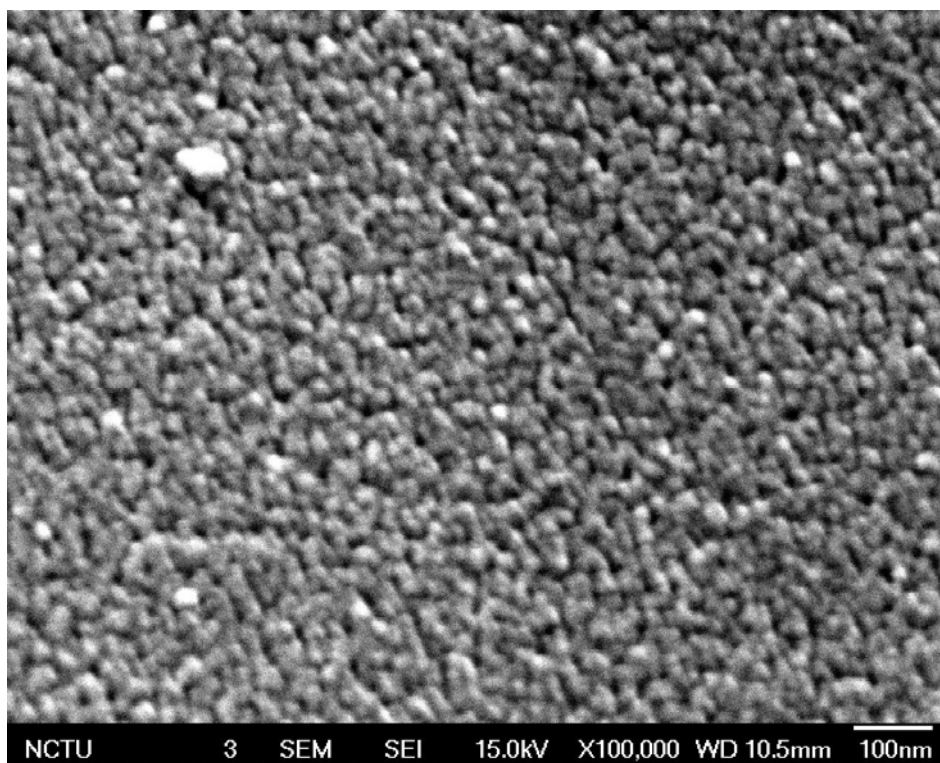
圖 4-2-7 固定能量 560V、改變電漿處理時間 SEM 照片



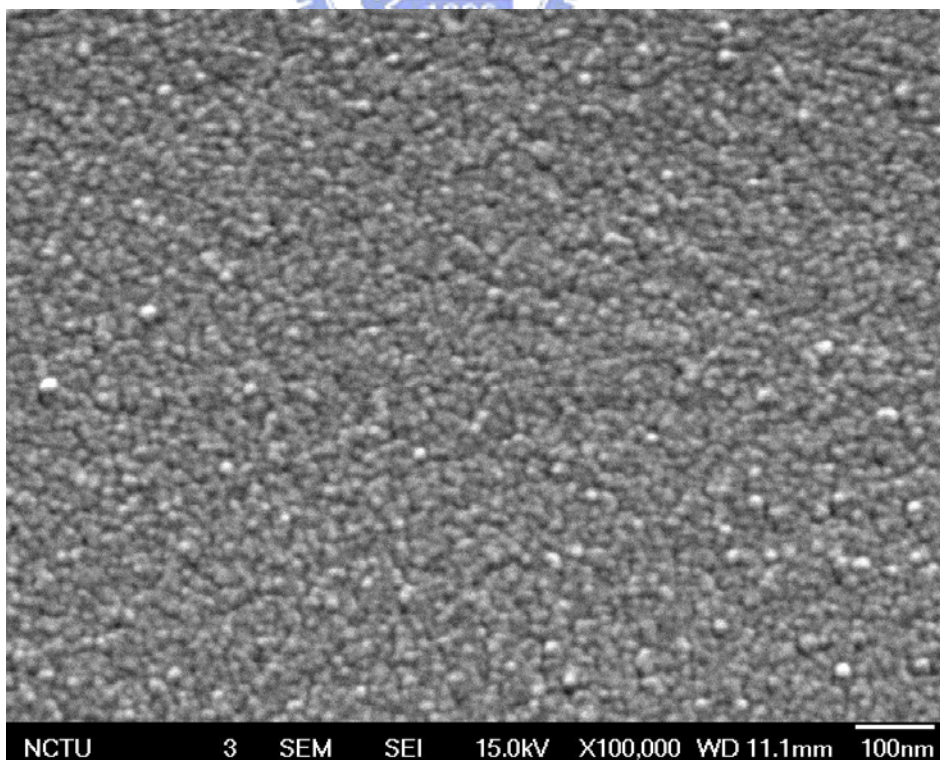
(a) 420V、電漿處理 10 分鐘



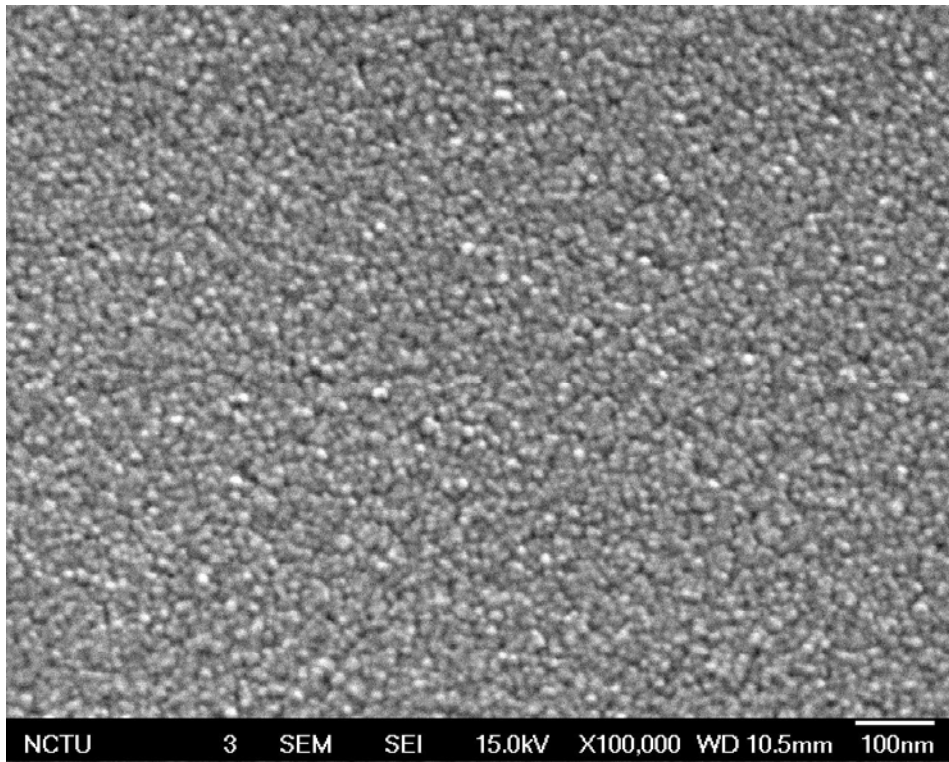
(b) 560V、電漿處理 10 分鐘



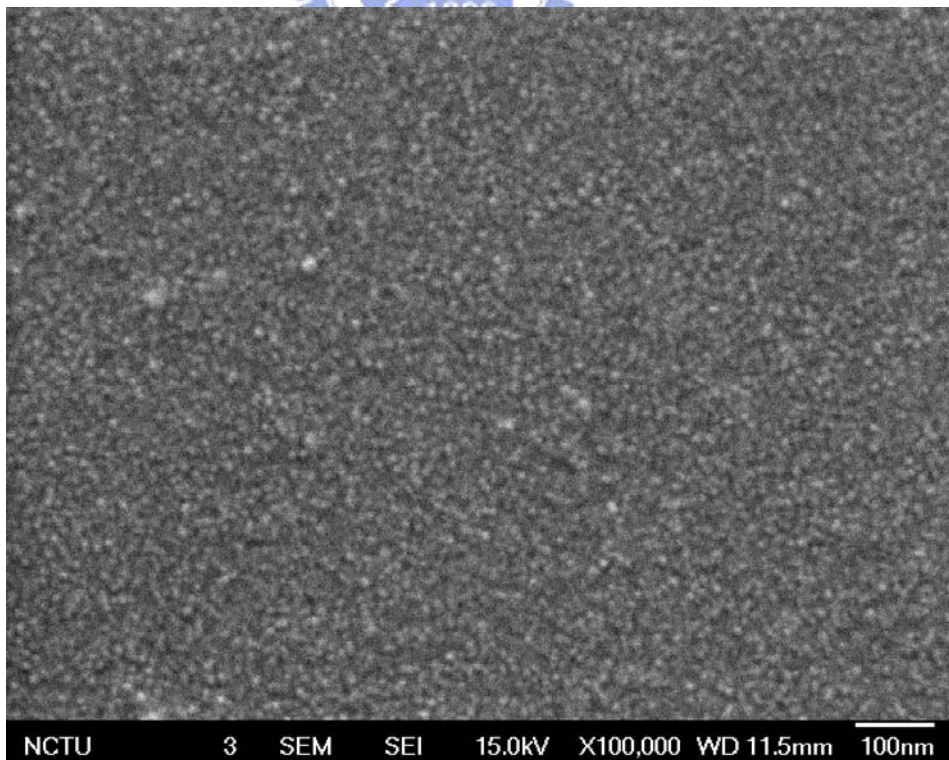
(c) 700V、電漿處理 10 分鐘



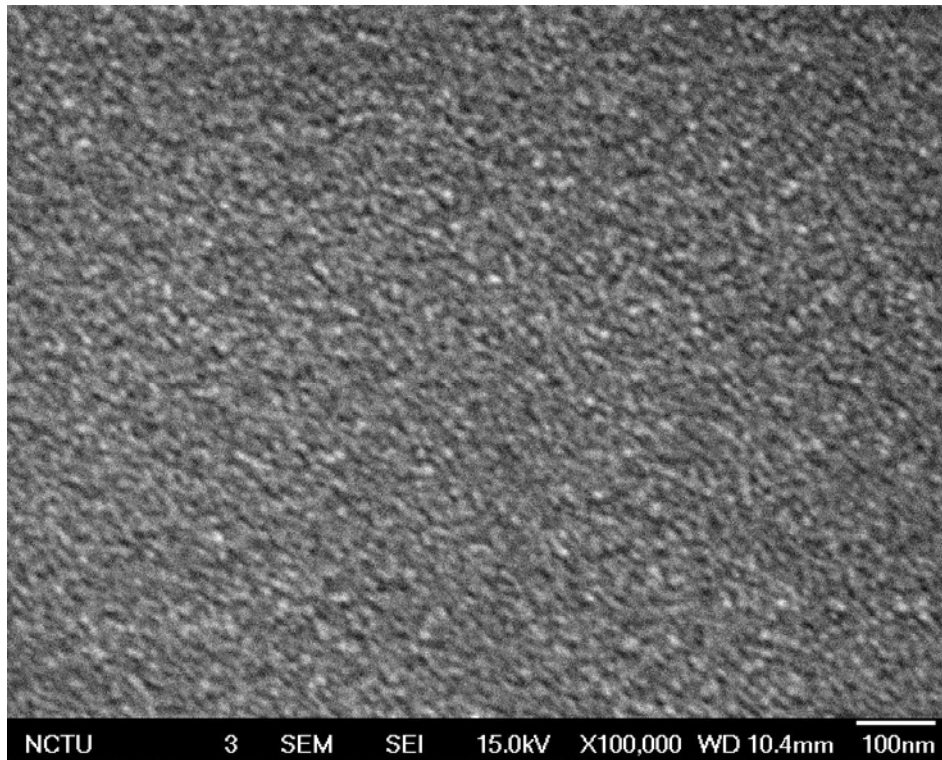
(d) 840V、電漿處理 10 分鐘



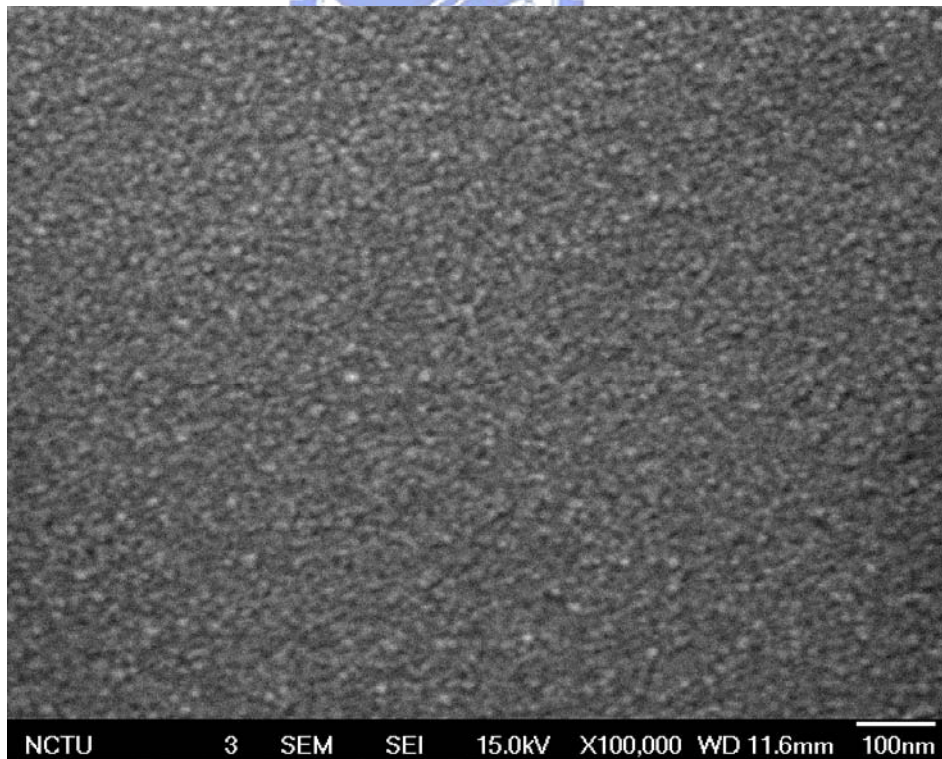
(e) 980V、電漿處理 10 分鐘



(f) 1120V、電漿處理 10 分鐘



(g) 1260V、電漿處理 10 分鐘



(h) 1400V、電漿處理 10 分鐘

圖 4-2-8 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量 SEM 照片

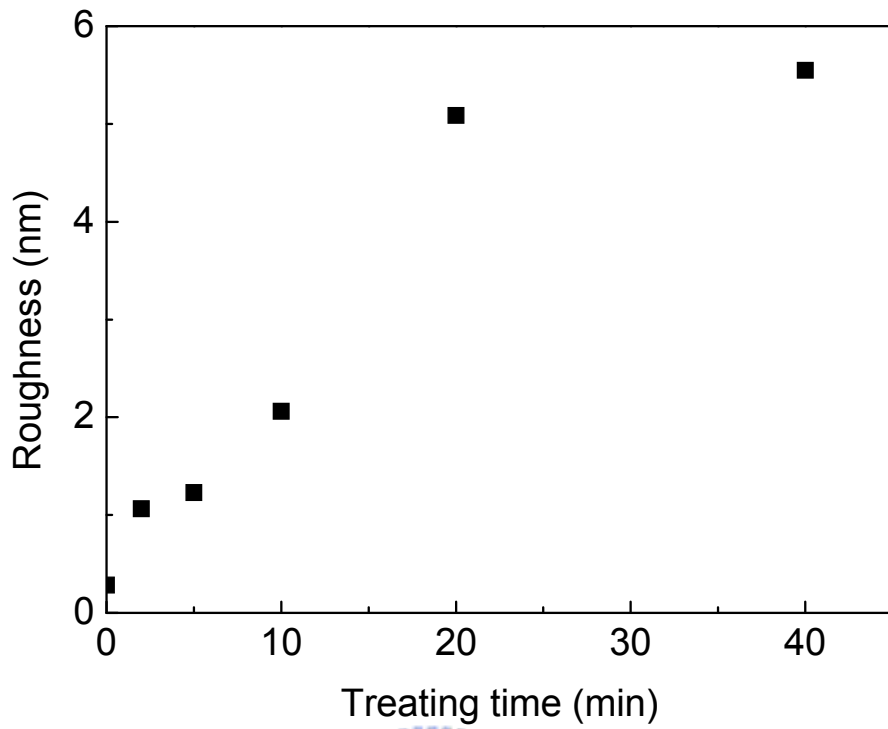


圖 4-2-9 固定能量 420V、改變電漿處理時間其表面粗糙度

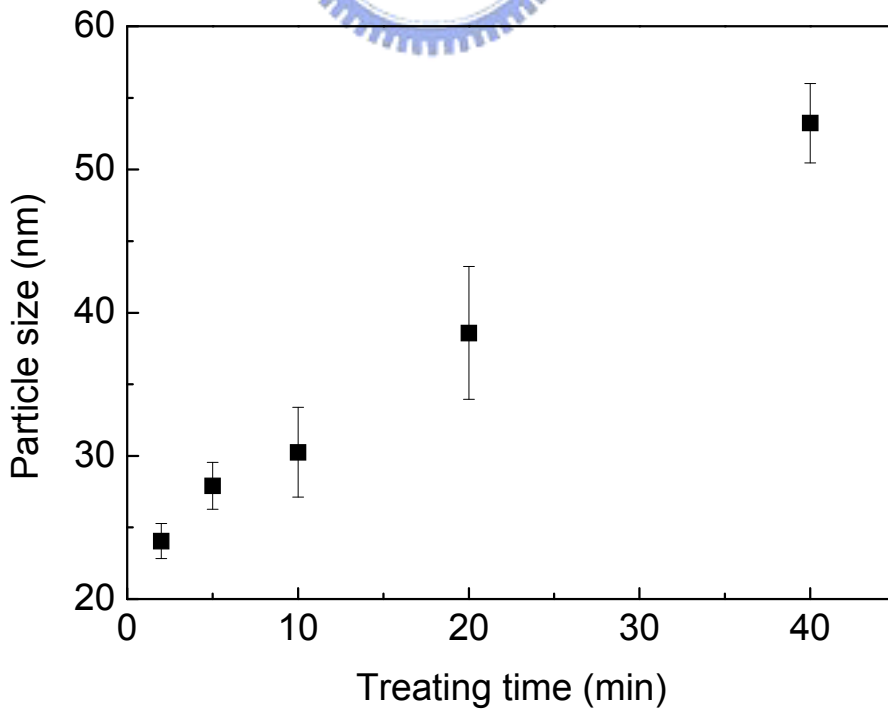


圖 4-2-10 固定能量 420V、改變電漿處理時間的顆粒大小

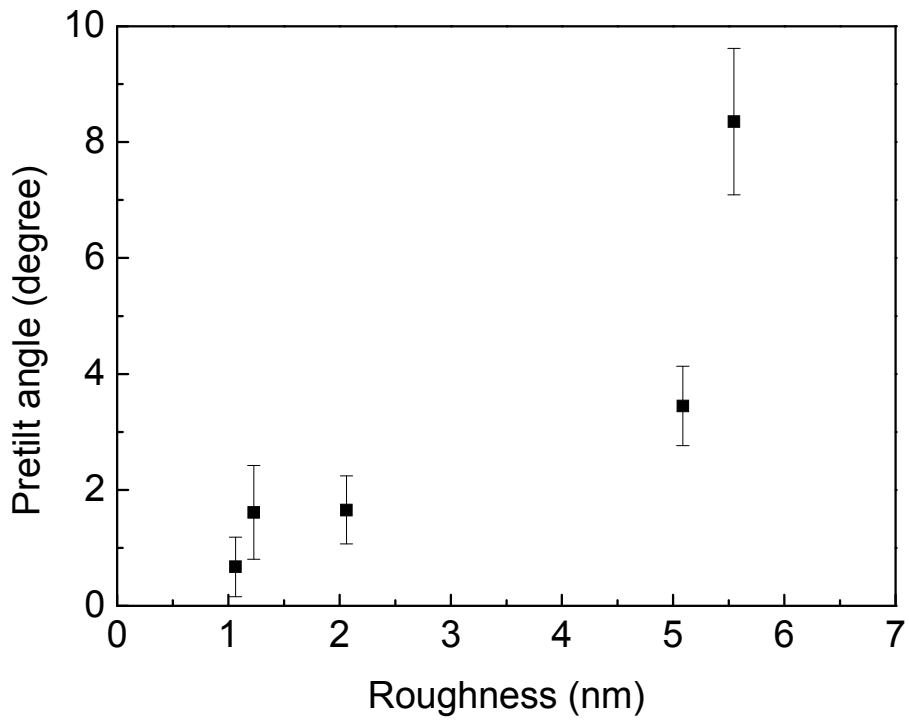


圖 4-2-11 固定能量 420V、改變電漿處理時間，  
預傾角與表面粗糙度的關係圖

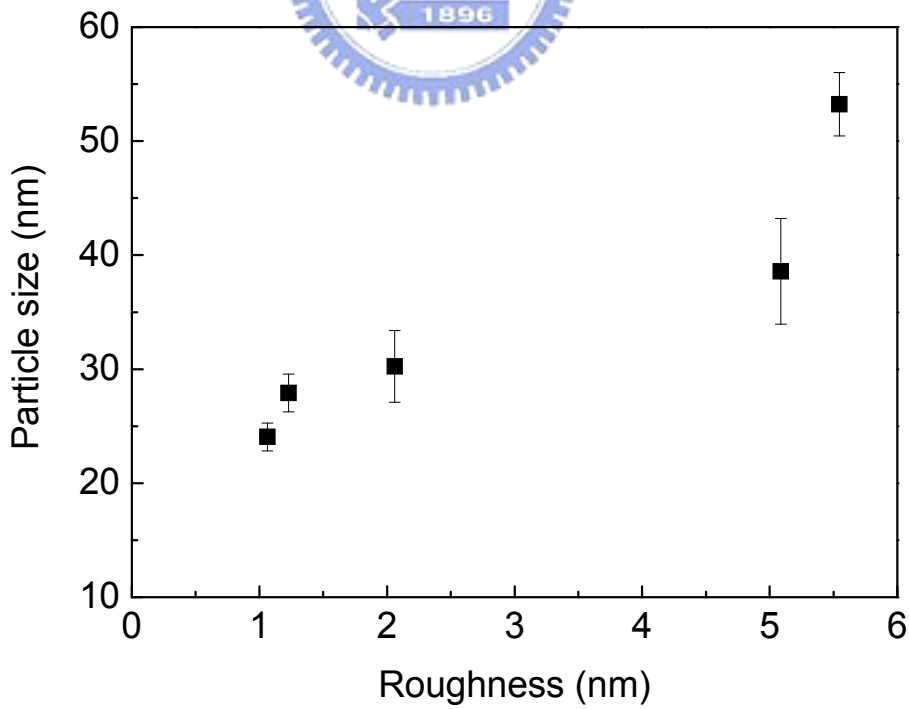


圖 4-2-12 固定能量 420V、改變電漿處理時間，  
表面粗糙度與顆粒大小的關係圖



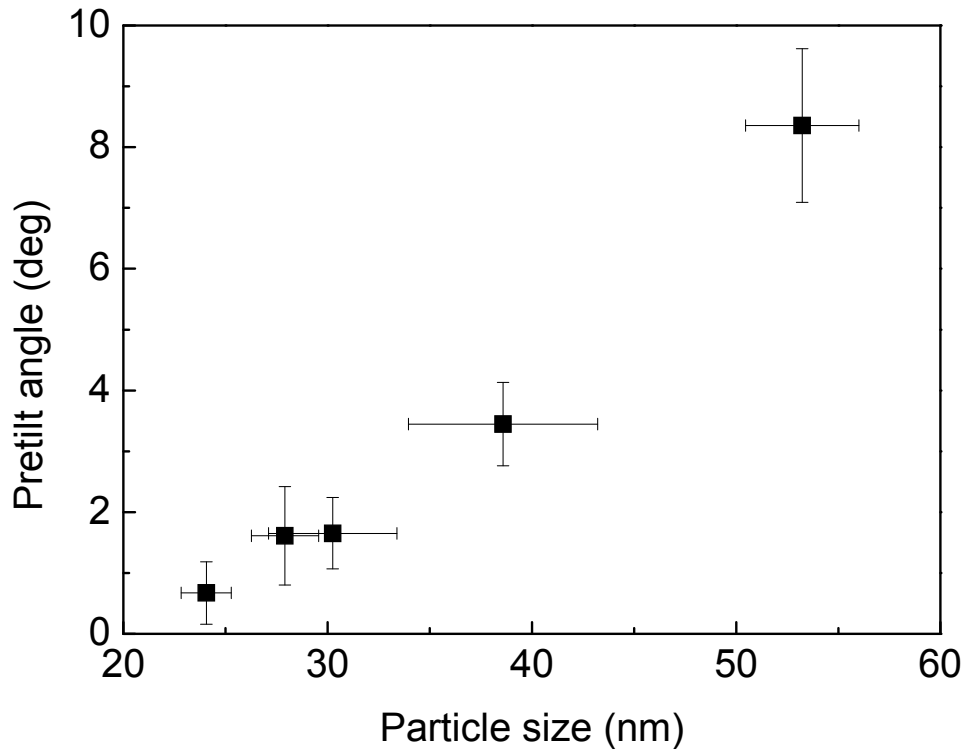


圖 4-2-13 固定能量 420V、改變電漿處理時間，  
顆粒大小與預傾角的關係圖

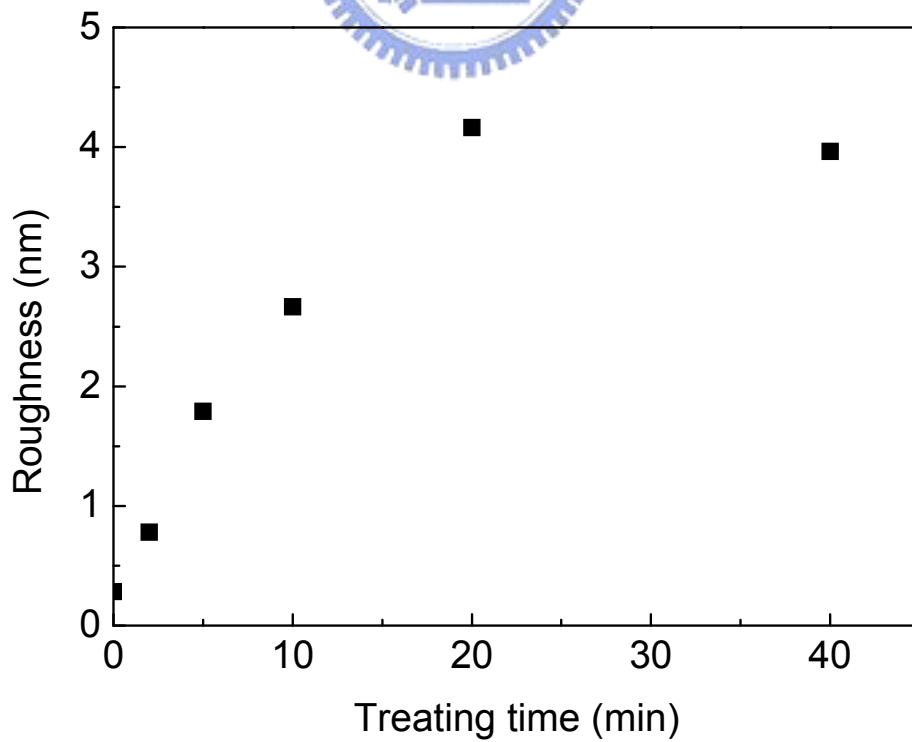


圖 4-2-14 固定能量 560V、改變電漿處理時間其表面粗糙度

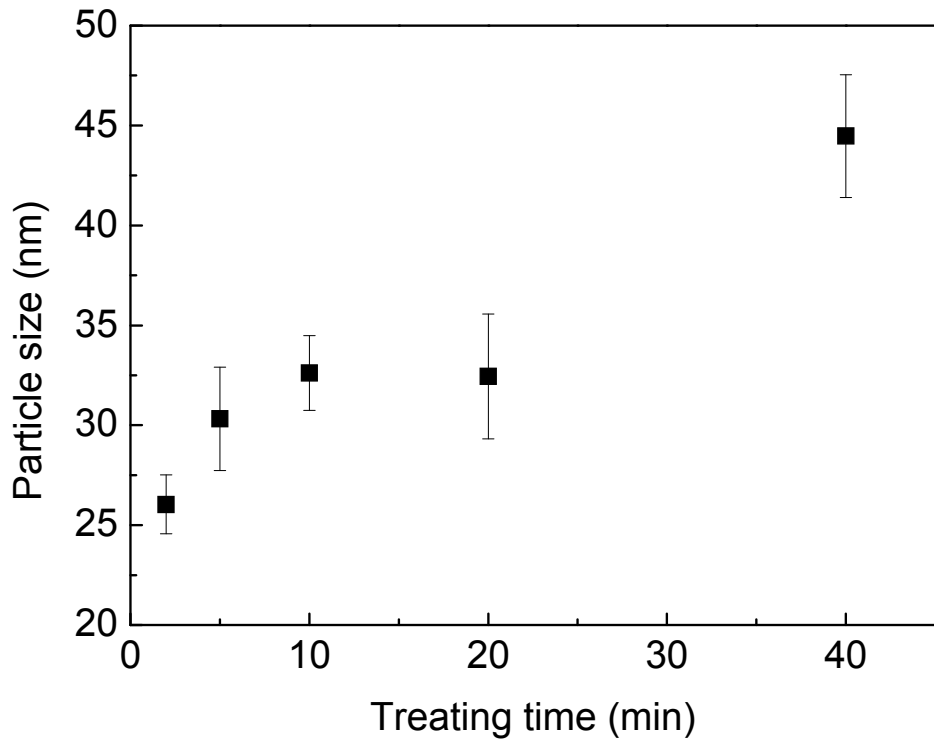


圖 4-2-15 固定能量 560V、改變電漿處理時間的顆粒大小

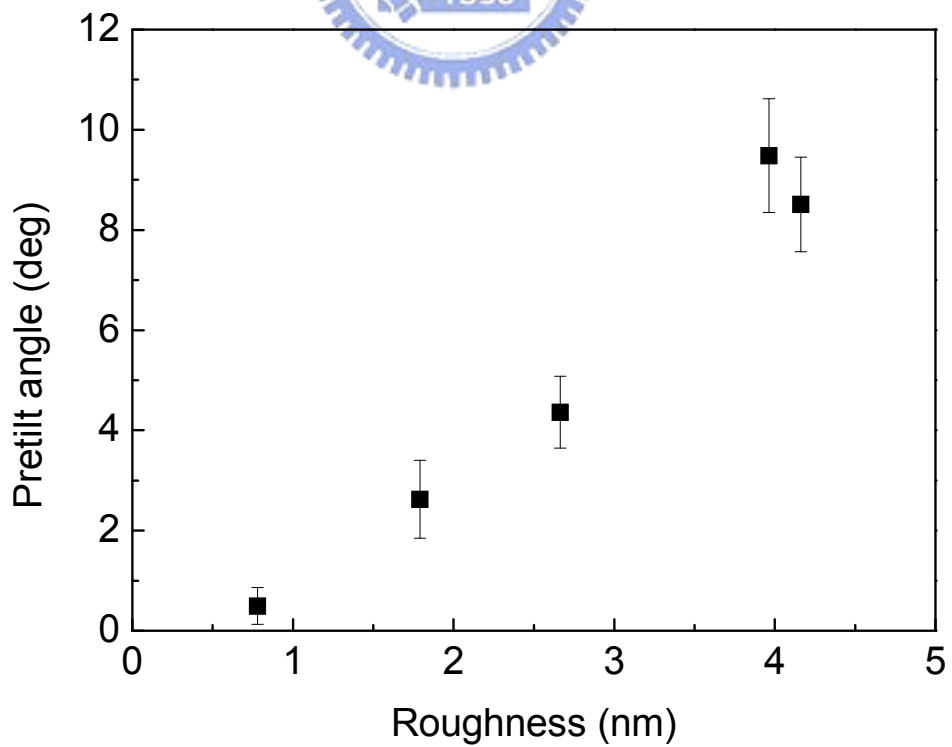


圖 4-2-16 固定能量 560V、改變電漿處理時間，預傾角與表面粗糙度的關係圖

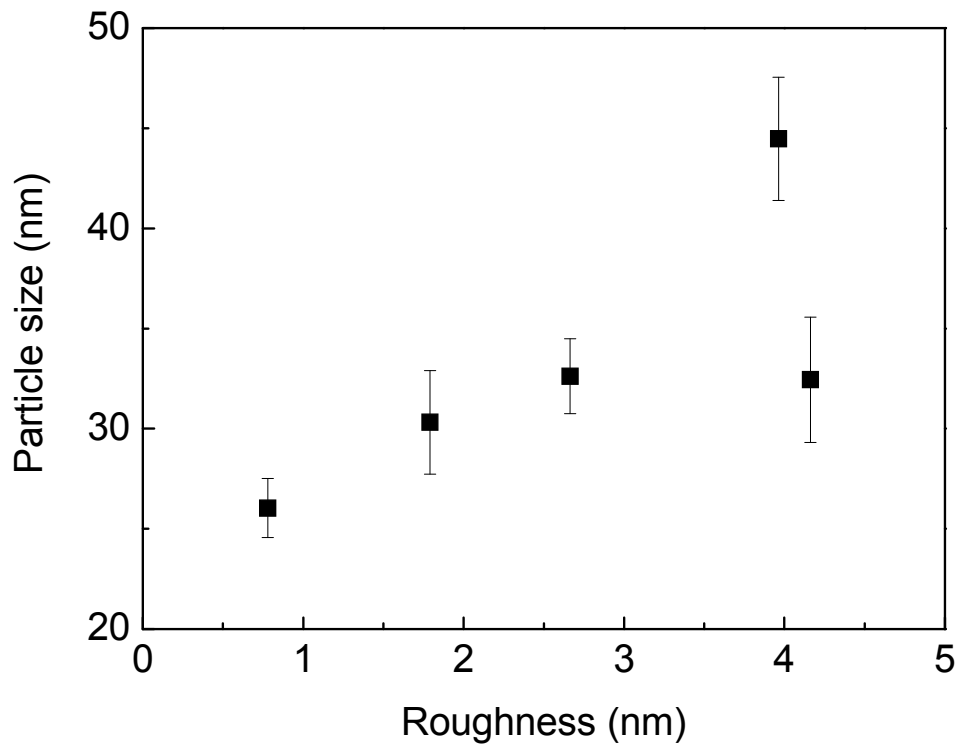


圖 4-2-17 固定能量 560V、改變電漿處理時間，  
表面粗糙度與顆粒大小的關係圖

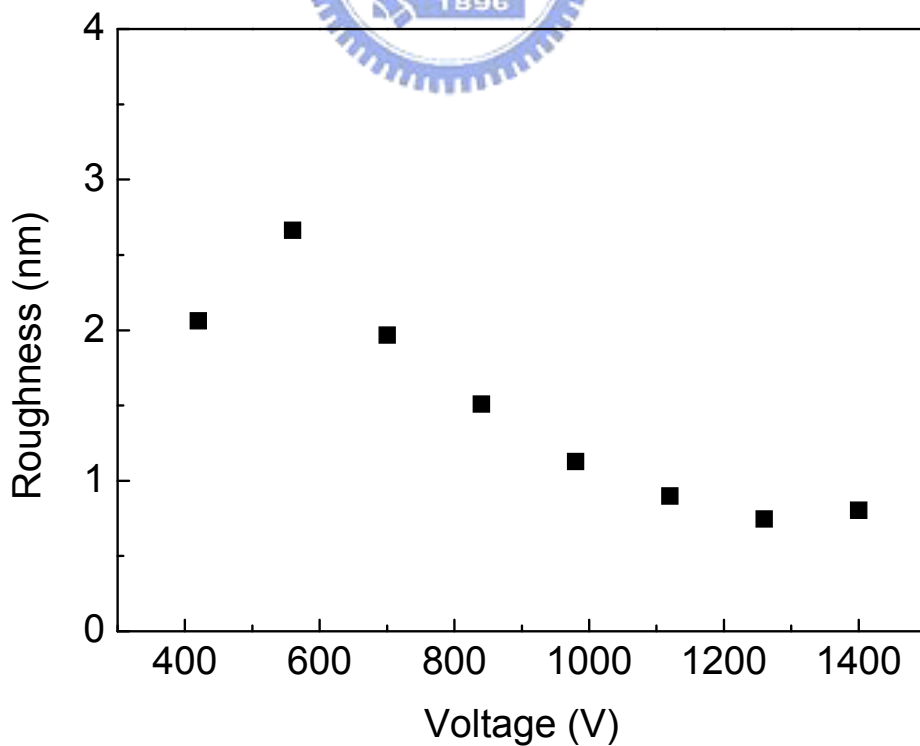


圖 4-2-18 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量其表面粗糙度

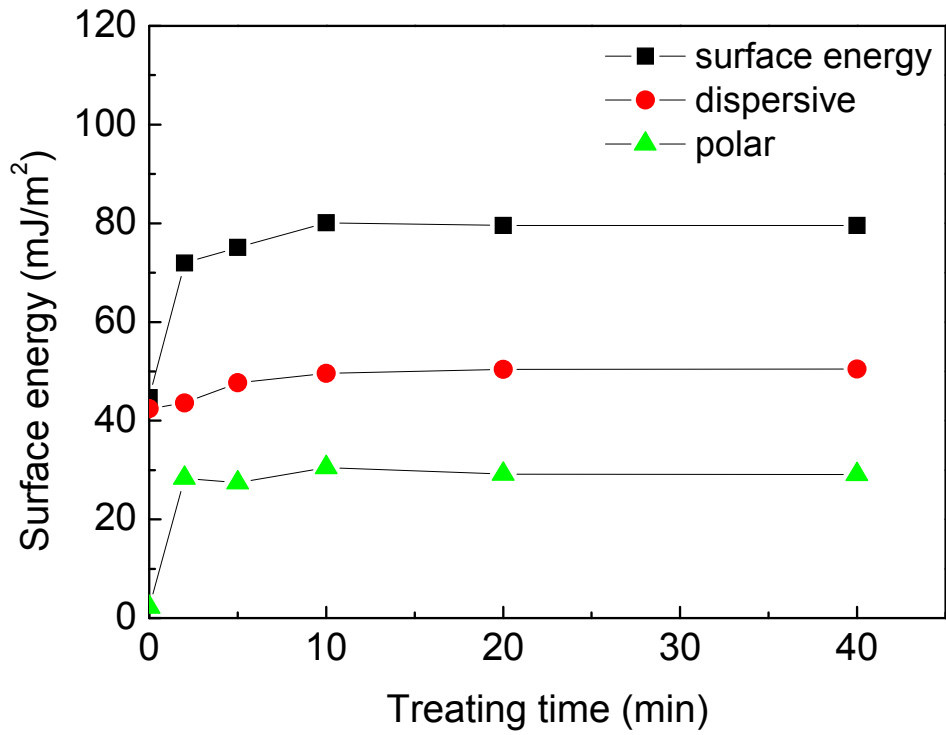


圖 4-2-19 固定能量 420V、改變電漿處理時間的表面能

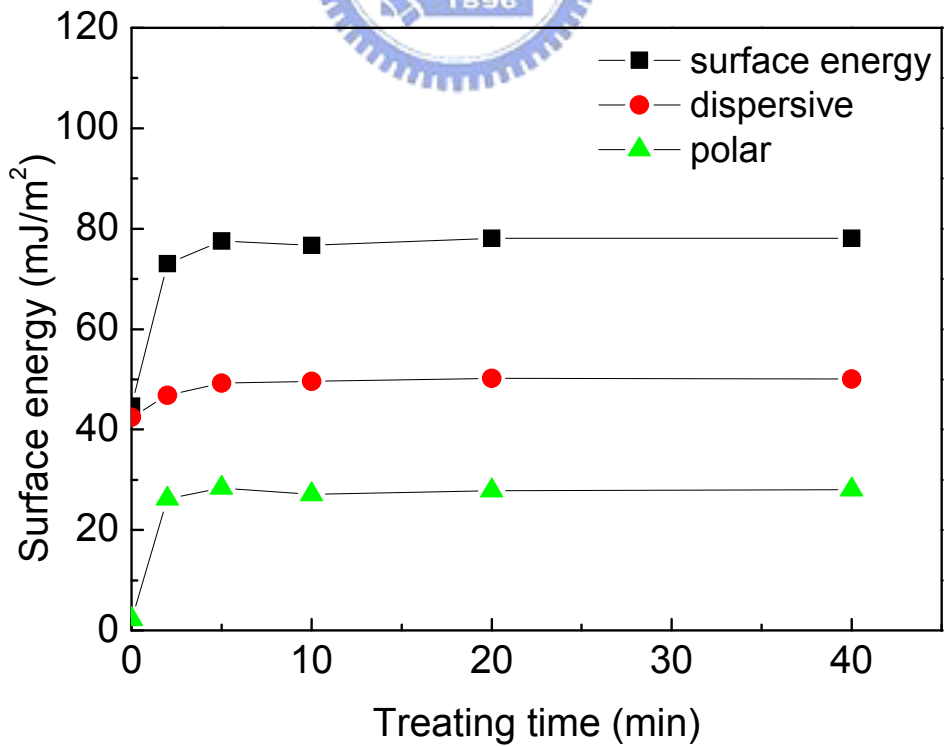


圖 4-2-20 固定能量 560V、改變電漿處理時間的表面能

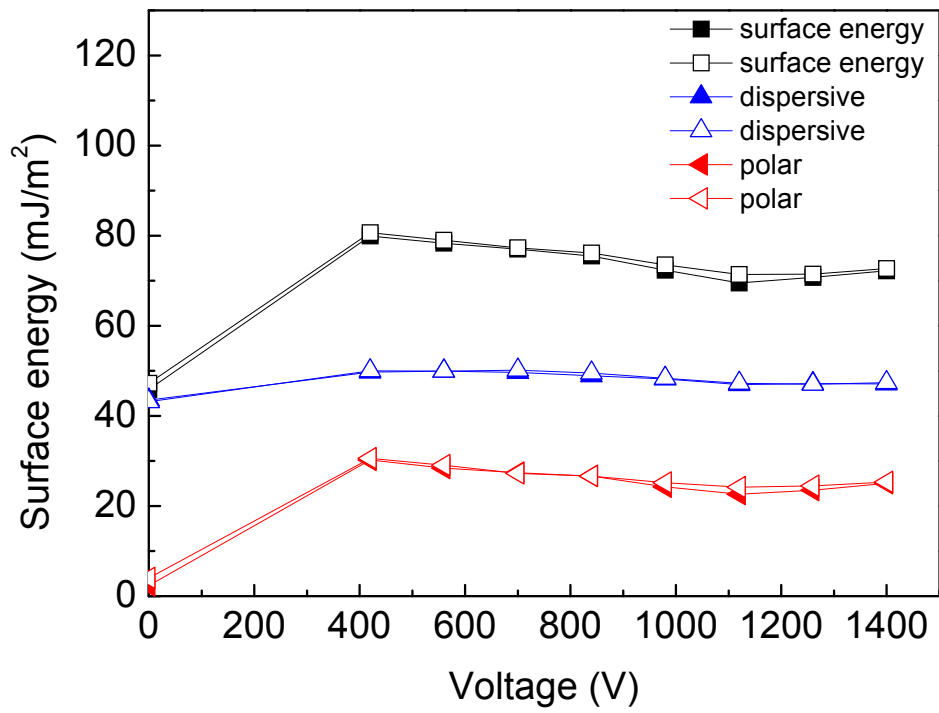
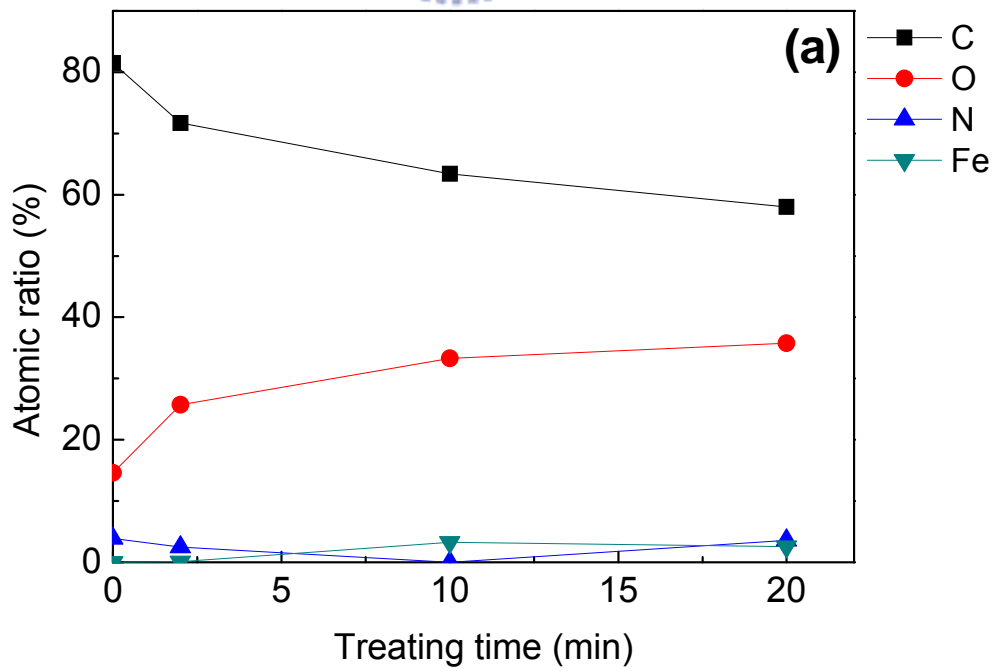


圖 4-2-21 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量的表面能



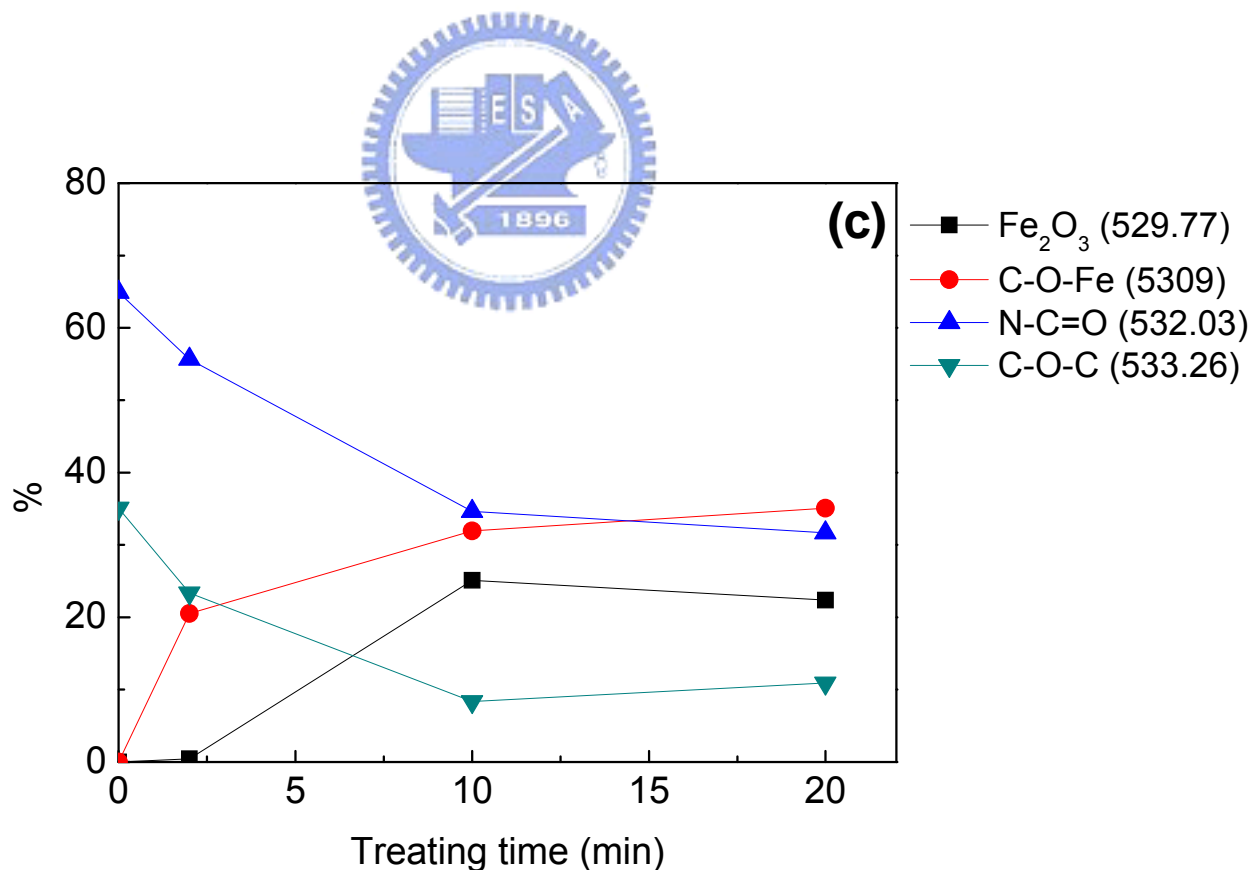
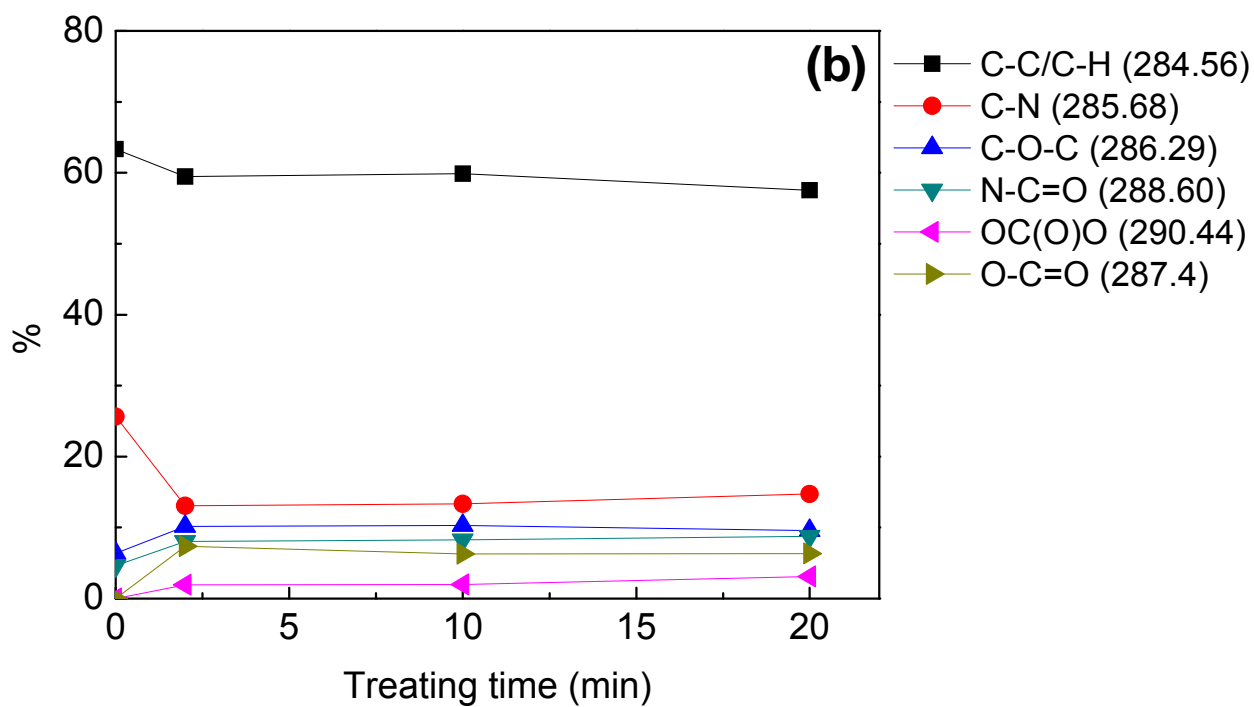
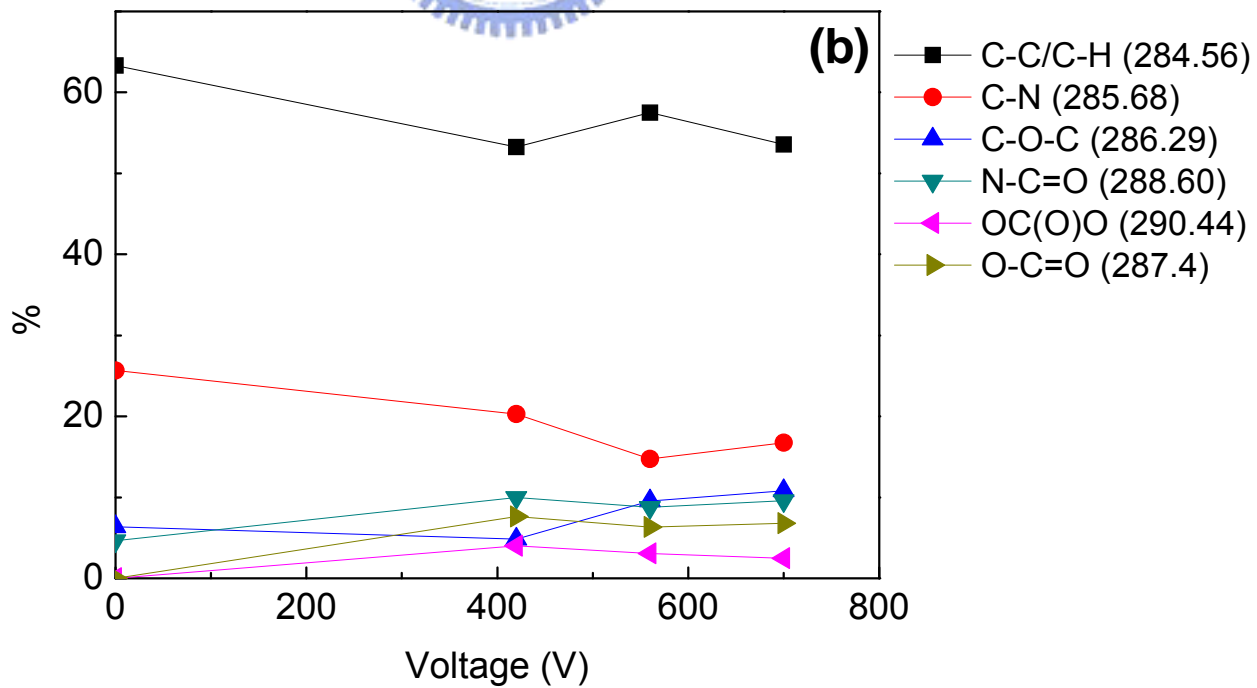
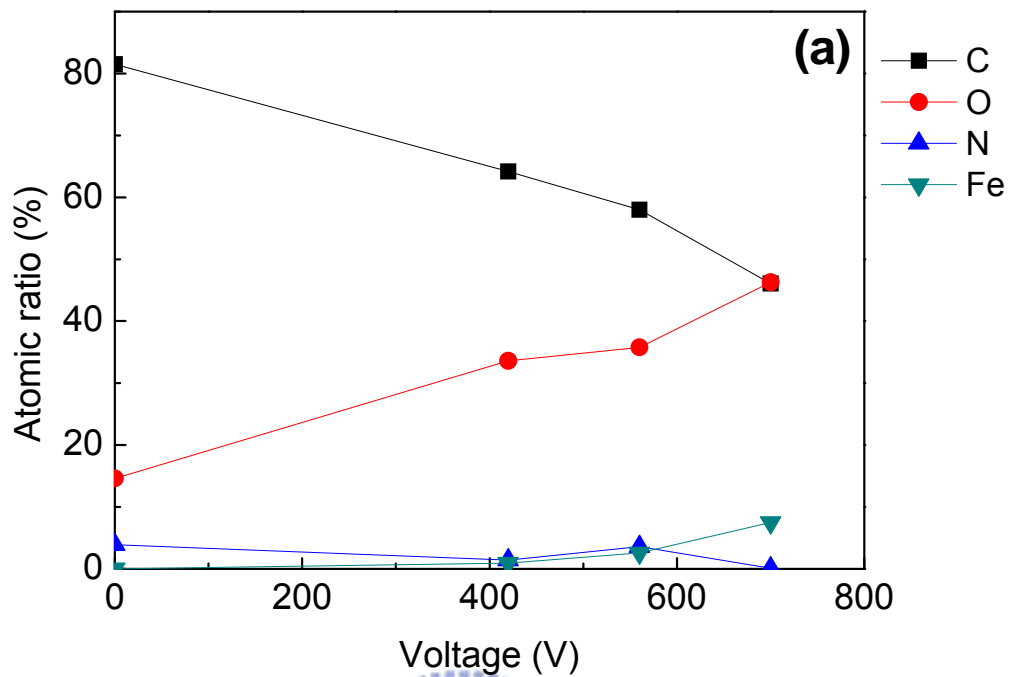


圖 4-2-22 固定能量 560V、改變電漿處理時間的 ESCA 分析結果  
 (a)各元素的百分比 (b)碳元素的鍵結百分比 (c)氧元素的鍵結百分比



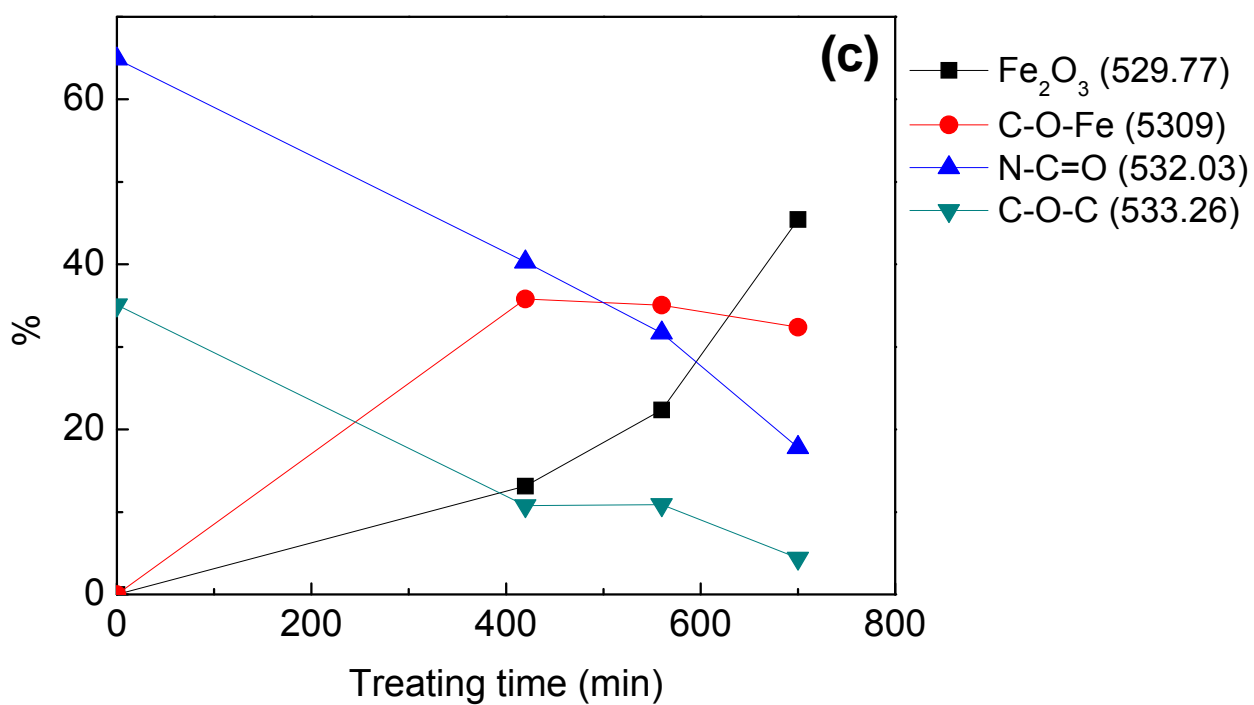


圖 4-2-23 固定電漿處理時間 20 分鐘、改變能量的 ESCA 分析結果  
 (a)各元素的百分比 (b)碳元素的鍵結百分比 (c)氧元素的鍵結百分比

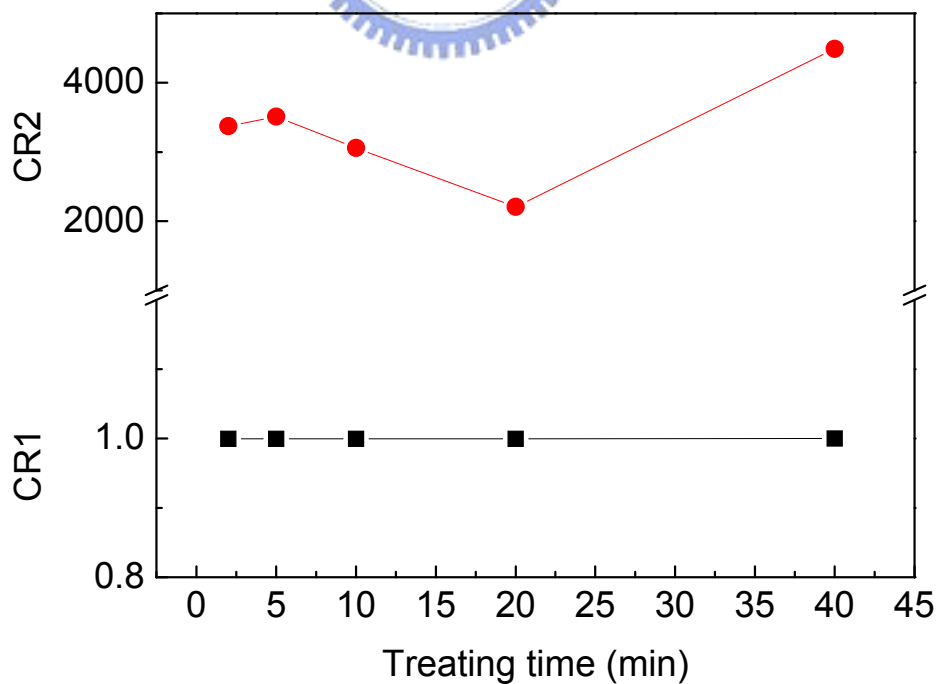


圖 4-4-1 固定能量 420V、改變電漿處理時間之對比度分析



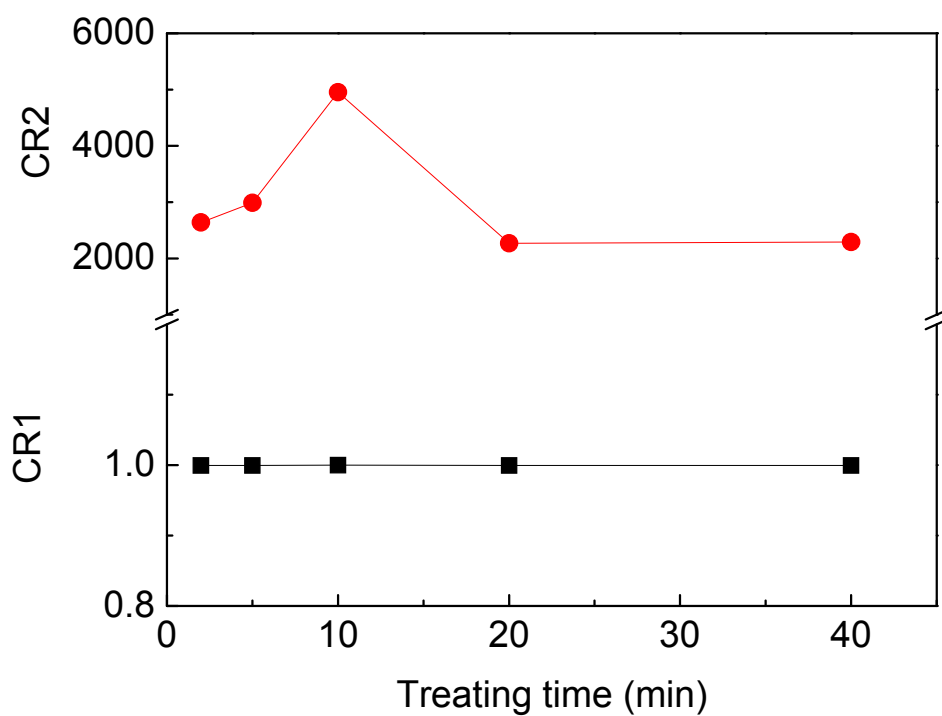


圖 4-4-2 固定能量 560V、改變電漿處理時間之對比度分析

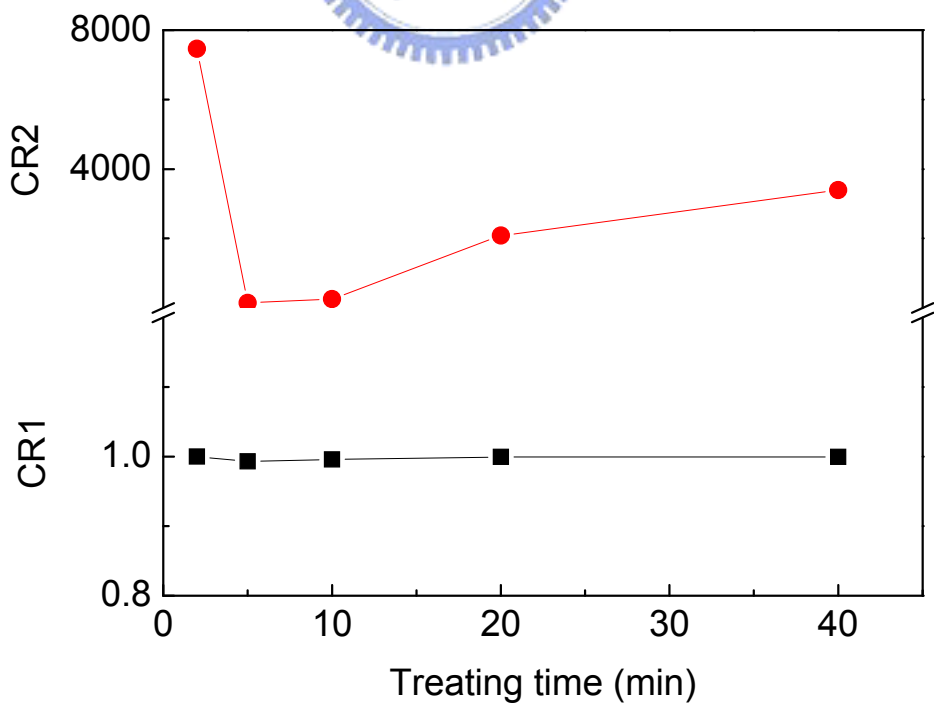


圖 4-4-3 固定能量 700V、改變電漿處理時間之對比度分析

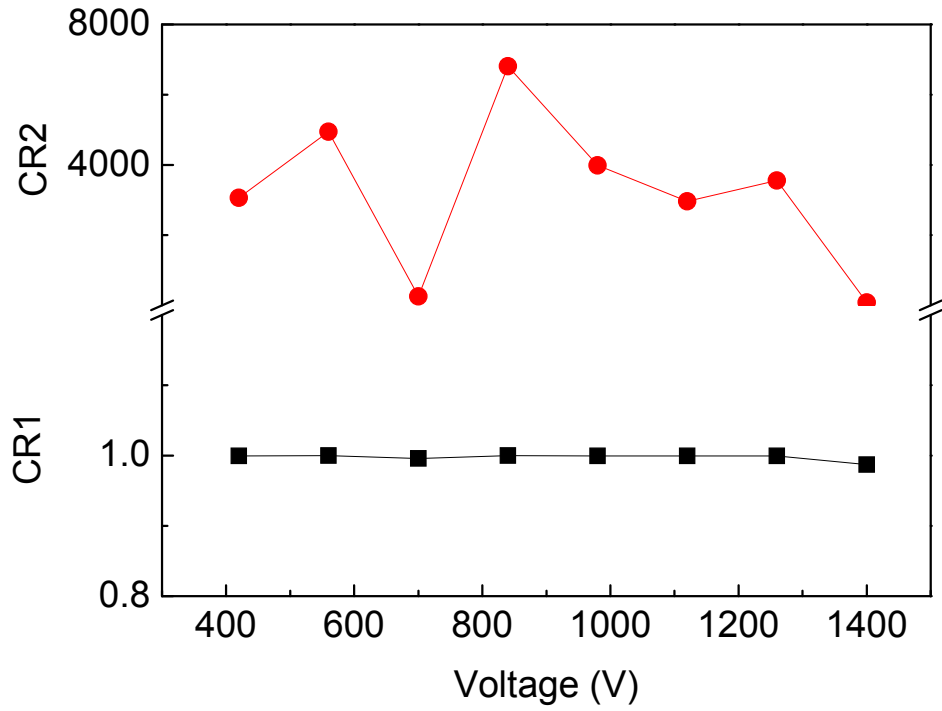


圖 4-4-4 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之對比度分析

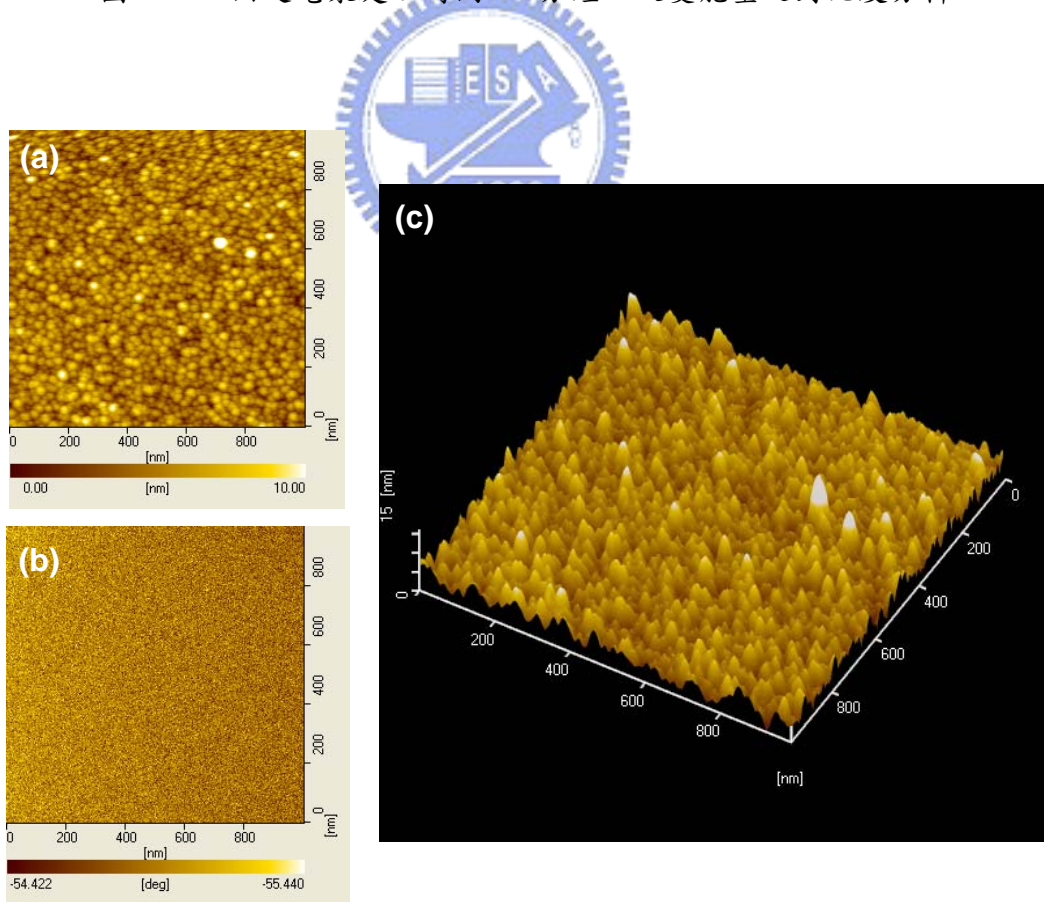


圖 4-5-1 能量 700V、電漿處理時間 10 分鐘的 AFM 及 MFM 掃描結果

(a)基板表面地貌 2D (b)基板表面磁區訊號 (c)基板表面地貌 3D

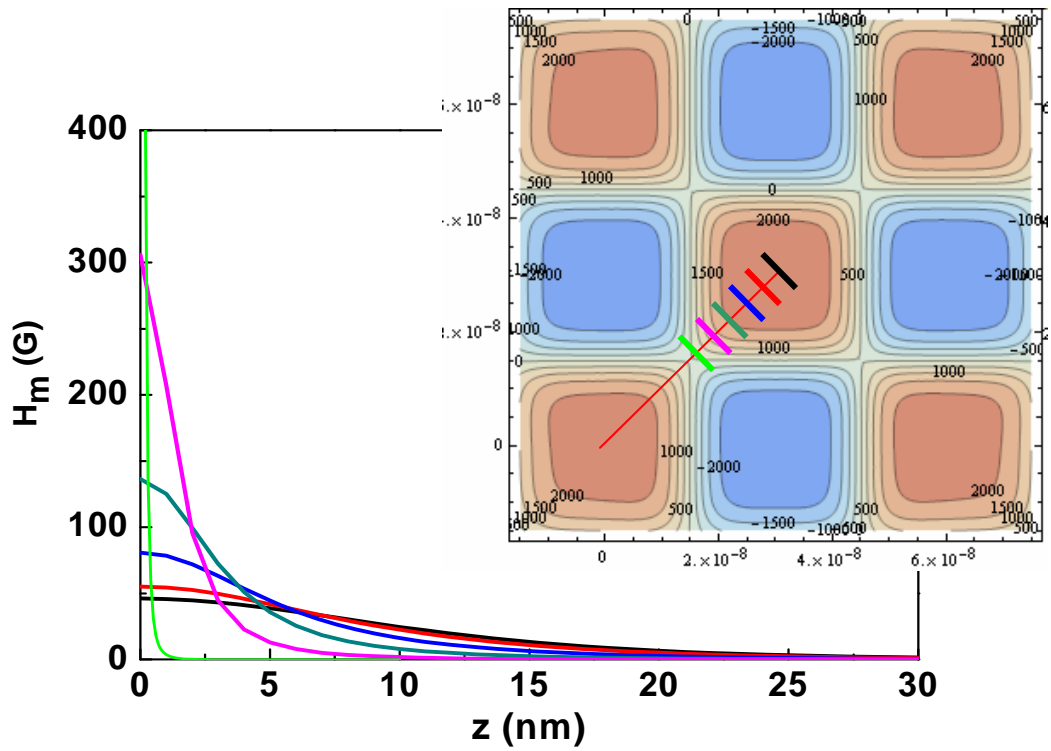


圖 4-5-2 正方形模型其磁場變化量

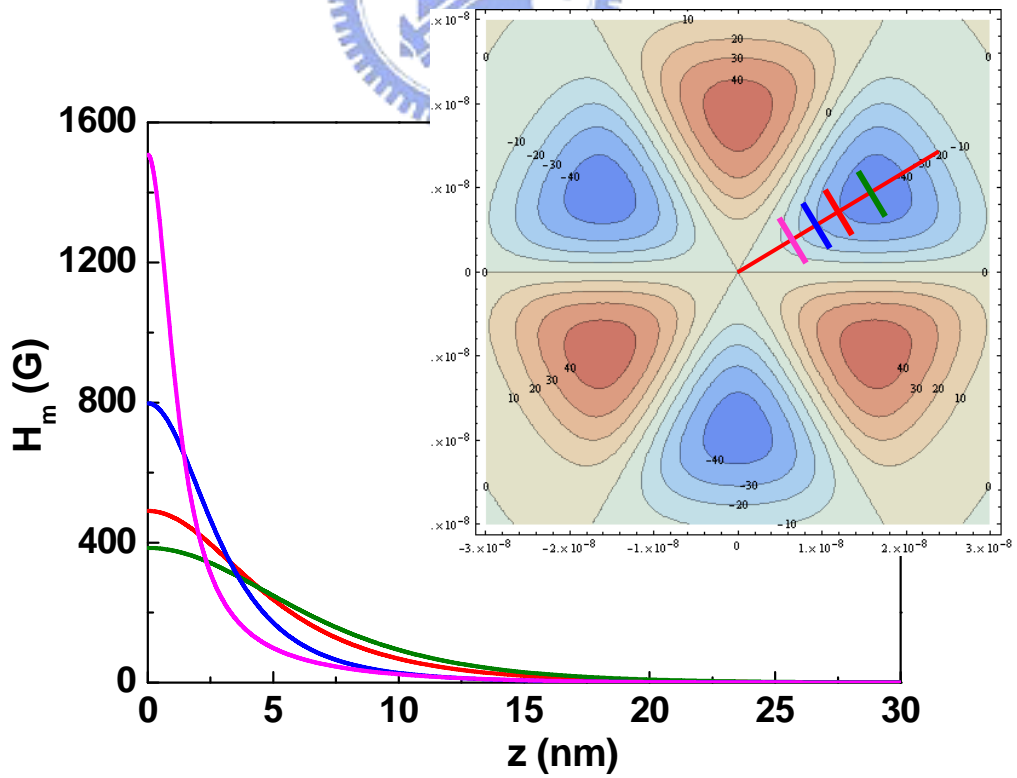


圖 4-5-3 正三角形模型其磁場變化量

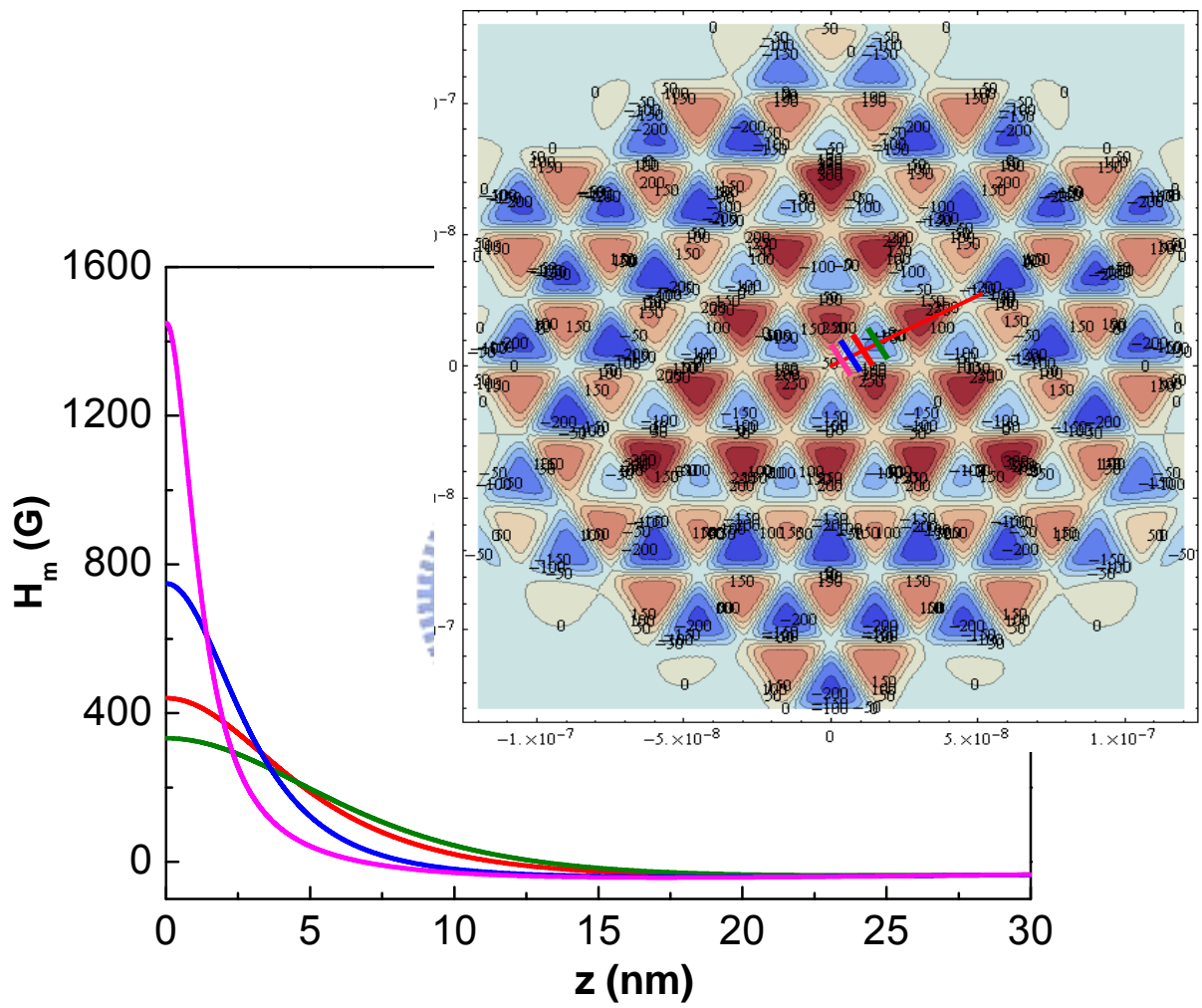


圖 4-5-4 正三角形模型擴展兩圈後其磁場變化量

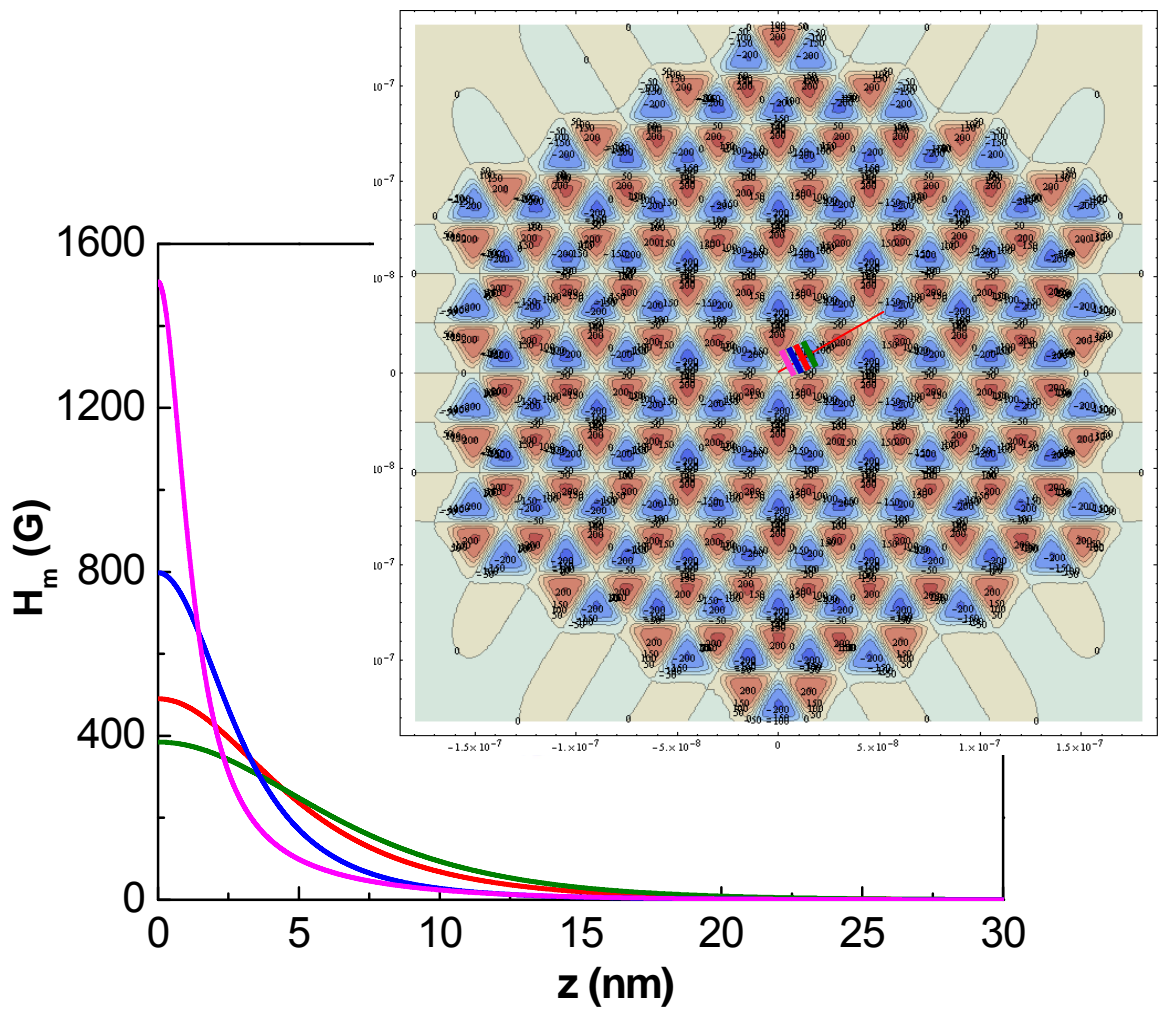


圖 4-5-5 正三角形模型擴展三圈後其磁場變化量

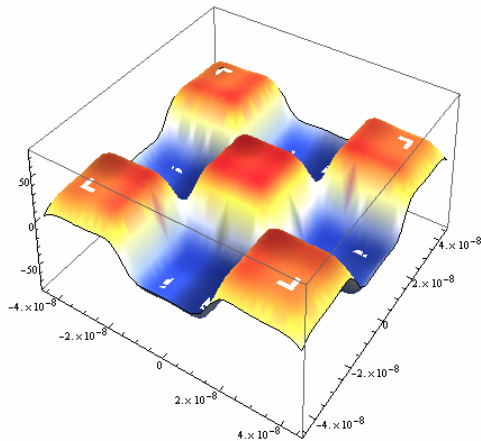
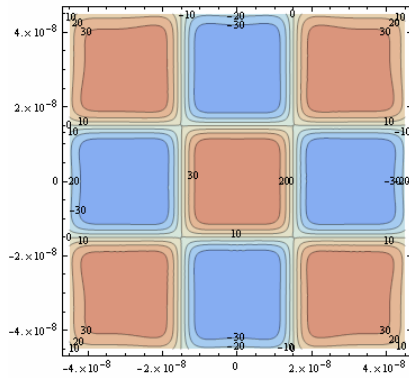


$$\begin{aligned}
& \frac{\left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} + x\right)}{\left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} + x\right)^2 + z^2} \cdot \left( \frac{3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - y}{\sqrt{\left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - y\right)^2 + \left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} + x\right)^2 + z^2}} - \frac{\frac{\text{Dia}}{2} - y}{\sqrt{\left(\frac{\text{Dia}}{2} - y\right)^2 + \left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} + x\right)^2 + z^2}} \right) + \\
& \frac{\left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - y\right)}{\left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - y\right)^2 + z^2} \cdot \left( \frac{3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - x}{\sqrt{\left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - x\right)^2 + \left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - y\right)^2 + z^2}} - \frac{\frac{\text{Dia}}{2} - x}{\sqrt{\left(\frac{\text{Dia}}{2} - x\right)^2 + \left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - y\right)^2 + z^2}} \right) + \\
& \frac{\left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} + y\right)}{\left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} + y\right)^2 + z^2} \cdot \left( \frac{3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - x}{\sqrt{\left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - x\right)^2 + \left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} + y\right)^2 + z^2}} - \frac{\frac{\text{Dia}}{2} - x}{\sqrt{\left(\frac{\text{Dia}}{2} - x\right)^2 + \left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} + y\right)^2 + z^2}} \right) + \\
& \frac{\left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} + y\right)}{\left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} + y\right)^2 + z^2} \cdot \left( \frac{-\frac{\text{Dia}}{2} - x}{\sqrt{\left(-\frac{\text{Dia}}{2} - x\right)^2 + \left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} + y\right)^2 + z^2}} - \frac{-3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - x}{\sqrt{\left(-3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - x\right)^2 + \left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} + y\right)^2 + z^2}} \right) + \\
& \frac{\left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - y\right)}{\left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - y\right)^2 + z^2} \cdot \left( \frac{-\frac{\text{Dia}}{2} - x}{\sqrt{\left(-\frac{\text{Dia}}{2} - x\right)^2 + \left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - y\right)^2 + z^2}} - \frac{-3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - x}{\sqrt{\left(-3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - x\right)^2 + \left(3 \cdot \frac{\text{Dia}}{2} - y\right)^2 + z^2}} \right) \Bigg) ;
\end{aligned}$$

ContourPlot[profilexy[x, y], {x, -3  $\frac{\text{Dia}}{2}$ , 3  $\frac{\text{Dia}}{2}$ }, {y, -3  $\frac{\text{Dia}}{2}$ , 3  $\frac{\text{Dia}}{2}$ }, ContourLabels  $\rightarrow$  Automatic, AspectRatio  $\rightarrow$  Automatic,

Contours  $\rightarrow$  {-100, -90, -80, -70, -60, -50, -40, -30, -20, -10, 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100}, ColorFunction  $\rightarrow$  "ThermometerColors"]

Plot3D[profilexy[x, y], {x, -3  $\frac{\text{Dia}}{2}$ , 3  $\frac{\text{Dia}}{2}$ }, {y, -3  $\frac{\text{Dia}}{2}$ , 3  $\frac{\text{Dia}}{2}$ }, AspectRatio  $\rightarrow$  1, PlotRange  $\rightarrow$  {Automatic, Automatic, {-80, 80}}, ColorFunction  $\rightarrow$  "TemperatureMap", Mesh  $\rightarrow$  None, Background  $\rightarrow$  White, Boxed  $\rightarrow$  True, AxesStyle  $\rightarrow$  Black]



## 附錄二

```

Dia = 30 10-9;
m = 8.16 10-20;
d = .8 10-8;
z[x_, y_] :=

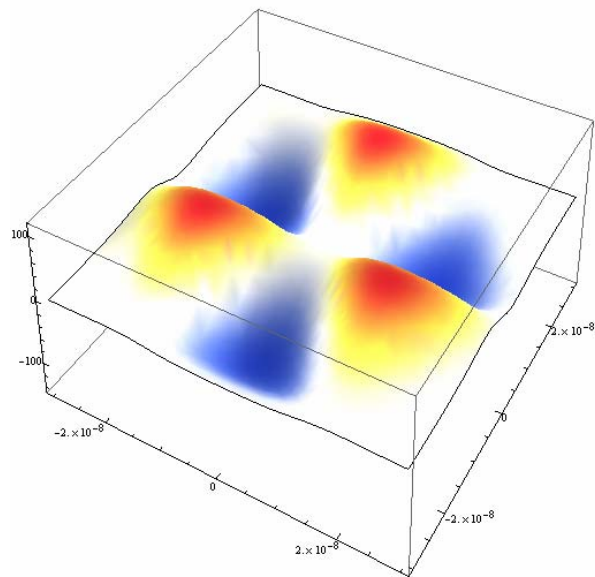
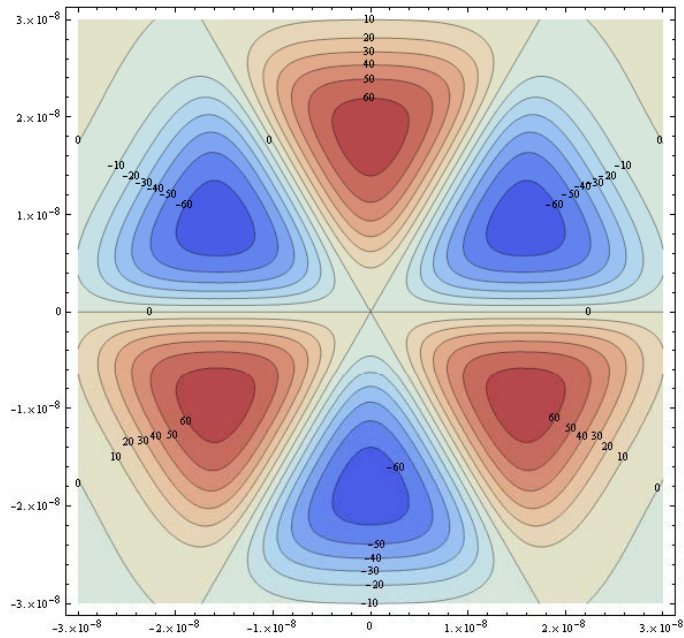
```

$$\frac{-m + 4}{4 \pi \sqrt{3} * \text{Dia}^2} * \frac{4 \pi}{10^3} * \left( \frac{-\left(\frac{\sqrt{3}}{2} * \text{Dia} - y\right)}{\left(\frac{\sqrt{3}}{2} * \text{Dia} - y\right)^2 + d^2} * \left( \frac{\frac{\text{Dia} - x}{\left(\frac{\text{Dia} - x\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} * \text{Dia} - y\right)^2 + d^2} + \frac{\frac{\text{Dia} + x}{\left(\frac{\text{Dia} + x\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} * \text{Dia} - y\right)^2 + d^2}} \right) + \right. \\ \left. \left( \frac{2 * y}{y^2 + d^2} * \left( \frac{\text{Dia} - x}{\sqrt{\left(\text{Dia} - x\right)^2 + y^2 + d^2}} + \frac{\text{Dia} + x}{\sqrt{\left(\text{Dia} + x\right)^2 + y^2 + d^2}} \right) \right) + \left( \frac{\frac{\sqrt{3}}{2} * \text{Dia} + y}{\left(\frac{\sqrt{3}}{2} * \text{Dia} + y\right)^2 + d^2} * \left( \frac{\frac{\text{Dia} - x}{\left(\frac{\text{Dia} - x\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} * \text{Dia} + y\right)^2 + d^2} + \frac{\frac{\text{Dia} + x}{\left(\frac{\text{Dia} + x\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} * \text{Dia} + y\right)^2 + d^2}} \right) \right) \right);$$

```

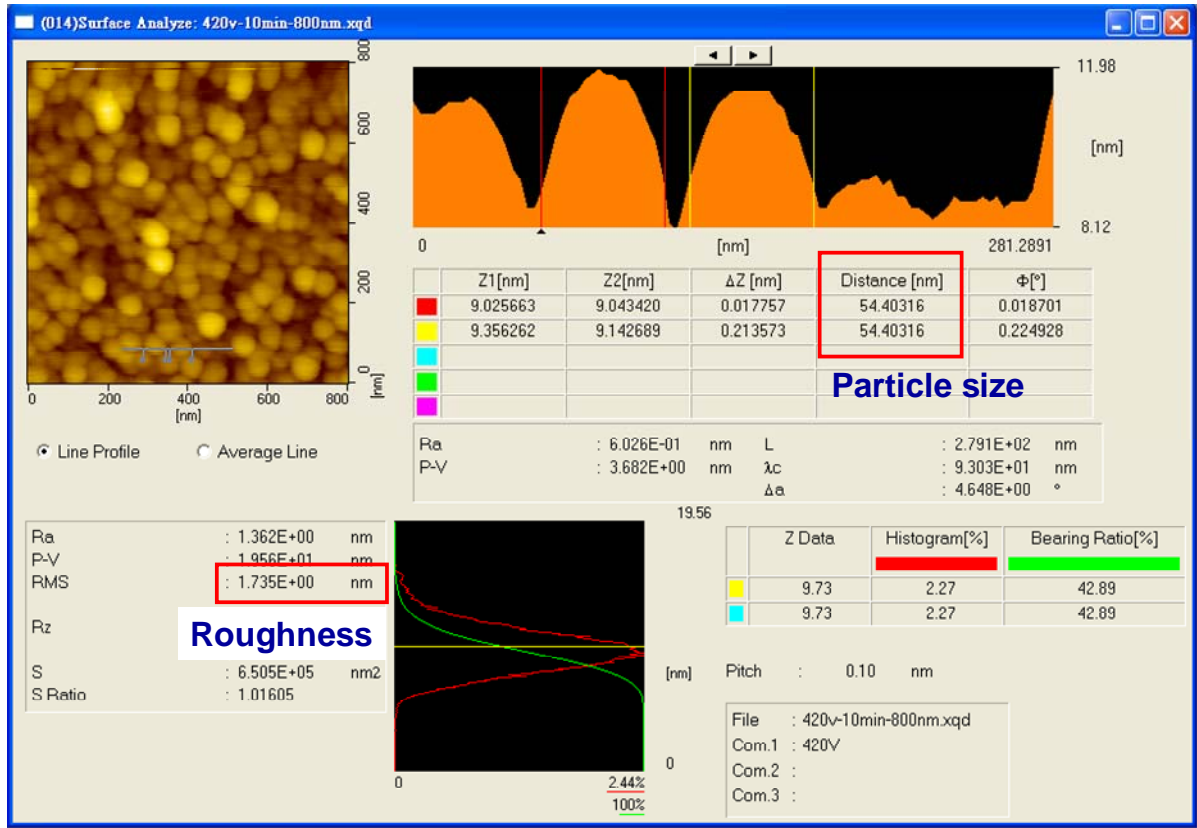
ContourPlot[z[-1/2 x + sqrt(3)/2 y, -sqrt(3)/2 x - 1/2 y] + z[-1/2 x - sqrt(3)/2 y, sqrt(3)/2 x - 1/2 y] + z[x, y], {x, -Dia, Dia}, {y, -Dia, Dia}, ContourLabels -> Automatic,
AspectRatio -> Automatic, Contours -> {-100, -90, -80, -70, -60, -50, -40, -30, -20, -10, 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100}, ColorFunction -> "ThermometerColors"]
Plot3D[z[-1/2 x + sqrt(3)/2 y, -sqrt(3)/2 x - 1/2 y] + z[-1/2 x - sqrt(3)/2 y, sqrt(3)/2 x - 1/2 y] + z[x, y], {x, -Dia, Dia}, {y, -Dia, Dia}, AspectRatio -> 1,
PlotRange -> {Automatic, Automatic, {-150, 120}}, ColorFunction -> "TemperatureMap", Mesh -> None, Background -> White, Boxed -> True, AxesStyle -> Black]

```

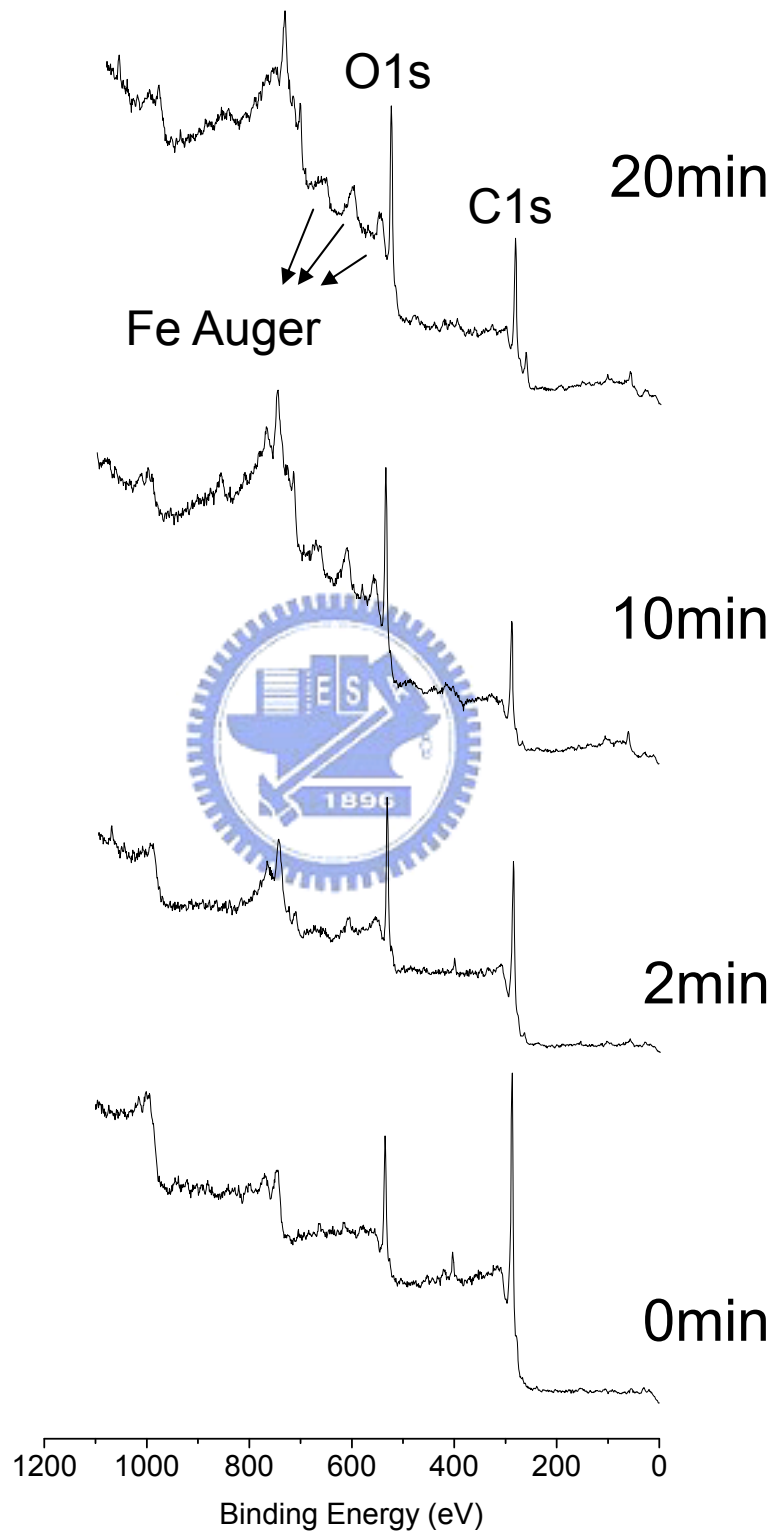




# 附錄三

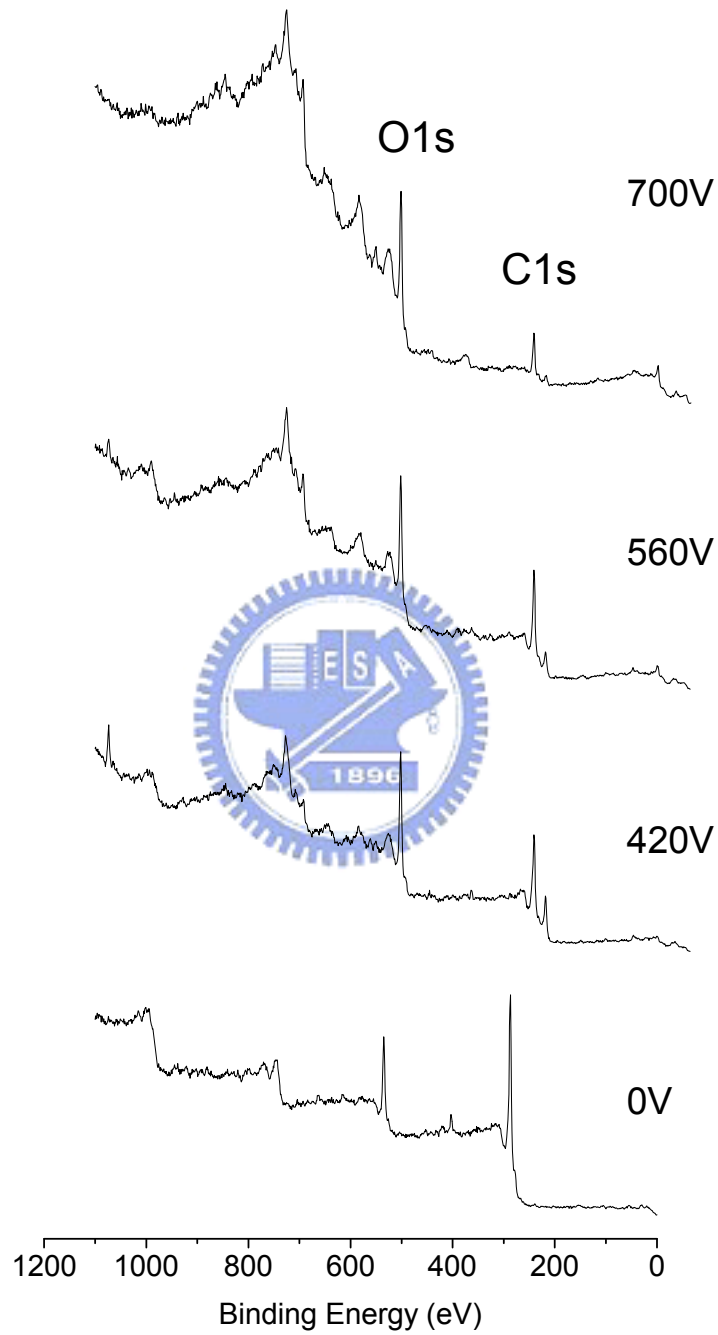


# 附錄四



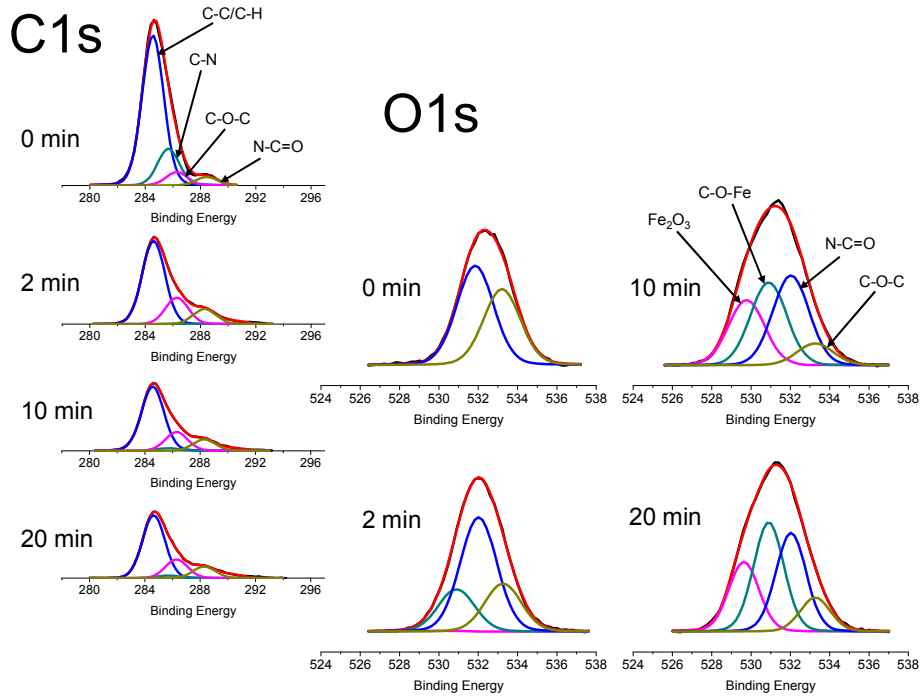
固定能量 560V、改變電漿處理時間之 survey 數據

## 附錄五

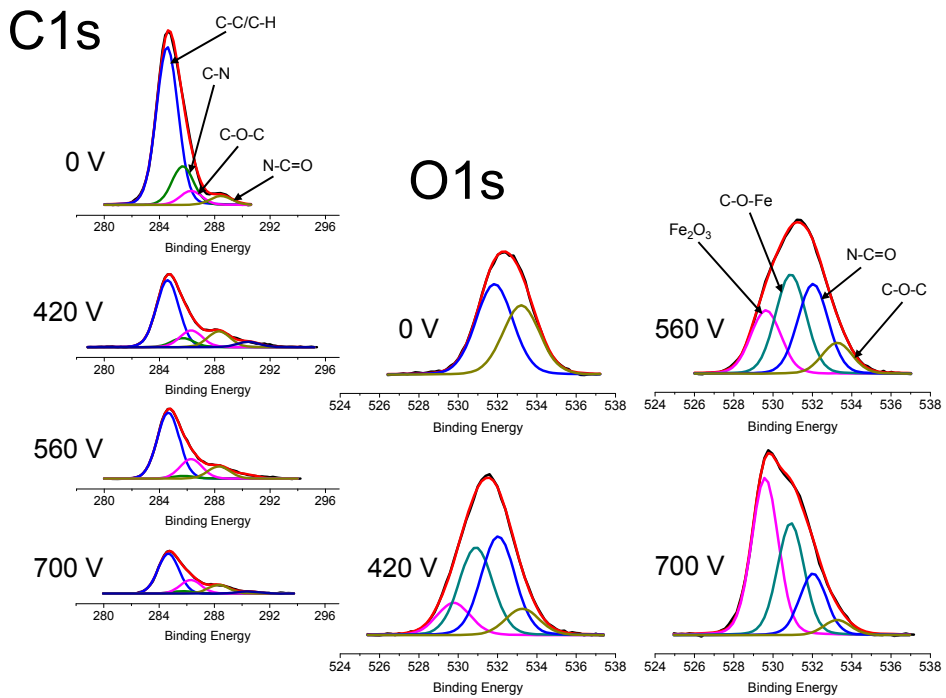


固定電漿處理時間 20 分鐘、改變能量之 survey 數據

# 附錄六



固定能量 560V、改變電漿處理時間之鍵結分析



固定電漿處理時間 20 分鐘、改變能量之鍵結分析