

國立交通大學

電子物理系碩士班

碩士論文

陽極處理氧化鋁薄膜基板厚度對液晶配
向之影響

**Thickness Effect of the Liquid Crystal
Alignment on the Anodic Alumina Oxide
Films**

研究生:黎哲瑄

指導教授:趙如蘋 教授

中華民國 98 年 7 月

陽極處理氧化鋁薄膜基板厚度對液晶配向之影響

**Thickness Effect of the LiquidCrystal Alignment on the
Anodic Alumina Oxide Films**

研究生:黎哲瑄

Student: Che-hsuan Li

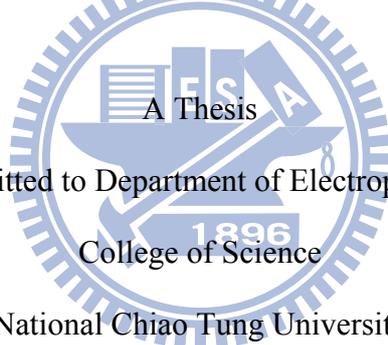
指導教授:趙如蘋 教授

Advisor: Dr. Ru-Pin Pan

國立交通大學

電子物理系研究所

碩士論文



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 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

陽極處理氧化鋁薄膜基板厚度對 液晶配向之影響

研究生:黎哲瑄

指導教授:趙如蘋 教授

國立交通大學電子物理系碩士班



本研究藉由陽極氧化鋁薄膜作為配向層，利用控制不同蝕刻時間，可以得到不同的厚度以及與孔洞直徑不同的寬深比例，能使得液晶分子產生垂直配向；且極化定向強度最強為 $8 \times 10^{-5} (\text{J}/\text{m}^2)$ ，可作為非常好的垂直配向膜。

在利用不同厚度鋁膜控制厚度部份，只經過一次陽極處理的陽極氧化鋁薄膜，未能使液晶分子配向，但經過二次陽極處理後有些特定參數卻能產生水平配向。

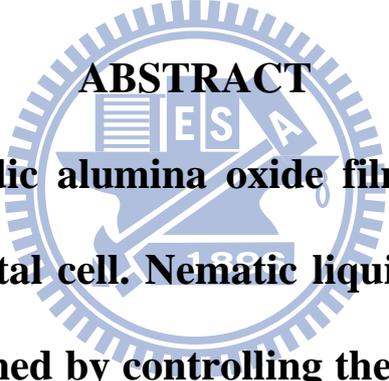
Thickness Effect of the Liquid Crystal Alignment on the Anodic Alumina Oxide Films

Student: Che-hsuan Li

Advisor: Dr. Ru-Pin Pan

Department of electrophysics

Nation Chiao Tung University



ABSTRACT

We use the anodic alumina oxide film as the alignment layer in liquid crystal cell. Nematic liquid crystal molecules can be vertical aligned by controlling the etching time which changing the diameter and aspect ratio of porous AAO films. The maximum polar anchoring strength of the anodic alumina oxide film is $8 \times 10^{-5} (\text{J/m}^2)$; therefor the anodic alumina oxide film is a good alignment layer for vertical alignment.

By controlling thickness of alumina film, AAO films prepared by the one-step process without any alignment

results. However, there are homogeneous alignment results by the two-step process in specific experimental parameter.



致謝

首先感謝我的指導教授趙如蘋老師，您在這兩年來細心與耐心的教導，不論是在實驗進度上甚至是做事情的處理態度都讓我成長了許多，老師謝謝您。

還有實驗室的學長阿達、穎哥、卓帆、家任在我實驗上遇到瓶頸時能給我一些建議與經驗的分享。

韋達、阿鈺、正彬、小白熊跟我一起打拼的夥伴們。謝謝你們在這段時間內一起打拼與互相鼓勵。

中平、志昌、家圻、啟元也謝謝你們。有你們的幫忙維護實驗室的大小事情讓我能全力的衝刺實驗。

最後謝謝我的家人、天昱、少甫好在有你們照顧我這懶惰的生活白癡，還有在我心情不好的時候給我的加油與鼓勵謝謝你們。



目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iv
目錄.....	v
圖表目錄.....	viii
第一章 緒論.....	1
第二章 實驗原理.....	4
2-1 陽極氧化鋁原理.....	4
2-2 樣品間隙的量測原理.....	10
2-3 液晶盒樣品預傾角量測原理.....	12
2-4 旋轉液晶樣品量測穿透率原理.....	16
2-5 Conoscopy 原理.....	18
2-6 極化錨定強度量測原理.....	21
第三章 樣品製作與實驗方法.....	25
3-1 樣品製作(一).....	25
3-1-1 清洗玻璃.....	25
3-1-2 熱阻絲鍍鋁膜.....	26
3-1-3 陽極樣化處理.....	26

3-1-4 蝕刻樣品.....	27
3-1-5 液晶樣品製作.....	27
3-1-6 樣品製作(二).....	28
3-1-7 樣品製作(三).....	28
3-2 陽極氧化鋁結構的觀察.....	29
3-3 光譜儀量測.....	29
3-4 樣品間隙量測系統.....	30
3-5 旋轉樣品穿透率之量測.....	30
3-6 Conoscopy 觀察.....	30
3-7 預傾角量測系統.....	31
3-8 極化錨定強度量測.....	31
第四章 實驗結果與討論.....	32
4-1 陽極氧化處理與蝕刻過程.....	32
4-2 利用 SEM 觀察氧化鋁表面結構 孔洞大小與厚度.....	34
4-3 光譜儀量測結果.....	36
4-4 液晶樣品在正交片下之配向結果.....	38
4-5 旋轉樣品穿透率之量測結果.....	40
4-6 Conoscopy 觀測結果.....	41
4-7 預傾角量測結果.....	41



4-8 極化定向強度量測結果.....	42
4-9 改變鋁膜厚度製作氧化鋁液晶樣品配向結果.....	43
第五章 結論與未來展望.....	45
5-1 結論.....	45
5-2 未來展望.....	47
參考文獻.....	48



圖表目錄

圖 2-1-1	阻障型氧化鋁電解示意圖.....	50
圖 2-1-2	陽極氧化鋁構造圖.....	50
圖 2-1-3	施加電壓與孔洞間距關係圖.....	50
圖 2-1-4	不同電解液在最佳電壓下所產生的多孔性氧化鋁.....	51
圖 2-1-5	隨電解液 PH 值變化形成阻障型氧化鋁以及孔洞型氧化鋁 關係圖	52
圖 2-1-6	陽極氧化電流變化與孔洞外觀示意圖.....	52
圖 2-1-7	鋁的陽極氧化隨時間變化圖.....	52
圖 2-1-8	電解過程中離子交換示意圖.....	53
圖 2-1-10	陽極氧化過程電場分佈示意圖.....	53
圖 2-2-1	光入射空樣品示意圖.....	54
圖 2-3-1	光徑示意圖	54
圖 2-3-2	穿透率 $I(\varphi)$ 對 φ 作圖，圖中顯示穿透率對稱點即為最大 相位延遲的入射角。	55
圖 2-4-1	座標系定義參考圖.....	56
圖 2-5-1	Conoscopy 裝置示意圖.....	56
圖 2-5-2	Conoscopy 水平與垂直樣品.....	57

圖 2-5-3	當光穿過液晶樣品時的情況.....	57
圖 2-6-1	外加磁場時液晶的分佈情形.....	58
圖 3-1-2	陽極氧化處理裝置示意圖.....	59
圖 3-1-3	500nm 鋁膜、40V 電壓下、12°C 草酸(3wt%).....	60
	電解液一次陽極處理電流曲線.....	60
圖 3-1-4	一次陽極處理反應示意圖.....	60
圖 3-1-6	不同厚度鋁膜在相同條件下反應電流曲線.....	62
圖 3-1-7	二次陽極處理流程圖.....	62
圖 3-4-1	厚度量測系統示意圖.....	63
圖 3-4-2	光強度及相對應的旋轉平台之旋轉角度.....	63
圖 3-5-1	旋轉樣品量測穿透率系統示意圖.....	64
圖 3-6-1	Conoscopy 系統示意圖.....	64
圖 3-7-1	預傾角量測系統示意圖.....	65
圖 3-8-1	極化定向強度量測系統示意圖.....	65
圖 3-8-2	外加磁場下，液晶樣品之穿透率變化數據圖.....	66
圖 3-8-3	將圖 3-7-2 數據轉換成相位延遲.....	66
圖 3-8-4	磁場對相位延遲與理論式子做擬合.....	67
圖 4-1-1	在相同厚度鋁膜，不同溫度下氧化還原反應的電流曲.....	68

圖 4-2-1	經過一次陽極處理後，再蝕刻不同時間得的樣品表面結構圖	68
圖 4-2-2	由 SEM 結果所得孔洞與蝕刻時間的關係圖，數據點為 10 個 AAO 孔洞之平均值	69
圖 4-2-3	回顧學長不同電壓下，一次陽極處理與二次陽極處理孔洞直徑與電壓關係圖	69
圖 4-2-4	經過一次陽極處理後，再蝕刻不同時間得的樣品側面的結構圖	70
圖 4-2-5	經過一次陽極處理後，樣品厚度與蝕刻時間關係圖 ...	70
圖 4-2-6	同一片試片 500nm 鋁、在 40V 電壓、蝕刻 3 min 後，表面與側面 SEM 之比較	71
圖 4-3-1	以空氣為參考，ITO 玻璃為基板，蝕刻不同時間下陽極氧化鋁薄膜基板之光譜儀量測結果。	72
圖 4-3-2	考慮 ITO 玻璃基板本身對不同蝕刻時間下的光譜儀量測結果	73
圖 4-3-3	不同基板下，500nm 鋁膜經過一次陽極處理後，光譜儀量測結果	73
圖 4-4-1	樣品置於正交偏光片中，且樣品長軸方向與一片偏光鏡相同	74

圖 4-4-2	樣品旋轉 45 度之結果.....	75
圖 4-4-3	將樣品傾斜一角.....	76
圖 4-5-1	旋轉樣品量測穿透率之結果.....	77
圖 4-5-2	垂直樣品量測穿透率之結果.....	77
圖 4-6-1	上述系列中，Conoscopy 結果	78
圖 4-7-1	上述系列中，能垂直配向範圍內，預傾角量測結果...	78
圖 4-8-1	在蝕刻不同時間下，極化定向強度之量測結果。.....	79
圖 4-8-2	AAO 薄膜樣品的特性與配向結果整理	79
圖 4-9-1	就是利用不同厚度鋁膜，經過一次陽極處理，陽極氧化鋁 的側面結構.....	80
圖 4-9-2	利用不同厚度鋁膜，經過一次陽極處理，陽極氧化鋁的表 面結構.....	80
圖 4-9-3	利用不同厚度鋁膜，經過一次陽極處理後，組成液晶樣品 在一對正交偏正片中拍攝結果	81
圖 4-9-4	100nm、200nm、440nm 經過二次陽極處理後，表面與側面 結構圖	81
圖 4-9-5	100nm、200nm、440nm 經過二次陽極處理後，組成液晶樣 品在一對正交偏正片中拍攝結果	82

第一章 緒論

目前無論是液晶顯示器或液晶投影機，均是被廣泛使用的高科技產品。其中最重要的元件為液晶面板。目前最被廣泛使用的配向技術仍為磨刷聚亞醯胺薄膜[1]。但由於液晶顯示器或液晶投影機均使用較強的背光模組，而強紫外光會使得聚亞醯胺薄膜產生變化，使得配向效果改變，因此使用無機的材料來配向為一重要的課題。在水平配向上，可於玻璃基板上製作出溝槽結構，使得液晶分子可以順著溝槽的方向排列配向[2]；而垂直配向上， SiO_x 斜向蒸鍍[3-4]已經發展了多年，且可以藉由改變斜向蒸鍍的角度改變液晶配向的預傾角，但斜向蒸鍍系統需要使用高真空的系統，對於製作大面積的面版更為困難。

陽極處理氧化鋁[5-14](Anodic Aluminum Oxide，簡稱 AAO)為一種能行自我排列的奈米材料，具有自我組織(self-Organization)的特性，可以成長奈米孔洞[7]。此奈米孔洞陣列(nanopore arrays)[9-10]具有高密度堆積的六角形孔洞結構[6-8]，它具有大小均一的孔洞，並且能隨著需求而改變孔徑的大小，從 50-420nm 都可以做到[8]，並可行成大面積的奈米孔洞陣列。陽極氧化鋁由於簡單易做且價格低廉，因此目前廣泛的被應用於成長奈米結構之模具材料之中。陽極氧化鋁

薄膜應用在奈米結構的製作上已經技術十分成熟，無論是使用在製作 Ni 結構或是太陽電池的應用上都有不錯的結果。

而本實驗室研究陽極處理氧化鋁薄膜作為液晶分子的配向層，已經進入了第三個年頭，從起初改變不同的電壓下(20V 至 70V)；利用一次陽極處理(1-Step)、二次陽極處理(2-Step)等不同的製作過程，可以發現在不同結構下的氧化鋁薄膜的確可以使液晶分子產生垂直配向的效果；且所發表的文章目前已被 IEEE 所接受。

接著利用陽極氧化鋁薄膜能均勻垂直配向的基礎下，開始調變液晶分子的預傾角，是我們非常渴望的。因為在一般的液晶螢幕顯示裡，適當的預傾角可以增加對比，減少反應時間，而且工業上所需的預傾角範圍也不盡相同，所以預傾角的調變對配向膜來說是非常重要的。

因此學長開始在陽極氧化鋁薄膜上製作了一系列的微溝槽結構，改變不同的週期與溝槽線寬比例，可是所有的結果都是呈現水平排列；而陽極氧化鋁薄膜在此似乎喪失了垂直配向的能力或著是在製作過程上微溝槽的不同週期、或是深度是否對陽極氧化鋁薄膜造成了不同的影響，改變了他垂直配向的能力。

故此在本實驗裡先暫且不考慮微溝槽結構之效應，先以研究不同厚度的氧化鋁薄膜，對液晶分子配向之影響為主題，來進一步的了解

陽極氧化鋁薄膜的配向結果。

在第二章中，我們將會介紹陽極氧化鋁原理，同時也介紹樣品的基本量測原理，如樣品厚度、預傾角及表面錨定強度；第三章中，我們將介紹實驗的方法、樣品的製作及量測方法；第四章中，我們將實驗所得到的結果進行討論與分析；最後第五章中將對於目前的研究題目及結果提出一些未來研究的方向。



第二章 實驗原理

2-1 陽極氧化鋁原理

一般而言，鋁的陽極氧化，就是以鋁為陽極，另外以不和電解液產生反應的材料，如鉑金、碳棒或鈦…等為陰極，外加電壓下，在鋁的表面產生氧化反應。由於使用電解液的不同，可以分為在中性電解液中形成之阻障型(barrier type)氧化鋁，以及在酸性電解液中形成之孔洞型(porous type)氧化鋁也稱陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide; AAO) [12-14]，其中孔洞型氧化鋁因為孔洞大小為奈米尺度，所以受到相當大的矚目。而在本實驗中就是利用酸性電解液形成之孔洞型(porous type)氧化鋁進行研究與討論。

阻障型氧化鋁(barrier type)

當電解液為中性時，鋁在陽極氧化的過程中，如圖 2-1-1 所示，受到電場的影響，使得氧化反應產生的 Al^{3+} ，以及在電解液中的 OH^- 、 O^{2-} 分別往反方向擴散，造成在 Metal/oxide 介面以及 oxide/electrolyte 介面上同時有陽極氧化鋁的生成，形成一層致密的氧化鋁膜，也就是阻障型氧化鋁。

孔洞型氧化鋁(porous-type alumina)

在酸性電解液中所進行的陽極氧化，鋁會氧化成為所謂的孔洞型陽化鋁，並且因為在氧化的過程中，鋁反應成為氧化鋁後體積會膨脹，所以在相互擠壓的應力下，會使得孔洞自動形成六方最密的孔洞排列。因為孔洞型氧化鋁有許多優異的特性，受到廣泛的注意與研究，所以在文獻上，往往直接將孔洞型氧化鋁稱之為陽極氧化鋁(anodic aluminum oxide ; AAO)。如圖2-1-2所示，陽極氧化鋁膜的結構包含兩個部份，位在底部的氧化層為無孔洞之氧化鋁層，一般我們稱它作阻障層 (barrier layer)，厚度約10-100nm，在這裡請注意，此處所指的阻障層(barrier layer)是孔洞型氧化鋁的一部分，不可和阻障型(barrier type)氧化鋁混淆。而位在阻障層上方，則是由均勻大小之六角型圓桶狀氧化鋁緊密填充所形成，這些晶胞所擁有的孔洞方向皆與鋁的表面垂直，而在孔洞底呈現一個U型凹槽狀，在圖中 D_p 表示孔洞直徑且 D_c 表示晶胞距離(cell distance)。陽極氧化鋁的孔洞大小以及間距，可藉由選擇不同電解液、調變電壓大小如圖2-1-3所示，以及擴孔時間等簡單的方法來加以製作，在電解的過程中，孔洞會因為鋁轉變為氧化鋁，所產生的體積膨脹，在金屬與氧化物介面處產生應力，此應力會使得孔洞自我組裝為六方最密排列[7]，施加不同電壓下，會有不同的膨脹倍率，當膨脹倍率達到1.4

時[8]，可以獲得到一個孔洞整齊排列的最佳化條件，如圖2-1-4所示，以磷酸為電解液時最佳電壓值為195V；草酸則為40V；硫酸則為25V；一般來說不同電解液所獲得的孔洞間距大小為磷酸最大，草酸次之，硫酸最小。

多孔性氧化鋁的形成機制

多孔型陽極氧化鋁的成長機制，根據 G. E. Thompson 以及 O. Jessensky 的觀點，大致上可分為兩個階段，包含了(1)孔洞的產生以及(2)孔洞的穩態成長[7, 14]。其過程分述如下。



在討論陽極氧化鋁孔洞的形成之前，首先談一個在形成阻障型氧化鋁的實驗結果，那就是隨著電解液 PH 值的下降，形成相同厚度的阻障型氧化鋁，所需的時間會越來越長，這是因為會有越來越多的 Al^{3+} 通過氧化層而直接進入到電解液中，而不會在氧化層/電解液的介面上形成氧化鋁，所以當 PH 值小到一定程度後， Al^{3+} 就不會在氧化層/電解液的介面上形成氧化鋁，此時也就是多孔性氧化鋁開始產生的條件，如圖 2-1-5 所示。

接著我們開始討論在酸性溶液中進行電解，進而形成孔洞的過

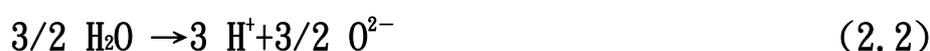
程。如圖 2-1-6、2-1-7 與 2-1-8 所示，一開始在施加電壓之後，首先會形成一層薄的氧化鋁，之後這層氧化鋁在與酸性電解液的作用之後被侵蝕，會產生一些裂縫，但是如前面實驗所談論到，在酸性環境中 Al^{3+} 就不會在氧化層/電解液的介面上形成氧化鋁，所以這些裂縫也就沒辦法被修復，有人將這些裂縫稱之為穿透路徑 (penetration path)，在穿透路徑產生後，原本電位均勻分佈的情況開始產生變化，在平坦的氧化鋁表面上，電位線是呈現均勻分布，但是在穿透路徑下的電位線則是相當的集中，造成一個較強的電場，如圖 2-1-10 所示，這代表在穿透路徑處有較高的局部電場。隨著穿透路徑的深入，局部電場也就隨之加強，在局部電場的作用下，氧化鋁層中的 Al-O 鍵會被極化，使得更多 Al^{3+} 溶解入電解液中，在這個電場加強溶解作用下，穿透路徑於是便慢慢發展為孔洞。

以下我們用化學反應來表示陽極氧化鋁(AAO)的形成機制，

(1) 在金屬/氧化物介面，由於電荷轉換產生鋁離子 Al^{3+} ，並且受到電場的影響下向外移動



(2) 水的裂結反應，使得含氧的離子，在電場的影響下，由電解液中擴散至金屬\氧化物表面，和鋁離子形成了氧化鋁。





隨著孔洞的發展，電場以及離子流就會更加聚集在孔洞底部的阻障層，這就表示持續有的 OH^- 、 O^{2-} 離子進入形成氧化鋁所以氧化鋁層會持續往樣品內部移動。同時也有 Al^{3+} 通過氧化層進入到電解液中。

(3)除此之外在電場加強的作用下，也使得氧化鋁層中的 Al^{3+} 溶解入電解液中，造成氧化層/電解液介面的氧化鋁溶解。

另外在孔洞底層處，大量離子流的通過下，所產生的局部焦耳熱作用，也會加速氧化鋁的溶解。隨著反應的進行，金屬-阻障層界面開始呈現半圓形凹痕，這些凹痕逐漸擴張成長，直到凹痕側壁與凹痕側壁互相接觸在一起，而進入穩態成長多孔氧化鋁膜。



穩態成長[7,8]

在進入到穩態成長階段之後，在金屬\氧化物的介面上持續有氧化物生成，以及孔洞在氧化物\電解液介面處受到電場加強作用下產生的氧化物溶解，兩種效應達到了一個動態平衡的狀態，所以阻障層的厚度也保持一定，而 AAO 的孔洞結構的主要參數，受到了穩態電壓的影響，換句話說，施加不同的電壓，也就會得到不同的孔洞結構。另外，由於 Al 氧化為 Al_2O_3 的過程中，會有體積膨脹的現象(Al 在氧化鋁中的之 atomic density 為在鋁金屬中的一半)，所以隨著陽極氧

化的時間越久，孔洞之間因為互相擠壓而趨近六方最密的排列。

增進孔洞排列整齊性的方法 二次陽極氧化

為了得到一個在較大範圍上具有六方最密排列的孔洞結構，通常需要在一個相當長時間的陽極氧化過程中，才有足夠的時間讓孔洞互相擠壓，進而形成一個六方最密的整齊排列，不過這樣的作法主要有三個缺點：(1)電解的時間過長(2)需要較厚的鋁膜以反應為AAO(3)孔洞的整齊排列，只存在於孔洞底部，AAO的表面孔洞依然為不整齊排列。為了解決這個問題，一般常採用一種稱之為「二次陽極氧化」的方法[6]，其步驟為先進行第一次的陽極氧化之後，再利用鉻酸和磷酸的混和液去除第一次形成的AAO，如此就會在剩下鋁的表面上留下整齊的凹槽，根據AAO的成長原理可知凹槽處會是孔洞初期成長的地方，所以接著再進行第二次陽極氧化，就可以得到一個較整齊排列的孔洞結構。

2-2 樣品間隙的量測原理[19]

在許多的參數量測中，如液晶分子的旋轉角度 (twist angle)、表面錨定強度，都會需要利用到樣品的間隙 (cell gap)。一般液晶元件製作時，都會使用一些已知大小厚度的間隙物 (spacer) 例如：玻璃球，薄墊片等，不過因為製作的過程，往往會使得真正的樣品間隙與間隙物有所誤差，因此必須量測實際的空樣品間隙。

入射的雷射光經過空樣品後形成部分反射及部分透射，假設兩道光分別為 Ray 1 與 Ray 2，由圖 2-2-1 可知 Ray 1 為兩次反射透光與 Ray 2 為一次透光相干涉，本量測方式就是利用改變 Ray 1 與 Ray 2 的入射角度 θ 來量測干涉條紋的強度變化，進而推導出液晶空樣品間隙厚度。

由圖可知，Ray 1 兩次反射透光與 Ray 2 一次透光的光程差為：

$$\begin{aligned}\delta &= 2 \cdot \frac{d}{\cos \theta} - 2 \cdot \frac{d}{\cos \theta} \cdot \sin^2 \theta \\ &= 2d \left(\frac{1}{\cos \theta} - \frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta} \right) \\ &= 2d \left(\frac{\cos^2 \theta}{\cos \theta} \right) \\ &= 2d \cos \theta\end{aligned}\tag{2-2-1}$$

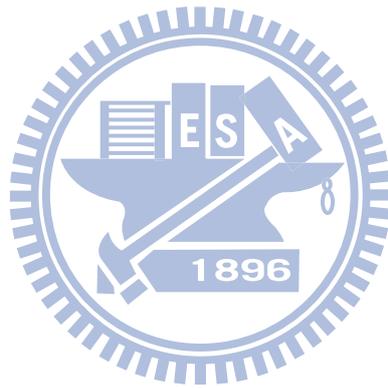
當 Ray 1 與 Ray 2 的光程差為波長的整數倍時，產生建設性干涉，若入射角 θ_1 與 θ_2 均有穿透極大值則：

$$\begin{aligned}2d \cos \theta_1 &= m\lambda \\ 2d \cos \theta_2 &= (m+n)\lambda\end{aligned}\quad m, n \text{ 均為整數}\tag{2-2-2}$$

$$(m+n)\lambda - m\lambda = 2d \cos \theta_2 - 2d \cos \theta_1\tag{2-2-3}$$

$$d = \frac{n\lambda}{2(\cos\theta_2 - \cos\theta_1)} \quad (2-2-4)$$

利用 (2-2-4) 式， θ_1 與 θ_2 為兩極大值的角度， n 為 θ_1 與 θ_2 間的極小值個數，由此即可算出空樣品的間隙厚度。



2-3 液晶盒樣品預傾角量測原理[20]

液晶分子的光軸 (optic axis) 與玻璃基板表面所夾的角稱為預傾角。預傾角的大小會影響到液晶元件的表現。具有小預傾角的液晶元件 (如: twisted nematic displays) 會有光散射的效應, 具有大預傾角的液晶元件具有干涉的色彩和較小的元件電容值, 因此預傾角的量測是非常重要的。

液晶分子可以視為一個長形的單軸分子, 且具有雙折射 (Birefringence) 性質, 因此入射光進入到液晶元件中時, 入射光會分為兩道光: 尋常光 (ordinary ray, 簡稱 o-ray) 和非尋常光 (extraordinary ray, 簡稱 e-ray), 液晶分子對應此兩道光的折射率分別為 n_o 與 $n_e(\theta)$, θ 為 e-ray 行進方向與液晶分子光軸 (optic axis) 所夾的角。

首先推導這兩道光的相位延遲 (phase retardation)。在考慮預傾角的情形下, 圖 2-3-1 為單層液晶的光徑圖, 其中,

$$\begin{aligned}\hat{n} &= (\cos \alpha \quad 0 \quad \sin \alpha) \\ \hat{k} &= (\sin \varphi \quad 0 \quad \cos \varphi) \\ \hat{k}_e &= (\sin \varphi_e \quad 0 \quad \cos \varphi_e) \\ \hat{k}_o &= (\sin \varphi_o \quad 0 \quad \cos \varphi_o)\end{aligned}\tag{2-3-1}$$

\hat{n} = 液晶分子的光軸單位向量

\hat{k} = 入射光的波數

\hat{k}_e = 非尋常光 (e-ray) 的波數

\hat{k}_o = 尋常光 (o-ray) 的波數

又 \hat{n} 與 \hat{k}_e 的夾角為 θ , 則由此兩向量的內積可得

$$\cos \theta = \hat{n} \cdot \hat{k}_e = (\cos \alpha \sin \varphi_e + \sin \alpha \cos \varphi_e)\tag{2-3-2}$$

又在折射邊界, 入射光與則射光需滿足 Snell's Law, 則可得:

$$\cos \varphi = n_e \sin \varphi_e = n_o \sin \varphi_o \quad (2-3-3)$$

由於考慮預傾角的存在，液晶分子長軸與入射光行進方向夾角並不是 90° ，而是 θ ，因此對於 o-ray 和 e-ray 所看到的折射率為：

$$n_o = n_o$$

$$n_e(\theta) = \left(\frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} \right)^{-1/2} \quad (2-3-4)$$

由圖 2-3-1，o-ray 由 A→B 的光程為：

$$OPL_{o\text{-ray}} = n_o \frac{dz}{\cos \varphi_o} \quad (2-3-5)$$

e-ray 由 A→B' 的光程為：

$$OPL_{e\text{-ray}} = n_e(\theta) \frac{dz}{\cos \varphi_e} + \left(\frac{dz}{\tan \varphi_o} - \frac{dz}{\tan \varphi_e} \right) \sin \varphi \quad (2-3-6)$$

由 (2-3-5)、(2-3-6) 可知 o-ray 與 e-ray 的光程差為：

$$OPL_{o\text{-ray}} - OPL_{e\text{-ray}}$$

$$= dz \left[\frac{n_e(\theta)}{\cos \varphi_e} + \left(\frac{1}{\tan \varphi_o} - \frac{1}{\tan \varphi_e} \right) \sin \varphi - \frac{n_o}{\cos \varphi_o} \right] \quad (2-3-7)$$

由 (2-3-2)、(2-3-3)、(2-3-4) 將 $n_e(\theta)$ 以 n_e 、 n_o 、 α 、 φ 代換，則此兩道光的相位差 $\Gamma(\varphi)$ 為：

$$\Gamma(\varphi) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d f dz$$

$$= \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d OPD_{o\text{-ray}} - OPD_{e\text{-ray}}$$

$$= \frac{2\pi}{\lambda} d \cdot f(\alpha, \varphi) \quad (2-3-8)$$

其中

$$f(\alpha, \varphi) = \frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \sin \varphi$$

$$+ \frac{1}{c} \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi \right)^{1/2}$$

$$- \frac{1}{b} (1 - b^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} \quad (2-3-9)$$

$$a = \frac{1}{n_e}, \quad b = \frac{1}{n_o},$$

$$c^2 = a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \sin^2 \alpha$$

由 Jones matrix method 水平配向液晶樣品可得到[19]

$$I = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\Gamma}{2} \sin^2(2\Psi)$$

為量測穿透率之變化，將液晶元件置於 crossed polarizers 下（偏極片與檢偏片夾角為 90° ），並使第一片偏極片之偏極方向與第一層液晶分子夾 45° ，則穿透強度可改寫為：

$$I(\varphi) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\Gamma(\varphi)}{2} \quad (2-3-10)$$

將所量測到的穿透率 $I(\varphi)$ 對 φ 作圖，其模擬圖如圖 2-3-2，可得到一個對稱角度 φ_x ，此角度就是最大相位延遲時的入射角，因此將相位延遲 $\Gamma(\varphi)$ 對 φ 微分：

$$\frac{d\Gamma(\varphi)}{d\varphi} = \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} d \cdot f(\alpha, \varphi) \right) = \frac{df(\alpha, \varphi)}{d\varphi} = 0 \quad (2-3-11)$$

$$\begin{aligned} \frac{df(\alpha, \varphi)}{d\varphi} &= \frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \cos \varphi \\ &+ \frac{a^2 b^2}{c^3} \cos \varphi \sin \varphi \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &- b \cos \varphi \sin \varphi (1 - b^2 \sin^2 \varphi)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2-3-12)$$

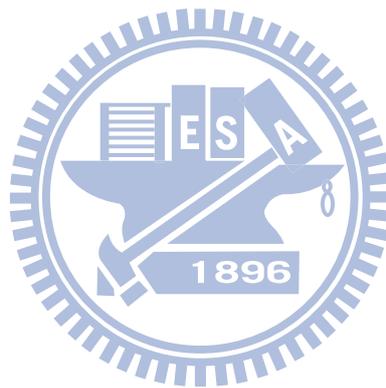
當 $\varphi = \varphi_x$ 時：

$$\begin{aligned} &\frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \cos \varphi_x \\ &- \frac{a^2 b^2}{c^3} \cos \varphi_x \sin \varphi_x \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi_x \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &+ b \cos \varphi_x \sin \varphi_x (1 - b^2 \sin^2 \varphi_x)^{-\frac{1}{2}} = 0 \end{aligned} \quad (2-3-13)$$

$$\frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha - \frac{a^2 b^2}{c^3} \sin \varphi_x \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi_x \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2-3-14)$$

$$+ b \sin \varphi_x (1 - b^2 \sin^2 \varphi_x)^{-\frac{1}{2}} = 0$$

n_e 為液晶分子的非尋常折射率 (extraordinary refractive index) ,
 n_o 為液晶分子的尋常折射率 (ordinary refractive index) , φ_x 為有
最大相位延遲的入射角, 也就是 $I(\varphi)$ 對 φ 作圖中的對稱點。將 φ_x
帶入(2-3-14), 因 n_e 、 n_o 均已知, 解此方程式即可得到預傾角 α 。



2-4 旋轉液晶樣品量測穿透率原理

利用 Jones Matrix 來推導通過水平配向之液晶樣品的穿透光強度與旋轉角度及相位延遲的關係式。首先，我們定義起偏器 (Polarizer) 的偏振方向為原始座標系 XY 的 X 軸，如圖 2-4-1，而液晶分子長軸與起偏器的偏振方向夾了一個角度 θ ，因此我們在液晶長軸上定義一個新座標系 X' Y'。

電場的起偏狀態可以用 Jones Vector 來表示，當光通過起偏器後電場的偏振狀態為：

$$E_p = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{XY} \quad 2-4-1$$

接著將電場分量由 XY 座標系轉換到 X' Y' 座標系，在這裡我們將轉換式寫成矩陣形式 R：

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad 2-4-2$$

$$E'_p = R E_p = E_0 \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad 2-4-3$$

$$\Rightarrow E'_p = E_0 \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{pmatrix}_{X'Y'}$$

電場分量在通過液晶的相位延遲為：

$$\begin{aligned} \Rightarrow E'_{LC} &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} & 0 \\ 0 & e^{in_{\perp}kd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{pmatrix} \\ &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} \cos \theta \\ -e^{in_{\perp}kd} \sin \theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad 2-4-4$$

再將 E'_{LC} 由 $X'Y'$ 座標系轉換回 XY 座標系：

$$\begin{aligned} E_{LC} &= R^{-1}E'_{LC} = E_0 \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} \cos \theta \\ -e^{in_{\perp}kd} \sin \theta \end{pmatrix} \\ &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} \cos^2 \theta + e^{in_{\perp}kd} \sin^2 \theta \\ e^{in_{\parallel}kd} \cos \theta \sin \theta - e^{in_{\perp}kd} \sin \theta \cos \theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad 2-4-5$$

接著通過檢偏器的電場分量為：

$$\begin{aligned} E_A &= E_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} \cos^2 \theta + e^{in_{\perp}kd} \sin^2 \theta \\ e^{in_{\parallel}kd} \sin \theta \cos \theta - e^{in_{\perp}kd} \sin \theta \cos \theta \end{pmatrix} \\ &= E_0 \begin{pmatrix} 0 \\ e^{in_{\parallel}kd} \sin \theta \cos \theta - e^{in_{\perp}kd} \sin \theta \cos \theta \end{pmatrix}_{XY} \end{aligned} \quad 2-4-6$$

最後與剩下Y分量的電場到達光檢測器(Detector)：

$$\begin{aligned} \bar{E}_A &= E_0 e^{in_{\parallel}kd} \sin \theta \cos \theta - e^{in_{\perp}kd} \sin \theta \cos \theta \hat{y} \\ &= E_0 e^{i\bar{m}kd} \sin \theta \cos \theta (e^{i\frac{\Delta n}{2}kd} - e^{-i\frac{\Delta n}{2}kd}) \hat{y} \\ &= E_0 e^{i\bar{m}kd} \sin \theta \cos \theta (2i \sin \frac{\Delta n kd}{2}) \hat{y} \end{aligned} \quad 2-4-7$$

因此最後所偵測到的強度為：

$$I = |\bar{E}_A|^2 = I_0 \sin^2(2\theta) \sin^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right)$$

上式中 $\Delta\Phi (= \Delta n kd)$ 為光電場的相位延遲。

而垂直樣品部分，因為液晶分子均垂直於電場方向所以將

2-4-4式 E'_{LC} 以2-4-8式取代經過相同的方式計算便可得到

Detector所偵測到之光強度 $I=0$ 。

$$\begin{aligned} \Rightarrow E'_{LC} &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} & 0 \\ 0 & e^{in_{\parallel}kd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{pmatrix} \\ &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} \cos \theta \\ -e^{in_{\parallel}kd} \sin \theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad 2-4-8$$

2-5 Conoscopy 原理

Conoscopy 是一種利用圖形觀察的方法來辨別液晶分子在樣品內所排列的情形，它是利用光的穿透度與光程差的關係而發展的一種檢驗樣品好壞的技術。這種方法的好處就是可以很快就看出樣品製作的好壞，而且還不會破壞樣品結構。其實驗原理如下圖2-5-1所示， α_0 為光線在液晶裡面沿著光軸所行進的路線與 z 軸的夾角， α_{air} 為光線出射到空氣中所行進的路線與 z 軸的夾角。

圖 2-5-2 為液晶分子平行玻璃基板和垂直玻璃基板的 Conoscopy 圖形，左邊的圖形為液晶分子平行玻璃基板的 Conoscopy 的圖形，而右邊的圖形則為液晶分子垂直玻璃基板的 Conoscopy 的圖形。

考慮當光穿過液晶時之穿透度為

$$T = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\Gamma}{2} \quad (2-5-1)$$

其中 Γ 為光程差，其表示式如下

$$\Gamma = \frac{2\pi \cdot d}{\lambda \cos \alpha} \sin^2(\alpha - \psi) \Delta n \quad (2-5-2)$$

其中 d 為液晶厚度， λ 為光線的波長， α 為光線在液晶中

行進的路線徑與 z 軸的夾角， ψ 為光軸與 z 軸的夾角。如圖

2-5-3 一般液晶分子的 $\Delta n \ll n_e, n_o$ ，即 $n_e \doteq n_o$ ，在圖 2-5-3 中，

α 為光折射路徑與 z 軸的夾角， ψ 為光軸與 z 軸的夾角， θ 為

光軸與 y 軸的夾角，則光程差 Γ 可寫成：

$$\Gamma = kd \sec \alpha \cdot n_{eff} - kd \sec \alpha \cdot n_o = \frac{2\pi \cdot d}{\lambda \cos \alpha} (n_{eff} - n_o) \quad (2-5-3)$$

$$\begin{aligned} n_{eff} &= \left[\frac{\cos^2(\psi - \alpha)}{n_o^2} + \frac{\sin^2(\psi - \alpha)}{n_e^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \\ &= \left[\frac{n_e^2 \cos^2(\alpha - \psi) + n_o^2 \sin^2(\alpha - \psi)}{n_o^2 n_e^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \\ &= n_o n_e \left\{ n_e^2 [1 - \sin^2(\alpha - \psi)] + n_o^2 \sin^2(\alpha - \psi) \right\}^{-\frac{1}{2}} \\ &= n_o n_e \left\{ n_e^2 - (n_e^2 - n_o^2) \sin^2(\alpha - \psi) \right\}^{-\frac{1}{2}} \\ &= n_o n_e \left\{ n_e^2 - (n_e + n_o) \Delta n \cdot \sin^2(\alpha - \psi) \right\}^{-\frac{1}{2}} \\ &= n_o \left[1 - \frac{(n_e + n_o)}{n_e^2} \Delta n \cdot \sin^2(\alpha - \psi) \right]^{-\frac{1}{2}} \\ &\approx n_o \left[1 - \frac{2n_o}{n_o^2} \Delta n \cdot \sin^2(\alpha - \psi) \right]^{-\frac{1}{2}} \\ &= n_o \left[1 - \frac{2\Delta n}{n_o} \cdot \sin^2(\alpha - \psi) \right]^{-\frac{1}{2}} \\ &\approx n_o \left[1 + \frac{\Delta n}{n_o} \cdot \sin^2(\alpha - \psi) \right] \\ &= n_o + \sin^2(\alpha - \psi) \Delta n \end{aligned}$$

所以

$$n_{eff} = n_o + \sin^2(\alpha - \psi) \Delta n \quad (2-5-4)$$

$$\Gamma = \frac{2\pi \cdot d}{\lambda \cos \alpha} (n_{eff} - n_o) = \frac{2\pi \cdot d}{\lambda \cos \alpha} \sin^2(\alpha - \psi) \Delta n \quad (2-5-5)$$

所以光穿透強度為

$$T = \frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{\Gamma}{2}\right) \quad (2-5-6)$$

$$\therefore T = \frac{1}{2} \sin^2\left[\frac{\pi \cdot d}{\lambda \cos \alpha} \sin^2(\alpha - \psi) \Delta n\right] \quad (2-5-7)$$

因此我們得到光穿透度T的函數，由上式我們可知光穿透度T為sin平方週期性循環的關係，所以我們在螢幕上可以看到由中心到外圍有明暗條紋變化。另外由光透度的式子中我們可以發現，若光線沿著z軸方向垂直入射($\alpha=0^\circ$)，液晶分子為垂直排列($\psi=0^\circ$)，則光穿透度為最小，因此圖形的中心即為暗紋。



2-6 極化錨定強度量測原理[21]

表面錨定強度(polar anchoring strength)是指液晶分子與玻璃基板上的配向膜之間的作用力強度。一般會由於不同的配向方式，而有不同的錨定強度。

考慮向列型液晶在直角座標系統下，在 $z=0$ 與 $z=d$ 平面之間向列型液晶厚度為 d ，當液晶層受沿著 x 軸方向外加磁場作用時，位於 x - z 平面上的液晶的方向子，會沿著磁場方向也就是 x 軸方向排列，如圖 2-6-1。

液晶方向子與 z 軸之間所旋轉的角度寫為 $\theta(z)$ ，若兩基板的錨定強度相同時，旋轉的角度會以 $z=d/2$ 平面為對稱。根據 Oseen 和 Frank 的 elastic continuum 理論，當液晶受到 x 軸方向磁場作用時，液晶分子的自由能 F 寫成

$$F = F_d + 2F_s \quad (2-6-1)$$

液晶分子的自由能 F (free energy) 包含了彈性自由能 F_d (the elastic energy) 和表面錨定能 F_s (the surface anchoring energy)

$$F_d \equiv \int_0^d f(z) dz \quad (2-6-2)$$

$$F_s \equiv -\frac{1}{2} A \sin^2(\theta(z) - \alpha) \quad (2-6-3)$$

$f(z)$ 函數為

$$f(z) = \frac{1}{2}(k_{11} \sin^2 \theta(z) + k_{33} \cos^2 \theta(z))\left(\frac{d\theta(z)}{dz}\right)^2 - \frac{1}{2}\chi_a H^2 \sin^2 \theta(z) \quad (2-6-4)$$

k_{11} 為斜展彈性係數(splay elastic constant)

k_{33} 為彎曲彈性係數(bend elastic constant)

χ_a 為磁化率異方性(magnetic anisotropy)

A 為表面錨定強度

$\alpha = 90^\circ - \theta_p$

θ_p 為液晶在基板表面的預傾角

根據 Euler-Lagrange Equation

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial (\partial \theta / \partial z)} \quad (2-6-5)$$

此方程式表示在平衡時力矩為零

因此

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = \frac{d}{dz} \left[\frac{1}{2}(k_{11} \sin^2 \theta(z) + k_{33} \cos^2 \theta(z))\left(\frac{d\theta(z)}{dz}\right)^2 - \frac{1}{2}\chi_a H^2 \sin^2 \theta(z) \right] \quad (2-6-6)$$

$$= \left[(k_{11} \sin \theta \cos \theta - k_{33} \cos \theta \sin \theta)\left(\frac{d\theta(z)}{dz}\right)^2 + \chi_a H^2 \sin \theta(z) \cos \theta(z) \right] \quad (2-6-7)$$

$$\frac{\partial f}{\partial (\partial \theta / \partial z)} = (k_{11} \sin^2 \theta - k_{33} \cos^2 \theta)\left(\frac{d\theta(z)}{dz}\right) \quad (2-6-8)$$

$$\frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial (\partial \theta / \partial z)} = (2k_{11} \sin \theta \cos \theta - 2k_{33} \cos \theta \sin \theta)\left(\frac{d\theta(z)}{dz}\right)^2 \quad (2-6-9)$$

由

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial (\partial \theta / \partial z)} = 0 \quad (2-6-10)$$

可得到

$$(-k_{11} \sin \theta \cos \theta + k_{33} \cos \theta \sin \theta) \left(\frac{d\theta(z)}{dz} \right)^2 + \chi_a H^2 \sin \theta(z) \cos \theta(z) = 0 \quad (2-6-11)$$

假設

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{1}{2} (k_{11} \sin^2 \theta(z) + k_{33} \cos^2 \theta(z)) \left(\frac{d\theta(z)}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} \chi_a H^2 \sin^2 \theta(z) \right] = \quad (2-6-12)$$

$$(k_{11} \sin \theta \cos \theta - k_{33} \cos \theta \sin \theta) \left(\frac{d\theta(z)}{dz} \right)^3 - \chi_a H^2 \sin \theta(z) \cos \theta(z) \left(\frac{d\theta(z)}{dz} \right)$$

由微分為零可知

$$(k_{11} \sin^2 \theta(z) + k_{33} \cos^2 \theta(z)) \left(\frac{d\theta(z)}{dz} \right)^2 - \chi_a H^2 \sin^2 \theta(z) = const. \quad (2-6-13)$$

由邊界條件 $z=0$ 力矩平衡可得

$$(k_{11} \sin^2 \theta_o + k_{33} \cos^2 \theta_o) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)_o \quad (2-6-14)$$

$$- A \sin(\theta_o - \alpha) \cos(\theta_o - \alpha) = 0$$

可改寫成

$$\left(\frac{d\theta}{dz} \right)_o = \frac{A \sin(\theta_o - \alpha) \cos(\theta_o - \alpha)}{k_{11} \sin^2 \theta_o + k_{33} \cos^2 \theta_o} \quad (2-6-15)$$

由邊界條件 $z=d/2$ ，且假設 $(d\theta/dz)_m=0$ ，在 $0 < z < d/2$ 時可得

$$-\chi_a H^2 \sin^2 \theta_m = (k_{11} \sin^2 \theta_o + k_{33} \cos^2 \theta_o) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \chi_a H^2 \sin^2 \theta \quad (2-6-16)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 = \chi_a H^2 \frac{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_m}{(k_{11} \sin^2 \theta + k_{33} \cos^2 \theta)} \quad (2-6-17)$$

當 $H > H_{th}$ (threshold field)，式子經過轉換後可得

$$H = \frac{2}{d} \left(\frac{1}{\sqrt{\chi_a}} \right) \int_{\theta_o}^{\theta_m} \left(\frac{k_{11} \sin^2 \theta + k_{33} \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_m} \right)^{1/2} d\theta \quad (2-6-18)$$

將式子 2-6-18 代入 2-6-17 式消去 H 再代入 2-6-15 式取代

$\left(\frac{d\theta}{dz} \right)_o$ 便可求得 θ_o 與 θ_m 的關係。

實驗上我們改變磁場大小量測穿透率之變化，將液晶元件置於 crossed polarizers 下（偏極片與檢偏片夾角為 90° ），並使第一片偏極片之偏極方向與第一層液晶分子夾 45° ，則穿透強度隨磁場變化可改寫為：

$$I(H) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\Gamma(H)}{2} \quad (2-6-19)$$

相位延遲 $\Gamma(H)$ 為

$$\Gamma(H) = \frac{4\pi}{\lambda} \int_0^d [n_{eff}(\theta) - n_o] dz \quad (2-6-20)$$

$$\frac{1}{n_{eff}^2} = \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} \quad (2-6-21)$$

$$n_{eff} = \frac{n_e n_o}{(n_o^2 \sin^2 \theta + n_e^2 \cos^2 \theta)^{1/2}}$$

由式子(2-6-17)可改寫成

$$dz = \frac{1}{\sqrt{\chi_a} H} \left(\frac{k_{11} \sin^2 \theta + k_{33} \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_m} \right)^{1/2} d\theta \quad (2-6-22)$$

所以將式子(2-6-22)、(2-6-21)代入式子(2-6-20)可得到

$$\Gamma(H) = \frac{4\pi \cdot n_o}{\lambda} \frac{1}{\sqrt{\chi_a} H} \int_{\theta_o}^{\theta_m} \left[\frac{n_e}{(n_o^2 \sin^2 \theta + n_e^2 \cos^2 \theta)^{1/2}} - 1 \right] \times \left(\frac{k_{11} \sin^2 \theta + k_{33} \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_m} \right)^{1/2} d\theta \quad (2-6-23)$$

我們可以將實驗上量測到的穿透率之數據轉換成相位延遲 Γ 數據與式子(2-4-23)做擬合而得到錨定強度 A 的大小。

第三章 樣品製作與實驗方法

3-1 樣品製作(一)

固定電壓(40V)與厚度鋁膜(500nm)，經過一次陽極處理(1-STEP)；在使用蝕刻液蝕刻不同時間，改變陽極氧化鋁薄膜厚度，再組成樣品。

3-1-1 清洗玻璃

1. 本實驗我們使用勝華提供之 ITO 玻璃。並將所要使用的玻璃切割成 $25 \times 30 \text{ mm}^2$ 。
2. 將玻璃放入燒杯內，加入中性玻璃清潔劑，在加水蓋過玻璃，將燒杯放入超音波機器中用超音波清洗 10 分鐘。
3. 用去離子水 (DI water) 將玻璃沖洗乾淨，並用氮氣吹乾後放置到另一個乾燥的燒杯。
4. 加入丙酮 (Acetone) 到燒杯內，將燒杯放入超音波機器中用超音波震盪清洗 10 分鐘，將丙酮回收以免污染。
5. 丙酮清潔完的玻璃置到另一個乾燥的燒杯，加入甲醇 (Alcohol) 到燒杯內，將燒杯放入超音波機器中用超音波震盪清洗 10 分鐘，將甲醇回收以免污染。
6. 甲醇清潔完的玻璃置到另一個乾燥的燒杯，加入去離子水到燒杯內，將燒杯放入超音波機器中用超音波震盪清洗 10 分鐘。
7. 將玻璃再以去離子水沖洗，並使用氮氣吹乾，放入烤箱中烤

乾，冷卻備用。

3-1-2 熱阻絲鍍鋁膜

使用交大奈米中心熱組絲蒸鍍機(Thermal coater)，鍍製鋁膜，裝置如圖 3-1-1。

1. 將清潔乾淨的玻璃基板以真空膠帶貼在包覆鋁箔紙的晶片(wafer)上，ITO 面貼在晶片上，無 ITO 面朝上。
2. 將貼上玻璃基板的晶片，放入熱組絲機台之 Holder 中，並加入鋁錠（每粒鋁錠→500Å 鋁膜）。
3. 所有晶片就緒後，按照操作手冊，開始抽真空。
4. 約 6 小時後，當真空度落在 10^{-6} torre，開始鍍鋁。
5. 確認操作手冊上所有的參數是否正確，並輸入待鍍鋁膜之厚度(KÅ)與鍍率(Å/s)。(依照 3→6→8 順序的鍍率調整，縮短鍍鋁之時間，以避免腔體內溫度上升太多，影響鋁膜品質。)
6. 完成鍍鋁的過程後，待機台抽去蒸鍍時產生之廢氣（約半時），再照操作手冊破真空取出晶片，完成鍍鋁的程序。

3-1-3 陽極樣化處理

1. 將鍍上鋁的玻璃基板當作陽極，並使用鉑當作陰極，進行陽極處理。裝置如圖 3-1-2。
2. 在陽極處理的過程中我們使用實際水溫 12°C、濃度 3wt%、500ml 之草酸當電解液，並以磁石 300rpm 均勻攪拌電解液，

在使用 KEITHLEY 2400 電源電錶(Source meter)給定 40V 的外加電壓與 100mA 的電流限制，使用 500nm 鋁膜進行一次陽極處理，根據同步記錄下來的電流曲線來判斷，當電流趨近於零時，表示鋁膜已完全電解成不導電之氧化鋁；此時，停止施加電壓，並取出鋁片。反應示意與電流曲線如圖 3-1-3、圖 3-1-4。

3. 使用去離子水洗去試片表面之電解液並烤乾。

3-1-4 蝕刻樣品

1. 隔水加熱蝕刻液(鉻酸 1.5wt%與磷酸 6wt%等比例混合)至 60°C，並等待穩定。
2. 開始蝕刻試片。
3. 將樣品從蝕刻液中取出，並立刻沖洗掉表面之殘餘蝕刻液。

3-1-5 液晶樣品製作

1. 將陽極處理完的試片，以丙酮→甲醇→去離子水，如 3-1-1 的步驟清洗，但考慮怕破壞 AAO 表面結構，故不用氮氣沖去水珠，直接用烤箱(110°C)烤乾；洗完的基板對切成兩片 10×20 mm²。製作流程如圖 3-1-5 所示。
2. 將兩片陽極氧化鋁薄膜基板夾一間隙物 Mylar(spacer) 23μm 形成一空樣品，並測量其厚度。

3. 測量完空樣品厚度後便灌入液晶，置入烤箱加熱到 isotropic state (45°C) 一小時，再關烤箱自然回到室溫。

3-1-6 樣品製作(二)

固定電壓(40V)，改變鋁膜厚度，利用一次陽極處理，改變陽極氧化鋁薄膜厚度，組成樣品。

1. 如步驟 3-1-1 清洗樣品。
2. 如步驟 3-1-2 於奈米中心鍍製不同厚度之鋁膜。
3. 不同厚度一次陽極處理部分，如步驟 3-1-3 所示在反應完成電流趨近於零後取出在重覆步驟 3-1-5 製作樣品即可。

3-1-7 樣品製作(三)

固定電壓(40V)，改變鋁膜厚度(100、200、440nm)，利用二次陽極處理，控制陽極氧化鋁薄膜厚度並產生明顯的孔洞結構，組成樣品。

1. 如步驟 3-1-1 清洗樣品。
2. 如步驟 3-1-2 於奈米中心鍍製不同厚度之鋁膜。
3. 類似步驟 3-1-3，我們在 40V 電壓，草酸電解液 12°C 下，100、200、440nm 鋁膜，經過一次陽極處理電流曲線如圖 3-1-6，分別約 60s、150s、300s 完成。
4. 我們根據圖 3-1-6，100、200、440nm 鋁膜，均先經過 20s 的一次陽極處理後，置於蝕刻液(鉻酸 1.5wt%與磷酸 6wt%等比例混合)

於 60°C 10 分鐘，移除經過一次陽極處理後的氧化鋁，取出後再清除表面殘餘之蝕刻液，而二次陽極處理流程如圖 3-1-7 所示。

5. 把經過上步驟處理的樣品，做第二次的陽極處理，待電流趨近於零後取出試片後，在重覆步驟 3-1-5 製作樣品即可。

3-2 陽極氧化鋁結構的觀察

感謝材料系呂佳凌學姐，因為在製作完成的陽極氧化鋁薄膜是呈現均勻透明，且大約直徑 100nm 以下的孔洞結構，因此我們使用材料系貴儀中心的掃描式電子顯微鏡(SEM)，來觀察我們樣品表面陽極氧化鋁薄膜的結構情況。

重複上述樣品的製作流程後，將樣品破片成 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 並貼於載台上，由於陽極氧化鋁是絕緣的金屬氧化物，而所使用的玻璃基板也是絕緣體，所以在觀察 SEM 前，必須先鍍一層白金以提供導電性外，更在邊緣塗上碳膠來增加導電能力，以拍攝到更清楚的結果。而在拍攝完 SEM 的樣品因為已經鍍上白金與碳膠，所以只能置於廢玻璃回收處，不能再組合成液晶盒樣品。

3-3 光譜儀量測

首先感謝光電所梁為弘同學，使用台大原分所，並由尚偉公司代理的 JASCO: V-670 光譜儀。而在實驗前先將儀器光源打開暖機 30 分鐘後，並在量測樣品前先取空氣當參考光源(Reference)，接著，

在對待測樣品開始量測。

3-4 樣品間隙量測系統

其裝置如圖 3-4-1，將未灌入液晶的空樣品置於量測系統中，利用雷射光在兩片玻璃基板間產生干涉的現象，產生週期性隨著旋轉樣品對透光強度的關係如圖 3-4-2 所示，並在從數據中任意取選取兩穿透極大值，讀取對應之角度 θ_1 、 θ_2 ，並計算此二極大值間的波谷數目 Δm ，代入式子(2-2-4)中即可得到空樣品的間隙值大小。

3-5 旋轉樣品穿透率之量測

將製作好的液晶樣品置於量測系統中如圖 3-5-1 所示。在一對正交偏光片下，旋轉樣品改變內部液晶分子 n_{effect} 再根據第二章的原理部份可以了解，水平與垂直樣品在不同旋轉角度下會有不同的透光強度。

3-6 Conoscopy 觀察

使用實驗室正交偏光顯微鏡，並調整兩正交片中間的透鏡為聚焦模式，圖 3-6-1 為 Conoscopy 系統的示意圖，樣品置於正交偏光片中，一道平行光源在通過樣品前，先打入透鏡，產生聚交光源，使光源產生一角錐狀，並照射到樣品的表面上，而最後成像在 CCD 鏡頭上。

3-7 預傾角量測系統

預傾角的量測方法有多種，本實驗中使用 Crystal rotation method，量測裝置系統如圖 3-7-1 所示，將空樣品灌入液晶，利用旋轉液晶元件，因為雙折射特性而產生的相位延遲所造成的強度變化曲線，再由曲線的對稱點求得入射光的入射角度反推出我們所要的預傾角。

3-8 極化錨定強度量測

將我們製作好的液晶樣品，置於量測的系統裝置中，如圖 3-8-1 所示。樣品置於一對正交片中，利用 Labview 程式控制步進馬達上強磁鐵之位置，藉此改變不同的磁場強度，並且同時利用 Detector 紀錄 He-Ne Laser 在正交偏光片下，通過液晶樣品得到如下穿透率與磁場變化的關係圖，如圖 3-8-2 所示。接著，在得到穿透率與磁場變化之關係後，我們便可利用之前的理論計算轉換出相位延遲 Γ 與磁場的關係，如圖 3-8-3 所示。

最後根據理論式子(2-6-7)做擬合，如圖 3-8-4 便可得到錨定強度 A 的大小。

第四章 實驗結果與討論

4-1 陽極氧化處理與蝕刻過程

本實驗就是利用在固定電壓下，利用鉻酸(1.5wt%)與磷酸(6wt%)等比例的混合液，去蝕刻不同時間；並暫時不考慮氧化鋁溝槽的週期比例，與磨刷過後水平配向的結果。專注討論經過不同蝕刻時間處理後，改變陽極處理氧化鋁薄膜的厚度且能夠使液晶分子垂直排列的部份。

由於文獻中有提到不同的電解液，會有不同最佳化電壓可以獲得到一個孔洞整齊排列的最佳化條件。所以在這裡我們使用濃度 3wt% 的草酸並配合 40V 的定電壓，在 500nm 厚度的鋁膜下，經過一次陽極處理後，開始蝕刻改變氧化鋁薄膜的厚度。

而由於在氧化還原電解的過程裡，水溫的高低便會很直接的影響到電解液內離子的反應速率。圖 4-1-1 就是在 40V 電壓下，不同水溫時，氧化作用所得到的電流曲線。40V 的電壓下，陽極氧化鋁在電流 21mA 時開始穩定的生成，當所有的鋁氧化成氧化鋁後電流便會趨近於零，且在越高溫時反應越快。因此為了維持氧化鋁一定的品質，在此一系列的 AAO 樣品全部維持電解液在 12°C 下製作，以確定所有

氧化鋁品質的一致性。

在處理完氧化的過程後，立即清除去表面殘餘的電解液也是非常重要的，因為殘餘的電解液草酸，也是會蝕刻氧化鋁的液體，所以在處理完氧化過程後立即清洗也是非常重要的一個步驟。

接著進入到蝕刻的步驟，在這裡我們用的蝕刻液其實以 AAO 的製作中是非常強的。一般而言都適用在 remove 的過程裡，並不常用於擴孔或是控制厚度，但是在這裡為了延續學長利用這樣的蝕刻液製做氧化鋁溝槽，所以我才會繼續選擇這樣的蝕刻液繼續蝕刻。再來我們開始將蝕刻液溫控到 60°C ，保持這樣的溫度等待穩定，為了不要受到每次加熱造成蝕刻速率的不同，我們必須一次處理完一系列的樣品，包含用來觀察 SEM、光譜等等的試片都將一起準備之，以確定我們之後所觀察到的結果跟組成樣品之 SAMPLE 都是在一樣的條件下製作，去除不必要的誤差。

4-2 利用 SEM 觀察氧化鋁表面結構 孔洞大小與厚度

在開始要觀察處理好的氧化鋁薄膜結構時，因為考慮我們本身的玻璃基板與氧化鋁薄膜本身都是不導電的絕緣體，所以為了能得到清晰的影像，除了一般在表面鍍上一層白金當導電膜，我們更加上了一層碳膠，以提高導電性，讓我們能更清楚的觀察到表面的結構。

圖 4-2-1 就是經過一次陽極處理後，再蝕刻不同時間得的樣品表面的結構圖。從直接一次陽極處理開始，起初我們沒有明顯的孔洞結構，然後開始蝕刻 1.5 分鐘、2 分鐘、2.5 分鐘…一直到 6 分鐘。我們發現從開始蝕刻後便出現明顯的孔洞結構而且隨著時間的增加孔洞也開始擴大，這也就是一般大家所說 AAO 的擴孔作用。

而圖 4-2-2 就是由 SEM 結果所得到孔洞與蝕刻時間的關係圖。這樣的製作重複兩次，分別由紅色與藍色兩個系列表示。起初未蝕刻的部分孔洞直徑約 13nm，如圖 4-2-3 與之前學長在 40V、一次陽極處理下所得到的數值也相當接近，隨著孔洞的擴大，並到蝕刻 3 分鐘開始呈現飽和的現象，孔洞的大小都維持在 80nm，其孔洞大小也比學長在相同電壓(40V)下二次陽極處理來的大。

再回到 SEM 的表面結構上來看，當蝕刻超過 3.5 分鐘後，六腳晶格的結構也開始慢慢的被破壞至不完整。

這時我們利用 SEM 所拍攝到的側面結構，如圖 4-2-4 所示，並與表面結構部份交叉比較我們發現在隨著蝕刻的時間增加 AAO 的厚度並沒有之前預期的有一個明顯減少的線性趨勢，反而是側邊的孔壁越來越，薄柱狀的結構也越來越明顯，到後來甚至因為管壁太薄造成斷裂的現象(如圖 2.5 分鐘、3 分鐘)，一直到 3.5 分鐘時，大部分的管狀結構都已斷裂，也只有在這個時候薄膜的厚度有一個很明顯變薄的現象。

圖 4-2-5 就是蝕刻不同時間所得到的厚度關係圖。當然這樣的傾倒現象是否真的是因為管壁太薄而自己倒塌造成的，或著是因為拍攝 SEM 時利用鑽石刀頭破片，而破壞了表面的結構呢？圖 4-2-6 是表示同一片試片 500nm 鋁、在 40V 電壓、蝕刻 3 分鐘下所拍攝到的影像，在這裡我們很明顯的發現在表面部份 AAO 的柱狀結構已經成一撮一撮的倒塌，在配合側面的影像，所以我們便能確定 AAO 的結構不是因為破片時的接觸而毀損，所有的傾倒都是因為本身管壁太薄支撐力不足而斷裂造成的。

4-3 光譜儀量測結果

在使用 500nm 的鋁膜與 40V 定電壓下，經過一次陽極處理後，蝕刻不同時間，且表面處理完成的單片玻璃基板置於光譜儀下開始進行光譜量測。

首先，我們先以空氣當成參考基準，使用勝華光電所提供，鍍有 ITO 薄膜(約 100nm)的玻璃，當成我們的玻璃基板。如圖 4-3-1，在單純 ITO 玻璃在波長 400~1000(nm)時，平均的穿透率為 85%左右；接著，在鍍有 ITO 玻璃的背面，我們處理過利用相同電壓，一次陽極處理後，蝕刻時間不同依序為 0、1.5、2、2.5、3、3.5、4、5、6 共 9 筆數列。而單從穿透率來看並沒有非常明顯的差異，在波長 400~1000(nm)時，穿透率都是在 55%~70%之間的範圍內上下震盪；因為薄膜干涉的關係，我們發現單純 ITO 基板是 2 次震盪，而未經過蝕刻過的陽極氧化鋁薄膜是 4 次震盪，而且隨著增加蝕刻時間震盪的現象也跟著減少；1.5 至 3 分鐘時是 3 次震盪，3.5 分鐘之後都維持在兩次，與只有純 ITO 時相同，在這裡也再一次的驗證 SEM 的結果，氧化鋁薄膜在蝕刻 3 分鐘到 3.5 分鐘之間有劇烈的斷裂現象。且在 3.5 分鐘後的樣品都是在具有相同的震盪次數下，穿透率有些許的上昇。

由於我們是以 ITO 玻璃為基板，雖然對於所有氧化鋁薄膜的處理

都在無 ITO 膜的玻璃表面，但擔心 ITO 薄膜本身是否會被蝕刻液所蝕刻而造成光譜穿透的改變，所以如圖 4-3-2 所示單純 ITO 玻璃基板量測在不同蝕刻時間下之光譜穿透情形。以空氣為參考點波長 450nm 時穿透率差異最大，以蝕刻 0、2、4、6 分鐘來說每一間格相差 1%，而除此之外穿透光譜比率皆相當接近。

在考慮完不同蝕刻時間後，我們使用了不同的基板與延伸波長，以了解在各不同情況下光譜的穿透情形。如圖 4-3-3 所示在這裡使用了 3 種基板分別是 Fused silica、勝華提供的 ITO 玻璃、洗去勝華提供的 ITO 玻璃的 ITO，分別鍍上 500nm 鋁膜，做一次陽極反應的處理。

從結果看來 Fused silica 本身從 UV 至 IR 與其他基板相比都有很好的穿透率；與勝華提供的玻璃特別在 UV 波段時有很大的差異，而在加上處理好的氧化鋁後，穿透率是有些衰減，但與原本的基板相比較陽極處理薄膜在 UV 與 IR 波段本身並無特別的吸收現象。

4-4 液晶樣品在正交片下之配向結果

根據之前實驗的步驟，我們把陽極處理與蝕刻完成的樣品清洗乾淨後並裁切成 $2 \times 1 \text{cm}^2$ ，上下兩片基板對夾，並放入 mylar 當 spacer（因為考慮之後量測 Polar Anchoring Strength 時樣品所需的臨界磁場與厚度成一次方反比關係，所以選擇厚度較為厚 $23 \mu\text{m}$ 的 mylar 當 spacer），量測空樣品的 cell gap 後灌入液晶（Merck 5CB），並加熱至 60°C 在自然回溫到室溫。

將完成的樣品放於正交的偏光片下觀察並用相機紀錄，而下面圖 4-4-1、圖 4-4-2、圖 4-4-3，分別是樣品長軸與其中一片正交片平行、再將樣品旋轉 45° 、以及在旋轉 45° 下傾斜一個角度，使用三種不同觀測角度，記錄下了這一系列樣品。

在這裡我們討論的是用一次陽極處理製作好的 AAO，在蝕刻不同時間下，薄膜基板組成樣品的垂直配向能力，而在根據第二章原理部份，我們知道水平樣品在正交的偏光片下平放與旋轉一角度會有明亮的變化；而垂直樣品則是呈現暗態與旋轉的角度無關，只有在樣品傾斜一個角度下才出現明亮的改變。

接著根據上述的水平與垂直樣品的特性，開始觀察樣品。從直接一次陽極處理的樣品開始，沒有發現任何的配向效果。從蝕刻 1.5 分

鐘開始，正交片光片下平放與旋轉樣品雖然沒有強烈的明暗對比，但是卻仍有明顯的明暗變化；蝕刻 2、2.5、3 分鐘則成功的出現了完整且均勻的垂直配向，接著繼續延長蝕刻時間到 3.5 分鐘，樣品僅剩下小部份的垂直配向，並在超過 4 分鐘之後由正交偏光片的觀察便沒有出現任何的配向效果。



4-5 旋轉樣品穿透率之量測結果

由上節的結果我們發現，在蝕刻 1.5 至 3 分鐘這段時間內分別出現了液晶分子類似水平排列與垂直排列的現象。由於這樣的結果我們分別拿實驗室裡最常使用的磨刷水平配向膜(Polyimide)與鍍有垂直配向膜(DMOAP)的液晶樣品，量測並與 AAO 薄膜樣品比較在正交偏光片下，使用 He-Ne Laser 旋轉樣品量測穿透率之結果。

首先我們先比較水平樣品(PI 與蝕刻 1.5 分鐘)的部份，因為在水平樣品亮態時所感受到的光強度會受到不同液晶層厚度(Phase Retardation)而影響了光強度，所以我們分別記錄 PI 與 AAO 樣品在單片偏正片下所得穿透率強度當作各別強度的最大值。得到不同的最大值後，便開始旋轉樣品量測在正交偏光片下的強度變化；如圖 4-5-1 便是歸一化後的結果。PI 樣品以正弦函數的形式變化，且穿透率在 0-80%內震盪是非常典型的水平樣品結果，而 AAO 部份則也以正弦函數的形式變化，但穿透率則是在 5-40%間震盪可以看出在明亮對比部份就沒有這麼明顯。

在垂直樣品部分，因為均是呈現暗態，所以樣品厚度造成的光強度的改變便可不去考慮；直接以未放入樣品前在正交偏光片下所量到的值開始為基準(0%)；取平行偏光片與正交偏光片下，分別所量測得

到的值相減定為 100%。開始量測垂直樣品(DMOAP)與蝕刻 2、2.5、3 分鐘之 AAO 樣品做比較。由圖 4-5-2 我們發現在旋轉樣品下 DMOAP 與 AAO 垂直樣品都維持在 1%以下的穿透率，因此是呈現非常好的暗態。

4-6 Conoscopy 觀測結果

圖 4-6-1 為上述系列中，所製作之樣品，在利用偏光顯微鏡所拍攝的 Conoscopy 影像，在與理論圖 2-5(b)比較後，我們可以確信在蝕刻 2 分鐘、2.5 分鐘、3 分鐘部份所得到的是垂直配向的結果。



除了利用 Conoscopy 觀察樣品的結果外，我們再利用量測預傾角的方式來了解液晶分子在基板表面的排列狀況。圖 4-7-1 是我們量測蝕刻 2、2.5、3 分鐘，3 組樣品的預傾角。其結果都落在 89.5~90 度之間，非常的接近 90 度。因此，除了有 Conoscopy 的結果證明是垂直配向外，從預傾角量測的結果看來也可以印證到相同的結果。

4-8 極化定向強度量測結果

由於陽極氧化鋁膜成長在透明的 ITO 導電薄膜上，一直是我們尚未克服的問題，所以在我們製作好的陽極氧化鋁膜液晶樣品目前都無法利用電極，施加電壓進行極化定向強度等等的量測行為。因此，我們改用了外加磁場的方式，配合第二章理論部份擬合出極化定向強度的大小。

在進行陽極氧化鋁液晶樣品量測前，我們先製作了一組 DMOAP 垂直樣品，而這在我們外加磁場系統下量測的極化定向強度為 $3.4 \times 10^{-5} J/m^2$ ，這與之前學長量測到的結果 $3.81 \times 10^{-5} J/m^2$ ，也相當接近。接著開始量測陽極氧化鋁樣品。這一系列的樣品，可以產生均勻垂直配向的範圍是落在蝕刻時間為 2 至 3 分鐘，分成 3 組，共 9 個樣品，每個樣品量測 3 個點，並取標準差，如圖 4-8-1 所示。其強度大小級數為 $10^{-5} J/m^2$ ，與 DMOAP 相同，而陽極氧化鋁樣品的極化定向強度，則有隨蝕刻時間增加而下降的趨勢。

在討論完這一系列 AAO 薄膜樣品的特性與配向結果後，整理各項結果並整合於圖 4-8-2。

4-9 改變鋁膜厚度製作氧化鋁液晶樣品配向結果

由之前一系列的樣品，我們知道氧化鋁薄膜在一定的參數範圍下，可以產生垂直配向，但是在早期實驗室學長改變不同的電壓改變孔洞直徑的大小，也會改變其極化定向強度的大小。而我們利用蝕刻不同的時間下不僅改變了厚度更改變了孔洞的大小。因此，在這裡我們考慮直接使用 40V 的電壓、不同厚度的鋁膜，使成長出來的陽極氧化鋁薄膜能更均勻，且更能控制薄膜的厚度。圖 4-9-1、圖 4-9-2 就是利用不同厚度鋁膜，經過一次陽極處理，陽極氧化鋁的表面與側面結構。

在厚度部份從 100nm 至 500nm，我們可以控制均勻的厚度結構，但也因為在厚度較薄時，陽極氧化鋁的生成機制的關係，在尚未成長出柱狀結構就已反應結束，所以在 100nm 薄膜的部分側面就看不太出柱狀結構，並隨著膜厚的增加柱狀結構也越來越明顯。而表面部分，由於是一次陽極處理，所以在表面部份均是呈現類似表面裂紋的現象。

但由圖 4-9-3，經過一次陽極處理後，且厚度可以均勻控制的氧化鋁薄膜在製作成液晶樣品後，卻是沒有任何的配向結果。

在使用不同厚度的鋁膜下，經過一次陽極處理後，我們沒有得到

任何的配向結果。這時我們嘗試二次陽極處理，分別 440nm、200nm、100nm 不同厚度的鋁膜。因為考慮 100nm 時反應時間甚短，且希望在不同厚度鋁膜下能移除大約相同的厚度。因此，在作第一次陽極處理時，用 40V 電壓且僅先反應 20s，盡量能保持氧化鋁膜的厚度。如圖 4-9-4，100nm、200nm、440nm 經過二次陽極處理後表面與側面結構圖。

如圖 4-9-5，在有明顯孔洞結構後，我們在製作成液晶樣品置於正交片光片下觀察，仍然無垂直配向的效果，但是在 100nm、200nm 部份，旋轉樣品卻出現明顯的明亮變化，類似液晶分子呈水平排列的現象，而這樣未預期的效果，在重複相同參數製作後仍可以得到一樣的結果，因此除了氧化鋁能垂直配向外這樣類似水平的排列也是未來所希望能了解的方向。

第五章 結論與未來展望

5-1 結論

綜合以上實驗的結果，我們可以得知陽極氧化鋁薄膜的確可以作為液晶分子的配向層，而且在控制不同的參數條件下時，還能調整液晶分子產生垂直或水平不同的配向結果。

但從起初實驗的動機來說，我們本來是希望利用一次陽極處理後，用蝕刻液改變氧化鋁膜的厚度，可是卻發現陽極氧化鋁薄膜孔洞被擴增的效應超越了薄膜本身變薄的現象，也就是說薄膜不是因為從上而下慢慢的被侵蝕變薄，而是管壁結構的斷裂造成整個薄膜厚度瞬間的崩塌下降。

雖然這樣的過程不是我們預期的，但是卻意外的發現在整個過程裡有一連串的變化，起初只有一次陽極處理未蝕刻的薄膜是沒有任何配向的效果且厚度約 700nm、不具明顯的孔洞結構；而開始蝕刻後，在厚度大約下降至 400nm、孔洞直徑 60nm 時，呈現似乎水平的排列；而繼續蝕刻下去後，孔洞持續增加到 80nm 但厚度卻仍維持在 400nm 左右，但在這時候由 SEM 的結果可知，管壁的結構已經斷裂的非常嚴重，但從之前水平排列後到管壁完全的斷裂前，這一段的範圍內卻是呈現非常均勻的垂直配向，且極化定向強度最強為 $8 \times 10^{-5} (\text{J}/\text{m}^2)$ ，並

隨蝕刻時間增加而減弱；而在往下繼續蝕刻只剩下不均勻的垂直配向結果，這時孔洞直徑維持在 85nm 左右、厚度已小於 100nm，且最後再繼續蝕刻下去的樣品則不再具有任何的配向效果。

接著，因為我們為了得到均勻且不同厚度的陽極氧化鋁薄膜，我們也改變一系列不同厚度的鋁膜直接經過一次陽極處理與二次陽極處理。但在一次陽極處理的部分，各種厚度的氧化鋁薄膜，卻都未能產生任何配向的效果，其實這與政穎學長能夠成功的利用 300nm 鋁膜經過一次陽極處理產生垂直配向，有不一樣的結果。而使用二次陽極處理的部份也意外的發現利用 40V 的電壓下，使用 100nm、200nm 鋁膜製作出具有明顯孔洞結構且厚度約為 100nm、200nm 的氧化鋁薄膜是產生明顯水平排列的現象。這個非預期的結果，我們也試著推測是否因為斜向鍍鋁所造成的，而未來也有可能往這方向去研究了解。

5-2 未來展望

雖然本實驗室研究陽極氧化鋁薄膜，當做液晶配向膜已經進入第三個年頭，在重複一些特定樣品參數下，也可以控制得到的垂直與水平不同的配向結果，但是為何會有這樣的配向結果卻仍是我們目前無法解釋的，早在初期猜測均勻的奈米尺寸孔洞可以產生垂直配向，而我們現在利用較薄的鋁膜經過二次陽極處理產生均勻孔洞結構，卻也會有水平配向的效果，這樣的結果是因為氧化鋁這個材料造成、或是不同結構下寬深比例、甚至是斜向入射的鍍鋁造成的，這都是未來想要去繼續探討了解的。

另外，能在 ITO 上成長氧化鋁膜薄一直也是我們希望能克服的問題，因為電場的控制遠比磁場來的方便許多，若我們能在 ITO 面上成長氧化鋁膜薄便能利用電壓控制表層的液晶分子，在做許多量測都會更加的方便。

參考文獻

- [1] C. Mauguin, *Bull. Soc. Fr. Min.* 34, 71 (1911)
- [2] Y. F. Lin, M. C. Tsou, and R. P. Pan, *Chinese J. Phys.* 43, 1066 (2005)
- [3] J. L. Janning, *Appl. Phys. Lett.* 21, 173 (1972)
- [4] H. Vithana, D. Johnson, and P. Bos, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, L320 (1996)
- [5] H. Masuda and K. Fukuda, *Science* 268, 1466 (1995)
- [6] H. Masuda and M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys. part2* 35, L126 (1996)
- [7] O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1173 (1998)
- [8] A. P. Li, F. Müller, A. Bimer, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.* 84, 6023 (1998)
- [9] A. P. Li, F. Müller, A. Bimer, K. Nielsch, and U. Gösele, *Adv. Mater.* 11, 483 (1999)
- [10] A. P. Li, F. Müller, A. Bimer, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17, 1428 (1999)
- [11] Y. Xu, G. E. Thompson, and G. C. Wood, *Trans. Inst. Met. Finish.* 63, 98 (1985)
- [12] J.D O'Sullivan and G.C. Wood, *Proc. Roy. Soc. London*, A317(1970)
- [13] K. Shimizu, G. E. Thompson, G. C. Wood and Y. Xu, *Thin Solid films*, 88(1982)
- [14] G. E. Thompson, *Thin solid films*, 297, 192 (1997)
- [15] Feiyue Li, Lan Zhang, and Robert M. Metzger, *Chem. Mater.*, 10, 2470 (1998)
- [16] Sunil Kumar Thamida, and Hsueh-Chia Chang, *Chaos* 12, 240 (2002)
- [17] V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, *J. Phys. D*, 25, 1258 (1992).
- [18] Application report nano wizard, Hennesthal@jpk.com

- [19] K. H. Yang, *J. Appl. Phys.* **64**, 4780 (1988)
- [20] T. J. Scheffer, and J. Nehring, *J. Appl. Phys.* **48**, 1783 (1977)
- [21] K. H. Yang, and Charles Rosenblatt, *Appl. Phys. Lett.* **43(1)**, 62 (1983)



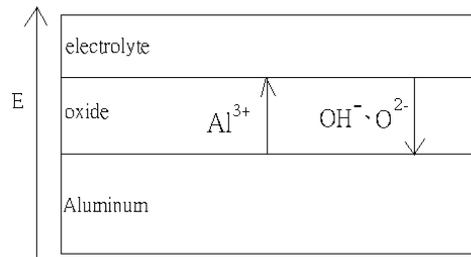


圖 2-1-1 阻障型氧化鋁電解示意圖。

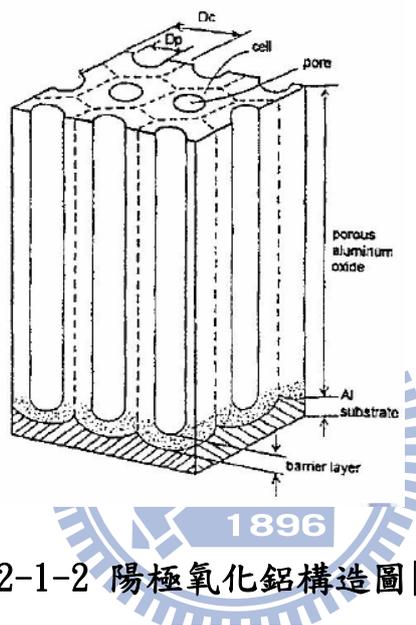


圖 2-1-2 陽極氧化鋁構造圖[15]。

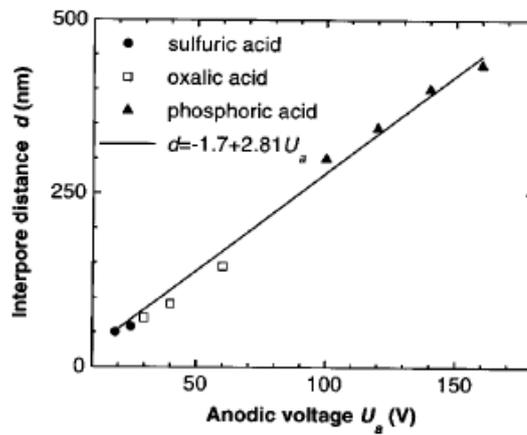
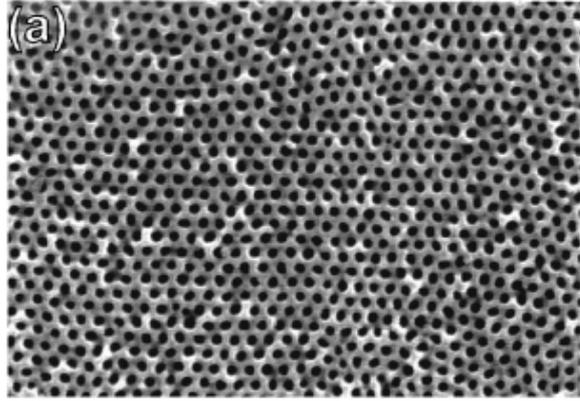
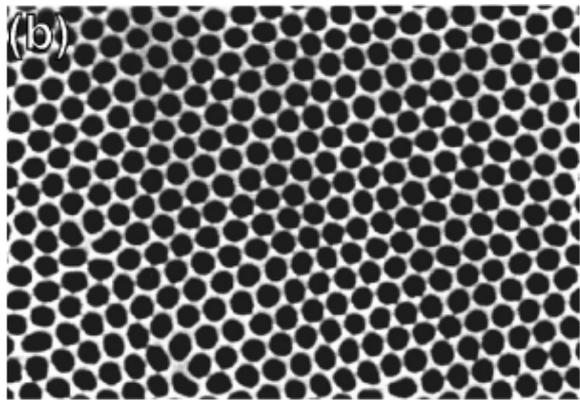


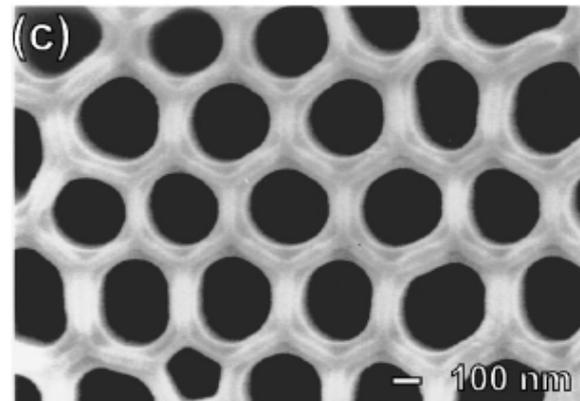
圖 2-1-3. 施加電壓與孔洞間距關係圖[7]。



(a)電解液：硫酸(0.3M；1.7 wt%)；溫度：10°C；電壓：25V



(b)電解液：草酸(0.3M；2.7 wt%)；溫度：1°C；電壓：40V



(c)電解液：磷酸(10wt%)；溫度：3°C；電壓：160V

圖 2-1-4 不同電解液在最佳電壓下所產生的多孔性氧化鋁

(a)：硫酸(孔徑~60nm)；(b)：草酸(孔徑~95nm)；(c)：磷酸(孔徑~420nm)[8]。

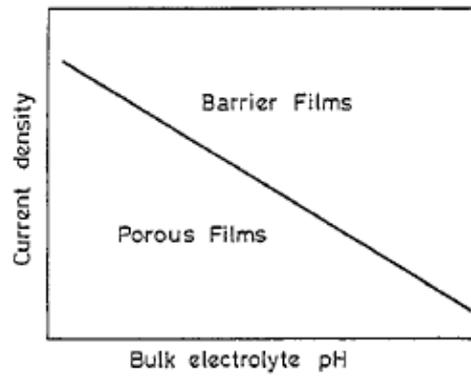


圖 2-1-5 隨電解液 PH 值變化形成阻障型氧化鋁以及孔洞型氧化鋁關係圖

係圖[14]

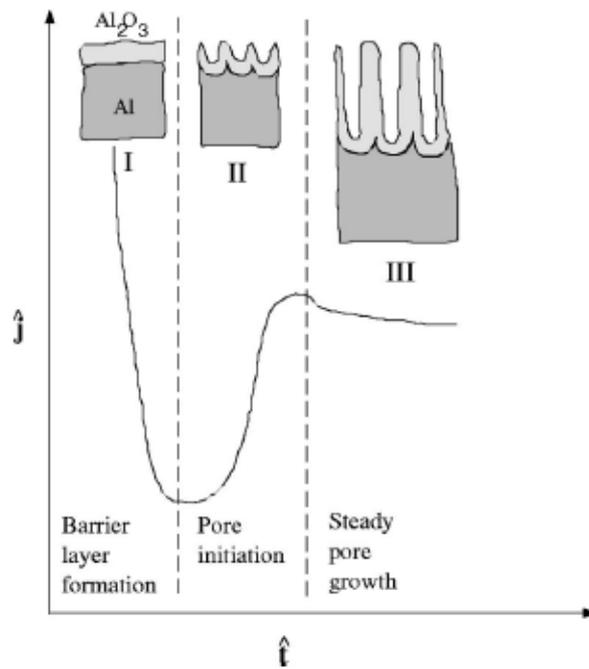


圖 2-1-6 陽極氧化電流變化與孔洞外觀示意圖[16]

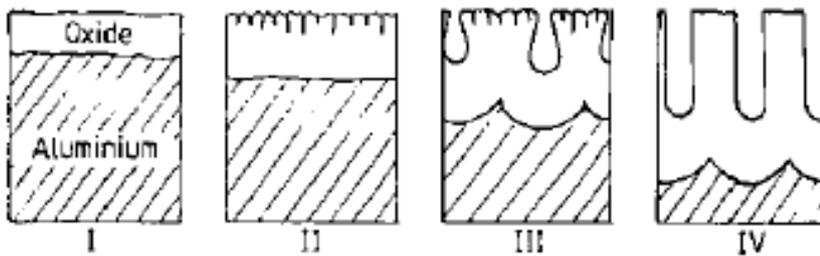


圖 2-1-7 鋁的陽極氧化隨時間變化圖[17]

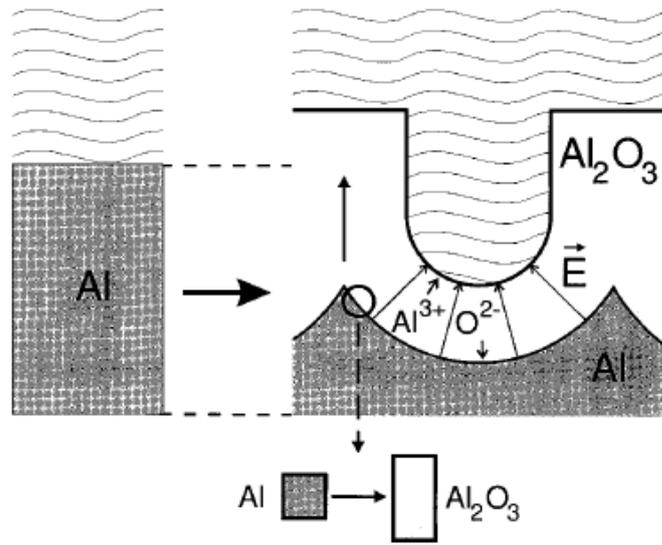


圖 2-1-8 電解過程中離子交換示意圖[7]

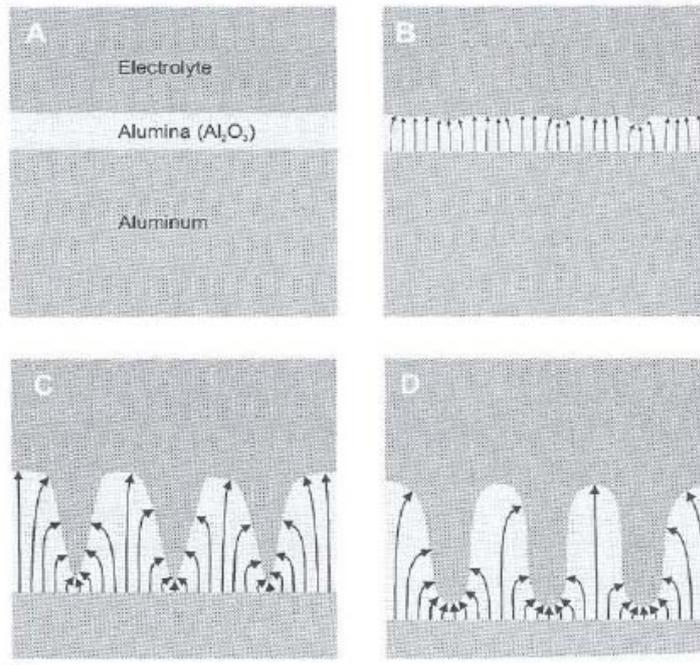


圖 2-1-10 陽極氧化過程電場分佈示意圖[14]

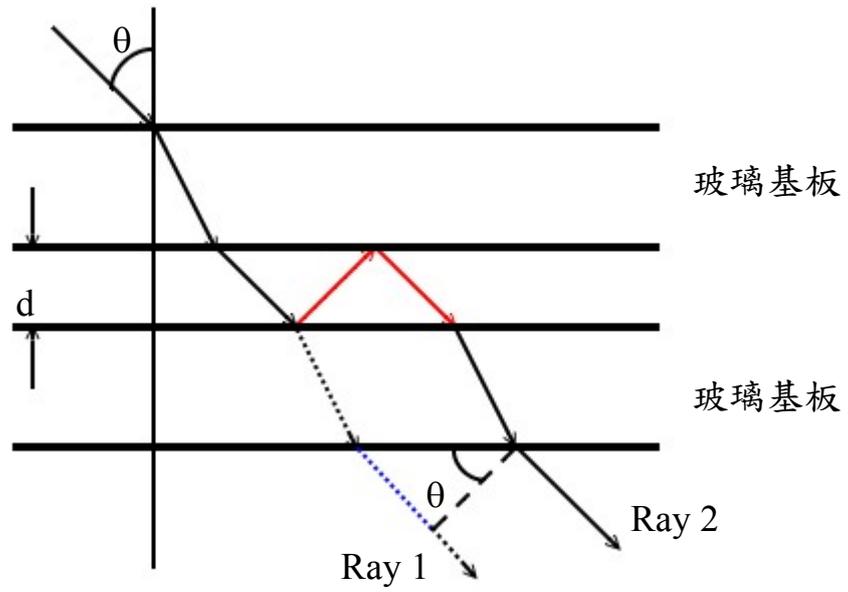


圖 2-2-1 光入射空樣品示意圖

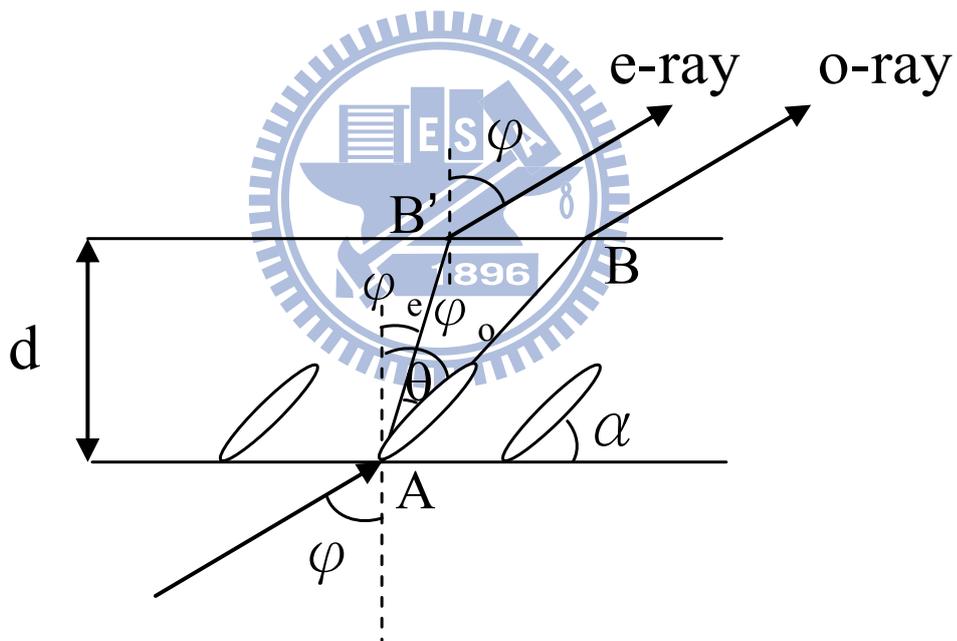


圖 2-3-1 光徑示意圖

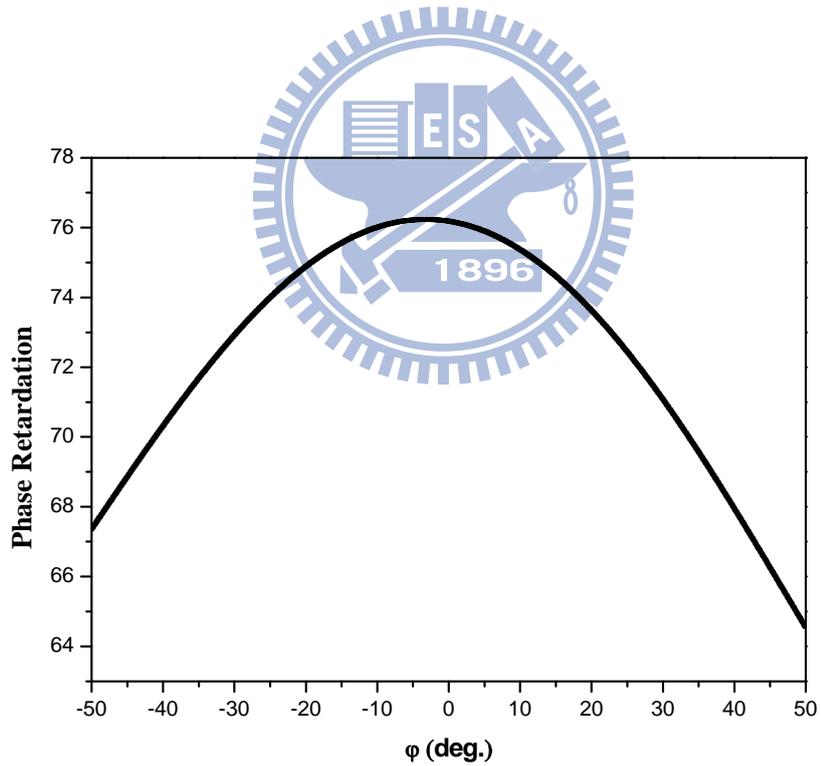
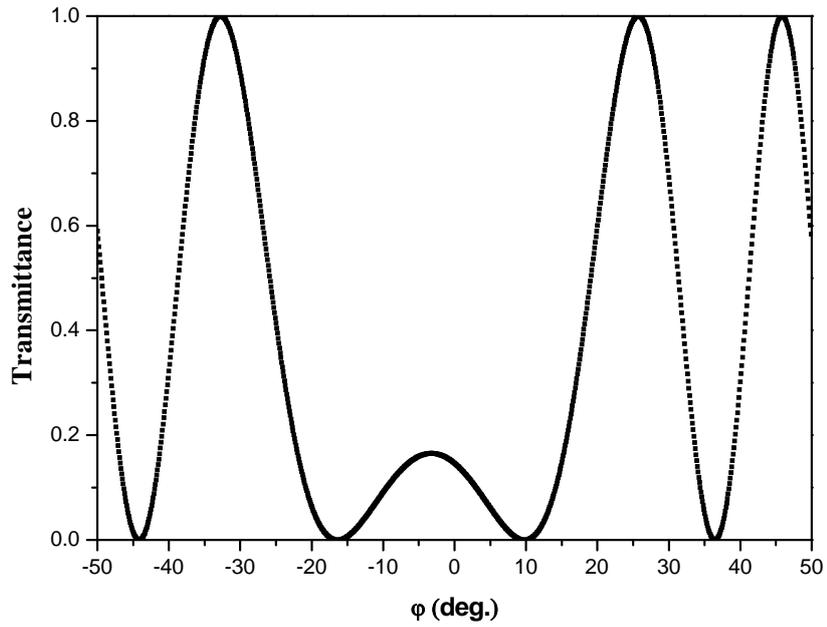


圖 2-3-2 穿透率 $I(\phi)$ 對 ϕ 作圖，圖中顯示穿透率對稱點即為最大相位延遲的入射角。

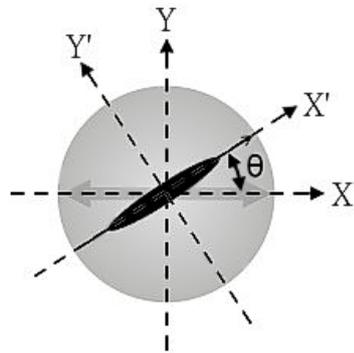


圖 2-4-1 座標系定義參考圖

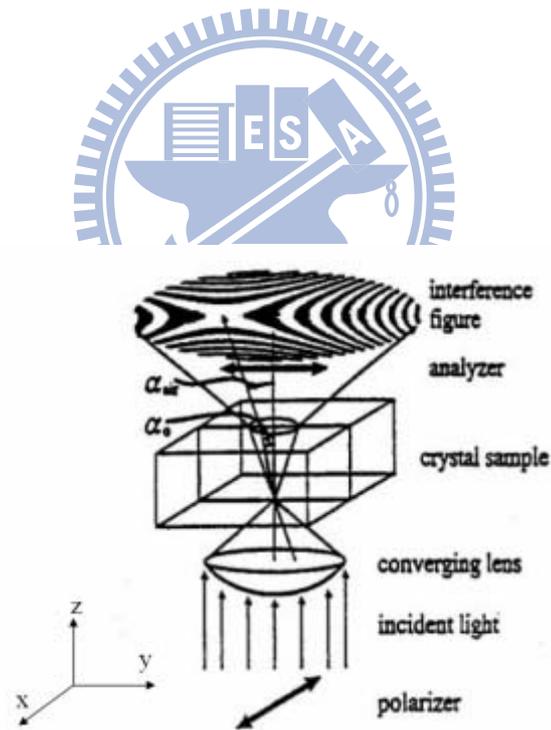


圖 2-5-1 conoscopy 裝置示意圖

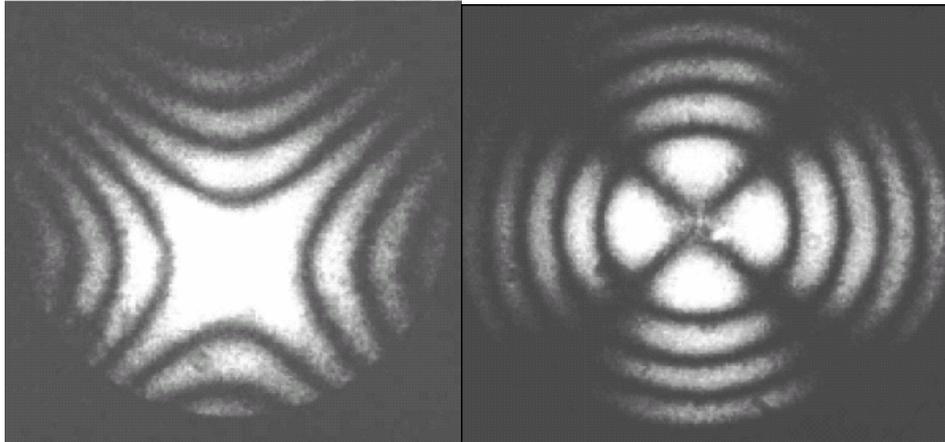


圖 2-5-2 Conoscopy 水平與垂直樣品

左邊的圖形為液晶分子平行玻璃基板的 Conoscopy 的圖形；而右邊的圖形則為液晶分子垂直玻璃基板的 Conoscopy 的圖形。

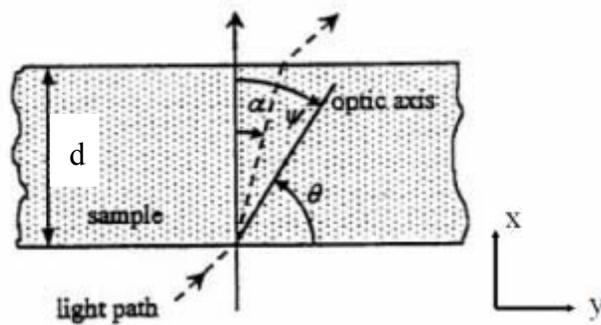


圖 2-5-3 當光穿過液晶樣品時的情況

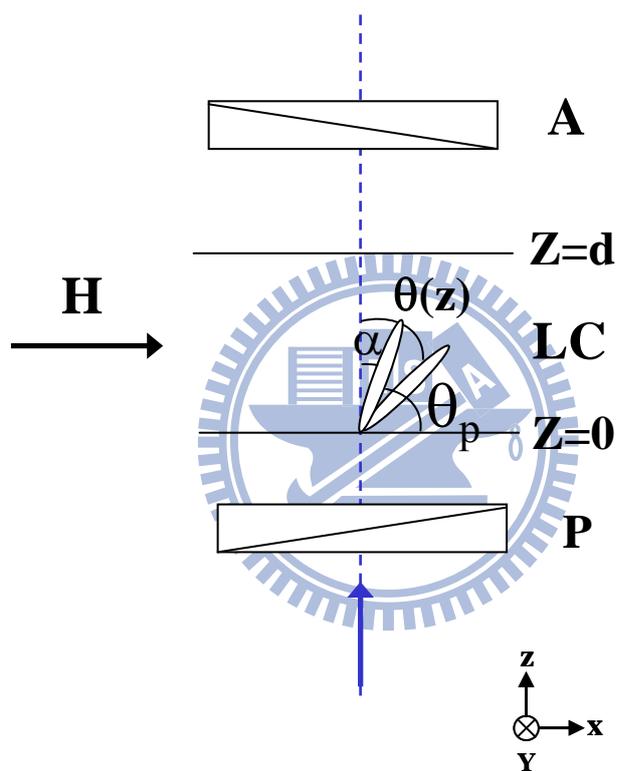


圖 2-6-1 外加磁場時液晶的分佈情形



圖

3-1-1 交通大學奈米中心 熱阻絲機台 (Thermal coater)

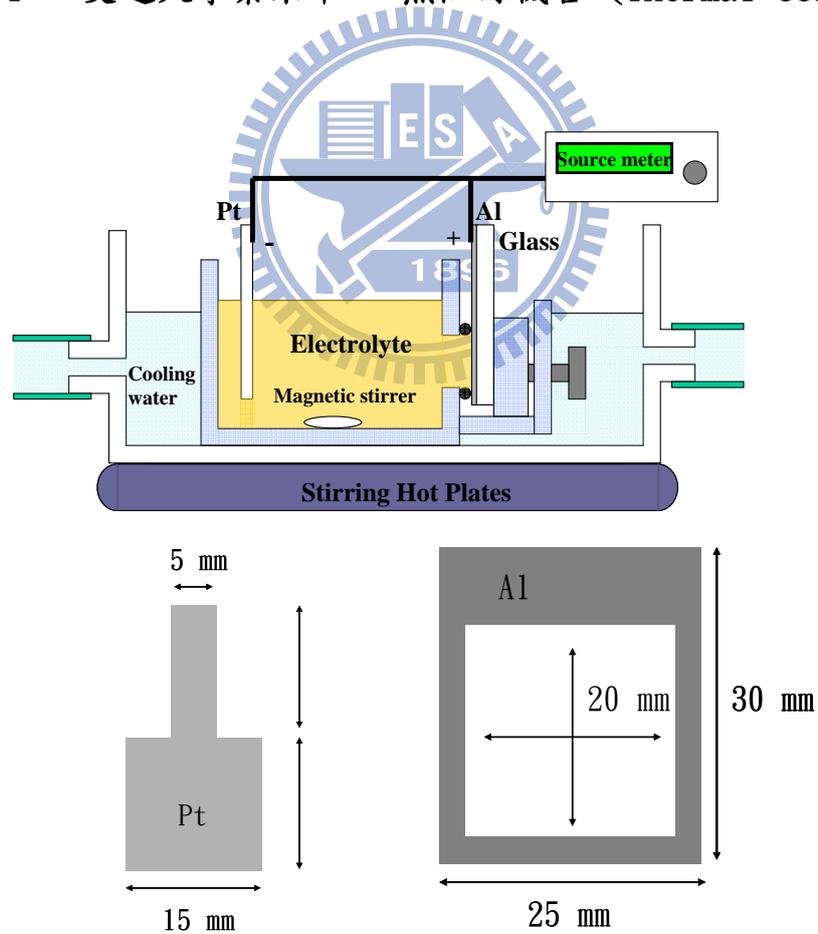


圖 3-1-2 陽極氧化處理裝置示意圖

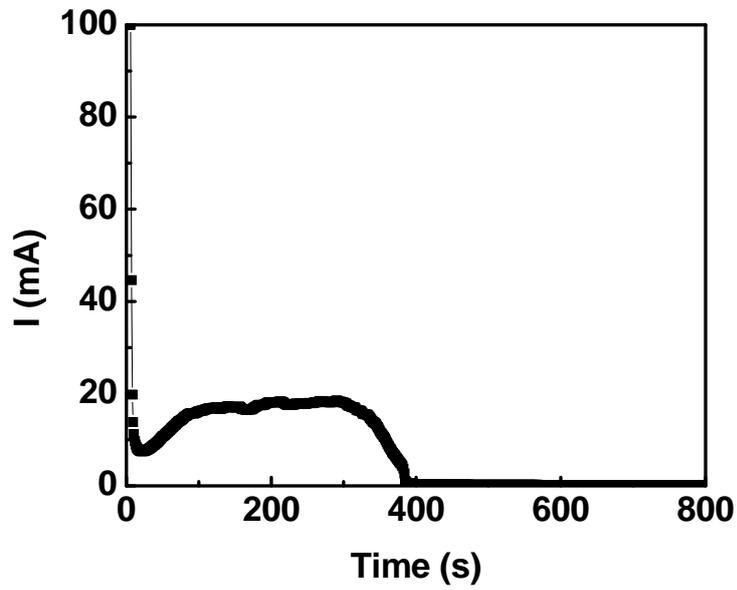


圖 3-1-3 500nm 鋁膜、40V 電壓下、12°C 草酸(3wt%) 電解液

一次陽極處理電流曲線

一次陽極處理(1-Step)

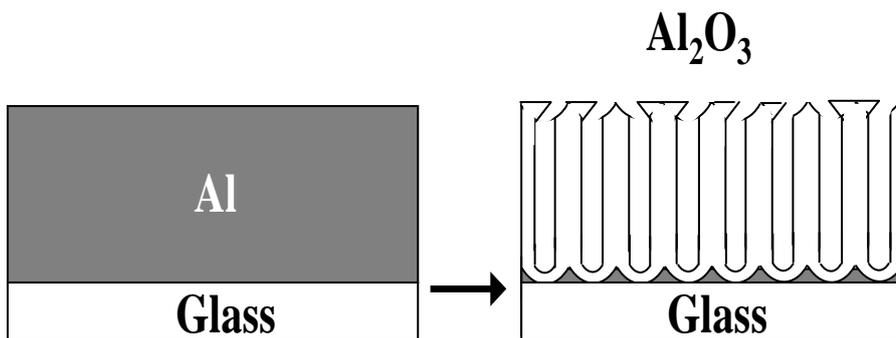


圖 3-1-4 一次陽極處理反應示意圖

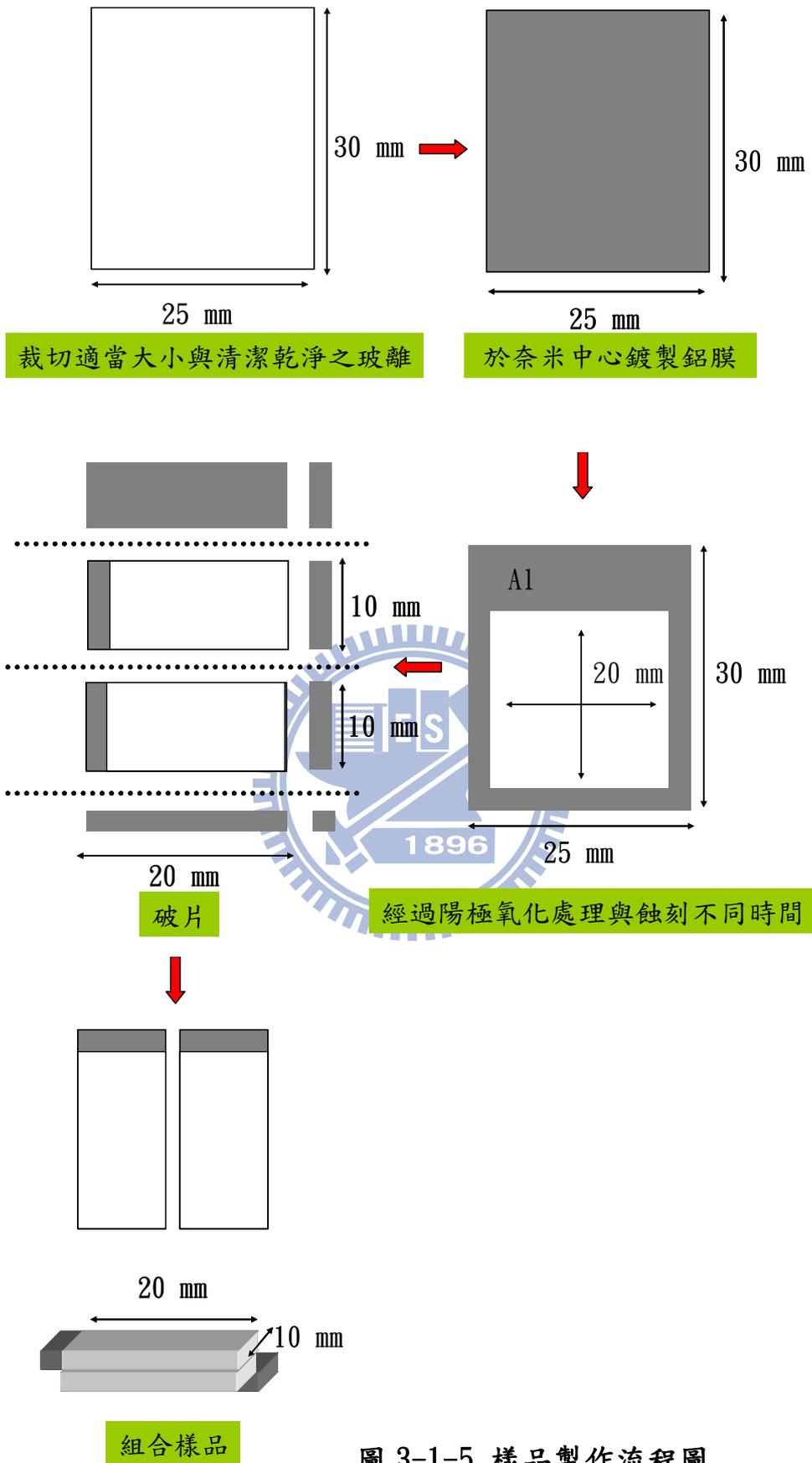


圖 3-1-5 樣品製作流程圖

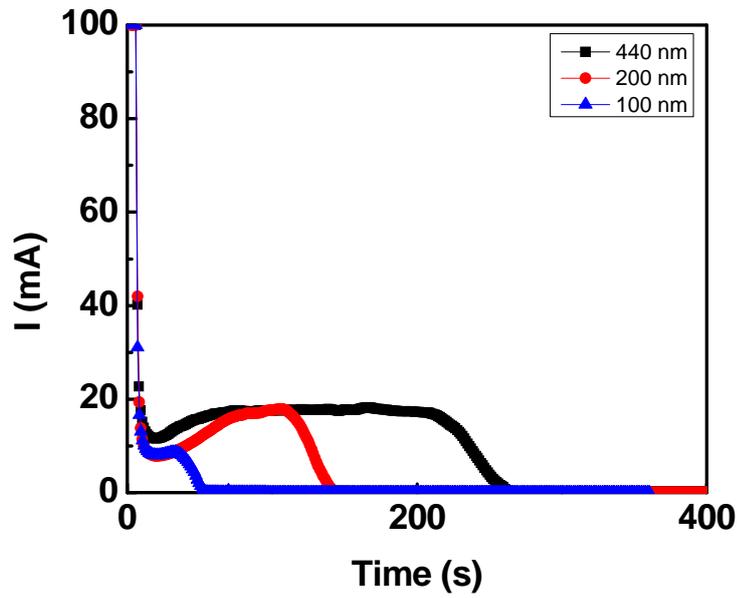


圖 3-1-6 不同厚度鋁膜在相同條件下反應電流曲線

兩次陽極處理流程 (2-Step)

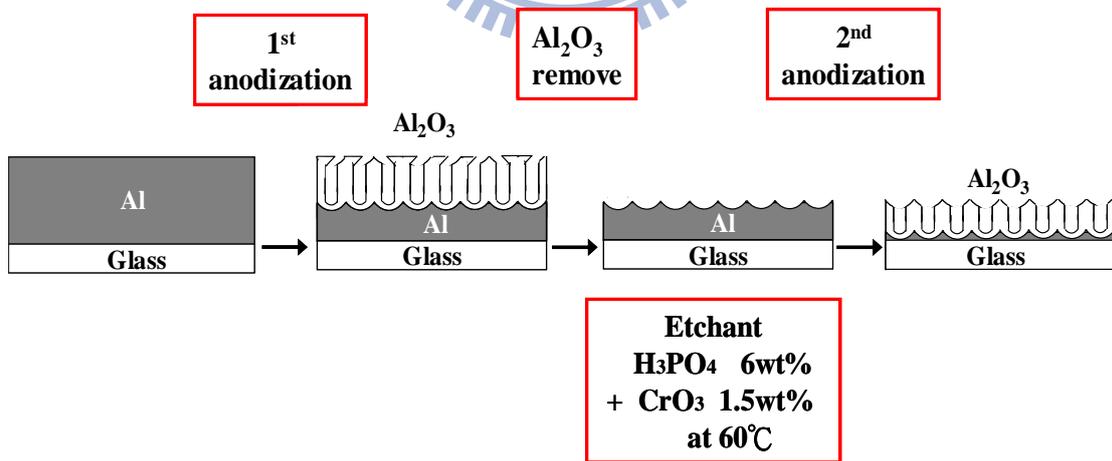


圖 3-1-7 二次陽極處理流程圖

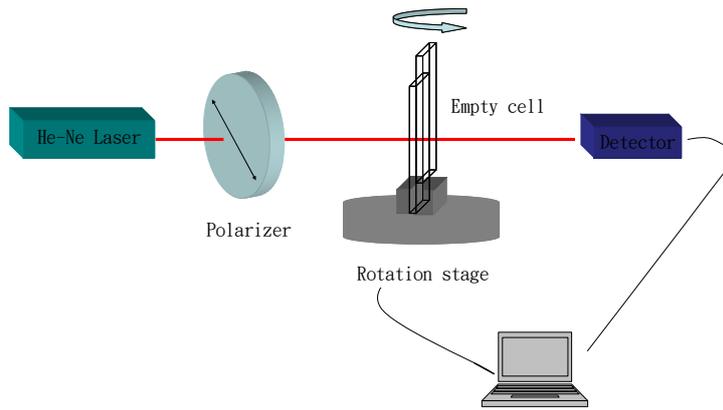


圖 3-4-1 厚度量測系統示意圖

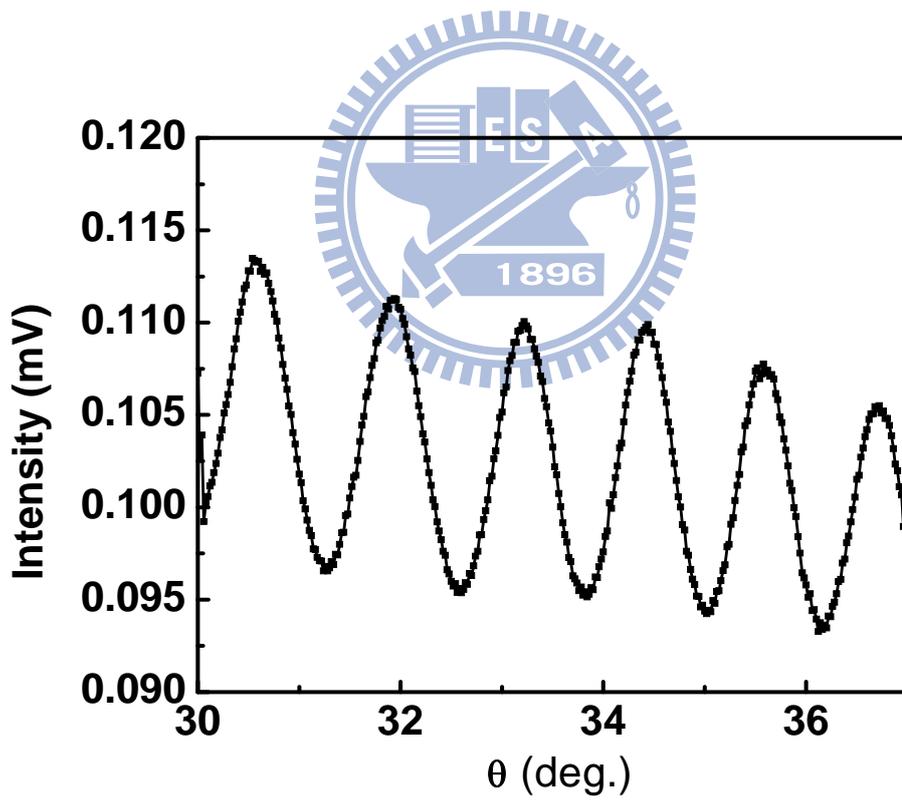


圖 3-4-2 光強度及相對應的旋轉平台之旋轉角度

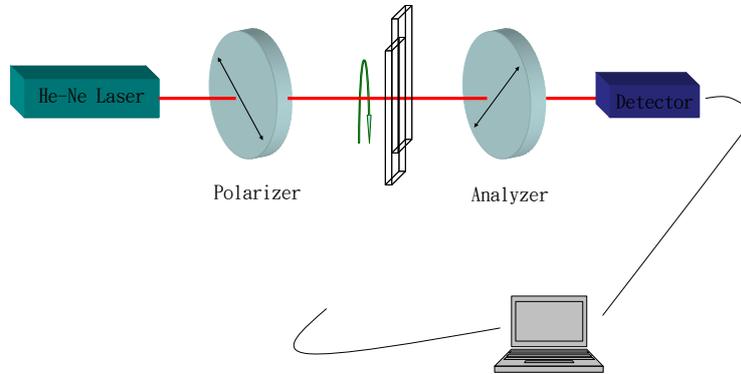


圖 3-5-1 旋轉樣品量測穿透率系統示意圖

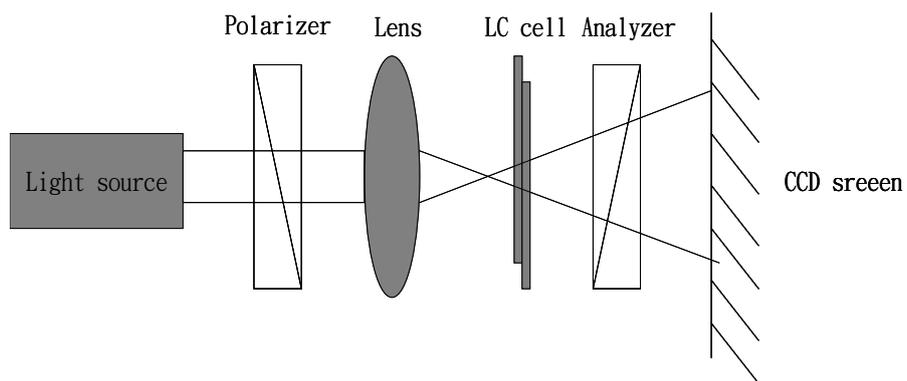
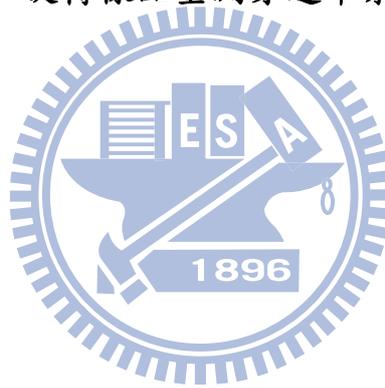


圖 3-6-1 Conoscopy 系統示意圖

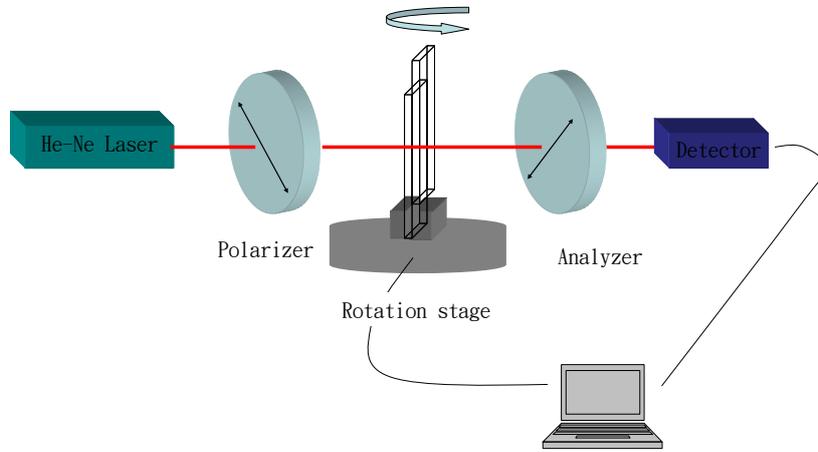


圖 3-7-1 預傾角量測系統示意圖

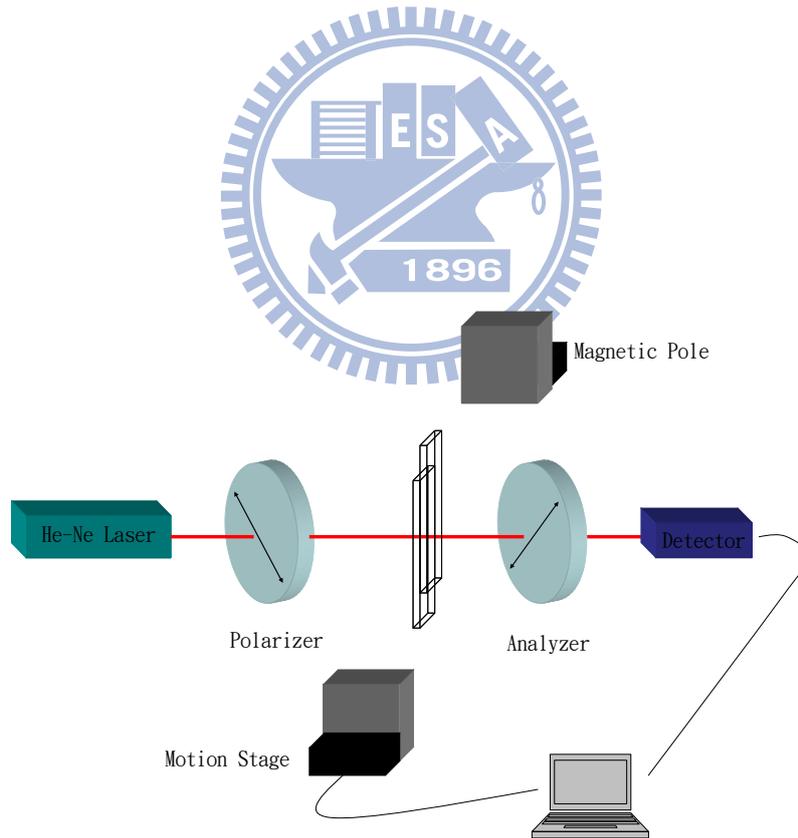


圖 3-8-1 極化定向強度量測系統示意圖

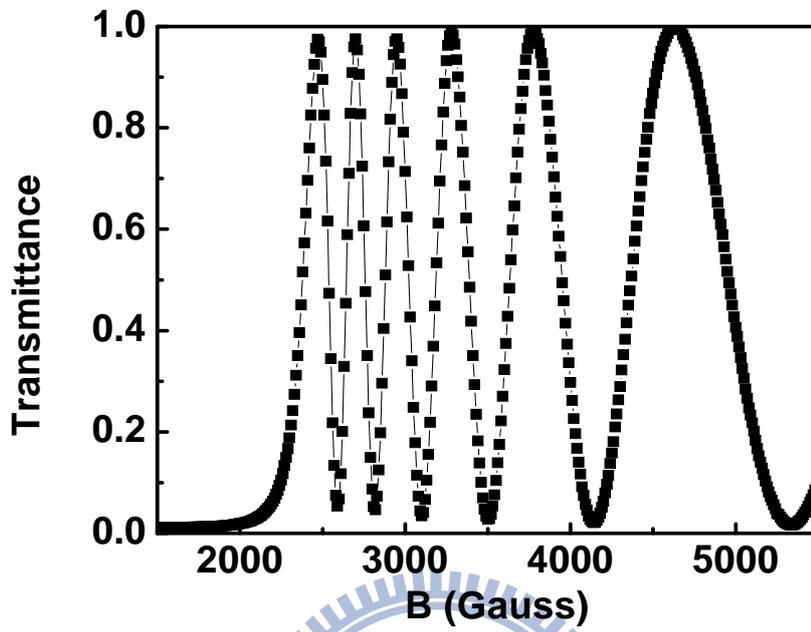


圖 3-8-2 外加磁場下，液晶樣品之穿透率變化數據圖

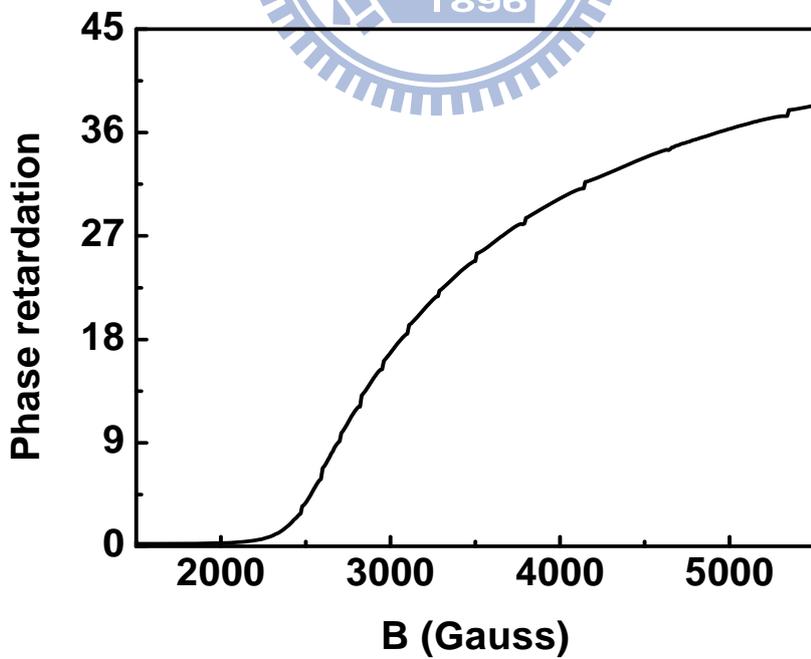


圖 3-8-3 將圖 3-7-2 數據轉換成相位延遲

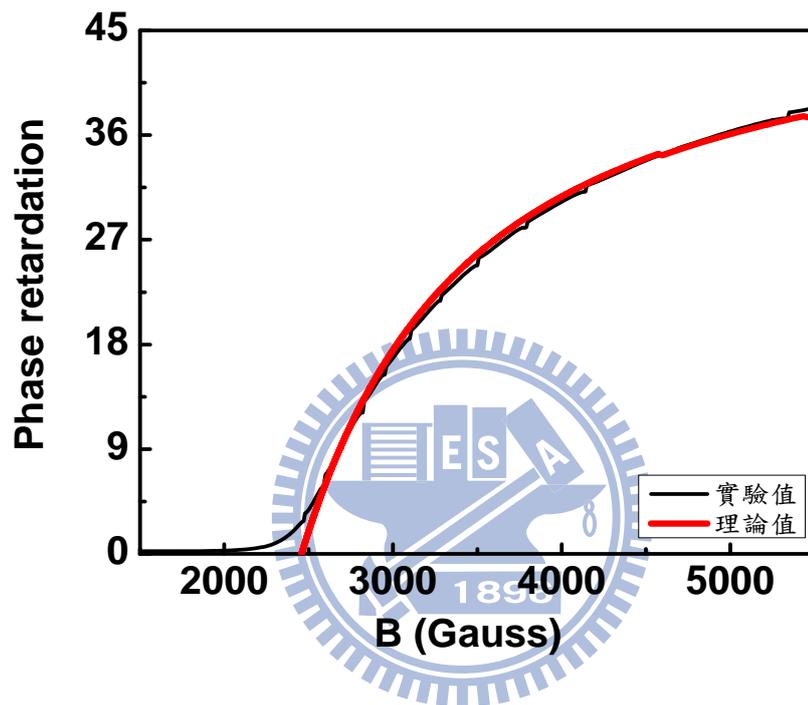


圖 3-8-4 磁場對相位延遲與理論式子做擬合

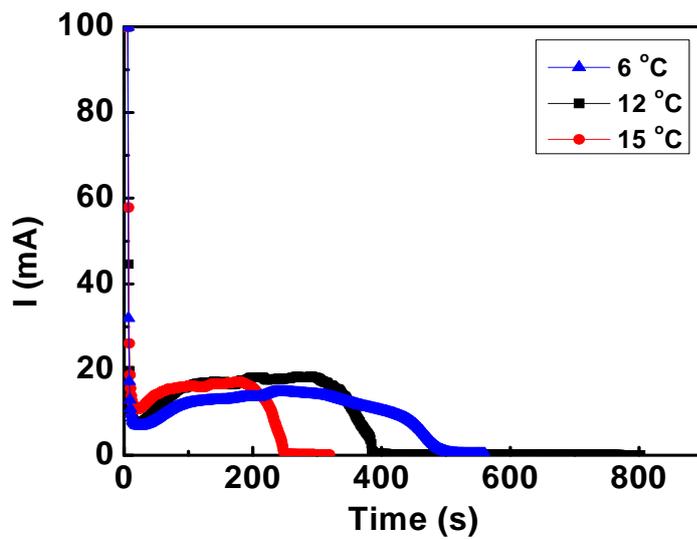


圖 4-1-1 在相同厚度鋁膜，不同溫度下氧化還原反應的電流曲線。

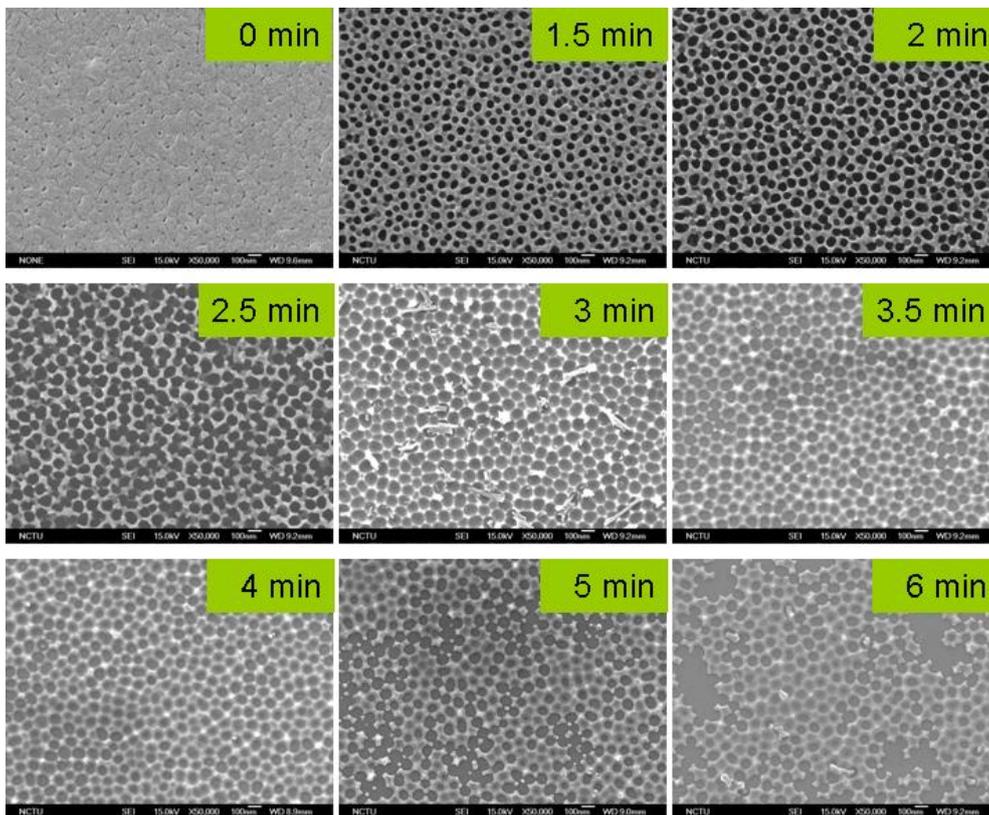


圖 4-2-1 經過一次陽極處理後，再蝕刻不同時間得的樣品表面結構圖。

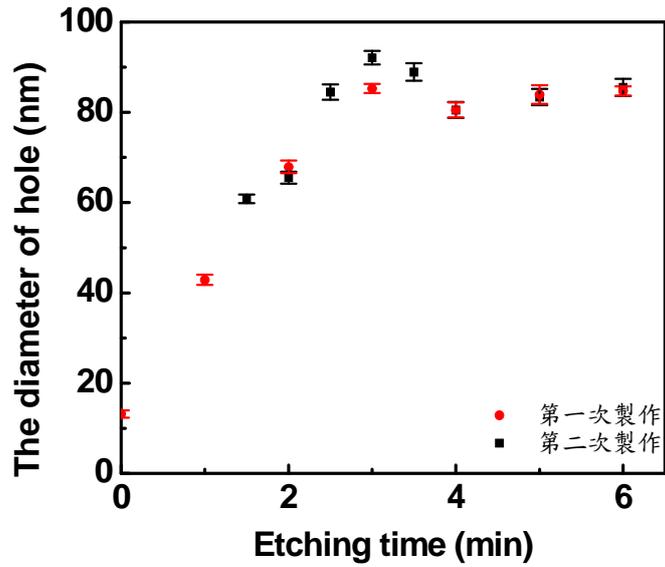


圖 4-2-2 由 SEM 結果所得到孔洞與蝕刻時間的關係圖，數據點為 10

個 AAO 孔洞之平均值

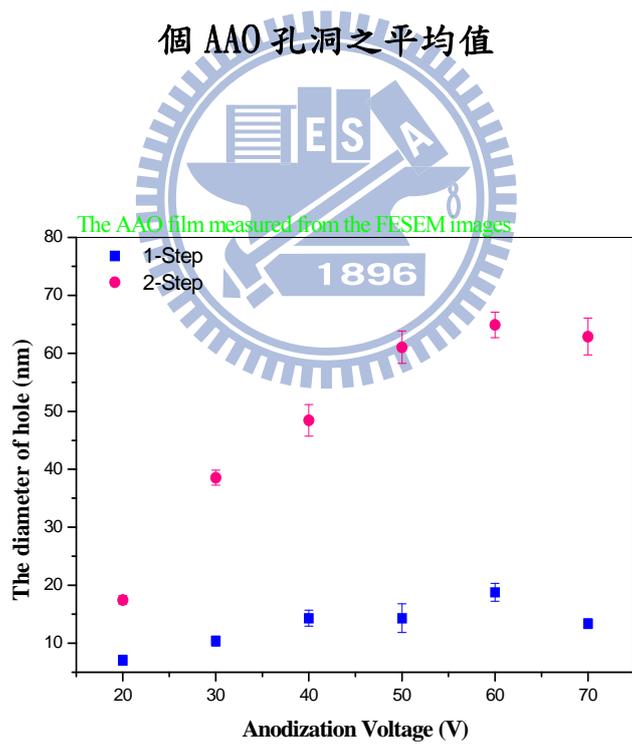


圖 4-2-3 回顧學長不同電壓下，一次陽極處理與二次陽極處理孔洞

直徑與電壓關係圖。

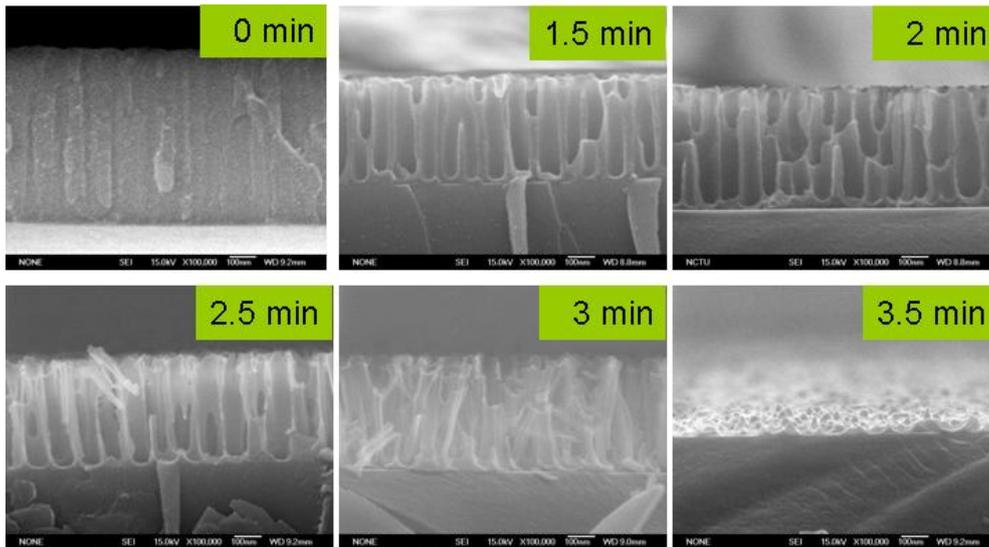


圖 4-2-4 經過一次陽極處理後，再蝕刻不同時間得的樣品側面的結構圖。

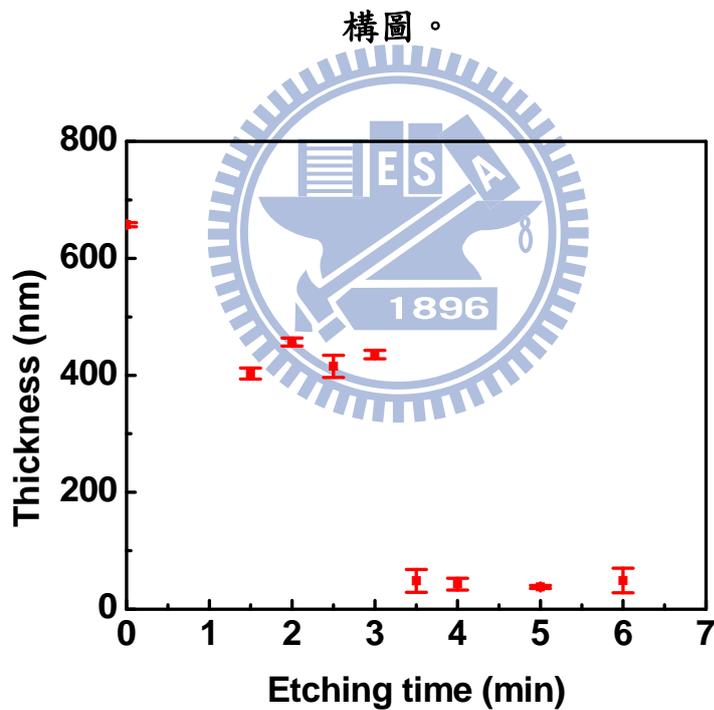


圖 4-2-5 經過一次陽極處理後，樣品厚度與蝕刻時間關係圖。

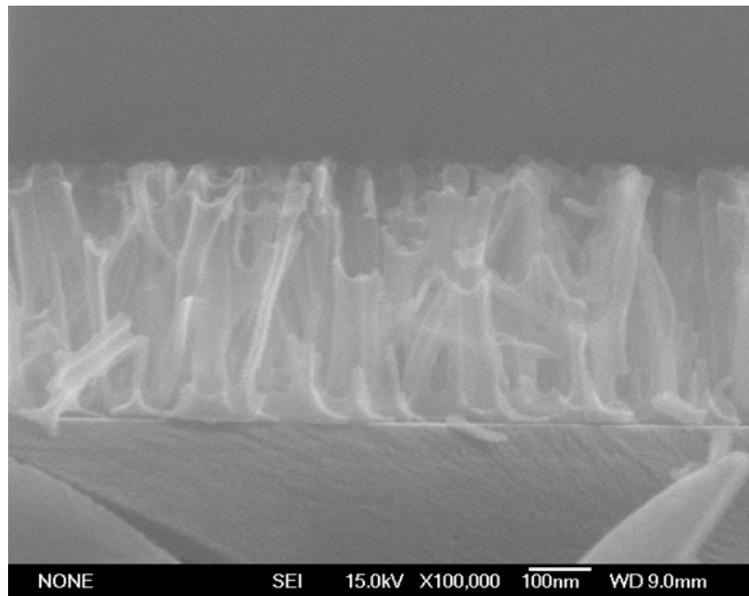
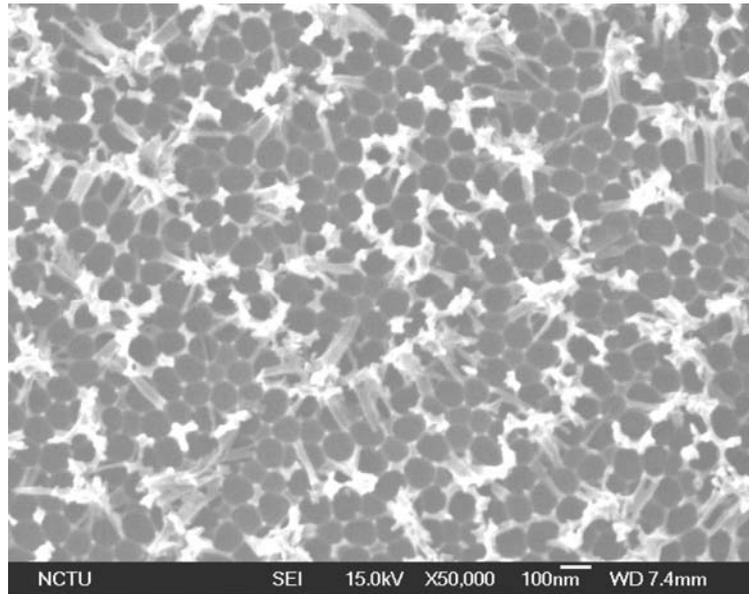


圖 4-2-6 同一片試片 500nm 鋁、在 40V 電壓、蝕刻 3 min 後，表面
與側面 SEM 之比較

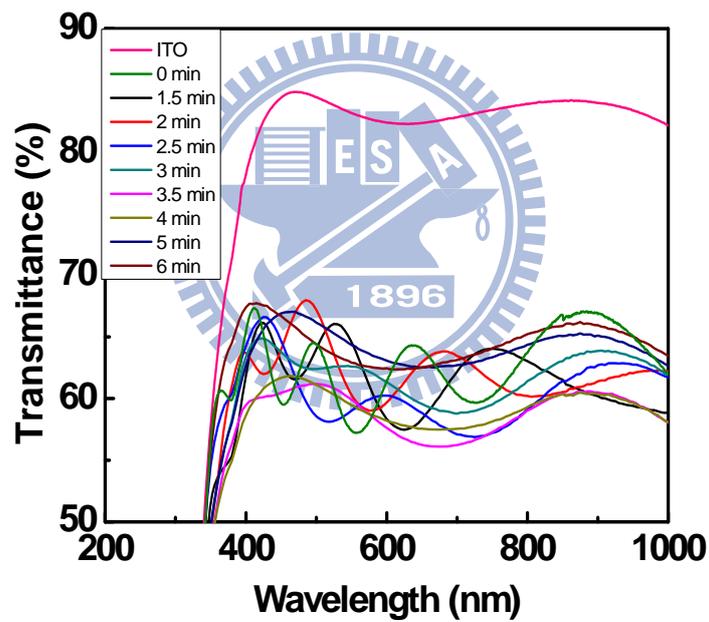
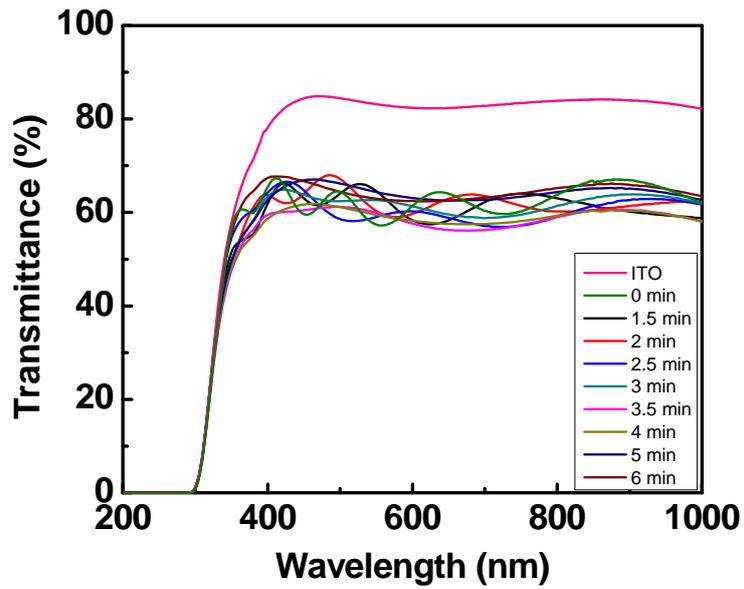


圖 4-3-1 以空氣為參考，ITO 玻璃為基板，蝕刻不同時間下陽極氧

化鋁薄膜基板之光譜儀量測結果。

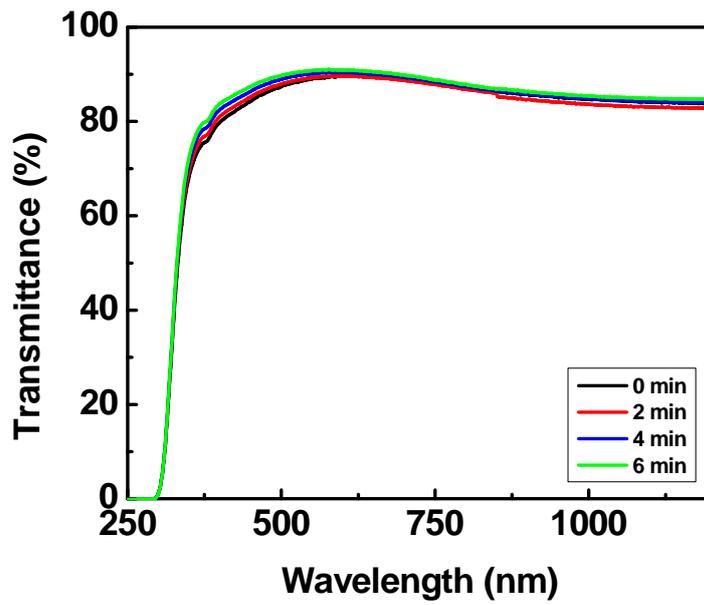


圖 4-3-2 考慮 ITO 玻璃基板本身對不同蝕刻時間下的光譜儀量測結

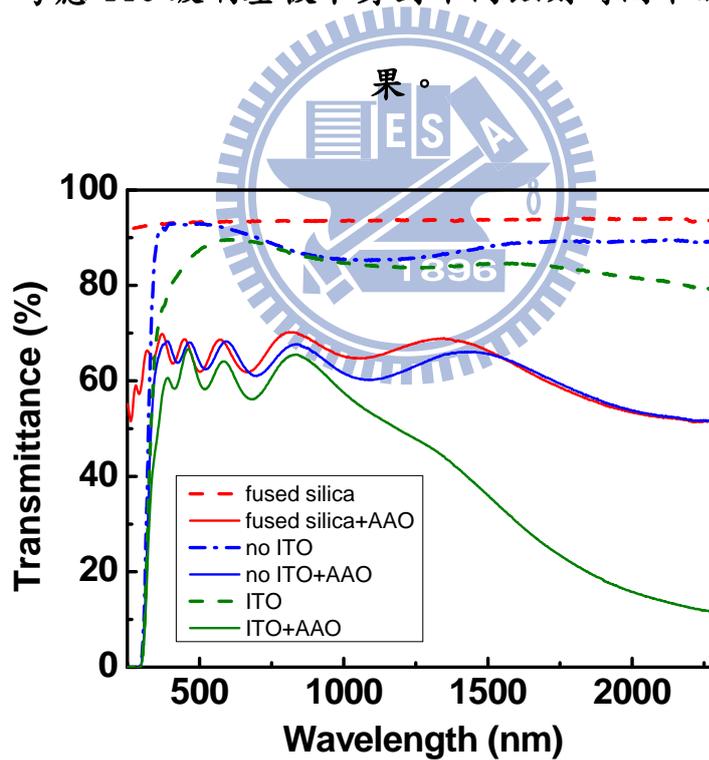


圖 4-3-3 不同基板下，500nm 鋁膜經過一次陽極處理後，光譜儀量測結果。

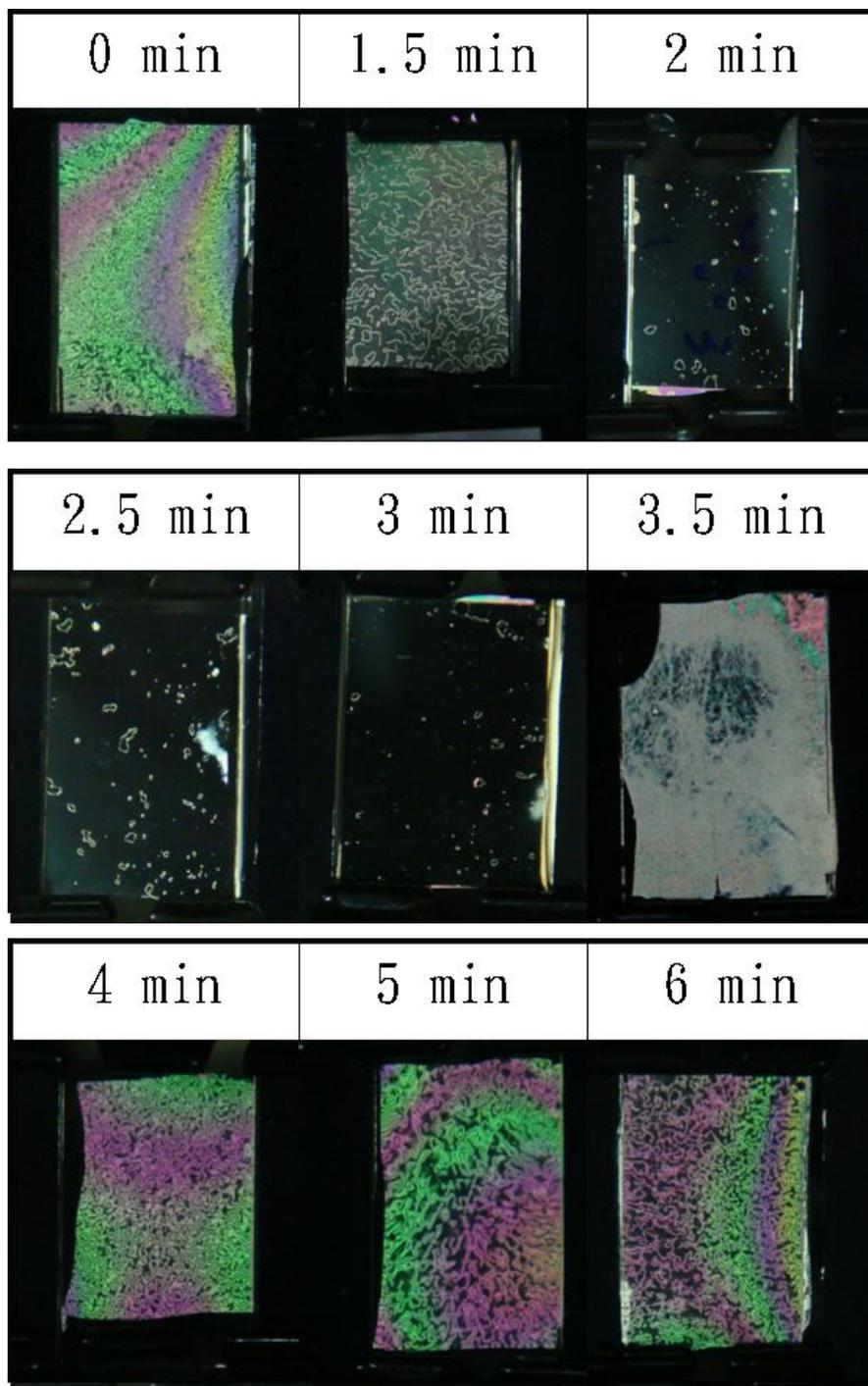


圖 4-4-1 樣品置於正交偏光片中，且樣品長軸方向與一片偏光鏡相同。

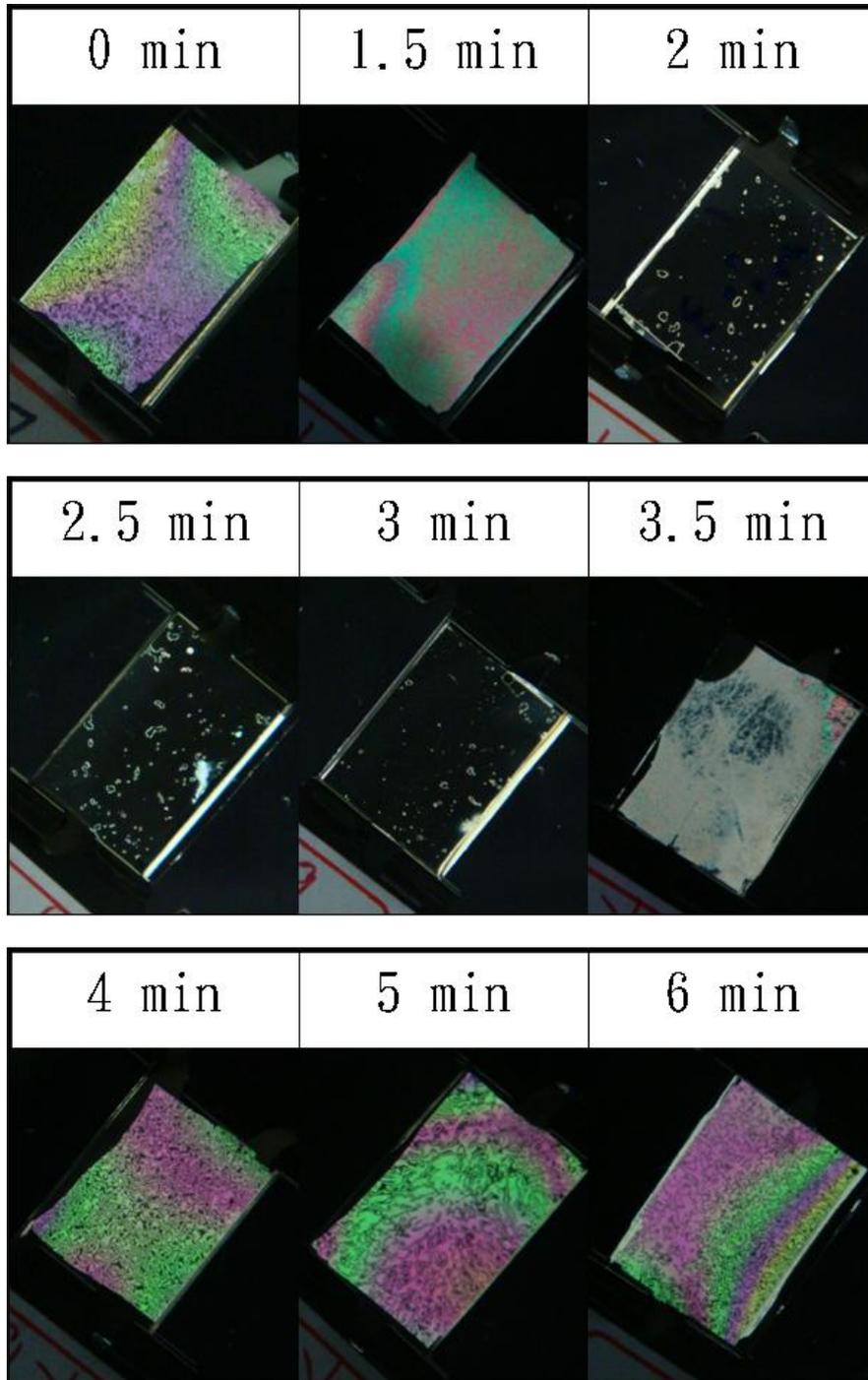


圖 4-4-2 樣品旋轉 45 度之結果

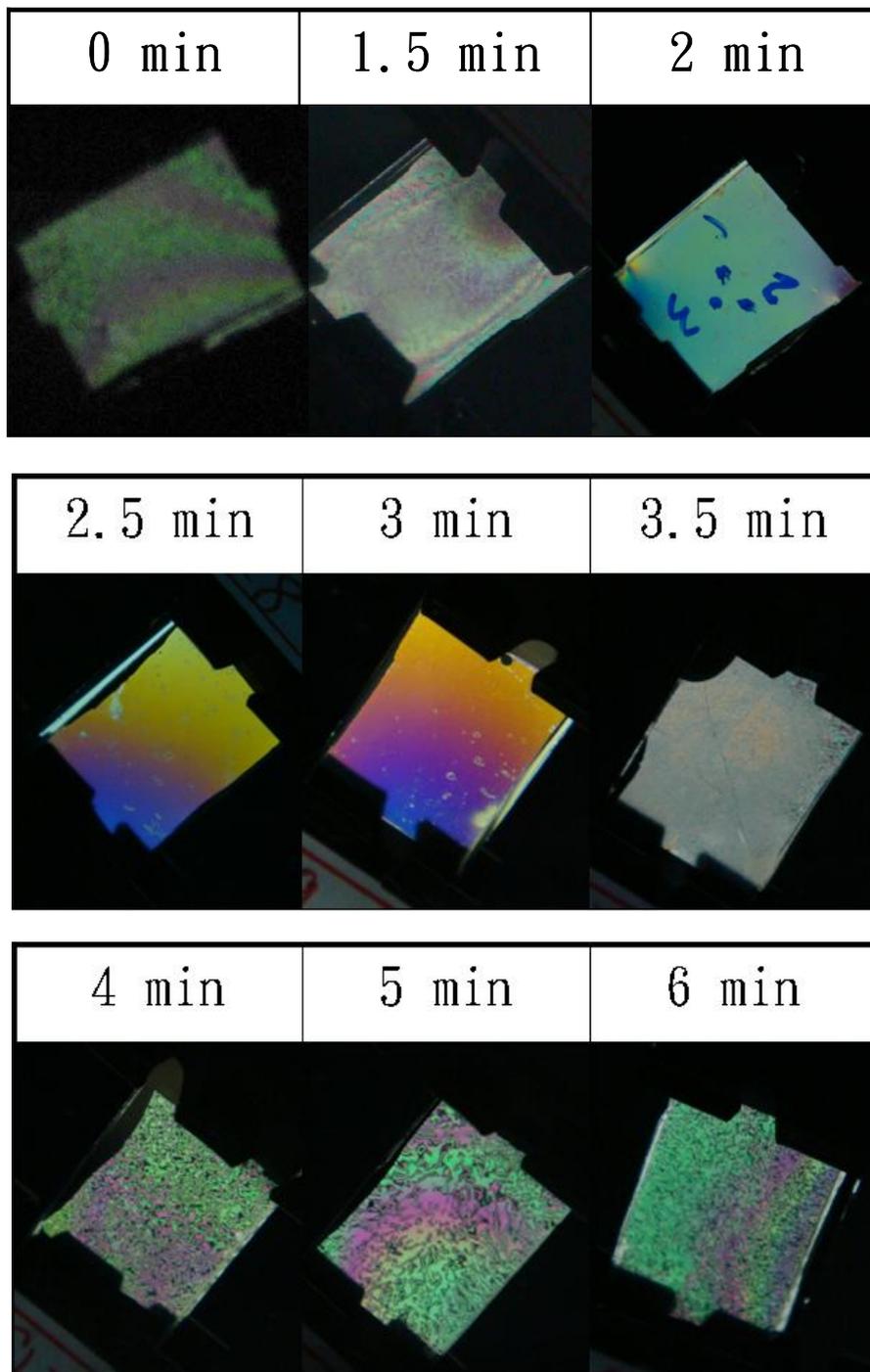


圖 4-4-3 將樣品傾斜一角

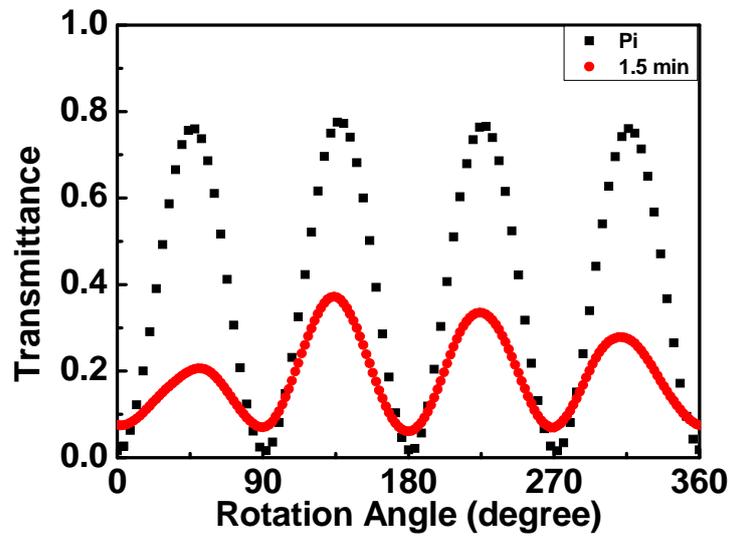


圖 4-5-1 旋轉樣品量測穿透率之結果

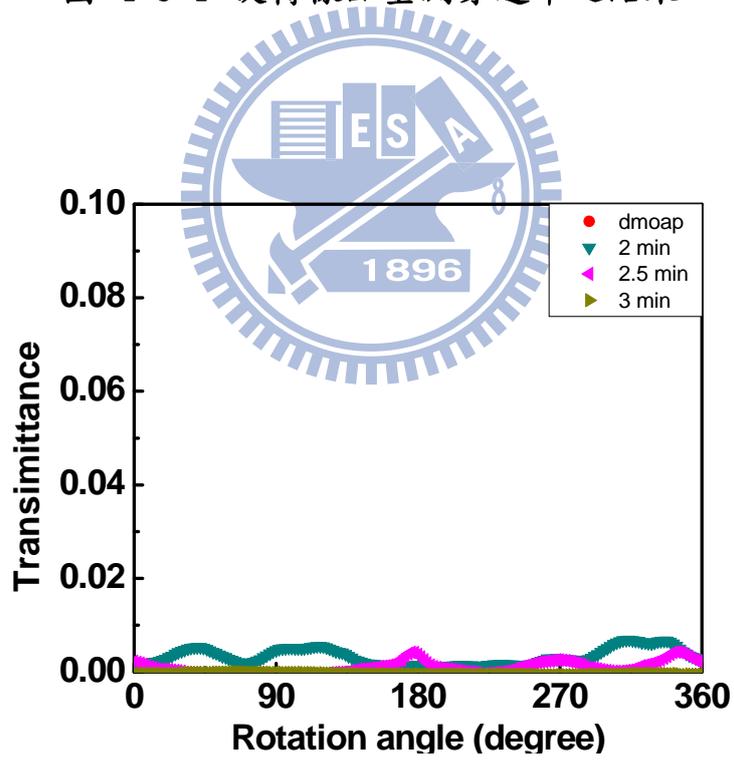


圖 4-5-2 垂直樣品量測穿透率之結果

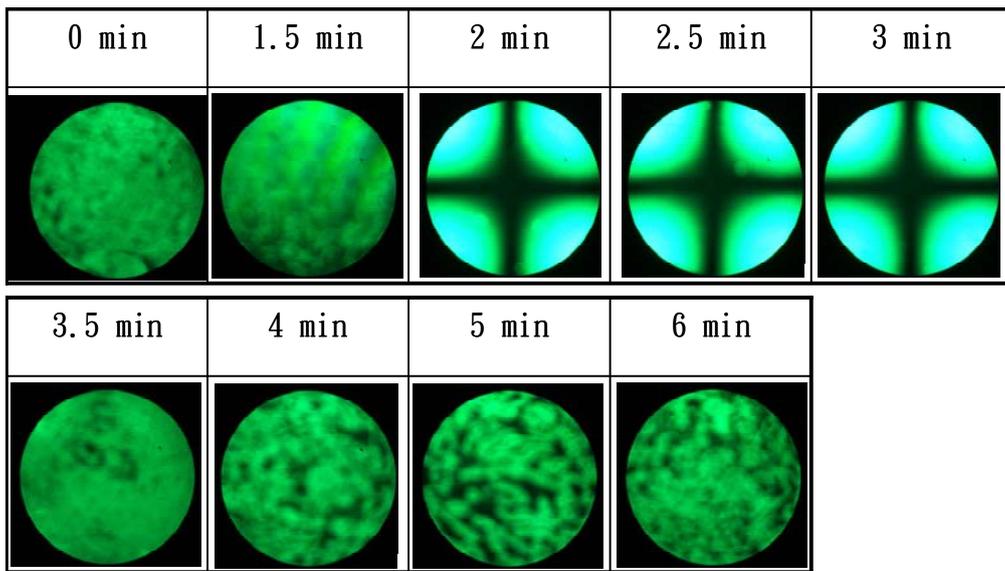


圖 4-6-1 上述系列中，Conoscopy 結果。

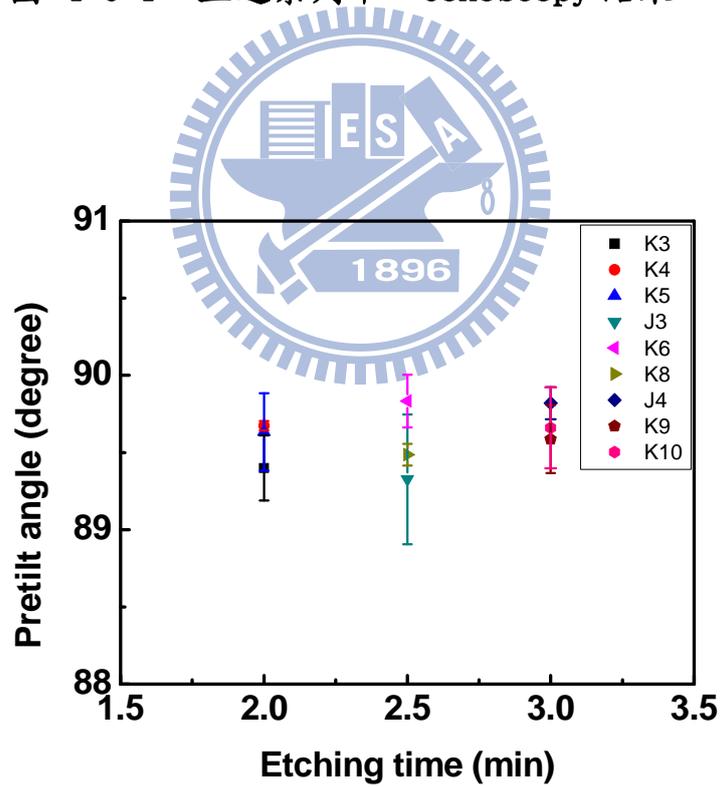


圖 4-7-1 上述系列中，能垂直配向範圍內，預傾角量測結果。

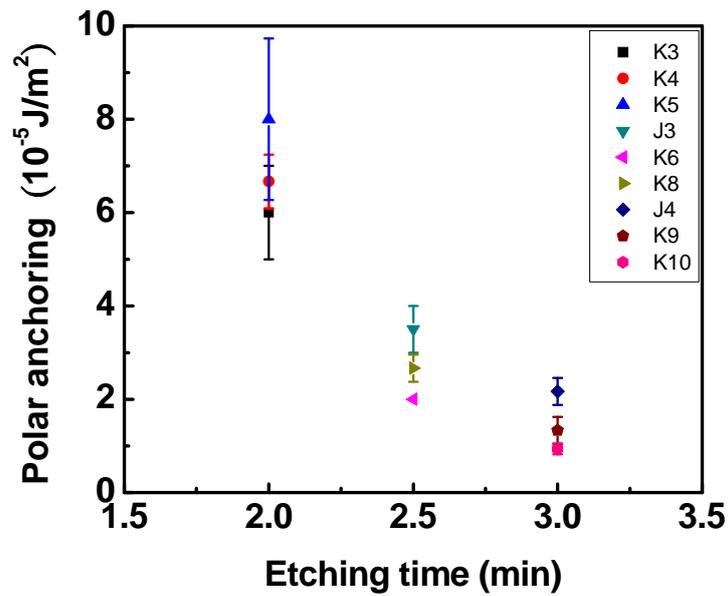


圖 4-8-1 在蝕刻不同時間下，極化定向強度之量測結果。

蝕刻時間(min)	AAO表面孔洞直徑(nm)	AAO薄膜厚度(nm)	寬深比(厚度/直徑)	液晶分子排列方式
0	13	657	50.54	未配向
1.5	60	403	6.72	類似水平配向
2	65	456	7.02	垂直配向
2.5	84	415	4.94	垂直配向
3	92	435	4.73	垂直配向
3.5	88	48	0.55	少部分垂直
4	80	42	0.53	未配向
5	83	37	0.45	未配向
6	85	48	0.56	未配向

圖 4-8-2 AAO 薄膜樣品的特性與配向結果整理

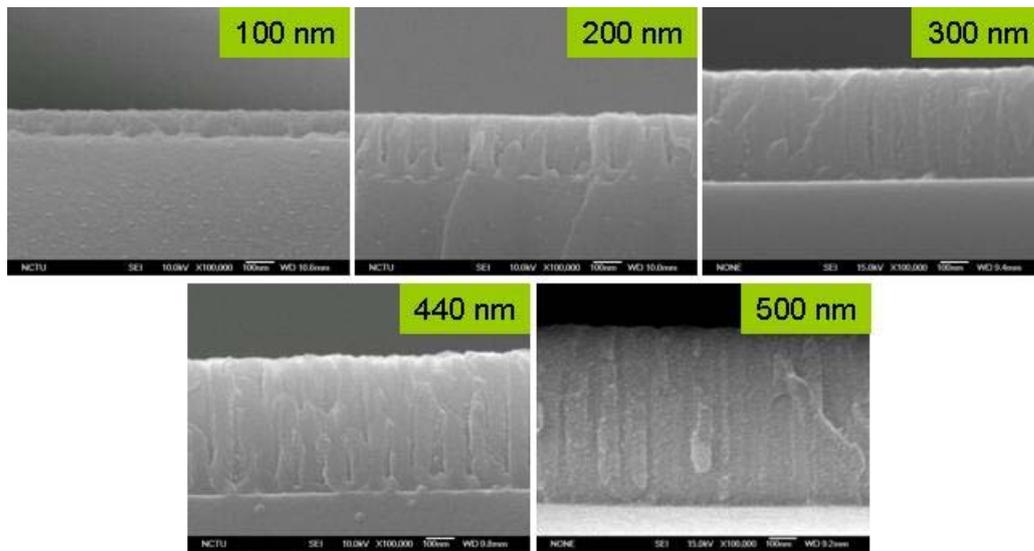


圖 4-9-1 就是利用不同厚度鋁膜，經過一次陽極處理，陽極氧化鋁



的側面結構。

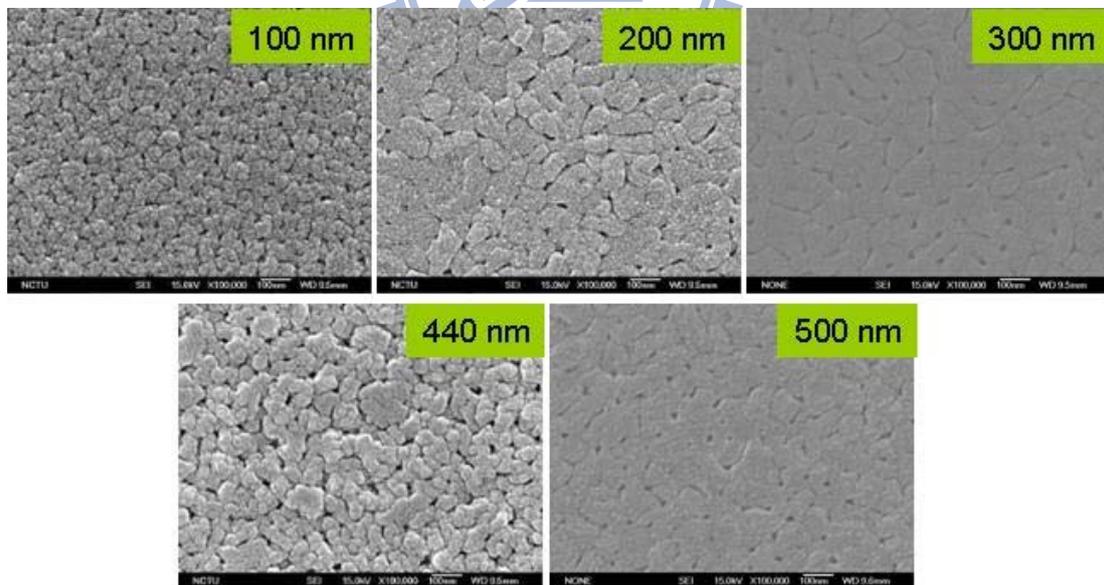


圖 4-9-2 利用不同厚度鋁膜，經過一次陽極處理，陽極氧化鋁的表
面結構。

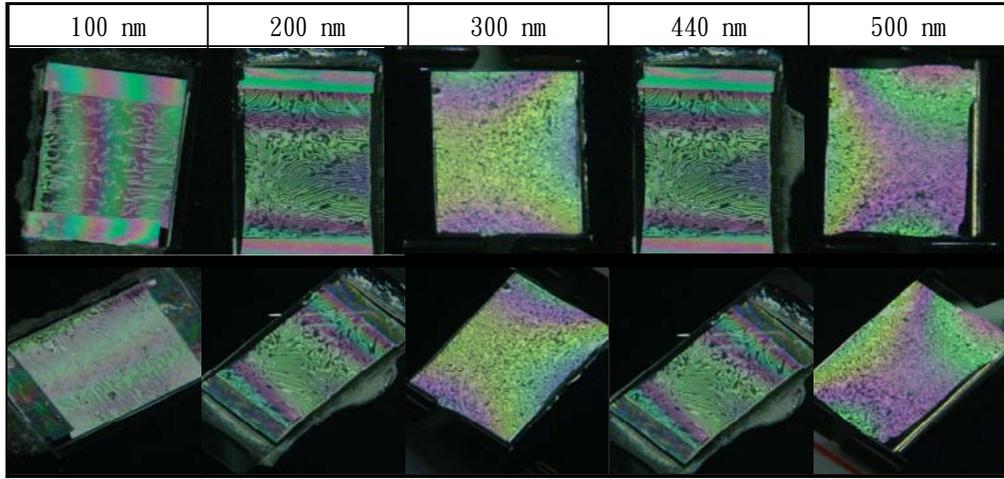


圖 4-9-3 利用不同厚度鋁膜，經過一次陽極處理後，組成液晶樣品
在一對正交偏正片中拍攝結果。

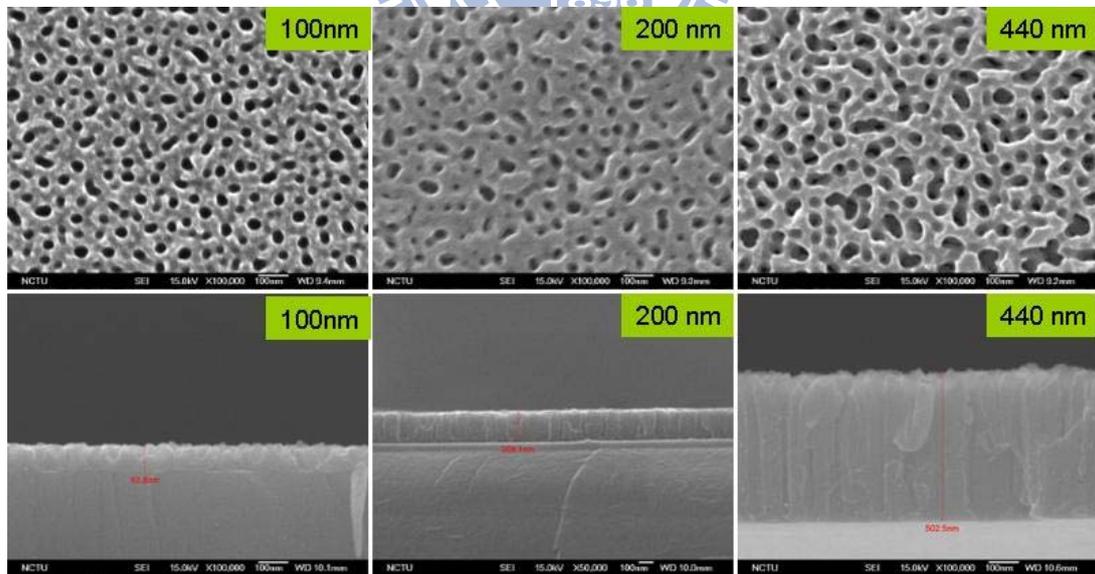


圖 4-9-4 100nm、200nm、440nm 經過二次陽極處理後，表面與側面
結構圖。

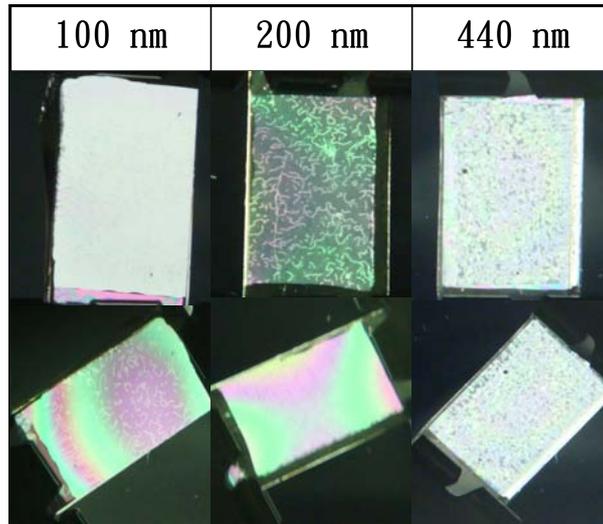


圖 4-9-5 100nm、200nm、440nm 經過二次陽極處理後，組成液晶樣

品在一對正交偏正片中拍攝結果。

