

國立交通大學

電子物理系碩士班 碩士論文

氬離子處理聚醯亞胺薄膜表面之液晶配向
及預傾角調變機制與表面分析之研究

Study on the mechanism of controlling the pretilt angle of liquid
crystals on argon ion beam treating polyimide film surface and
surface analysis

指導教授：趙如蘋 教授

研究生：戴兆鈺

中華民國九十八年七月

氬離子處理聚醯亞胺薄膜表面之液晶配向
及預傾角調變機制與表面分析之研究

Study on the mechanism of controlling the pretilt angle of liquid
crystals on argon ion beam treating polyimide film surface and
surface analysis

研 究 生：戴兆鈺


Student : Chao Yu Tai

指 導 教 授：趙如蘋

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 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

氫離子處理聚醯亞胺薄膜表面之液晶配向 及預傾角調變機制與表面分析之研究

研究生：戴兆鈺

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

利用氫離子處理聚醯亞胺薄膜表面來產生配向，取代傳統接觸式摩擦配向，進而改善表面的清潔度，並避免殘留的靜電荷，更重要可以調變預傾角的大小。

本論文中的分為兩個部分，第一為離子轟擊表面之時間與能量之效應、第二為電漿處理表面之時間與能量之效應。由於離子在高能量或長時間轟擊表面下，發現基板表面出現氧化鐵顆粒，因此，利用電漿處理時可在表面沉積氧化鐵顆粒，並改變處理能量及時間可調變氧化鐵顆粒大小、表面粗糙度，甚至氧化鐵沉積時與聚醯亞胺薄膜產生不同的化學鍵結，進而調變預傾角大小。

文中會針對不同參數的樣品量測預傾角，並對樣品表面進行分析，所使用的方法有：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，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 argon ion beam treating polyimide film surface and surface analysis

Student : Chao Yu Tai

Advisor : Prof. Ru Pin Pan

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

The widely-used mechanical rubbing alignment in a liquid crystal display has some disadvantages such as leaving the debris, scratches and surface electrostatic charge. To avoid these drawbacks, Argon ion beam treating surface of polyimide (PI) film in favor of and pretilt angle controlling has been studied.

An ability of inducing high pretilt angle is observed in this work. The aggregation of Fe_2O_3 deposit on surface due to high energy and long time ion beam bombarding. Therefore, influences of treating time and plasma energy on the alignment are discussed. To realize the mechanism of surface alignment with pretilt angle, the relation between the surface roughness and particle size has been characterized by atomic force microscope (AFM) and scanning electron microscope (SEM). Further investigations on the chemical bond on the treated surfaces have been carried out by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

致 謝

過完了碩士兩年生活，在這之中要感謝 趙如蘋老師的啟蒙與耐心指導，讓我在這兩年中學習到做研究的觀念、態度與培養解決問題的能力。

在此特別感謝信穎學長與孟秋學姊，感謝你們在實驗上給我的指導與幫助，讓我受益良多；感謝家任、卓凡、阿達，在我對任何事情有疑惑時，總是適時給我意見，也讓實驗室多了許多歡樂；感謝我的同學彬彬、娘娘、韋達、小白熊，讓我們可以互相激勵與討論，在研究生活中更多采多姿；感謝志昌、中平、家圻、啟元，新血的加入讓實驗室多了不一樣的氣息。

最後感謝我的家人與女友，在我忙碌的時候，給我最大的支持與鼓勵，耐心的聽我發牢騷，讓我度過兩年的碩士生活，很高興能與你們分享獲得這份成果的喜悅。



目錄

摘要.....	i
Abstract	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
圖表目錄.....	viii
第一章 緒論.....	1
1-1 液晶簡介.....	1
1-2 配向技術發展.....	2
1-3 研究目的及方向.....	3
參考文獻.....	5
第二章 實驗系統與原理介紹.....	6
2-1 配向方式.....	6
2-1-1 離子轟擊配向.....	8
2-1-2 電漿束配向.....	9
2-2 液晶參數量測.....	11
2-2-1 預傾角(Pretilt Angle)量測.....	11
2-2-2 旋轉樣品量測穿透率.....	14
2-2-3 極向錨定能量測.....	16
2-3 表面分析量測.....	19
2-3-1 AFM量測.....	19
2-3-2 表面能的量測.....	19
2-3-3 SEM量測.....	21
2-3-4 XPS量測.....	21

參考文獻.....	23
第三章 樣品製作與實驗量測.....	24
3-1 基板製作.....	24
3-1-1 清洗玻璃.....	24
3-1-2 配向膜塗佈(Spin Coating).....	24
3-2 配向方法及組合樣品.....	25
3-2-1 離子束配向.....	25
3-2-2 電漿束配向.....	25
3-2-3 組裝樣品及灌液晶.....	26
3-3 量測方法.....	27
3-3-1 預傾角量測.....	27
3-3-2 對比度量測.....	27
3-3-3 SEM & AFM樣品製作與量測.....	28
3-3-4 表面能量測.....	28
3-3-5 XPS樣品製作及量測.....	28
第四章 實驗結果分析與討論.....	30
4-1 離子束與電漿束系統對預傾角的影響.....	30
4-1-1 改變離子束轟擊時間對預傾角之效應.....	30
4-1-2 改變離子束能量對預傾角之效應.....	35
4-1-3 改變電漿處理時間對預傾角之效應.....	37
4-1-4 改變電漿能量對預傾角之效應.....	41
4-2 離子束系統轟擊後的表面分析.....	43
4-2-1 AFM與SEM表面分析.....	43
4-2-2 表面能與預傾角.....	52

4-2-3 XPS之分析.....	54
4-3 電漿束系統處理後的表面分析.....	59
4-3-1 AFM與SEM表面分析.....	59
4-3-2 表面能與預傾角.....	73
4-3-3 XPS之分析.....	75
4-4 綜合討論.....	80
4-4-1 固定能量 560V、改變離子轟擊時間的分析.....	80
4-4-2 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量的分析.....	80
4-4-3 固定能量 560V、改變電漿處理時間的分析.....	80
4-4-4 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量的分析.....	81
4-5 對比度.....	82
4-6 極向錨定能分析.....	86
第五章 結論與未來展望.....	89
5-1 離子束轟擊之效應.....	89
5-2 電漿束處理之效應.....	89
附錄一.....	90
附錄二.....	91
附錄三.....	92
附錄四.....	93
附錄五.....	94
附錄六.....	95
附錄七.....	96
附錄八.....	97
附錄九.....	98

附錄十.....	99
附錄十一.....	100
附錄十二.....	101
附錄十三.....	102
附錄十四.....	103



圖表目錄

圖 1-1 Polyimide (SE-130B)化學結構式	2
圖 2-1 離子覆膜機之照片	6
圖 2-2 直流輝光放電兩極間之狀態	7
圖 2-3 IB-2 離子束轟擊，離子分布示意圖	9
圖 2-4 IB-2 電漿束處理，電漿分布示意圖	10
圖 2-5 預傾角量測之實驗裝置示意圖	11
圖 2-6 光經過液晶樣品後雙折射現象示意圖	12
圖 2-7 預傾角量測之光強度變化圖	14
圖 2-8 旋轉樣品量測穿透率之實驗裝置圖	15
圖 2-9 旋轉樣品量測穿透率之光強度變化圖	16
圖 2-10 方向子分量與配向方向之角度位移量示意圖	16
圖 2-11 極向錨定能量測實驗之裝置示意圖	17
圖 2-12 水滴角表面能固體、液體極氣體之間作用力示意圖	19
圖 2-13 表面能量量測實驗裝置示意圖	20
圖 3-1 ITO玻璃經過蝕刻後的電極圖案	27
圖 4-1-1 固定能量 420V、改變離子轟擊時間，液晶樣品在正交偏振片下的照片	31
圖 4-1-2 固定能量 560V、改變離子轟擊時間，液晶樣品在正交偏振片下的照片	32
圖 4-1-3 固定能量 420V、改變離子轟擊時間對預傾角之關係圖	33
圖 4-1-4 固定能量 560V、改變離子轟擊時間對預傾角之關係圖	33
圖 4-1-5 兩種不同能量、改變離子轟擊時間對預傾角之關係圖	34
圖 4-1-6 固定能量 420V及 560V、離子轟擊時間 5 分鐘其預傾角之穩定	

度量測.....	34
圖 4-1-8 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量，液晶樣品在正交偏振片下的照片.....	36
圖 4-1-9 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量對預傾角之關係圖 ...	36
圖 4-1-11 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.....	38
圖 4-1-12 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.....	38
圖 4-1-13 固定能量 420V、改變電漿處理時間對預傾角之關係圖 ...	39
圖 4-1-14 固定能量 560V、改變電漿處理時間對預傾角之關係圖 ...	39
圖 4-1-15 兩種不同能量、改變電漿處理時間對預傾角之關係圖	40
圖 4-1-16 固定能量 420V、電漿處理時間 10 分鐘及固定能量 560V、電漿處理時間 20 分鐘其預傾角之穩定度量測....	40
圖 4-1-18 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.....	42
圖 4-1-19 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量對預傾角之關係圖 .	42
圖 4-2-1 固定能量 560V、改變離子轟擊時間之AFM圖	45
圖 4-2-2 固定能量 560V、改變離子轟擊時間之SEM圖	46
圖 4-2-3 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量之AFM圖	47
圖 4-2-4 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量之SEM圖	48
圖 4-2-5 固定能量 560V、改變離子轟擊時間之表面粗糙度	49
圖 4-2-6 固定能量 560V、改變離子轟擊時間的顆粒大小	49
圖 4-2-7 固定能量 560V、改變離子轟擊時間，預傾角與表面粗糙度的關係圖.....	50

圖 4-2-8 固定能量 560V、改變離子轟擊時間，顆粒大小與表面粗糙度的關係圖.....	50
圖 4-2-9 固定能量 560V、改變離子轟擊時間，預傾角與顆粒大小的關係圖.....	51
圖 4-2-10 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量其表面粗糙度	51
圖 4-2-11 固定能量 560V、改變離子轟擊時間的表面能	53
圖 4-2-12 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量的表面能	53
圖 4-2-13 固定能量 560V、改變離子轟擊時間的XPS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 .	57
圖 4-2-14 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量的XPS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 .	58
圖 4-3-1 固定能量 420V、改變電漿處理時間之AFM圖	61
圖 4-3-2 固定能量 420V、改變電漿處理時間之SEM圖	62
圖 4-3-3 固定能量 560V、改變電漿處理時間之AFM圖	63
圖 4-3-4 固定能量 560V、改變電漿處理時間之SEM圖	64
圖 4-3-5 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之AFM圖	65
圖 4-3-6 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之SEM圖	66
圖 4-3-7 固定能量 420V、改變電漿處理時間其表面粗糙度	67
圖 4-3-8 固定能量 420V、改變電漿處理時間的顆粒大小	67
圖 4-3-9 固定能量 560V、改變電漿處理時間其表面粗糙度	68
圖 4-3-10 固定能量 560V、改變電漿處理時間的顆粒大小	68
圖 4-3-11 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.....	69
圖 4-3-12 固定能量 420V、改變電漿處理時間，顆粒大小與表面粗糙度	

的關係圖.....	69
圖 4-3-13 固定能量 420V、改變電漿處理時間，預傾角與顆粒大小的關係圖.....	70
圖 4-3-14 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.....	70
圖 4-3-15 固定能量 560V、改變電漿處理時間，顆粒大小與表面粗糙度的關係圖.....	71
圖 4-3-16 固定能量 560V、改變電漿處理時間，預傾角與顆粒大小的關係圖.....	71
圖 4-3-17 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量其表面粗糙度.....	72
圖 4-3-18 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量的顆粒大小.....	72
圖 4-3-19 固定能量 560V、改變電漿處理時間的表面能.....	74
圖 4-3-20 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量的表面能.....	74
圖 4-3-21 固定能量 560V、改變電漿處理時間的XPS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 .	78
圖 4-3-22 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量的XPS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 .	79
圖 4-5-1 固定能量 420V、改變離子轟擊時間之對比度分析.....	83
圖 4-5-2 固定能量 560V、改變離子轟擊時間之對比度分析.....	83
圖 4-5-3 固定能量 420V、改變電漿處理時間之對比度分析.....	84
圖 4-5-4 固定能量 560V、改變電漿處理時間之對比度分析.....	84
圖 4-5-5 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量之對比度分析.....	85
圖 4-5-6 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之對比度分析.....	85
圖 4-6-1 固定能量 560V、改變離子轟擊時間之極向錨定能.....	87

圖 4-6-2 固定能量 560V、改變離子轟擊時間， 預傾角與極向錨定能的關係圖.....	87
圖 4-6-3 固定能量 560V、改變電漿處理時間之極向錨定能	88
圖 4-6-4 固定能量 560V、改變電漿處理時間， 預傾角與極向錨定能的關係圖.....	88



第一章 緒論

1-1 液晶簡介

1988 年，奧地利植物學家 Friedrich Reinitzer 發現了一種特殊的材料，在固態和液態之間有個中間態，這種材料在 145.5°C 時會熔化，變成混濁且帶有黏滯性，而在 178.5°C 時會成清亮(Clear)液體 [1]。1989 年，Otto Lehmann 發現在中間態時具有雙折射性(Birefringence)，還具有液體的流動行為與晶體的非均向性(anisotropic)[2]。因為這種材料具有固態和液態的性質，固命名為” Fliessende Kristalle (Flowing Crystal)” ，之後液晶(Liquid Crystal)這個名詞就誕生了。

一般較為常使用的液晶是向列型(Nematic)液晶、層狀型(Smectic)液晶與膽固醇型(Cholesteric)液晶。因為液晶具有晶體般的方向性與穩定的結構，也具有液體的自由度，因此容易受到電場、磁場改變其排列方向，所以被廣泛的應用於液晶顯示器、光學元件等等。本論文中所使用的液晶是向列型液晶(5CB)，其分子形狀為細長型棒狀結構，分子的質心沒有秩序性，相鄰分子長軸的平均方向平行。

在我們常使用的液晶顯示器面板中，其構造是在兩片平滑的玻璃基板中，以幾個微米(μm)的間隙物(Spacer or Mylar)支撐，在將液晶灌入其中，若在未處理過的玻璃基板上，液晶分子是不會產生單一方向的排列，且在光穿透時會產生散射現象而無法有效應用。因此必須要先在玻璃基板上做表面處理，使基板表面對液晶分子能夠有排列定向的效果，那麼決定排列定向的好壞是必與塗佈在玻璃基板上的配向材料與對配向材料做的表面處理有很大的關係。如何達到穩定的「配向技術」成了很重要的研究課題。

1-2 配向技術發展

早在 1911 年，法國科學家 Charles-Victor Mauguin 就發現配向現象[3]。但是目前最普遍使用配向方法，是先在乾淨的玻璃基板上塗佈配向劑，再對表面做處理，而常用的配向劑種類有：聚醯亞胺(Polyimide, PI)、聚乙烯醇(PVA)與聚醯胺(Polyamide)等。本論文中所使用的配向劑是聚醯亞胺，其結構如圖 1-1 所示，因為聚醯亞胺高分子是由雙酸酐單體(Dianhydride)及雙胺單體(Diamine)聚合而成的一種聚合物，其化學與熱穩定性佳，所以配向效果最好，已經被廣泛使用。

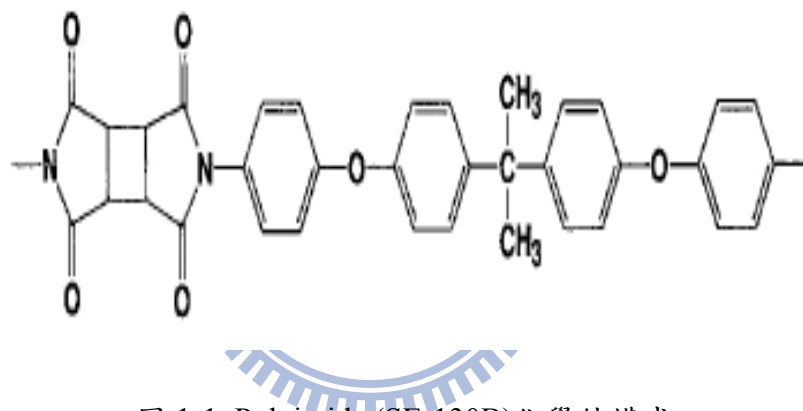


圖 1-1 Polyimide (SE-130B)化學結構式

表面處理在 1944 年 Pierre Chatelain 發表利用摩刷方式，使液晶分子朝某一特定方向排列[4]，到目前為止，仍然是以摩刷配向(Rubbing Alignment)為主流，而其配向機制有兩種說法，第一種是溝槽配向(Groove Alignment)在 1972 年由 Berreman 所提出[5]，因為摩刷時絨布會在配向膜表面形成為溝槽結構，棒狀型的液晶分子為了要達到最低的自由能，會順著溝槽方向去做排列；第二種是高分子長鏈配向(Polymer Chain Alignment)在 1987 年由 Geary 等人提出[6]，因為摩刷過程中，定向摩刷所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，為了達到最低的自由

能，液晶分子會順著長鏈分子方向排列。

就目前而言，摩擦配向是最穩定的配向技術，但是還是有潛在的缺點，例如：摩擦過程中玻璃基板會殘留微碎片與因摩擦產生的靜電，這些缺點都是會影響液晶顯示器產品的良率，因此發展出「非接觸式」的配向技術來解決這些潛在的缺點。目前已有很多方法被提出[7]，例如：斜向蒸鍍 (Oblique Evaporation)[8],[9]、微溝槽配向 (Microgroove Alignment) [10]-[13]、光配向 (Photo Alignment)、離子束配向 (Ion Beam Alignment) 及電漿束配向 (Plasma Beam Alignment)[14]等。雖然上述的技術發展已有一段時間，也有了一些成果，但就實際面來看，例如：顯示器品質、良率、價格及大尺寸的均勻性等，都還未能取代傳統的摩擦技術，仍然有很多發展的空間。本論文使用的是離子束配向與電漿束配向。

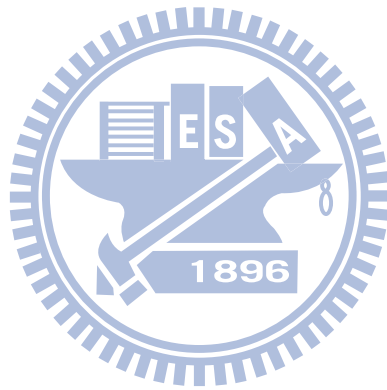
1-3 研究目的及方向

目前的配向技術有很多方法，本實驗室所研究的方向為電漿束配向及離子束配向。本實驗室擁有一台離子鍍膜機 (IB-2, EIKO)，可進行離子束配向及電漿束配向。在離子束配向的部分，是利用半導體蝕刻的功能，將產生的離子束對 PI 薄膜進行轟擊來配向，藉由改變離子束入射角度、轟擊時間及離子束的能量，進而達到調變預傾角的效果。而在電漿束配向的部分，是將產生的電漿束對 PI 薄膜進行處理產生配向，藉由改變電漿束入射角度、轟擊時間及電漿束的能量，進而達到調變預傾角的效果。

預傾角的產生與表面有很大的關係。離子束配向部分，預傾角與表面上的有機聚合物的主鏈 (Main Chains)、側鏈 (Side Chains)、長鏈烷基末端鏈 (Long Chain Alkyl End Chains)[15]及表面的粗糙度[16]有著一定的關係；電漿束配向部分，預傾角與表面上沉積的氧化鐵粗糙度及顆粒大小有

著密切的關係，而 PI 的貢獻隨著時間變長越來越小[17]。

本論文則是以離子束配向與電漿束配向的方式進行，首先在玻璃基板表面塗佈配向膜(Nissan SE-130B)，並固定電漿束與離子束的入射角度 60° ，進而改變處理時間及能量來進行討論，期許因為兩種不同配向方式可以調變預傾角，並且對樣品進行表面分析，例如：原子力顯微鏡 (AFM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、表面能(Surface Energy)分析與化學分析能譜儀(ESCA)，來探討配向膜 PI 經過離子束與電漿束處理後表面與液晶分子相互作用的機制，了解造成預傾角改變的原因，達到更好的解析度。



參考文獻

- [1] Friedrich Reinitzer, *Monatshefte fur Chemie (Wien)* **9**, 421-41 (1888)
- [2] O. Lehmann , *Zeitschrift fur Physikalische Chemie* **4**, 462-72 (1889)
- [3] Ch. Mauguin, *Bull. Soc. Fr. Mineral* **34**, 71-117 (1911)
- [4] P. Chatelain, *Bull. Soc. Fr. Min.***66**, 105-30 (1944)
- [5] D. W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1683 (1972)
- [6] J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz, and J. S. Patel, *J. Appl. Phys.* **62**, 4100 (1987)
- [7] Shoichi Ishihara, *IEEE/OSA J. Disp. Tech.* **1**, 1 (2005)
- [8] J. L. Janning, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 173 (1972)
- [9] T. Uchida, M. Ohgawara, and Y. Shibata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **98**,149 (1983)
- [10] D. C. Flanders, D. C. Shaver and H. I. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 597 (1978)
- [11] A. Sugimura, N. Yamamoto and T. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1343 (1981)
- [12] M. Nakamura and M. Ura, *J. Appl. Phys.* **52**, 210 (1981)
- [13] Y. F. Lin, M. C. Tsou and R. P. Pan, *Chinese J. Phys.* **43(6)**, 1066 (2005)
- [14] K. Y. Wu, C. H. Chen, C. M. Yeh, J. Hwang, P. C. Liu, C. Y. Lee, C. W. Chen, H. K. Wei, C. S. Kou and C. D. Lee, *J. Appl. Phys.* **98**, 083518 (2005)
- [15] H. Fukuro and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **163**, 157 (1988)
- [16] 王誌佑，經紫外光照射與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
- [17] 黃孟秋，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，交大電物碩士班論文

第二章 實驗系統與原理介紹

本論文著重於非接觸式的配向處理，以避免表面處理時產生不必要的靜電與微塵粒子。在本章節中將會介紹配向膜的配向方式、液晶樣品的參數量測方法以及表面分析方法。

2-1 配向方式

本實驗系統是使用日本 Eiko 公司的離子覆膜機(Ion Coater)，如圖 2-1 所示。

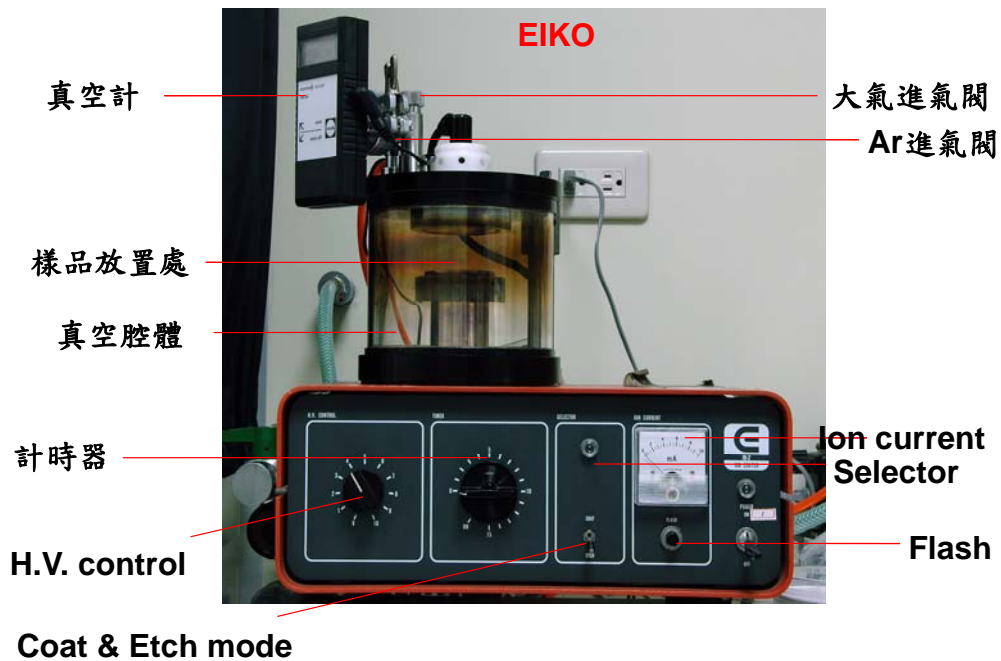


圖 2-1 離子覆膜機之照片

其上下電極間距為 25mm 或 30mm，上電極與下電極的直徑分別為 50mm 及 52mm。系統中所加的電壓為直流高電壓，可使真空腔體內的稀薄氣體產生崩潰效應(Gas Breakdown)，形成電漿(Plasma)狀態，其中電漿區域包含陰極輝光區域(Cathode Glow Region)、陰極暗區(Cathode Dark

Region)、負極輝光區(Negative Glow Region)、法拉第暗區(Faraday Dark Space)及正極光柱區(Positive Glow)，如圖 2-2 所示。但本系統上下電極距離過近，只能看到輝光區域(Glow Discharge Region)及陰極暗區。[1],[2]

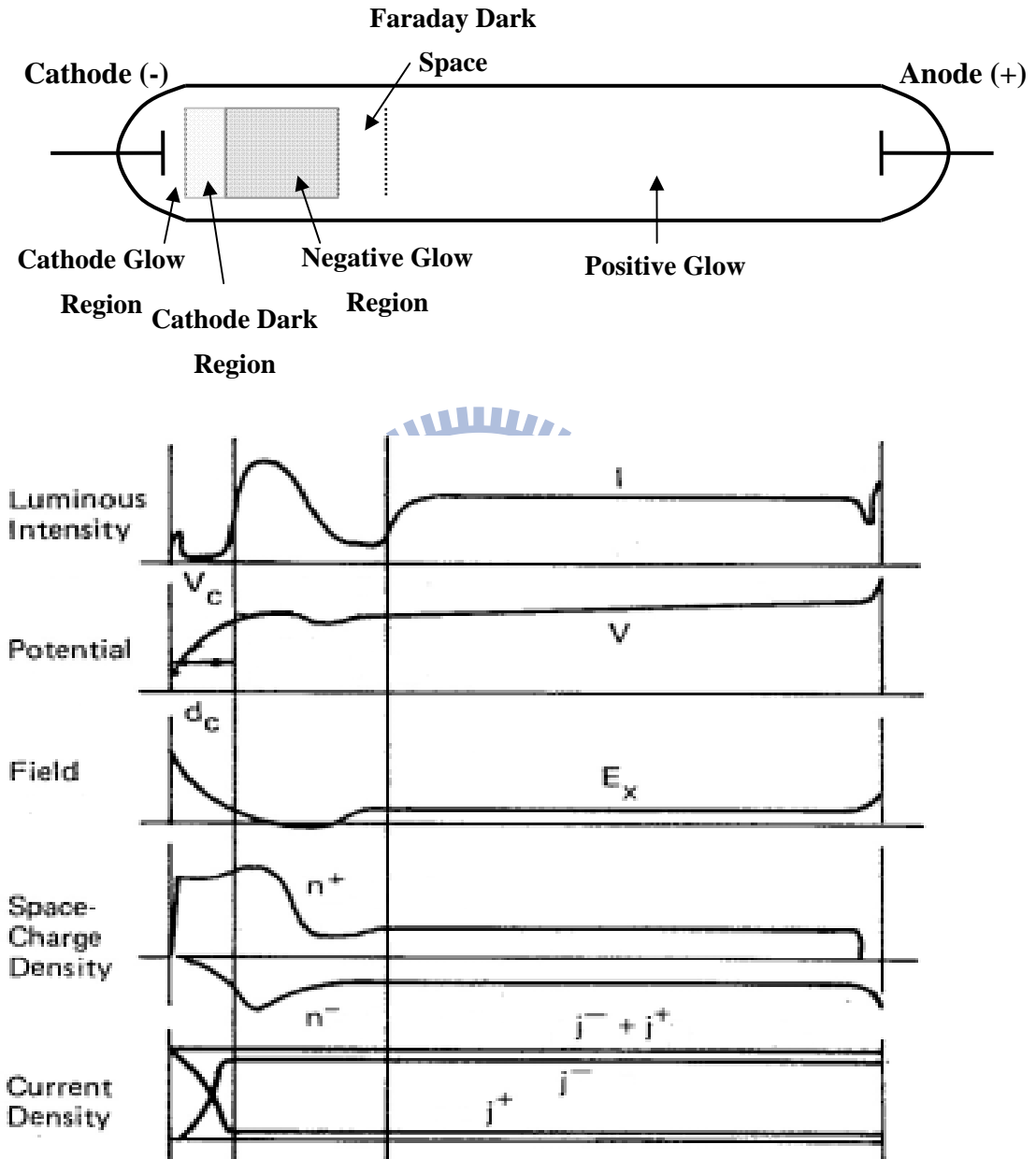


圖 2-2 直流輝光放電兩極間之狀態

1. 陰極輝光區：電子被加速並且游離中性氣體分子，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，並且游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，電子加速時激發氣體分子而發出特有的光，稱為陰極輝光。

2. 陰極暗區：電子經碰撞後能量降低，無法激發其他的中性氣體分子，又因為還沒有被電場加速到足夠能量且正離子的濃度太高，所以幾乎沒有游離化的發光現象，因此形成沒有亮度的區域。一般濺鍍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脫離束縛，沉積在基板表面。
3. 負極輝光區：被加速的二次電子，因被電場加速到足夠的能量，並撞擊中間的氣體分子，使其游離化或被激發而產生放電現象，是最亮的區域；一般濺鍍的過程，基板就是被放在此區。

IB-2 可以任意切換兩種模式：Etch Mode【下電極為負(陰極)，上電極為正(陽極)】與 Coat Mode【下電極為正(陽極)，上電極為負(陰極)】。

2-1-1 離子轟擊配向

由 IBM 團隊首先發表對於經磨刷的配向膜微觀表面配向模型的研究 [3]，進而針對離子束轟擊無機類鑽碳膜(Diamond-Like Carbon, DLC)的研究[4]-[6]，並利用精細結構軟 X 光吸收光譜(Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, NEXAFS)來分析表面結構。而本論文所使用的配向劑膜是有機物含有大量的碳鍵結，尤其是苯環上的 π 鍵，可看出 C=C 鍵結不同偏振角度的強度，得到苯環方向是順著磨刷方向，而離子束配向則是調變離子束入射方向破壞某個方向的鍵結，與磨刷方向有相同的效果；另外， σ 鍵也是會影響，其中 Sp^3 的 σ 鍵屬於等向性(isotropic)， Sp^2 的 σ 鍵是屬於平面(planar)， Sp 的 σ 鍵則是軸向(axial)，但是 σ 鍵中

未飽和鍵的影響不比苯環上的 π 鍵。因此即使是非晶形(Amorphous)的材料，只要含碳膜(Carbonaceous Surface)能夠產生方向秩序性(Orientation Order)，就可使液晶分子有方向性的排列。

本系統使用 IB-2 的 Etch Mode，利用高真空及外加高電壓使通入腔體內微量的氣體產生輝光，本實驗使用的氣體為氬氣(Argon)，將樣品浸漬於陰極暗區，讓帶正電離子轟擊，如圖 2-3 所示，在實驗的過程中能調變的參數有：直流電壓 0V~1400V、電流值、離子束入射角度以及處理時間，控制以上參數可以達到調變預傾角的實驗。

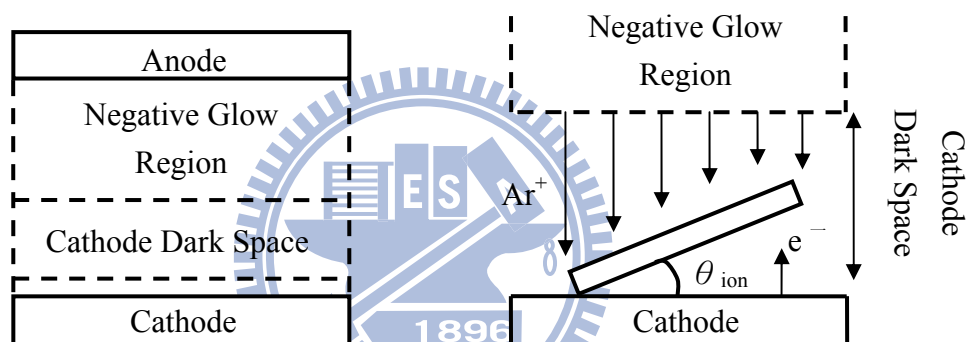


圖 2-3 IB-2 離子束轟擊，離子分布示意圖

2-1-2 電漿束配向

在 2001 年，另一種非接觸式配向技術「電漿束配向」被發展用來改進液晶對 PI 薄膜的配向[7],[8]。電漿其實就是由一團帶電荷的氣體分子所組成，包含有未游離的中性氣體分子、帶正電的離子、電子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數量其實大致相等，因此一般來說電漿是成電中性。而產生電漿態的多寡與電漿擁有的動能大

小，取決於氣體種類、氣體壓力和外加電場的大小而定。我們所知道產生電漿的方式有幾種，例如：給予外加電場、電子束轟擊或雷射等，只要能夠持續不斷的供給能量，則電漿變能夠持續不斷的產生。由陽極產生的電漿可使PI薄膜產生改變，這項技術之所以很吸引人是因為陽極能產生均勻密度分布的電漿離子，近幾年來，陽極電極被進一步改良成掃描式電漿束，更有利於應用在大面積的表面配向[9]。

本系統使用 IB-2 的 Coat Mode，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，本實驗使用的氣體為氬氣，當外加一直流電壓，電漿態產生時，會放出紫藍色的輝光狀態，又可稱之為輝光放電電漿 (Glow Discharge Plasma)，因此將玻璃基板放置於下電極處，接收由正離子撞擊陰極而掉落的靶材原子，使其沉積於基板表面，如圖 2-4 所示，在實驗的過程中能夠調變的參數有：直流電壓 0V~1400V、電流、電漿束入射角度及處理時間，控制以上參數可達到我們調變預傾角的實驗。

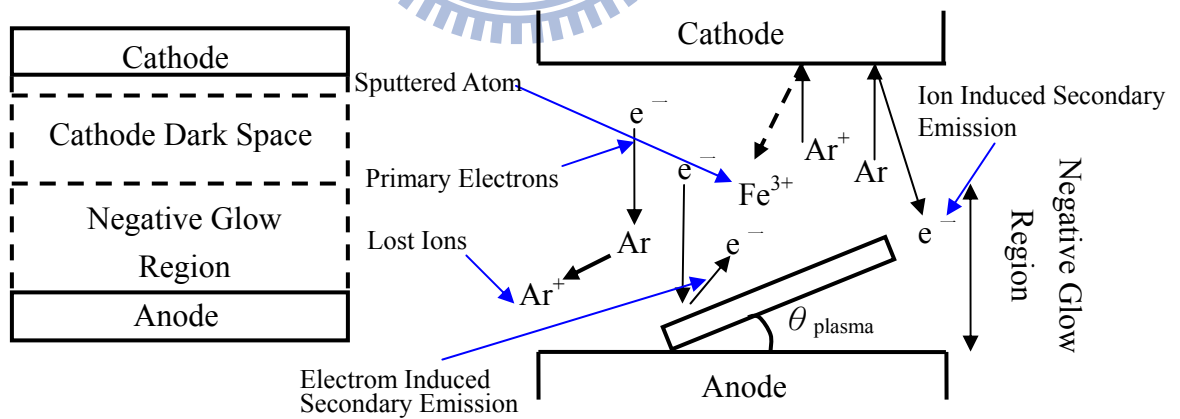


圖 2-4 IB-2 電漿束處理，電漿分布示意圖

2-2 液晶參數量測

2-2-1 預傾角(Pretilt Angle)量測

預傾角是指液晶在邊界表面處其方向子(Director)與表面的夾角。顯示器的好壞由玻璃基板的配向效果決定，而了解配向效果的好壞最直接的方式就是量測預傾角，若配向強度足夠讓液晶分子都朝一個特定方向排列，如此將能夠避免光散射的缺陷，而預傾角的大小也是會影響驅動顯示器的反應時間，因此想要研究配向機制，精確地量測預傾角是必要的。

量測預傾角的方法有許多種，例如：晶體旋轉法(Crystal Rotation Method)[10]、電容法(Capacitive Method)、外加磁場(Magnetic Null Method)等，這些方法皆有其優缺點，唯有晶體旋轉法不需加任何的外場，但是液晶樣品會受限於旋轉的角度，根據以往的經驗僅能量測 $-55^{\circ}\sim 55^{\circ}$ 之間的光強度變化，而本論文採用晶體旋轉法做量測，圖 2-5 為實驗裝置。

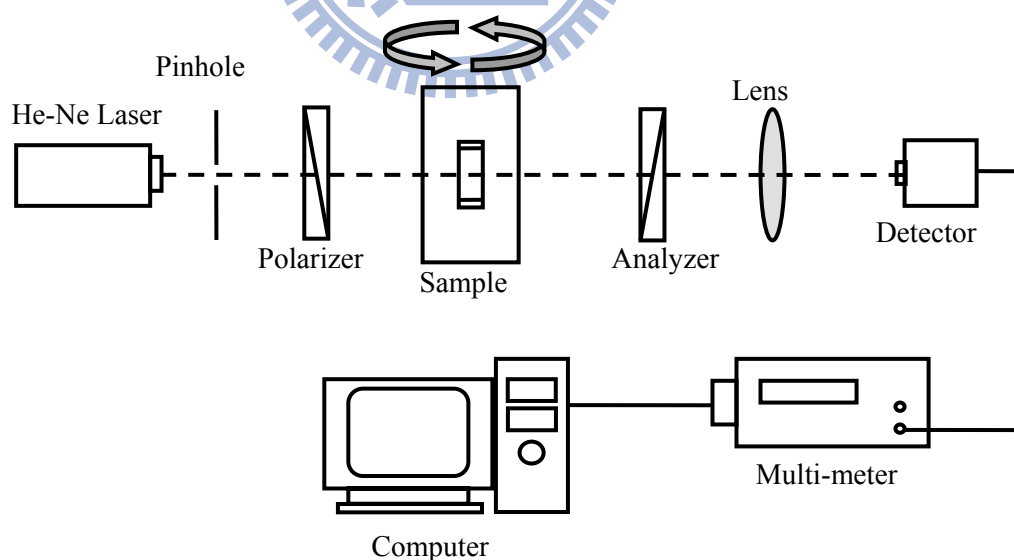


圖 2-5 預傾角量測之實驗裝置示意圖

此種方法是利用液晶是一種具雙折射特性的物質，藉由旋轉液晶樣品來尋找穿透光入射液晶樣品產生相位差的兩道光，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， φ 為光的入射角，如圖 2-6 所示，然後由曲線的對稱點求得入射光角度反推出預傾角 α 。

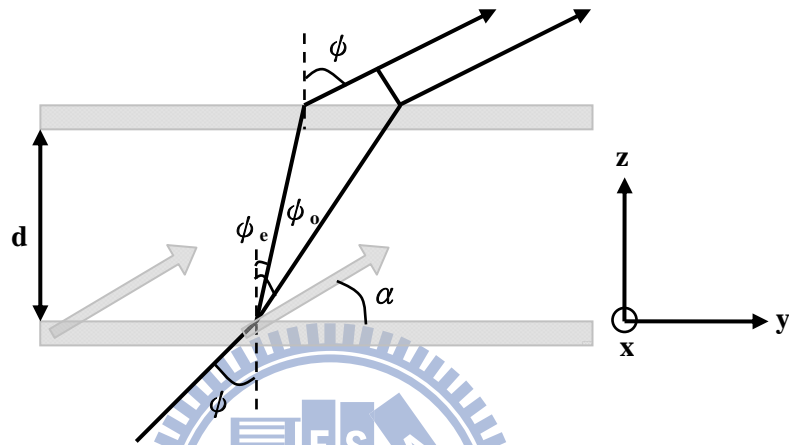


圖 2-6 光經過液晶樣品後雙折射現象示意圖

定義 Z 軸為垂直於玻璃基板方向，則液晶分子的方向子 \hat{n} (Director) 及光路徑單位方向向量 \hat{k} 、 \hat{k}_e 、 \hat{k}_o 便可分別定義成：

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

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

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

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

其光程差(Optical Path Difference, OPD)為：

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

$$= \left[n_{eff}(\theta_{eff}) \left(\frac{d}{\cos \varphi_e} \right) + (\tan \varphi_o - \tan \varphi_e) d \sin \varphi \right] - n_o \left(\frac{d}{\cos \varphi_o} \right) \quad (2-5)$$

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

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

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

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

簡化可得：

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

其中

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

若將樣品放置到兩個正交的偏振片中間，兩個偏振片的偏振方向都與液晶分子的長軸夾 45° 角，穿透光強度為

$$I(\varphi) = I_o \sin^2 \frac{\delta(\varphi)}{2} \quad (2-10)$$

其中

$$\delta(\varphi) = \Delta n k d = \frac{2\pi}{\lambda} OPD$$

因此利用所量測穿透光強度對入射角 φ 的變化，如圖 2-7 所示，找出曲線中的對稱點所對應的角度，此角度相位差為最大值，故 $\Delta\varphi$ 對 φ 的微分在 φ_x 處應為零，即

$$\left. \frac{d\delta(\varphi)}{d\varphi} \right|_{\varphi_x} = 0 \quad (2-11)$$

$$\begin{aligned} & \frac{2\pi}{\lambda} d \left[\frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \cos \varphi_x - \frac{a^2 b^2}{c^3} \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi_x \right)^{\frac{1}{2}} \sin \varphi_x \cos \varphi_x \right. \\ & \left. + b \left(1 - b^2 \sin^2 \varphi_x \right)^{\frac{1}{2}} \sin \varphi_x \cos \varphi_x \right] = 0 \end{aligned} \quad (2-12)$$

由 $I(\varphi)$ 之對稱點 φ_x 代入(2-12)即可求得預傾角 α 。

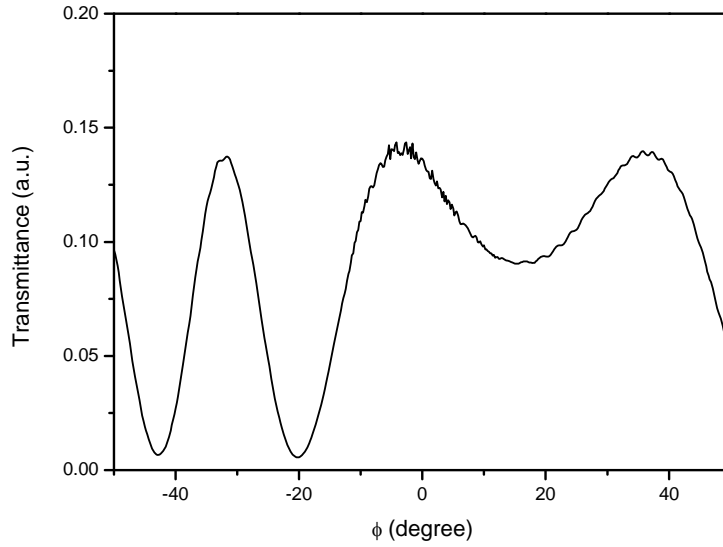


圖 2-7 預傾角量測之光強度變化圖

2-2-2 旋轉樣品量測穿透率

利用瓊斯矩陣(Jones Matrix)來推導通過液晶樣品的穿透光強度與旋轉角度及相位延遲間的關係式，首先定義起偏器(Polarizer)的偏振方向與XY平面夾角為 θ ，因此在液晶長軸方向上定義新座標系X'Y'，當光通過偏振片後，電場狀態如下：

$$E_p = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = E_o \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{XY} \quad (2-13)$$

再將座標系轉換至液晶座標系

$$E'_{LC} = E_o \begin{pmatrix} e^{m_o kd} & 0 \\ 0 & e^{m_o kd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{m_o kd} \cos \theta \\ -e^{m_o kd} \sin \theta \end{pmatrix} \quad (2-14)$$

光經過液晶後，其電場變化為

$$E'_p = RE_p = E_o \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = E_o \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{pmatrix}_{X'Y'} \quad (2-15)$$

再將其轉換成原本座標系上

$$E_{LC} = R^{-1}E_{LC'} = E_o \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{m_{//}kd} \cos\theta \\ -e^{m_{\perp}kd} \sin\theta \end{pmatrix} \quad (2-16)$$

最後通過檢偏器 (Analyzer) 後

$$E_A = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} E_{LC} = E_o \begin{pmatrix} 0 \\ e^{m_{//}kd} \sin\theta \cos\theta - e^{m_{\perp}kd} \sin\theta \cos\theta \end{pmatrix}_{XY} \quad (2-17)$$

最後只剩下 Y 分量的電場到達光檢器 (Photo Detector) :

$$\begin{aligned} \bar{E}_A &= E_o (e^{m_{//}kd} \sin\theta \cos\theta - e^{m_{\perp}kd} \sin\theta \cos\theta) \hat{y} \\ &= E_o e^{i\bar{n}kd} \sin\theta \cos\theta (e^{i\frac{\Delta n}{2}kd} - e^{-i\frac{\Delta n}{2}kd}) \hat{y} \\ &= E_o e^{i\bar{n}kd} \sin\theta \cos\theta (2i \sin\frac{\Delta n kd}{2}) \hat{y} \end{aligned} \quad (2-18)$$

其中 $\bar{n} = \frac{n_{//} + n_{\perp}}{2}, \Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ (2-19)

且 $I = |\bar{E}_A|^2 = I_o \sin^2(2\theta) \sin^2(\frac{\Delta\Phi}{2})$ (2-20)

其中 I_o 為入射光強度， θ 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, $\Delta\Phi = \Delta n kd$)，而相位延遲不會因為水平旋轉樣品而改變，因此光強度為： $I = I_o \sin^2(2\theta)$ (2-21)

實驗系統如圖 2-8 所示，其中前後的偏振片必須正交，其光強度隨旋轉角度的變化如圖 2-9 所示。

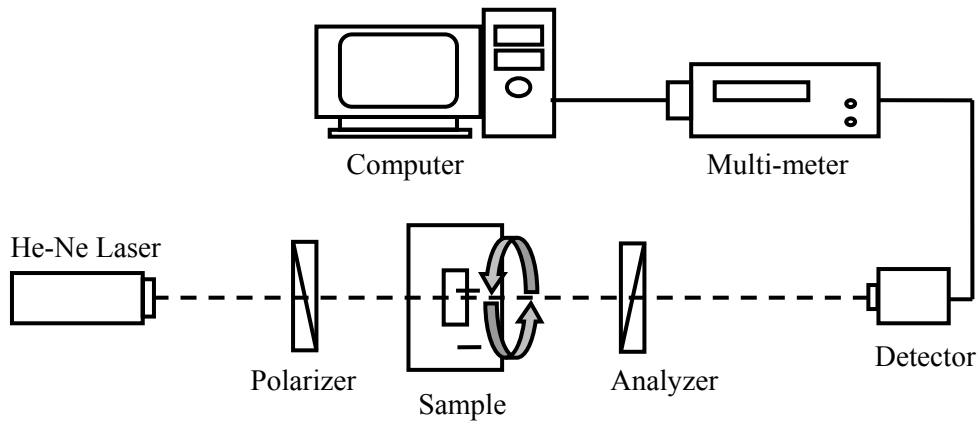


圖 2-8 旋轉樣品量測穿透率之實驗裝置圖

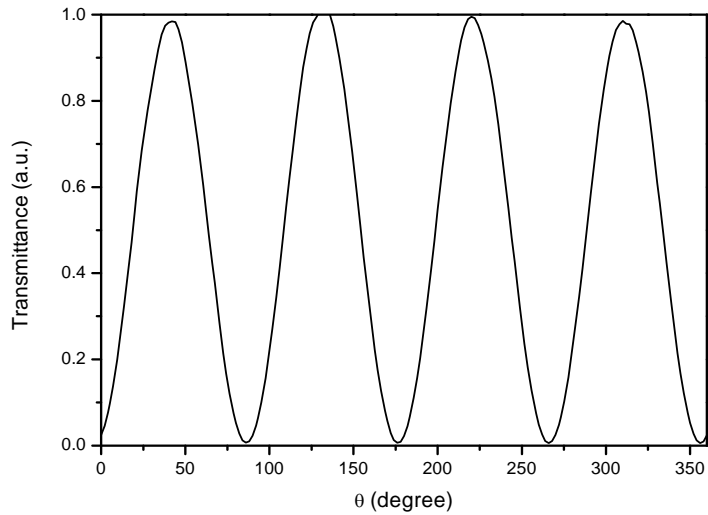


圖 2-9 旋轉樣品量穿透率之光強度變化圖

2-2-3 極向錨定能量測

在有配向處理固態表面與液晶的定向表面能的最低秩序近似可表示：

$$f = \frac{1}{2}(W_a \sin^2 \theta_a + W_p \sin^2 \theta_p) \quad (2-22)$$

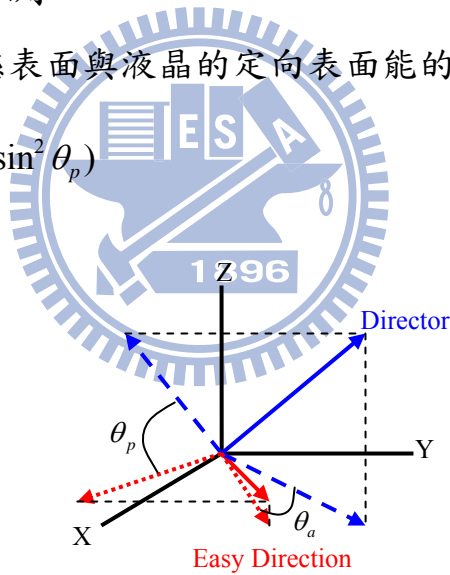


圖 2-10 方向子分量與配向方向之角度位移量示意圖

θ_a 與 θ_p 分別是水平角與極向角最小位移量，如圖 2-10 所示， W_a 與 W_p 分別定義為水平錨定能強度 (Azimuthal Anchoring Strength) 與極向錨定能強度 (Polar Anchoring Strength)。使用的分析方法是 by Nastishin 等人在 1999 年所提出，利用在外加高電壓下量測液晶樣品的相位延遲 (Phase

Retardation)來計算[14]。首先量測外加電場下液晶樣品所對應的穿透率 (T-V 圖)，裝置如圖 2-11 所示。

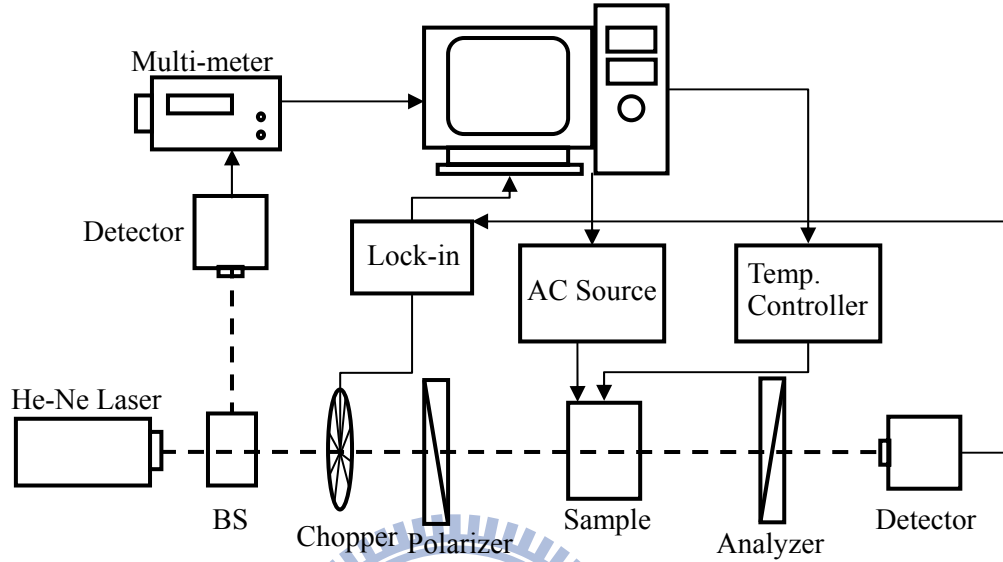


圖 2-11 極向錨定能量測實驗之裝置示意圖

將樣品放在兩偏振方向夾 90° 的起偏器與檢偏器中間，液晶樣品長軸方向與兩偏振器各夾 45° ；斷波器 (Chopper) 與鎖相放大器 (Lock-in Amplifier) 是用來改善系統的敏感度，訊號產生器 (Function Generator) 產生交流源與電源放大器輸出 1kHz 方波的電壓給液晶樣品；為了要改善雷射造成的強度變化的誤差，在出光後加一個分光鏡 (Beam Splitter) 分成兩道光分別是測量光 (Probe Beam) 與參考光 (Reference Beam) 以修正強度為 $I = I_{pro} / I_{ref}$ ，接著將穿透率對電壓作圖轉換成相位延遲對電壓作圖 (R-V 圖)，轉換式為

$$R = 2 \times \sin^{-1} \left(\sqrt{\frac{I}{I_{max}}} \right) \quad (2-23)$$

轉換完後依循 Nastishin 的分析方法，首先 R-V 圖必須要滿足下列式子

$$(V - \bar{V})R / R_{max} = \tilde{j}_o - (1 + \kappa y_p)(V - \bar{V})2(K_{11} \cos^2 \theta_0 + K_{33} \sin^2 \theta_0) / W_p d \quad (2-24)$$

$$\text{其中 } \bar{V} = \alpha \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1} \right) \pi \sqrt{\frac{K_{11}}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)\epsilon_0}}$$

$$\alpha = \frac{1}{\pi} \int_{\sin^2 \theta_0}^1 \sqrt{\frac{(1+\gamma)(1+\kappa y)}{y(1+\gamma y)}} dy$$

$$\kappa = (K_{33} - K_{11})/K_{11}, \gamma = (\epsilon_1 - \epsilon_2)/\epsilon_2 \text{ and } y_p = \sin^2 \theta_0$$

\tilde{j}_0 是與液晶物理特性有關的常數， R_{\max} 是沒加外場下的最大相位延遲， θ_0 是液晶樣品的預傾角， K_{11} 與 K_{33} 分別是液晶的延展(Splay)彈性常數與彎曲(Bend)彈性常數， ϵ_1 和 ϵ_2 是電場偏振方向平行和垂直液晶方向子的介電常數， ϵ_0 是真空中介電常數；在(2-24)中只有在 V_{\min} 和 V_{\max} 範圍中才可看出是線性關係，其中 $V_{\min} = 6V_{th}$ 、 $V_{\max} = (0.2/\pi \cos \theta_p)(W_p d / K_{11})V_{th} \sqrt{\epsilon_1 / \epsilon_2}$ 利用這個線性關係去逼近極向錨定能 W_p 。



2-3 表面分析量測

2-3-1 AFM 量測

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)，主要是利用懸臂(Cantilever)上的探針直接接觸表面(Contact Mode)或是輕敲物體表面(Tapping Mode)，因樣品表面的高低起伏，當探針尖端與樣品表面接觸時，由於懸臂的彈性係數與原子間的作用力相當，所以探針尖端的原子與樣品表面原子的作用力便會使懸臂在垂直方向上運動，加上偵測懸臂偏移量的機制、掃描系統及回饋電路，便可調整探針與樣品間的距離，而在掃描的過程中維持固定的原子力，如此就可以掃描出表面地形(Surface Morphology)，除了能直接顯示出影像外，還可使用程式 SPI3800N 計算出表面粗糙度(Roughness) [11]，如附錄一所示。

2-3-2 表面能的量測

當液體滴於固體表面時，在固體表面上會形成一個接觸角 θ ，如圖 2-12 所示，由 **Young Equation**： $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$ (2-22)

其中 γ_{sv} 、 γ_{sl} 、 γ_{lv} 分別表示固體與氣體、固體與晶體、液體與氣體間的分子作用力。當液體間的分子作用力比液體大時，其介面會呈現球狀，也因此與固體表面會有接觸角。

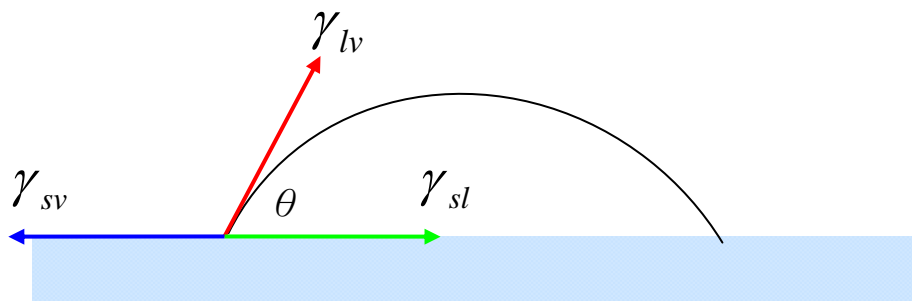


圖 2-12 水滴角表面能固體、液體極氣體之間作用力示意圖

實驗中會使用具有極性的去離子水(DI Water)及非極性的二碘甲烷兩種液體的水滴角，計算其表面能，裝置如圖 2-13 所示。

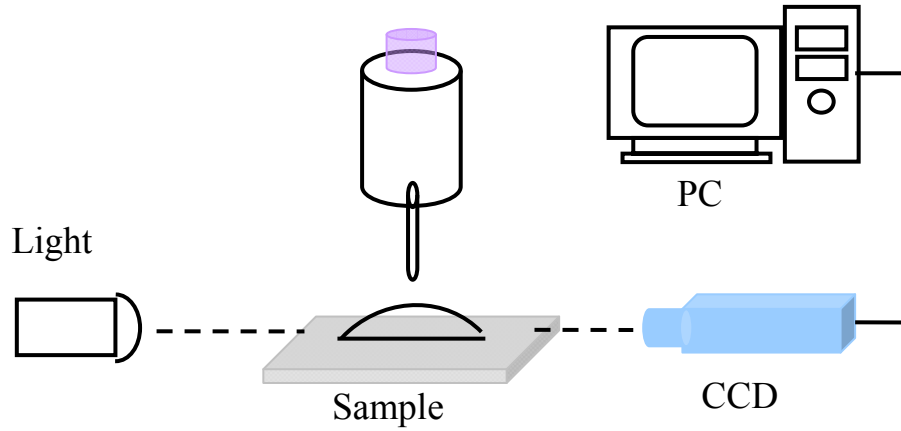


圖 2-13 表面能量量測實驗裝置示意圖

計算表面能的分法有很多，本論文採用 Owens-Wendt Method 來計算表面能，式子如下：

$$(1 + \cos \theta) \gamma_l = 2\sqrt{\gamma_l^D \gamma_s^D} + 2\sqrt{\gamma_l^P \gamma_s^P} \quad (2-23)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P$$

$$\gamma_l = \gamma_l^D + \gamma_l^P \quad (2-24)$$

其中 γ_s 為固體表面能(Surface Energy)可分成非極性項與極性項， γ_s^D 為固體的非極性力(Dispersive Force)包含凡德瓦爾力、非極性力等， γ_s^P 固體極性力(Polar Force)包含極性力、氫鍵等，而液體的表面能(γ_l 、 γ_l^D 、 γ_l^P)可查詢得知，固體的表面能(γ_s 、 γ_s^D 、 γ_s^P)可由(2-23)與(2-24)解聯立方程式得出。

1973 年，由 Creagh 等人提出液晶與表面能關係，發現液晶是水平配向，基板表面能會比液晶本身的表面能大($\gamma_s > \gamma_l$)；若是垂直配向，基板表面能會比液晶本身的表面能小($\gamma_s < \gamma_l$)[12]。

實驗系統中可量測兩種不同極性液體對玻璃基板的接觸角，藉由 CCD

鏡頭拍攝畫面，再用程式擬合算出其水滴角，代入水 $\gamma_l^D = 21.8 \text{ mJ/m}^2$ 、 $\gamma_l^P = 51.0 \text{ mJ/m}^2$ 與二碘甲烷 $\gamma_l^D = 50.8 \text{ mJ/m}^2$ 、 $\gamma_l^P = 0 \text{ mJ/m}^2$ 即可算出表面能 [13]。

2-3-3 SEM 量測

掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)具有高解析度的影像(最高解析度1nm)，放大倍率可輕易達一萬倍以上，用來觀察材料表面形貌上非常清楚而容易且試片製作容易，因此廣泛應用於業界及學術界。主要工作原理為電子槍透過熱游離或是場發射原理產生高能電子束，經過電磁透鏡組後，可以將電子束聚焦至試片上，利用掃瞄線圈偏折電子束，在試片表面上做二度空間的掃瞄。當電子束與試片作用時，會產生各種不同的訊號，如二次電子、反射電子、吸收電子、歐傑電子等。在SEM應用上主要為偵測二次電子及反射電子成像，這些訊號經過放大處理後即可成像觀察。對於試片的要求必須具備良好的導電性，以防止電荷累積在試片上影響訊號，而本論文的樣品為非導體，因此在操作前先鍍上一層白金，再進行掃描。

2-3-4 XPS 量測

X-ray 光電子能譜儀(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：

$$E_B = h\nu - K.E. \quad (2-25)$$

E_B 為光電子動能、 $h\nu$ 為 X 光能量、K.E. 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，必須考慮功函數 ϕ_{sp} ，修正如下：

$$E_B = h\nu - K.E. - \phi_{sp} \quad (2-26)$$

本實驗室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 1486.6/1253.6eV。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，代入表面與碳(1s)所有鍵結的鍵能，包括 C-C/C-H (284.56eV)、C-N (285.68eV)、C-O-C (286.29eV)、O-C=O (287.4eV)、N-C=O (288.6eV) 及 OC(O)O (290.44eV) 進行擬合；另外再代入表面與氧(1s)所有鍵結的鍵能，包括 Fe₂O₃ (529.77eV)、C-O-Fe (531.1eV)、N-C=O (532.03eV) 及 C-O-C (533.26eV) 進行擬合[15]。

參考文獻

- [1] 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
- [2] 吳春德，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
- [3] J. Stohr. , M. G. Samant, *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **98**, 189 (1999)
- [4] Praveen CHAUDHARI, James A. LACEY, Shui-Chih Alan LIEN and James L. SPEIDELL, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L55 (1998)
- [5] P. Chaudhari et al. , *Nature.* **411**, 56 (2001)
- [6] J. Stohr. , *SCIENCE.* **292**, 22 (2001)
- [7] O. Yaroshchuk, Yu. Zakrevskyy, A. Dobrovolskyy, S. Pavlov , *Proc. SPIE*, **4418** (2001)
- [8] O. YAROSHCHUK, R. KRAVCHUK, A. DOBROVOLSKYY, L. QIU and O. D. LAVRETOVICH, *Liq. Cryst.*, **31**, NO. 6, 859–869 (2004)
- [9] Chin-Yang LEE, Yu-Lien LIU, Kuen Yi WU, Ming-Yu CHEN, and Jenn-Chang HWANG , *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, No. 1, pp. 226–230 (2008)
- [10] Henian Zhu, Qiang Lin and Baizhe Zhang, *Displays.* **21**,121 (2000)
- [11] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, **56**, No.9, 930, *Phys. Rev. Lett.* (1986)
- [12] L. T. Creagh and A. R. Kmetz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **24**, 59 (1973)
- [13] D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741 (1969)
- [14] Yu. A. Nastinshin, R. D. Polak, S. V. Shiyarovskii, and O. D. Lavrentovich, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 202 (1999)
- [15] D. Wolany, T. Fladung, L. Duda, J. W. Lee, T. Gantenfort, L. Wiedmann and A. Benninghoven, *Surf. Interface Anal.* **27**, 609 (1999)

第三章 樣品製作與實驗量測

3-1 基板製作

3-1-1 清洗玻璃

- 1.將有 ITO(Indium Tin Oxide)的玻璃切成需要的大小(1cm x 2cm)，以適合離子束轟擊與電漿束處理的有效區域，必須將 ITO 面朝同一方向。
- 2.將玻璃放置在燒杯中的鐵氟龍座上，使玻璃每片都站立。
- 3.加入適當清潔劑，每片玻璃都接觸到清潔液，加入水蓋過玻璃最上緣，放入超音波震盪器中震盪 5 分鐘。
- 4.結束後先用水沖洗玻璃，再把玻璃放入丙酮用燒杯中，加入丙酮 (Acetone, ACE)溶液，放入超音波震盪器中震盪 5 分鐘，並將丙酮到入廢液瓶。
- 5.結束後先用丙酮沖洗玻璃，再把玻璃放入甲醇用燒杯中，加入甲醇 (Methanol)溶液，放入超音波震盪器中震盪 5 分鐘，並將甲醇到入廢液瓶。
- 6.結束後先用甲醇沖洗玻璃，再把玻璃放入去離子水用燒杯中，加入去離子水(DI Water)，放入超音波震盪器中震盪 5 分鐘，用氮氣槍將玻璃吹乾，再放入 100°C 的烤箱中烤水氣，時間 30 分鐘到 60 分鐘。

3-1-2 配向膜塗佈(Spin Coating)

- 1.所使用的配向劑為 Nissan SE-130B，因為配向劑需冷藏保存，預使用時，必須先將其拿到室溫下回溫一小時至兩個小時，並打開除濕機使無塵室的相對濕度低於 45%，才可進行塗佈。
- 2.將玻璃的 ITO 面朝上，放入塗佈機中，用吹球將玻璃表面的灰塵吹

- 掉，設定轉速每分鐘 2000 轉，15 秒，使配向劑均勻散佈在玻璃表面，再以每分鐘 4000 轉，25 秒，將多餘的配向劑甩離玻璃表面。
3. 將玻璃取下放在加熱平台上，以 80°C 軟烤 5 分鐘，將溶劑揮發後再以 170°C 硬烤一小時。

3-2 配向方法及組合樣品

3-2-1 離子束配向

1. 將 1cm x 2cm 大小鍍好 PI 玻璃兩片以短邊並排固定在傾斜 60 度的角座上，角座必須完全被玻璃蓋住，以避免在離子轟擊過程中汙染試片與腔體，在轟擊過程中玻璃完全浸漬在陰極暗區中，若離子的能量越高，陰極暗區就會越寬。
2. 在離子束轟擊前，試片應放於角座上，放置在腔體中間，並先用吹球吹氣，使表面沒有灰塵及微粒，接著打開離子鍍膜機電源，再開抽氣幫浦，抽氣使真空度達到 3×10^{-2} torr，慢慢打開 Ar 進氣閥進 Ar 至所需要的壓力，維持離子電流 5mA，開冷卻水，可以按 Flash 鈕測試電流是否達到要求，再開始轟擊。
3. 在轟擊的期間，出其電流較為不穩定，仍需要微調 Ar 進氣閥來控制電流，直到穩定為止。
4. 轟擊結束後，將 Ar 進氣閥關掉，關冷卻水，停止抽氣，待真空度達 1×10^{-1} torr 再破真空，慢慢開進氣閥直到聽到氣體出來的聲音，將試片取出。

3-2-2 電漿束配向

1. 將 1cm x 2cm 大小鍍好 PI 玻璃兩片以短邊並排固定在傾斜 60 度的

角座上，以避免在電漿處理過程中汙染試片與腔體，在處理過程中玻璃完全浸漬在負極輝光區中。

2. 在電漿束處理前，試片應放於角座上，放置在腔體中間，並先用吹球吹氣，使表面沒有灰塵及微粒，接著打開離子鍍膜機電源，再開抽氣幫浦，抽氣使真空度達到 3×10^{-2} torr，慢慢打開 Ar 進氣閥進 Ar 至所需要的壓力，維持電流 5mA，開冷卻水，可以按 Flash 鈕測試電流是否達到要求，再開始處理。
3. 在處理的期間，出其電流較為不穩定，仍需要微調 Ar 進氣閥來控制電流，直到穩定為止。
4. 電漿處理結束後，將 Ar 進氣閥關掉，關冷卻水，停止抽氣，待真空度達 1×10^{-1} torr 再破真空，慢慢開進氣閥直到聽到氣體出來的聲音，將試片取出。

3-2-3 組裝樣品及灌液晶

1. 準備好 $23\mu\text{m}$ 的 Mylar 兩條，放置在玻璃基板的短邊，以反平行 (Anti-parallel) 的方式組合玻璃基板，利用燕尾夾固定樣品，並調整燕尾夾的位置使牛頓環越疏越好，以 AB 膠封住樣品的短邊。
2. 等待 AB 膠完全乾，將組裝好的樣品放置在加熱平台上加熱，利用滴管吸取適量的液晶(5CB)同時加熱，待液晶變成透明的液態再利用毛細現象灌入樣品中，關掉加熱平台，讓液晶自然回溫即可完成。

3-3 量測方法

3-3-1 預傾角量測

利用旋轉液晶樣品量測預傾角，找出旋轉角度對穿透強度圖形的對稱點，由對稱點代入(2-12)可求得預傾角。視樣品預傾角的角度，一般旋轉樣品角度的範圍在 $-55^{\circ}\sim 55^{\circ}$ 之間，就可以找到對稱點。若在這範圍下無法找到對稱點，則將所量測到的光強度變化值歸一化再利用程式作擬合，推算出大約的預傾角。

3-3-2 極向錨定能量測

為了方便加電壓，因此使用的玻璃基板為 2.4 cm x 1.7 cm 並且利用蝕刻作出電極形狀，如圖 3-1 所示，使用 3-1 與 3-2 章節的作法製作樣品，將製作好的液晶樣品加電壓量測穿透率的變化，得到的結果再代入 2-2-3 章節中式子分析，算出極向錨定能強度。

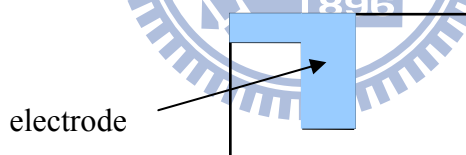


圖 3-1 ITO 玻璃經過蝕刻後的電極圖案

3-3-2 對比度量測

在量測的同時背景光強度勢必須備考慮的，因此在量測前必須量測一組沒有放樣品的穿透光強度值當作背景光強度，之後再放上液晶樣品進行量測，量測時由 0° 旋轉至 360° ，間距為 2° 。將量測後的數據扣掉背景光強度值，找出最亮值 (I_{\max}) 及最暗值 (I_{\min})，再利用 $T = \frac{I - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}}$ 轉換為穿透率。

3-3-3 SEM & AFM 樣品製作與量測

使用 0.7mm 的 ITO 玻璃，將玻璃裁成 1cm x 1cm 的大小，並在非 ITO 面上用鑽石刀劃出十字，但先不進行裂片；利用 3-1-1 節的方法清洗玻璃，並將配向劑鍍於 ITO 面上。利用膠帶固定在玻璃基板的四個角落造成高低差，此時玻璃基板的 ITO 面朝上，用鑷子在先前刻劃的十字線上輕敲，即可完成裂片，取列完片的玻璃基板進行離子束與電漿束處理，將處理完的玻璃基板進行掃描。

3-3-4 表面能量測

將處理完的 1cm x 2cm 玻璃基板準備好，將表面分成兩個部分，一邊滴上具有極性的去離子水珠，另一邊則滴上非極性的二碘甲烷；在量測時有兩個方向，一是平行配向方向，另一則是垂直配向方向；每次液體需控制在約 2ml，再利用 Osens-Wendt Method 計算表面能。

3-3-5 XPS 樣品製作及量測

樣品製作與 3-3-3 節相同，但是為了避免偵測到 ITO 訊號，因此將配向劑鍍在非 ITO 面上。

在實驗過程中，先選取使用的鎂靶材，是因為其束縛能(Binding Energy)範圍較廣由 0~1100eV，接著設定執行參數：pass energy = 117.4eV、step size = 1eV、time/step = 50msec 及 repeat = 3 次，先取得 survey 的數據，以了解經過處理的玻璃基板上有哪些元素，推測初步結果。

從 survey 圖中的分布，可以進一步使用 multiplex 對各元素進行細部掃描，基本上元素大致有：碳、氧及氮，在經過離子束與電漿束處理後，將會有鐵的訊號產生，因為各元素的含量不同，因此含量多的元素掃描次數

較含量多的元素次數少，而設定的參數為：pass energy = 23.5eV、step size = 0.2eV、time/step = 50msec、碳 repeat = 8 次、氧 repeat = 5 次、氮 repeat = 15 次、鐵 repeat = 20 次及 cycle = 3 次。

以上實驗設定參數都會影響訊號的強度與品質，因此做出不同的參數設定。在實驗過程中 X-ray 的高低也會影響到訊號的強弱，因此每次實驗都將 X-ray 固定在同一高度。



第四章 實驗結果分析與討論

4-1 離子束與電漿束系統對預傾角的影響

4-1-1 改變離子束轟擊時間對預傾角之效應

利用離子束轟擊鍍上聚醯亞胺薄膜之玻璃基板，將能量分別固定於 420V、560V，並且改變其離子轟擊時間，分別為 30 分鐘、20 分鐘、15 分鐘、10 分鐘、5 分鐘、3 分鐘、2 分鐘、1 分鐘。在正交偏光片下其液晶樣品照片如圖 4-1-1 與圖 4-1-2 所示，在不同能量轟擊下，離子轟擊時間在 2 分鐘以上的液晶樣品都能達到良好的配向效果，而在 1 分鐘的液晶樣品缺陷很多且沒有配向效果，另外，能量 560V 轟擊 15 分鐘以上的液晶樣品在長邊的缺陷有越來越多的趨勢。推測 1 分鐘樣品的缺陷造成是因為轟擊時間太短，配向膜上的鍵結還未打斷，無法影響液晶分子排列；而能量 560V 轟擊 15 分鐘以上產生的缺陷，推測是因為基板在離子覆膜機腔體內轟擊時，沉浸在陰極輝光區時間太長，陰極輝光區電場較大被加速的氬離子撞擊力道較強，在長時間轟擊下易對表面造成破壞產生缺陷。

針對上述的液晶樣品進行預傾角之量測，並將量測之預傾角與離子轟擊時間作圖，如圖 4-1-3 與圖 4-1-4 所示。由圖可知在兩種不同能量轟擊下，隨著轟擊時間的增長，預傾角有變大的趨勢。圖 4-1-5 是將兩種不同能量之結果合併作圖，可以看出最大預傾角都是到達約 6.5° ，但在轟擊 20 分鐘以下兩者預傾角有不同的增加趨勢，推測因為能量的不同轟擊的速率也不同，所造成表面地貌不同而影響預傾角，而轟擊 20 分鐘以上基板會因為下電極被打出鐵元素，使得基板上有鐵元素出現，產生大的預傾角，在後面章節會再加以說明。

此外圖 4-1-6 為固定能量 420V、離子轟擊時間 5 分鐘及固定能量

560V、離子轟擊時間 5 分鐘其預傾角的穩定度量測。由圖可知經離子轟擊後的液晶樣品，放置三個月之後其預傾角沒有太大的變化。

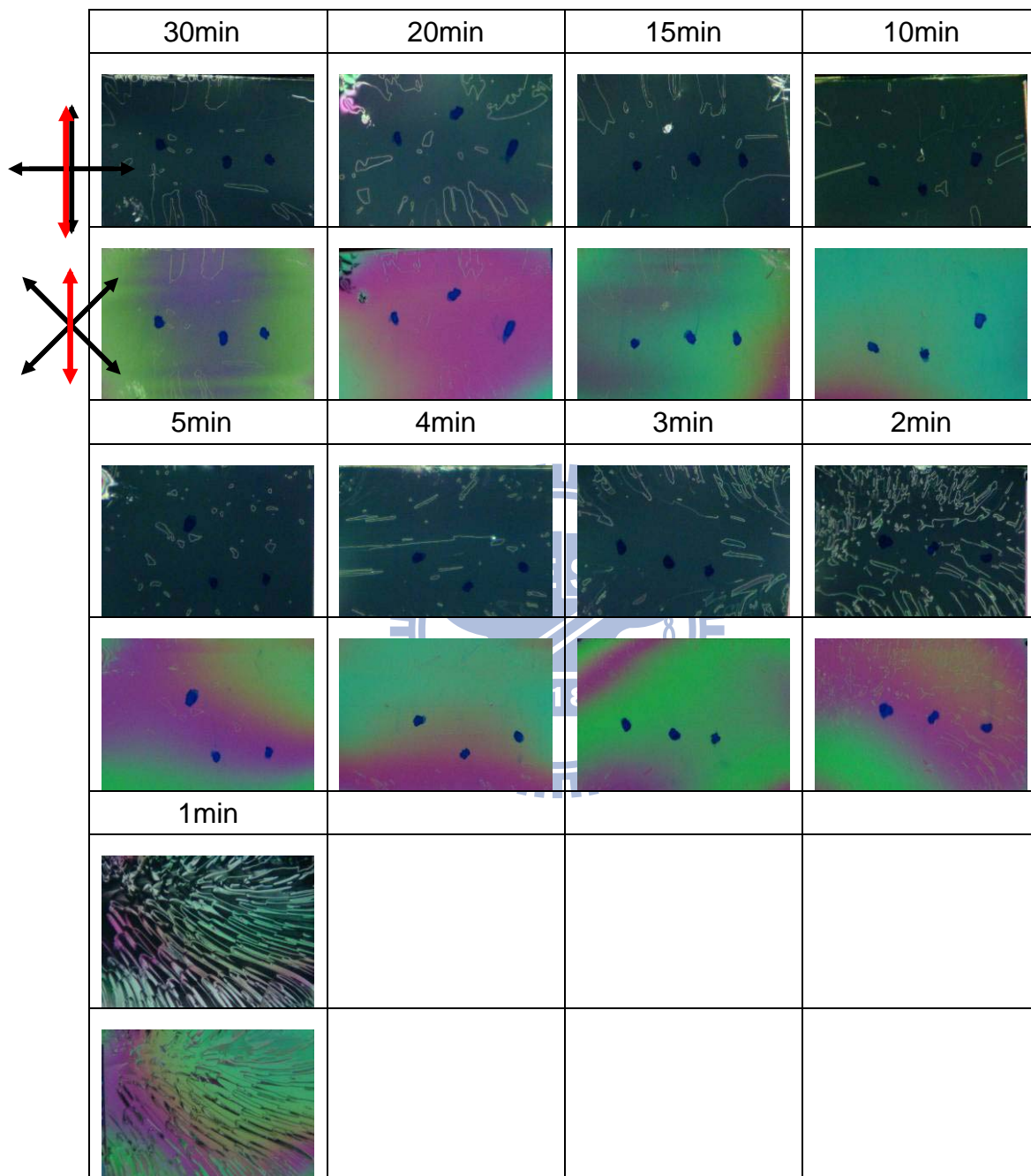


圖 4-1-1 固定能量 420V、改變離子轟擊時間，液晶樣品在正交偏振片下的照片

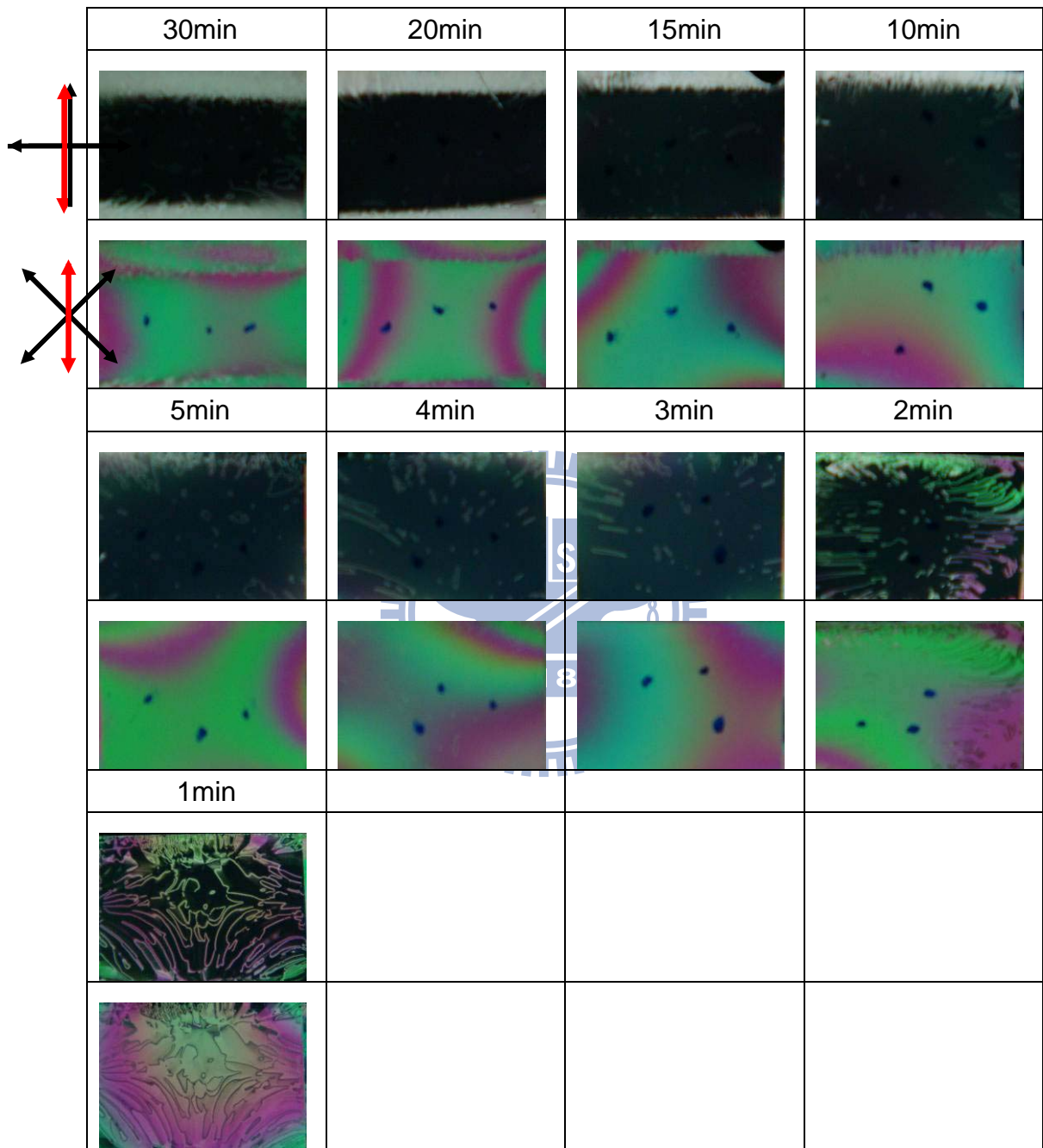


圖 4-1-2 固定能量 560V、改變離子轟擊時間，液晶樣品在正交偏振片下的照片

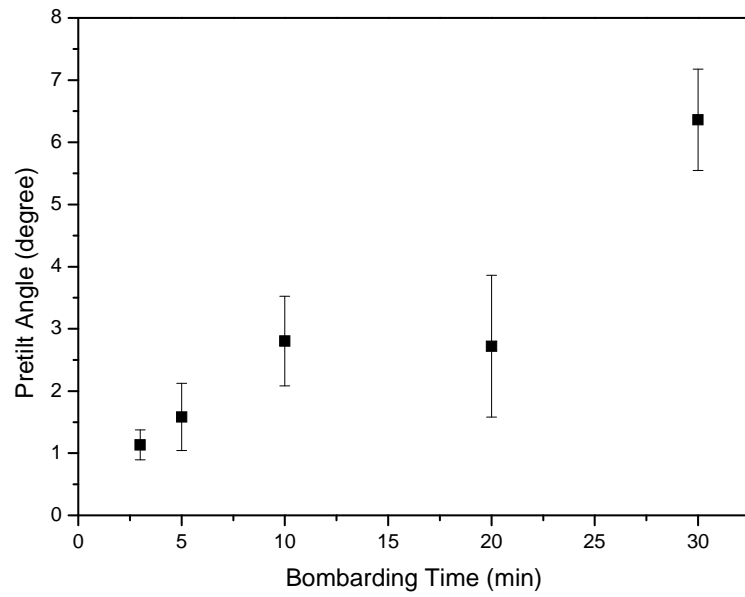


圖 4-1-3 固定能量 420V、改變離子轟擊時間對預傾角之關係圖

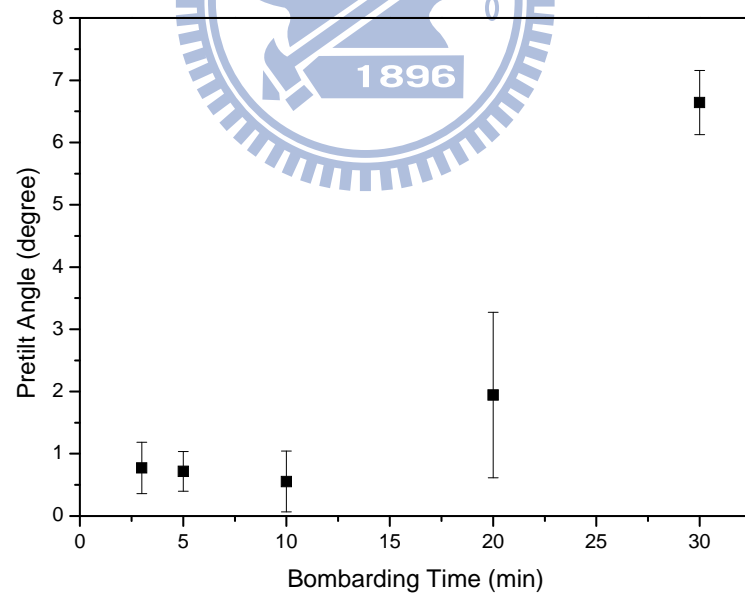


圖 4-1-4 固定能量 560V、改變離子轟擊時間對預傾角之關係圖

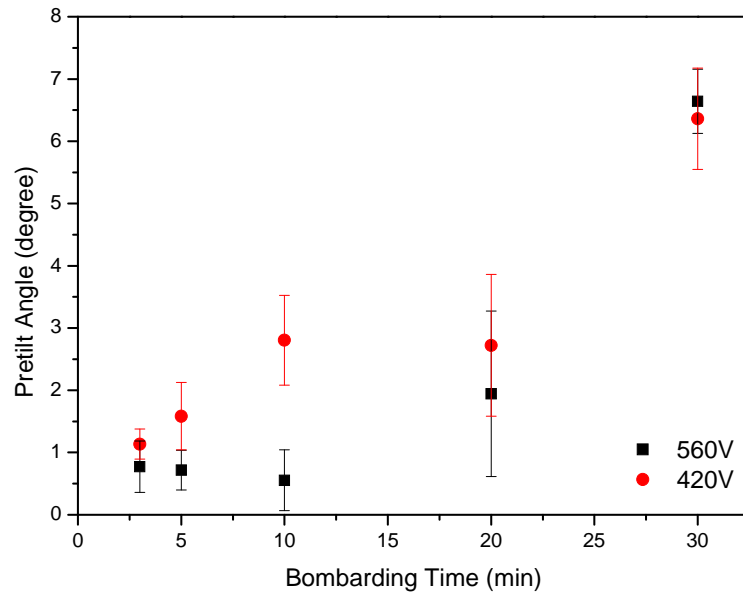


圖 4-1-5 兩種不同能量、改變離子轟擊時間對預傾角之關係圖

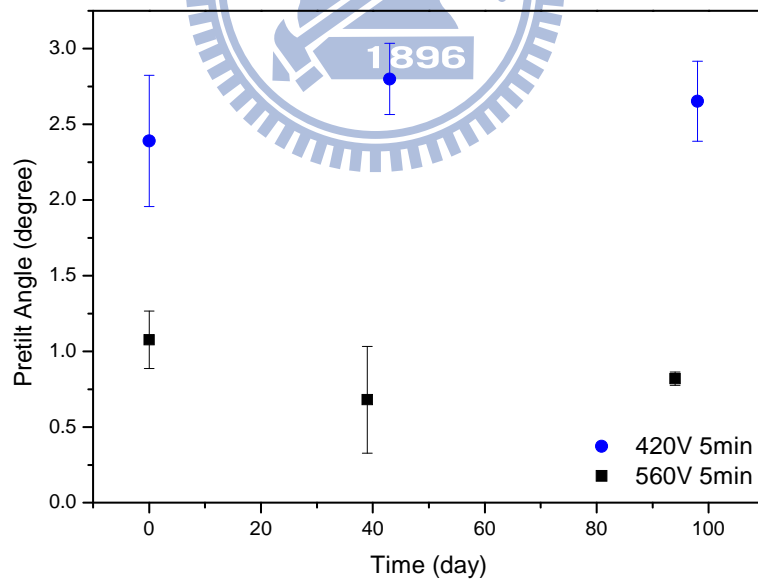


圖 4-1-6 固定能量 420V 及 560V、離子轟擊時間 5 分鐘其預傾角之穩定度量測

4-1-2 改變離子束能量對預傾角之效應

改變離子束的能量由 420V 至 1400V，每 140V 為一間距，並固定離子轟擊時間 5 分鐘，液晶樣品在正交偏光片下照片如圖 4-1-8 所示。由圖中可看出，在離子束能量為 420V 與 560V 的液晶樣品配向效果效其他能量的好，而 700V 到 900V 的液晶樣品在長邊有很嚴重的缺陷，且缺陷面積有越來越大的趨勢，與長時間轟擊有同樣的情況。在改變離子能量的同時，兩電極間的輝光區域大小也隨之改變，離子的能量越強陰極輝光區域也越大，因此玻璃基板沉浸在此區域的面積也越來越大，推測缺陷產生的面積大小與玻璃基板沉浸在陰極輝光區的面積大小有關聯性。在高能量 900V 以上的樣品配向效果卻比 700V 到 900V 的樣品好，推測高能量的離子轟擊會將鐵離子打出沉積在基板表面，雖然氫離子破壞基板表面但鐵離子的沉積反而使樣品的缺陷不見了。

固定離子轟擊時間 5 分鐘，改變能量對預傾角作圖，如圖 4-1-9 所示。經過上述條件處理過的液晶樣品，其預傾角隨著能量的增加有越來越小的趨勢，並在 840V 以上液晶分子有趨於完全躺平在基板上，可調變的範圍在 2° 以內。推測這些現象可能因為離子束能量太大將基板表面的地貌破壞，因此在之後章節會加以詳述。

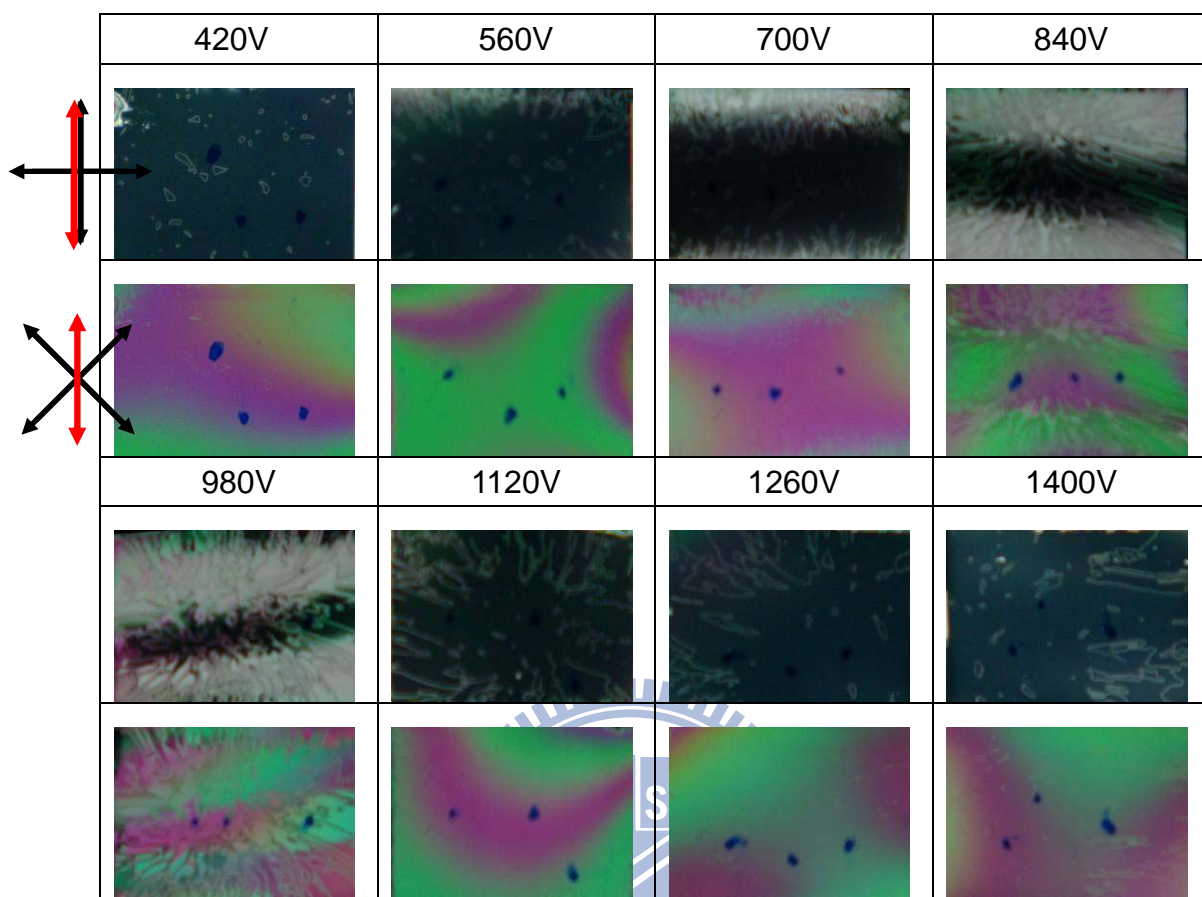


圖 4-1-8 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量，液晶樣品在正交偏振片下的照片

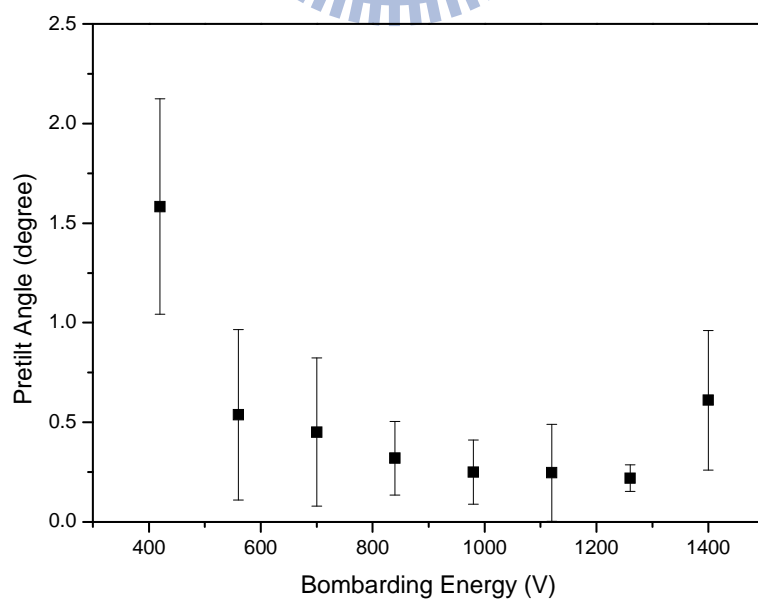


圖 4-1-9 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量對預傾角之關係圖

4-1-3 改變電漿處理時間對預傾角之效應

利用電漿處理鍍上聚醯亞胺薄膜之玻璃基板，將能量分別固定於 420V、560V，並且改變其離子轟擊時間，分別為 40 分鐘、20 分鐘、10 分鐘、5 分鐘。在正交偏光片下其液晶樣品照片如圖 4-1-11 與圖 4-1-12 所示，由圖可知在兩種不同能量處理下，皆能達到良好的配向效果；由於先前的經驗，可以推測處理時間低於 2 分鐘的樣品，因為氧化鐵顆粒在玻璃基板表面累積的量不夠無法影響液晶分子排列，造成缺陷很多，甚至沒有配向效果，因此未在此探討。

針對上述的液晶樣品進行預傾角之量測，並將量測之預傾角與電漿處理時間作圖，如圖 4-1-13 與圖 4-1-14 所示。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。圖 4-1-14 為將上述兩種能量之結果合併作圖，在電漿處理 20 分鐘以下樣品的預傾角差不到 1° ，但在處理 40 分鐘則是能量較大者其預傾角也比較大，最大預傾角可高達 15° 。因此猜測能量的增加會使氧化鐵的沉積量越多，玻璃基板表面的地貌也會隨著改變，影響預傾角的變化。

此外圖 4-1-16 為固定能量 420V、電漿處理時間 10 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，能量 420V 放置八個月之後其預傾角大概有 1° 的變化；能量 560V 放置八個月之後其預傾角沒有太大的變化，但樣品內的不同區域中預傾角變化有越來越大的趨勢。

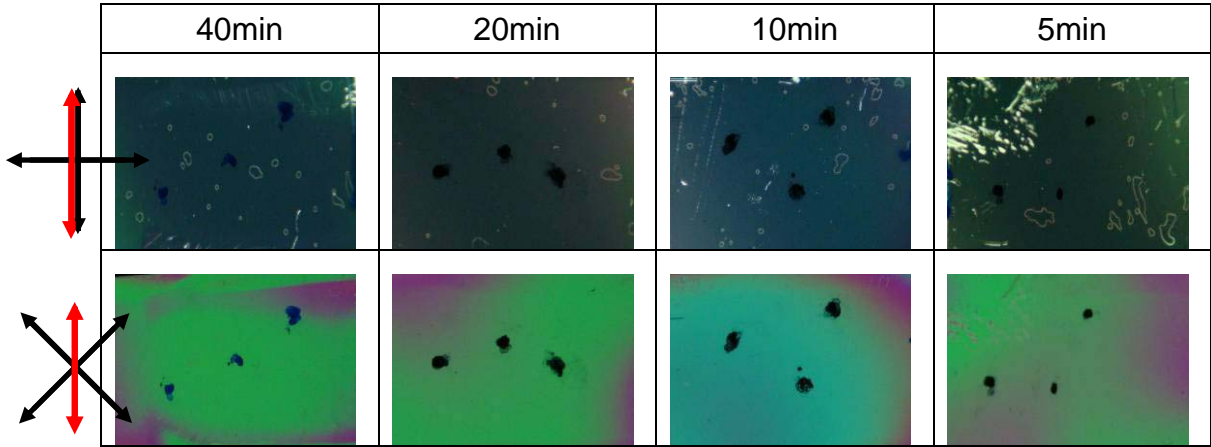


圖 4-1-11 固定能量 420V、改變電漿處理時間，液晶樣品在正交偏振片下的照片

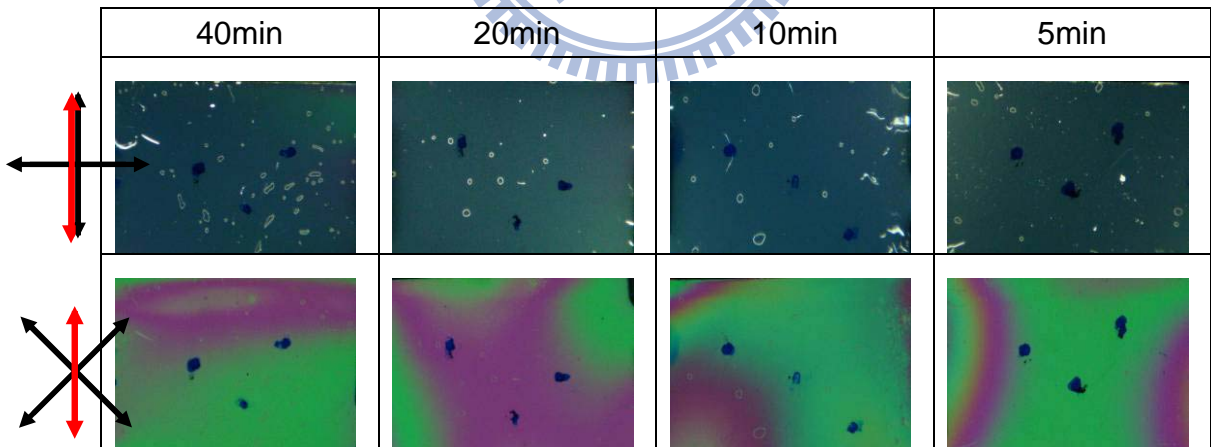


圖 4-1-12 固定能量 560V、改變電漿處理時間，液晶樣品在正交偏振片下的照片

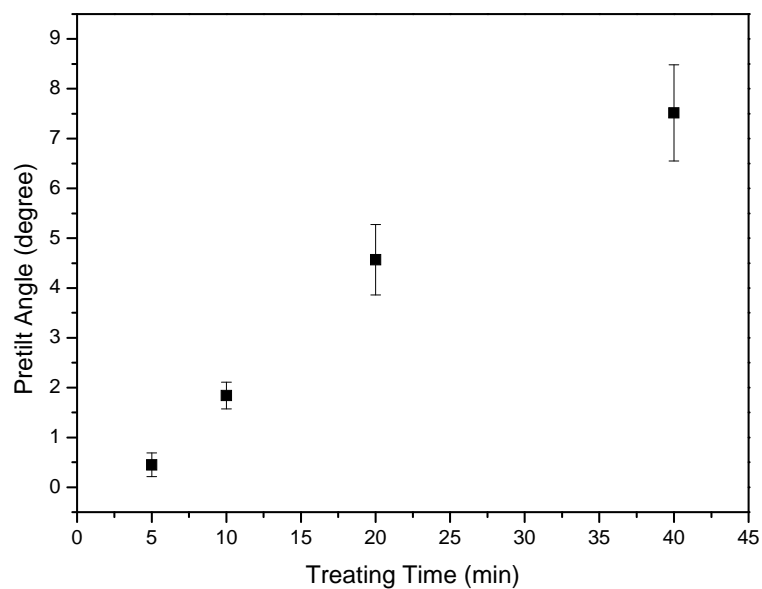


圖 4-1-13 固定能量 420V、改變電漿處理時間對預傾角之關係圖

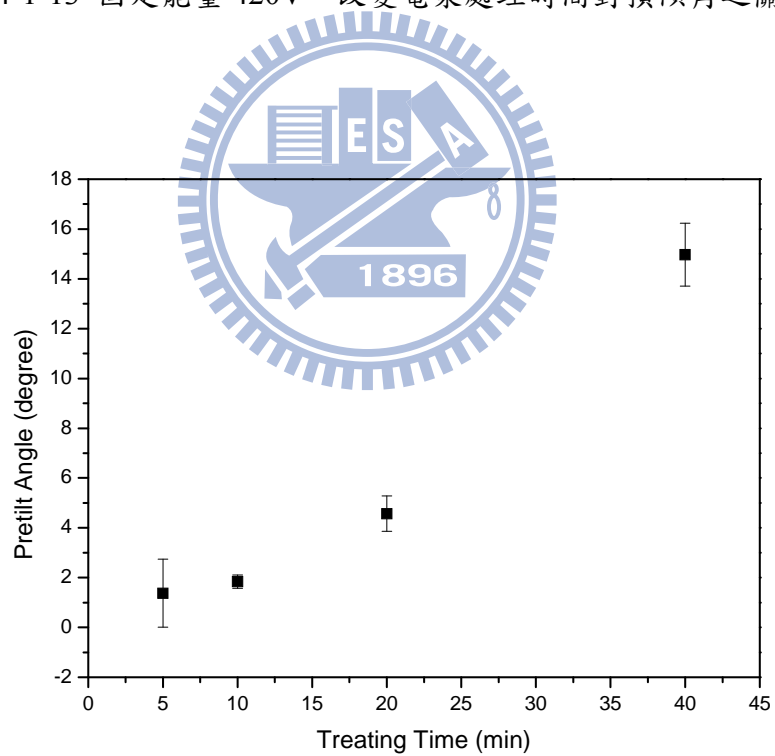


圖 4-1-14 固定能量 560V、改變電漿處理時間對預傾角之關係圖

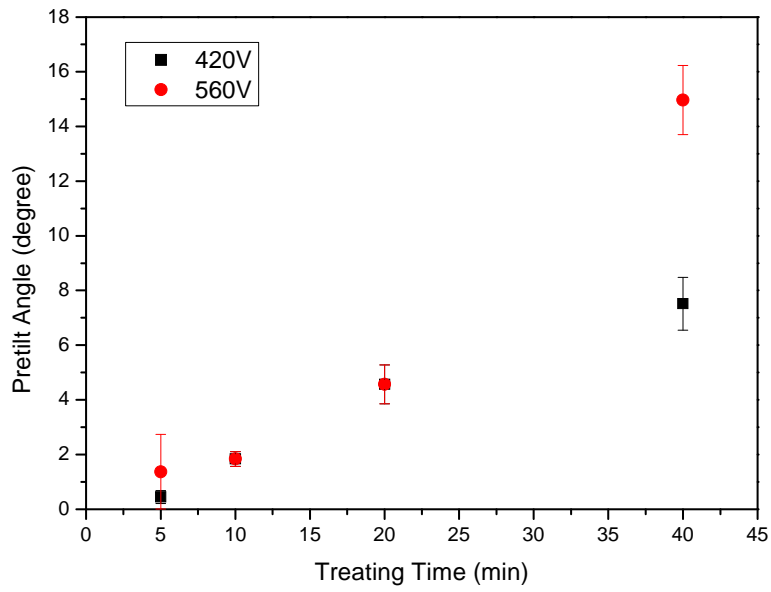


圖 4-1-15 兩種不同能量、改變電漿處理時間對預傾角之關係圖

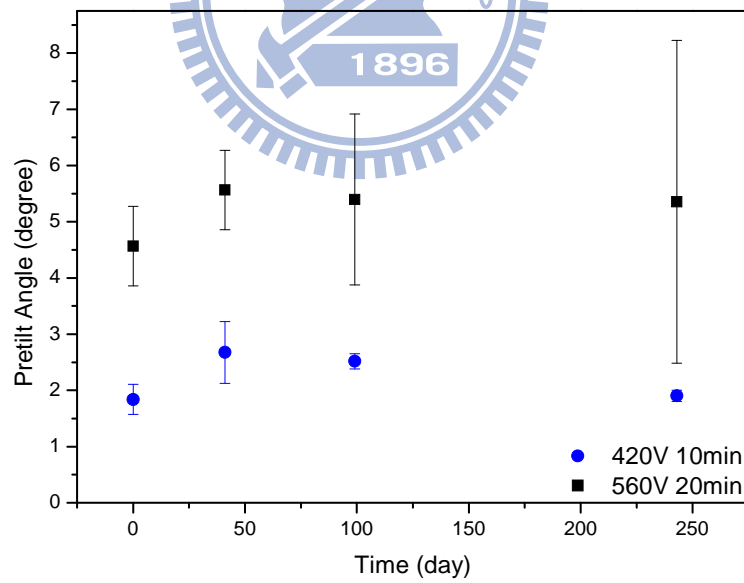


圖 4-1-16 固定能量 420V、電漿處理時間 10 分鐘
及固定能量 560V、電漿處理時間 20 分鐘其預傾角之穩定度量測

4-1-4 改變電漿能量對預傾角之效應

改變電漿束的能量由 420V 至 1400V，每 140V 為一間距，並固定電漿處理時間 10 分鐘，液晶樣品在正交偏光片下照片如圖 4-1-18 所示。由圖看出樣品配向效果都很好，但在製作過程中需要注意一些事情，例如：在灌入液晶時，必須先將液晶加熱至透明液態，同時也要加熱空樣品，以毛細現象滲入液晶空盒中。主要是降低液晶的黏滯性，使基板不容易被破壞；另一方面是為了使液晶樣品慢慢回溫，能夠重新排列。根據以往的經驗，上述需注意的事情是因為在低能量的電漿處理下，表面沉積的氧化鐵顆粒較大，故在灌入液晶時比較不容易沖毀表面顆粒；隨著能量增大，其表面沉積的氧化鐵顆粒越來越小，表面顆粒較容易沖毀。

固定電漿處理時間 10 分鐘，改變能量對預傾角作圖，如圖 4-1-19 所示。在低能量 420V~700V 電漿處理下，預傾角有增加的趨勢，最大預傾角約 4° ；在高能量 840V 以上電漿處理的部分，預傾角則是沒有趨勢。由其在電漿能量 840V 的預傾角會突然掉到很小，猜測這些現象可能與表面地貌或顆粒大小有關係，因此之後會進行表面分析，此部分在後面章節會加以詳述。

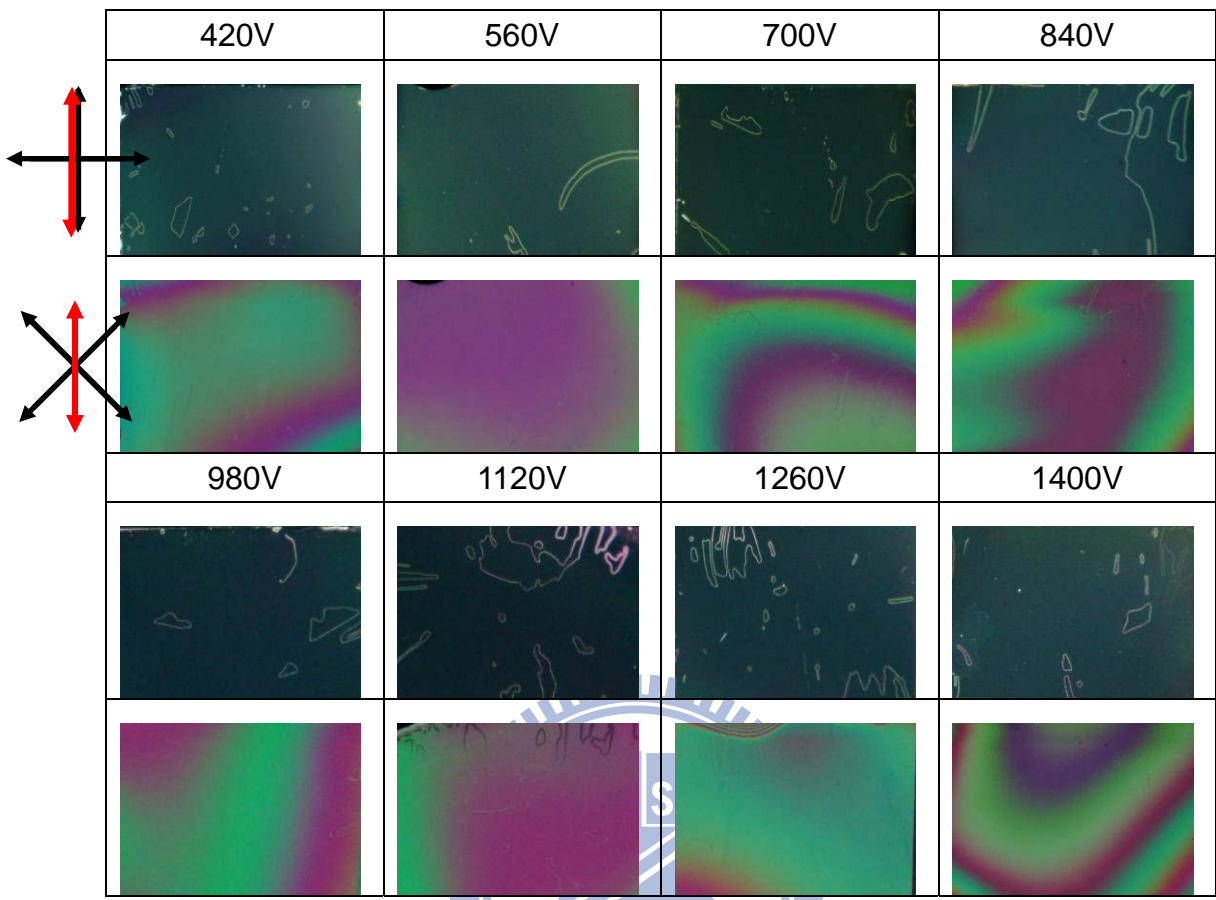


圖 4-1-18 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量，液晶樣品在正交偏振片下的照片

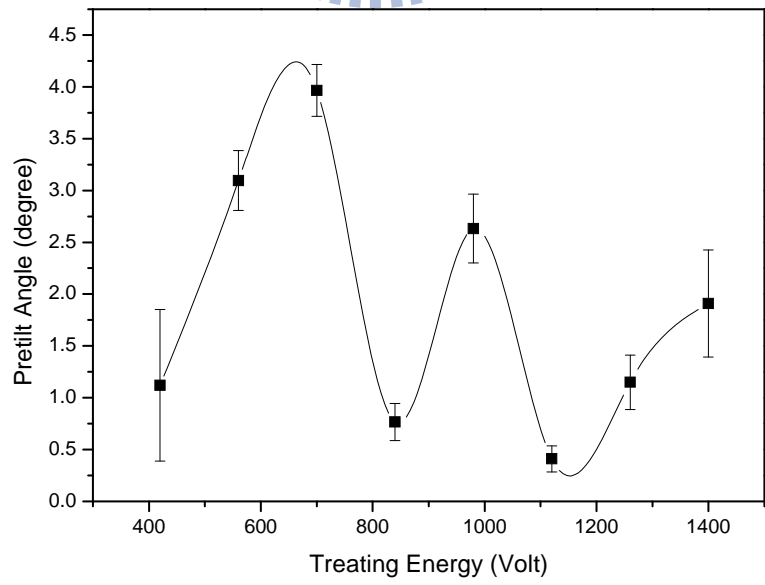


圖 4-1-19 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量對預傾角之關係圖

4-2 離子束系統轟擊後的表面分析

4-2-1 AFM 與 SEM 表面分析

利用離子束轟擊過的基板表面會因為轟擊的條件使表面地貌改變，而液晶樣品的配向效果或許與表面粗糙度有關，因此將經過離子束處理過的玻璃基板進行 AFM 掃描分析，附錄二為固定能量 560V、改變離子轟擊時間之 AFM 俯視圖。圖 4-2-1 為固定能量 560V、改變離子轟擊時間之 AFM 圖片，其中未經離子轟擊的聚醯亞胺表面相當平坦；隨著離子轟擊的時間增長，表面已有被離子轟擊的痕跡，但轟擊 10 分鐘以上的表面已經產生顆粒越來越大的現象，推測表面已有鐵元素的產生，並且表面厚度也越來越厚，更證明了經過長時間的離子轟擊厚度不減則增，是因為鐵沉積的速度已大於離子轟擊的速度。

將上述條件的樣品做 SEM 掃描，圖 4-2-2 為固定能量 560V、改變離子轟擊時間之 SEM 照片，由圖可見未經過離子轟擊的表面地貌沒有任何起伏，大致是平坦一片；由於經過離子轟擊表面的照片放大倍率都固定在 10 萬倍，因此可以明顯看出隨著離子轟擊的時間增長，表面的地貌有所改變，經過轟擊 5 分鐘已經有顆粒產生，顆粒的大小隨著轟擊的時間增長而變大，甚至有互相聚集的現象，顆粒之間的縫隙也越大；直觀的思考會認為轟擊的時間越久應當會將表面上的聚醯亞胺薄膜破壞並且厚度會變薄，但事實並不如此，轟擊超過 10 分鐘已經有沉積物開始堆積，並且堆積速度已大於蝕刻速度。

附錄三為固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量之 AFM 俯視圖。圖 2-4-3 為固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變離子束能量之 AFM 圖片，由圖可見在固定離子轟擊時間下，離子束能量越大表面的破壞程度越大，；圖 2-4-4 為固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變離子束能量之 SEM 圖片，與 AFM 結

果大致相同，在高能量 980V~1400V 的表面又長出一根一根類似鐵的柱狀物，此部分必須仰賴表面化學結構分析才能確定，在之後章節會再對此部分加以說明。

利用 AFM 的掃描圖片計算表面粗糙度與氧化鐵的顆粒大小，及分析軟體為 SPI3800N Analysis，附錄一為其計算表面粗糙度與顆粒大小之結果。圖 4-2-5 為固定能量 560V、改變離子轟擊時間之表面粗糙度，由圖可知，隨著離子轟擊時間的增加樣品表面粗糙度也隨著增加，其中在轟擊 10 分鐘到 20 分鐘之間的表面粗糙度有急劇增加的現象，推測在這段時間開始出現氧化鐵，使表面粗糙度劇增。圖 4-2-6 為固定能量 560V、改變離子轟擊時間之顆粒大小，這部分顆粒大小與表面粗糙度有相同的趨勢。因此將固定能量 560V、改變離子轟擊時間，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 4-2-7、圖 4-2-8 及圖 4-2-9。由上述三圖可知預傾角有相關的趨勢，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。

固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量之表面粗糙度，如圖 4-2-10 所示，隨著能量的增加，基板表面粗糙度會隨之減小，但能量 1260V~1400V 的表面粗糙度會反之；觀察圖 4-2-10 的趨勢與圖 4-1-9 有相同的趨勢，推論固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量的條件下，表面粗糙度與預傾角的大小有關聯。

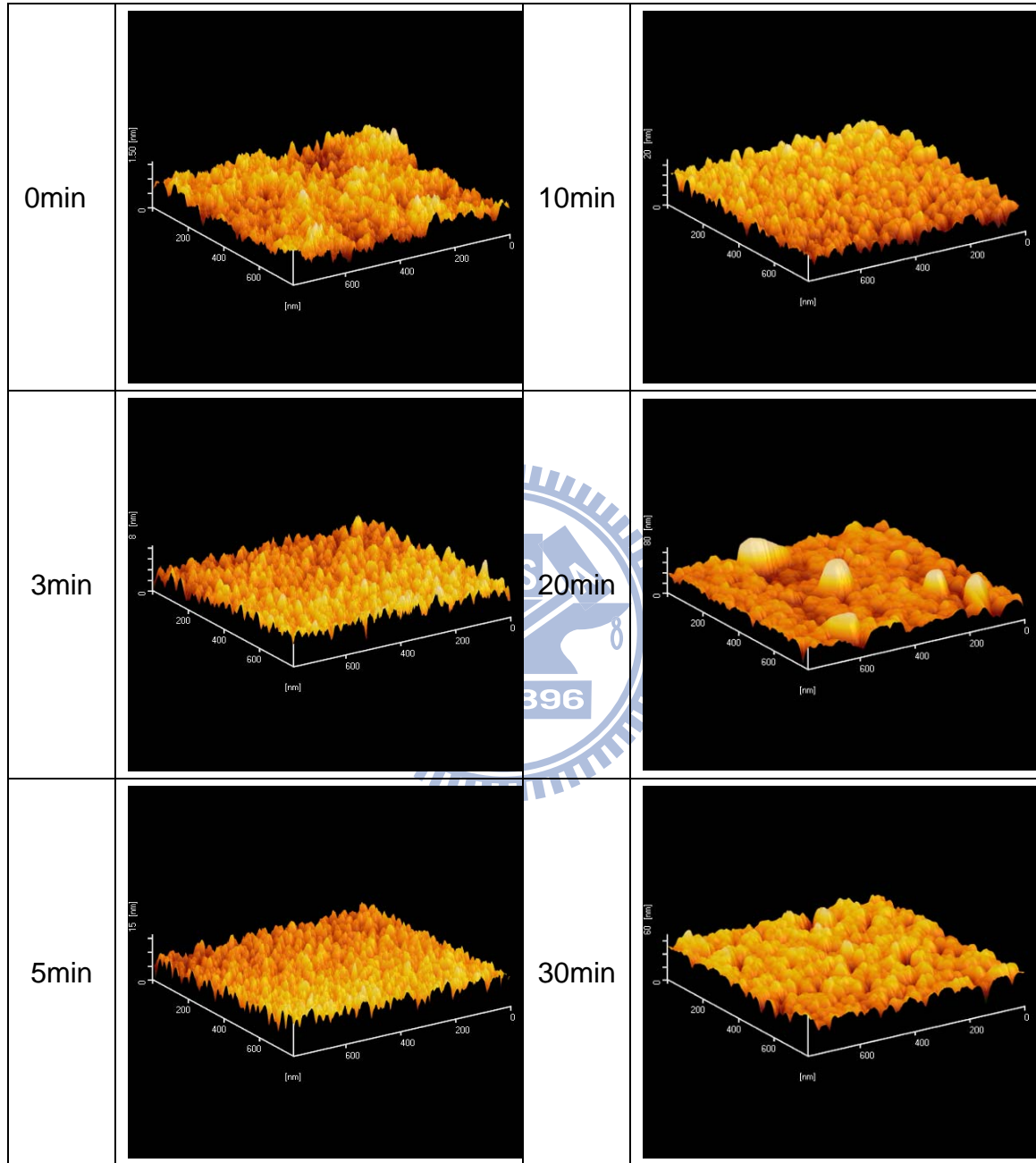


圖 4-2-1 固定能量 560V、改變離子轟擊時間之 AFM 圖

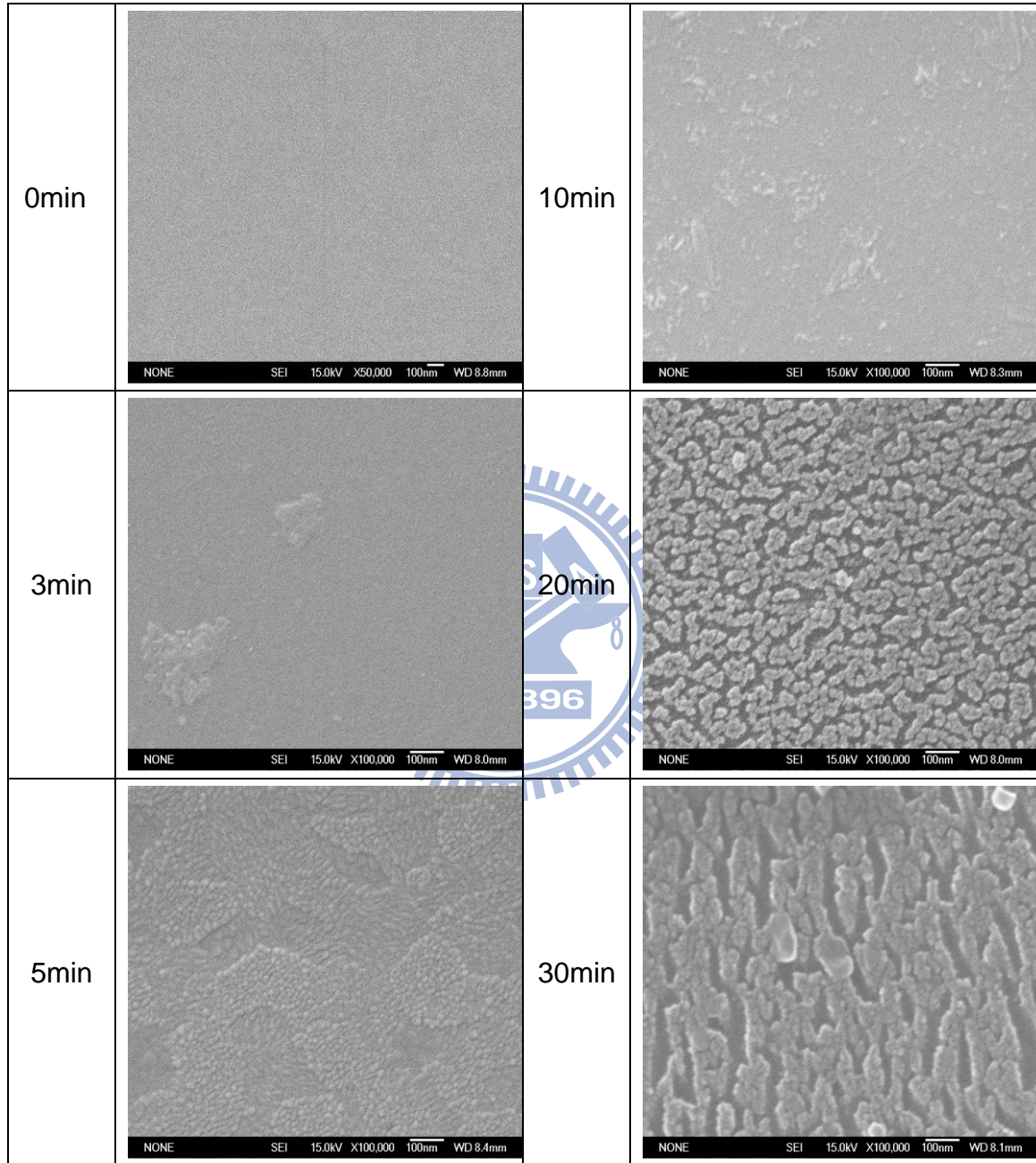


圖 4-2-2 固定能量 560V、改變離子轟擊時間之 SEM 圖

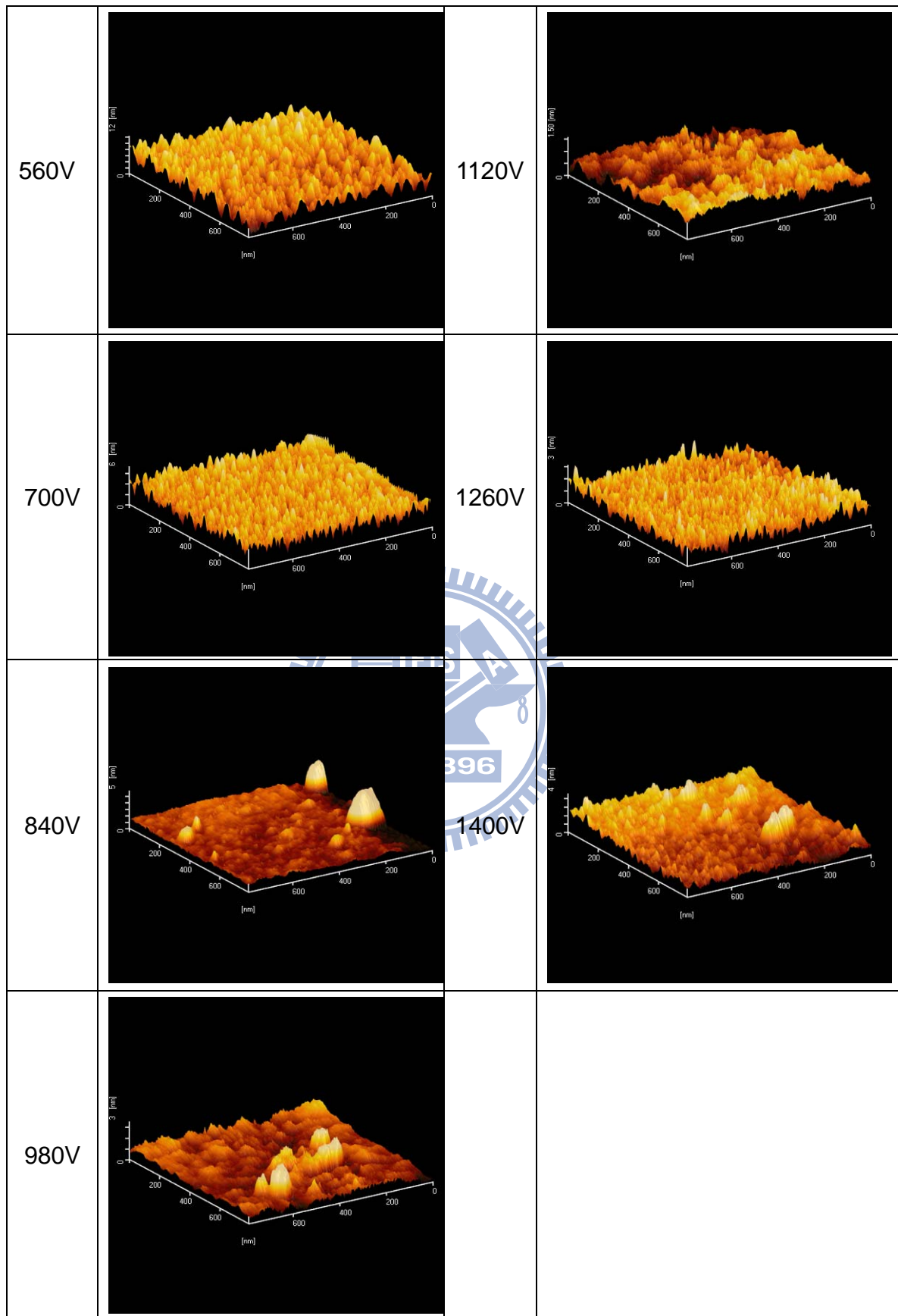


圖 4-2-3 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量之 AFM 圖

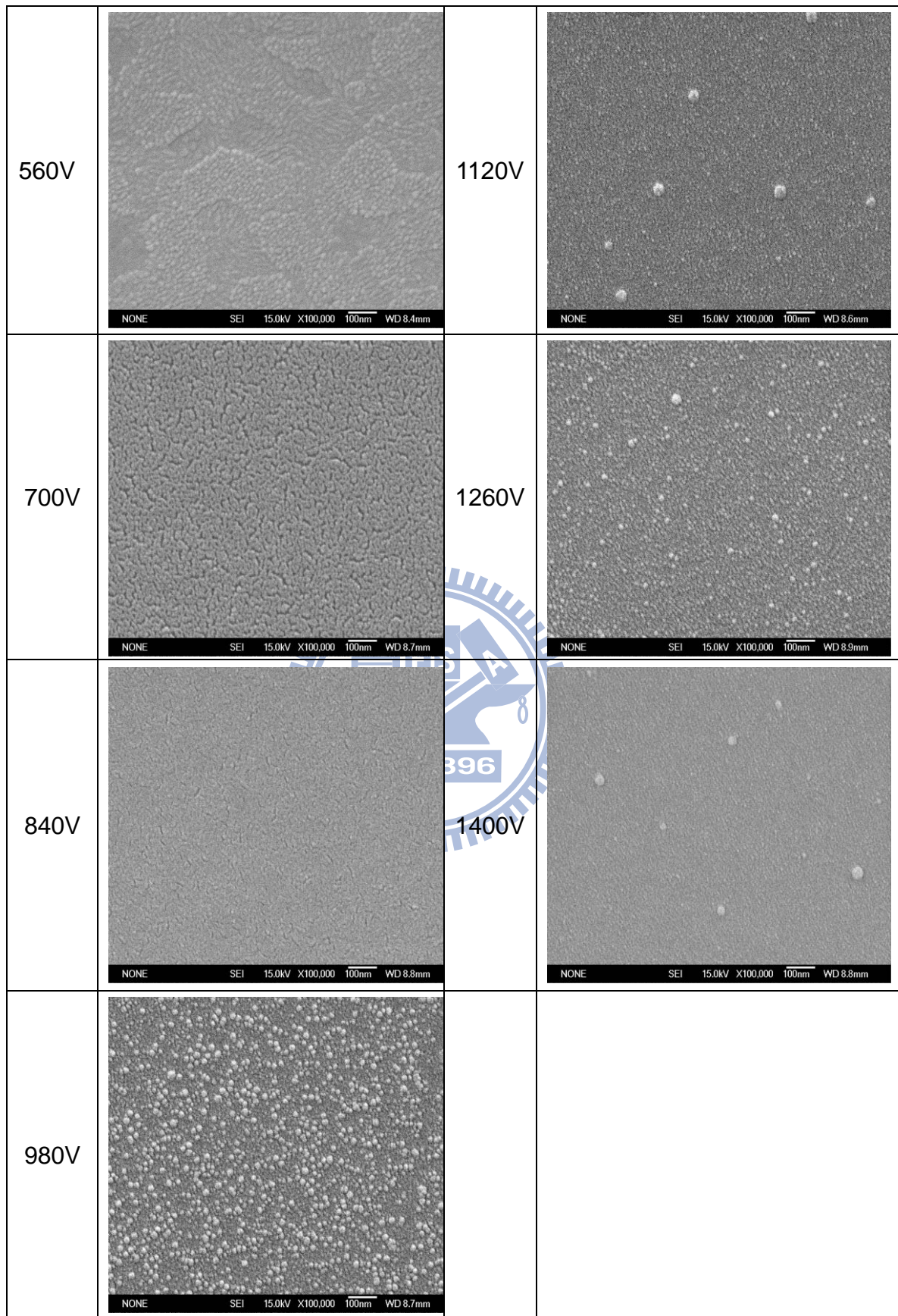


圖 4-2-4 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量之 SEM 圖

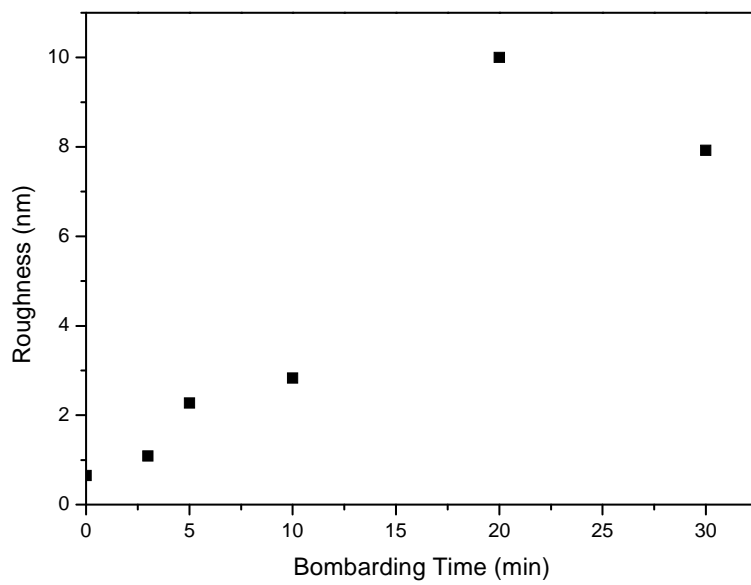


圖 4-2-5 固定能量 560V、改變離子轟擊時間之表面粗糙度

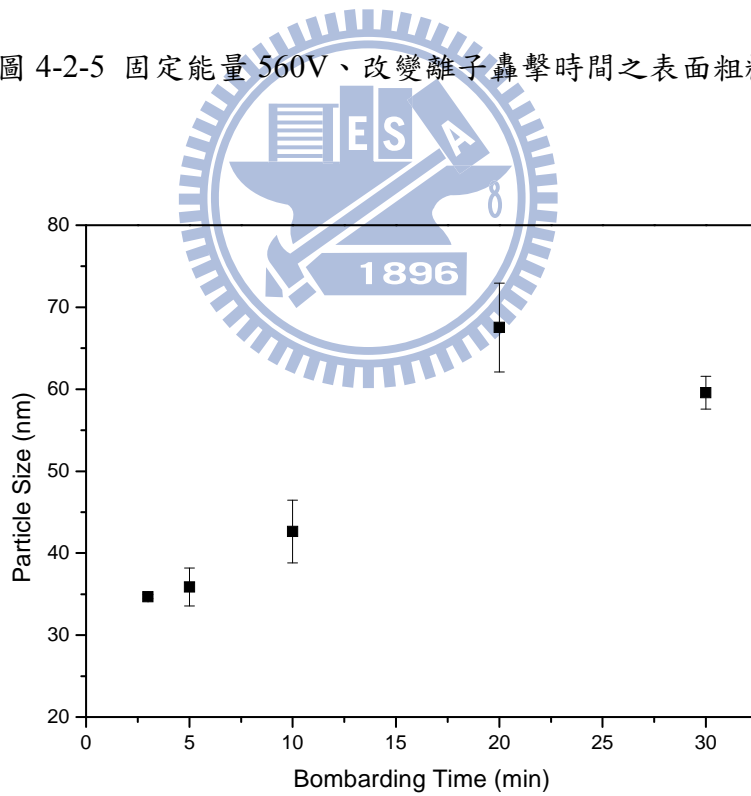


圖 4-2-6 固定能量 560V、改變離子轟擊時間的顆粒大小

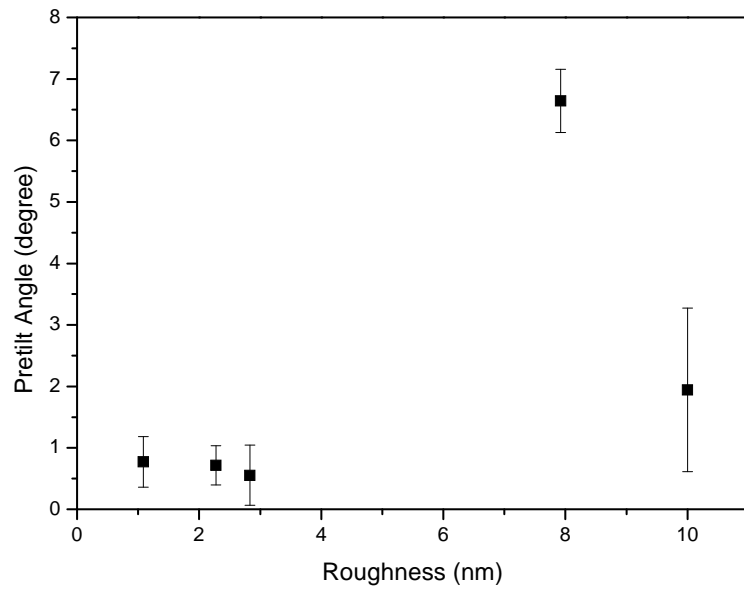


圖 4-2-7 固定能量 560V、改變離子轟擊時間，預傾角與表面粗糙度的關係圖

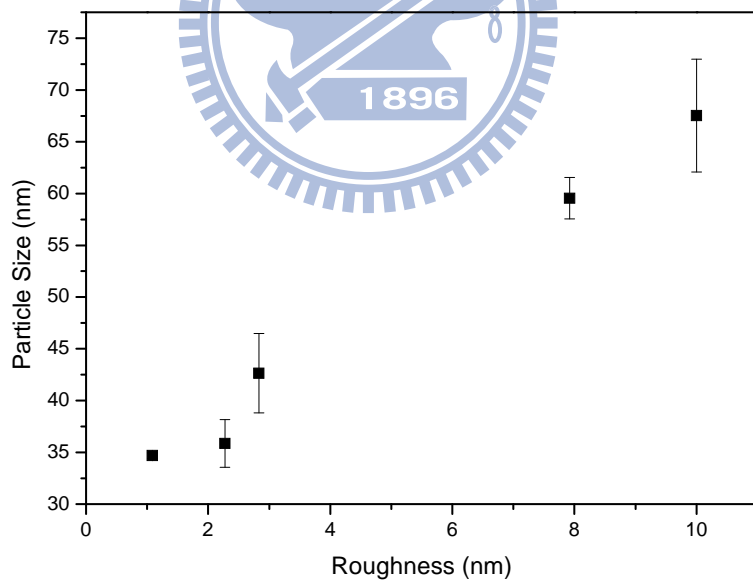


圖 4-2-8 固定能量 560V、改變離子轟擊時間，顆粒大小與表面粗糙度的關係圖

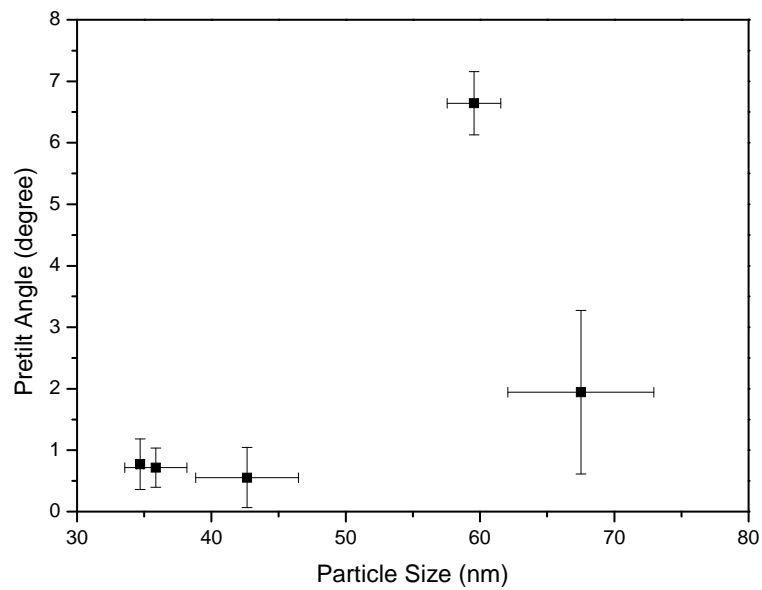


圖 4-2-9 固定能量 560V、改變離子轟擊時間，預傾角與顆粒大小的關係圖

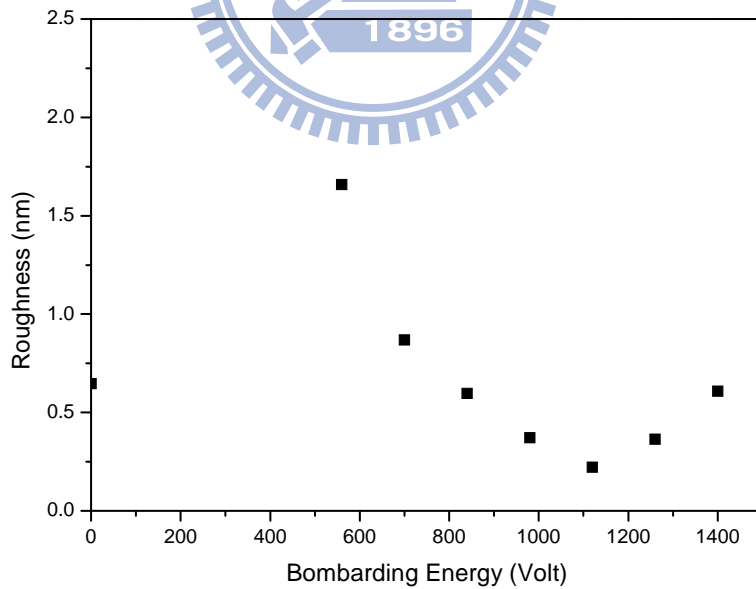


圖 4-2-10 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量其表面粗糙度

4-2-2 表面能與預傾角

將鍍上聚醯亞胺薄膜未經離子束轟擊的表面能當作參考值，並量測垂直配向方向與平行配向方向之表面能。圖 4-2-11 為固定能量 560V、改變離子轟擊時間對表面能之關係圖，由圖可知經過離子束轟擊 30 秒後的樣品其表面能就增加了約 20 mJ/m^2 ，其中非極性力經過離子轟擊只有 $4\sim 7 \text{ mJ/m}^2$ 的增加，猜測凡德瓦爾力在產生預傾角只占了很少的貢獻；而表面能增加幾乎是極性力的貢獻，但隨著離子轟擊的時間增長，氫鍵的數量越來越少，在離子轟擊 10 分鐘後將不會有變化，表示經過離子轟擊表面的氫鍵數量變多，但時間一增長氫鍵會被打掉逐漸變少，因此在改變轟擊時間長短條件下的氫鍵並不會對預傾角有影響。圖 4-2-12 則是固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量之表面能關係圖，其平行及垂直於配向方向的表面能幾乎一致；隨著離子轟擊能量的增加，表面能有些微的改變，但幾乎是沒有規律的變化，整體來講離子轟擊能量的增加不會對表面能有影響，但從 XPS 的分析中應該可以歸納出影響表面能的原因，因此推測在改變轟擊能量條件下的表面能並不會對預傾角有影響。

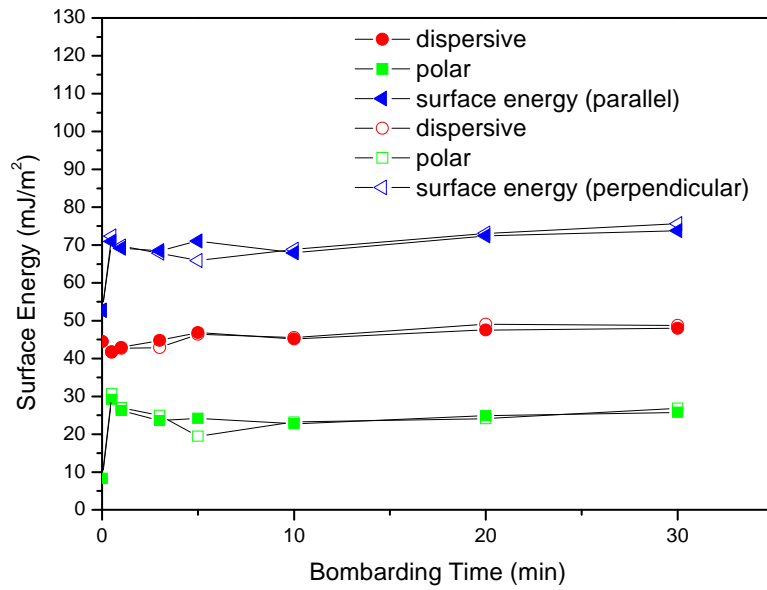


圖 4-2-11 固定能量 560V、改變離子轟擊時間的表面能

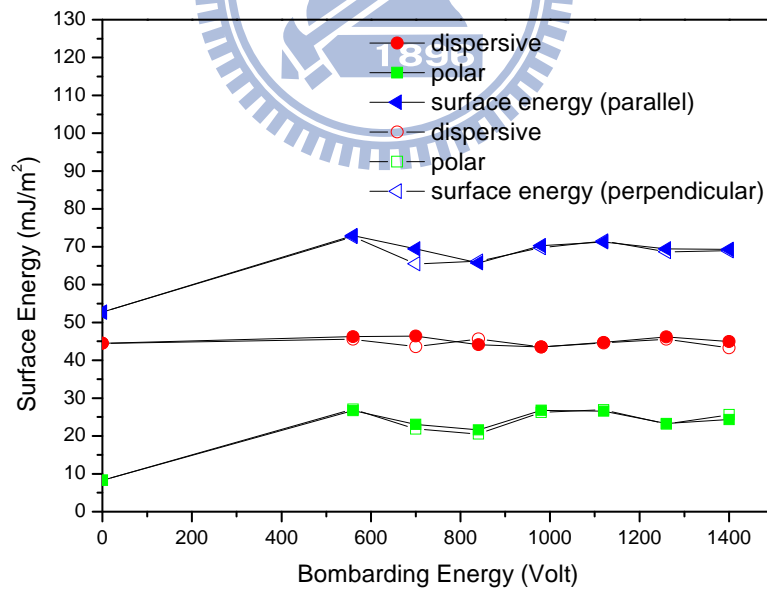


圖 4-2-12 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量的表面能

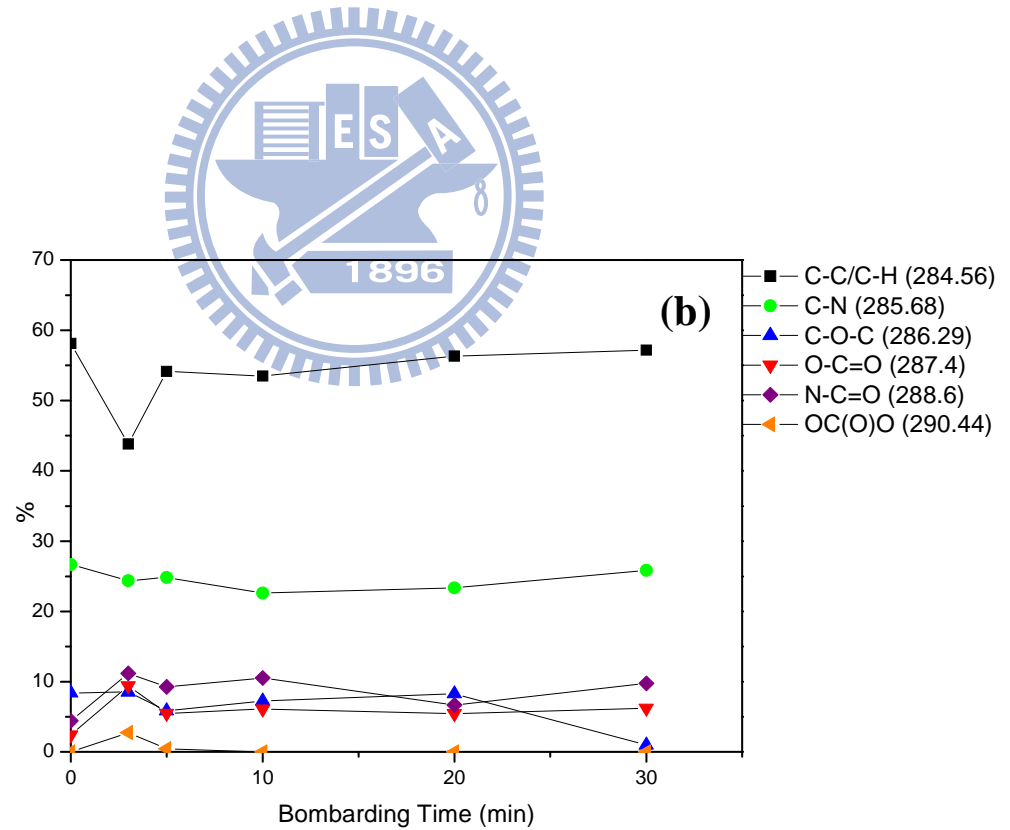
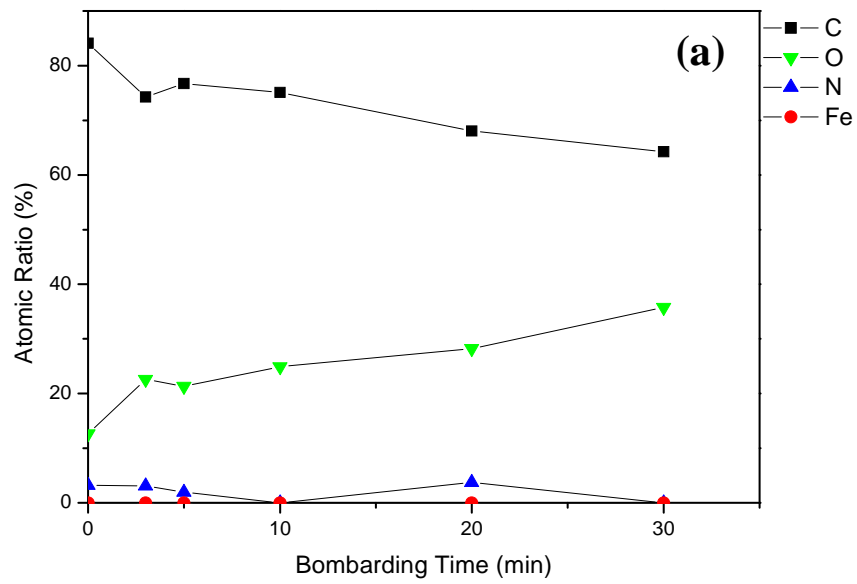
4-2-3 XPS 之分析

在配向的機制中，與液晶分子接觸並與其作用的便是經過處理後的玻璃基板表面，因此利用 XPS 對基板表面進行化學鍵結分析。首先，對基板作 Survey 掃描，以便確定基板上元素的成分，Survey 數據詳見附錄四、五。根據其峰值出現的訊號位置可推斷基板上具備的元素有：碳(C1s)、氧(O1s)、氮(N1s)及鐵(Fe2p)。利用 C-C(284.7eV)鍵結峰值的位置作為基準，對 Multiplex 訊號作化學位移(Chemical Shift)校正。由於碳及氧元素所占的比例較多，因此分別對此兩元素與其他元素之鍵結作分析，其擬合結果可參見附錄六、七。

圖 4-2-13 固定能量 560V、改變離子轟擊時間之 XPS 分析結果。由圖 4-2-13(a)可知隨著離子轟擊的時間增加，碳元素 C1s 含量逐漸減少，相對氧元素 O1s 逐漸增多；氮元素的含量並無太大改變，含量僅占整體一小部分，而未經過處理的基板表面並沒有鐵元素 Fe2p 的訊號，在經過離子轟擊後有鐵元素的訊號產生，但含量大約小於總含量的 0.1%，推測在真空度 1.2×10^{-1} Torr 的腔體中，其實氧原子還是有微量存在腔體中，經過離子轟擊基板表面塗佈的聚醯亞胺分子中的碳鏈被打斷而由氧原子產生鍵結，造成氧含量的增加、碳含量的減少。由圖 4-2-13(b)亦可看出與氧元素的鍵結含量都有增加，而碳元素的鍵結比例有下降的趨勢但幅度不大。由圖 4-2-13(c)可看出隨著轟擊時間的增長，聚醯亞胺中的 N-C=O 及 C-O-C 的含量越來越少，而 Fe₂O₃ 及 C-O-Fe 所占的比例越來越多；在轟擊 10 分鐘以內 N-C=O 及 C-O-C 的含量都還多於 Fe₂O₃ 及 C-O-Fe 所占的含量，但轟擊 20 分鐘以上 N-C=O 及 C-O-C 的含量快速變少，Fe₂O₃ 及 C-O-Fe 的含量快速增多，因此推論預傾角的產生與氧化鐵和配向膜的比例有關聯。

另一部分固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量之 XPS 分析結果如圖 4-2-14 所示。在腔體中的氫離子與少量氧離子打斷原本碳鏈，但氫離子不與其他元素鍵結，只有氧離子與配向膜產生鍵結，導致基板表面碳含量減少、氧含量逐漸增高，且鐵元素含量有隨著能量增加而增加，推測在高能量的轟擊過程中，雖然打斷了碳鏈但也將電極中的鐵元素打出來，沉積在玻璃基板上，如圖 4-2-14(a)。單看碳元素與其他元素產生的鍵結情形，由圖 4-2-14(b)看出 C-N 鍵與 C-C 鍵有微小的減少趨勢，整體來看沒有太大的變化。圖 4-2-14(c)更明顯看出配向膜中 N-C=O 與 C-O-C 的比例下降很快，相對的氧化鐵的沉積速率越來越快，因此，推論隨著離子束能量越高，氧化鐵沉積量會越來越多。

綜合以上 XPS 的結果可推論，隨著離子束能量的增加或是離子轟擊時間的增長，氧化鐵的沉積量會越來越多。在低能量短時間內 5 分鐘內，才有離子轟擊產生鍵結斷裂的效果，當轟擊時間超過 5 分鐘鐵元素就會開始沉積，並且隨著時間的增加沉積速度越快；而在高能量的部分，C-O-Fe 與氧化鐵的含量都超過配向膜的含量，再搭配圖 4-2-4，氧化鐵顆粒隨能量增加顆粒變小單位面積下的顆粒數變多，表示氧化鐵已逐漸覆蓋配向膜。



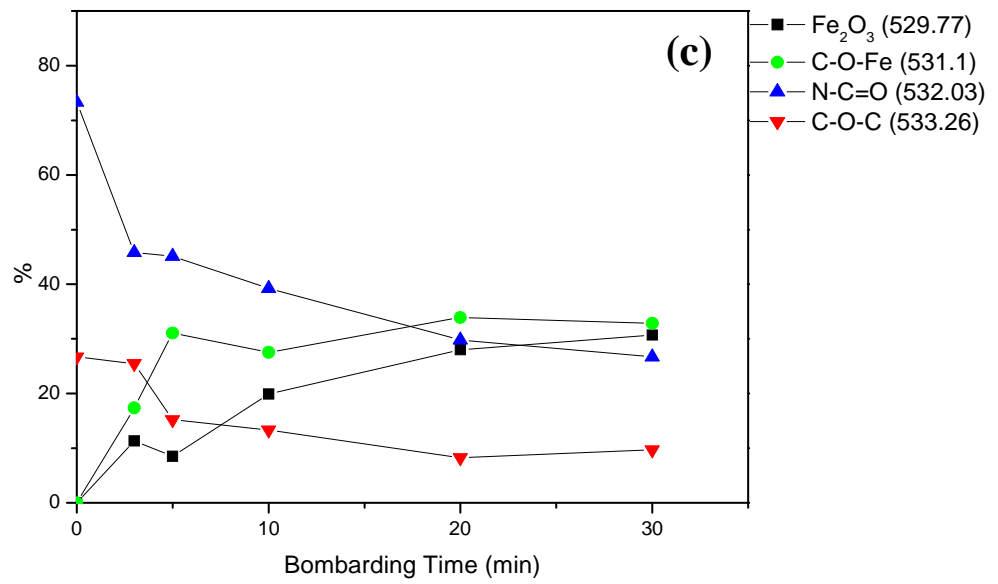
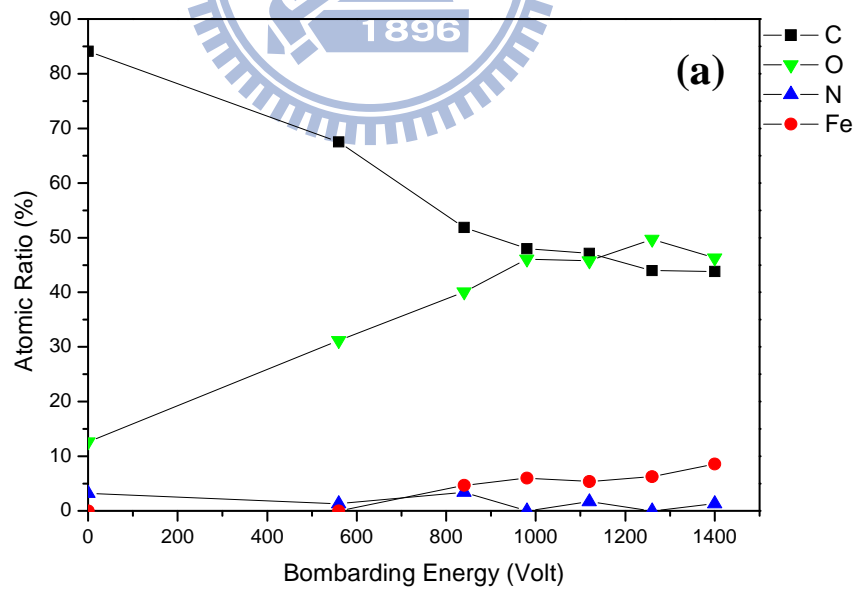


圖 4-2-13 固定能量 560V、改變離子轟擊時間的 XPS 分析結果

(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



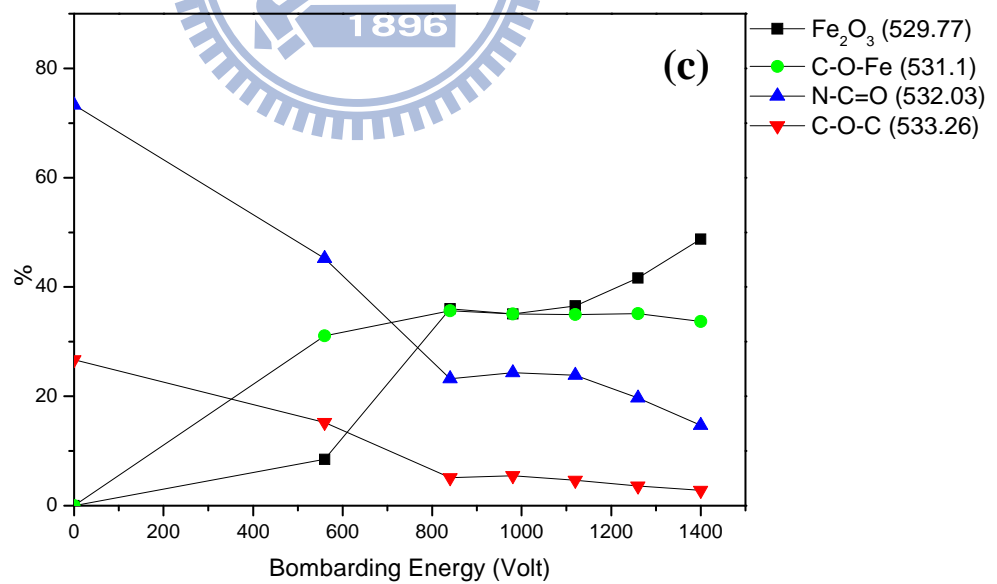
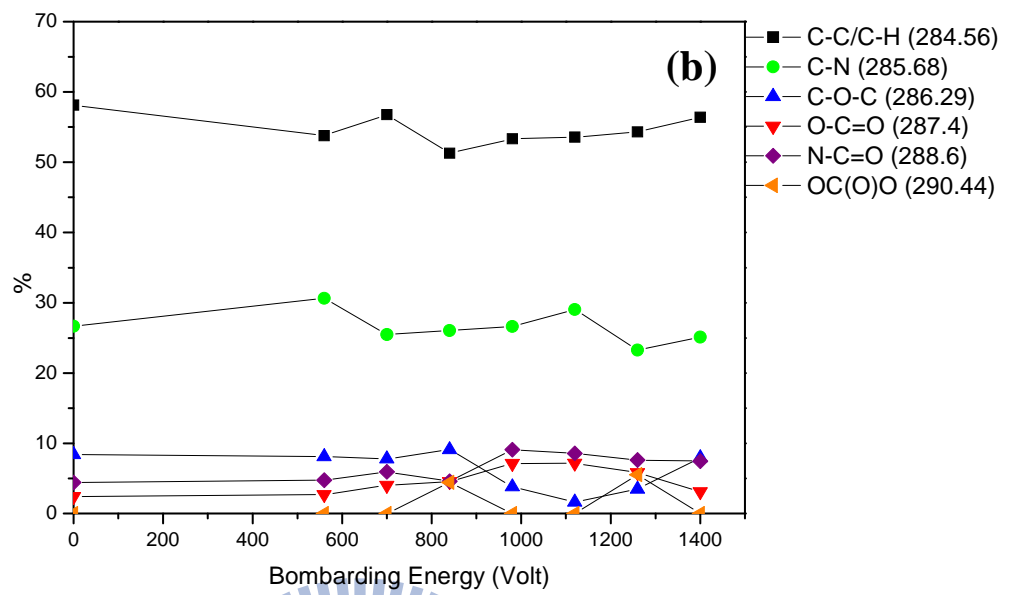


圖 4-2-14 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量的 XPS 分析結果

(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

4-3 電漿束系統處理後的表面分析

4-3-1 AFM 與 SEM 表面分析

利用電漿束處理過的基板表面會因為處理的條件使表面地貌改變，此外，經過電漿處理過的樣品表面會沉積一層氧化鐵(經由 XPS 分析得知)，而液晶樣品的配向效果或許與表面粗糙度及氧化鐵顆粒大小有關，因此將經過電漿束處理過的玻璃基板進行 AFM 掃描分析，附錄八為固定能量 420V、改變電漿處理時間之 AFM 俯視圖。圖 4-3-1 為固定能量 420V、改變電漿處理時間之 AFM 照片。在未經過電漿處理的聚醯亞胺薄膜表面是相當平坦；但隨著電漿處理時間的增長，表面的氧化鐵顆粒越來越大，並且與圖 4-3-2 固定能量 420V、改變電漿處理時間的 SEM 照片做對照，在電漿處理 20 分鐘後的氧化鐵有明顯互相聚集的現象。

附錄九為固定能量 560V、改變電漿處理時間之 AFM 俯視圖。圖 4-3-3 則是固定能量 560V、改變電漿處理時間之 AFM 照片。圖中隨著處理時間的增長，氧化鐵顆粒也有越來越大的現象。由圖 4-3-4 固定能量 560V、改變電漿處理時間之 SEM 照片可看出，在電漿處理 10 分鐘就已經有聚集的現象，且氧化鐵顆粒聚集的方向與電漿處理的方向平行，皆為由上往下聚集，並且在相同時間處理下氧化鐵的顆粒較能量 420V 的大。

附錄十為固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之 AFM 俯視圖。圖 4-3-5 為固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之 AFM 照片。由圖中看出在能量 420V~700V 的條件下，氧化鐵的顆粒有變大的趨勢，而能量大於 840V 後，氧化鐵顆粒會隨著能量的變高而變小；而在電漿能量 840V 的條件處理下，氧化鐵的顆粒有突然變大的現象。對照圖 4-3-6 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之 SEM 照片，由圖中可看出與 AFM 有相同結果。

利用 AFM 的掃描圖片計算表面粗糙度與氧化鐵顆粒大小。圖 4-3-7

為固定能量 420V、改變電漿處理時間之表面粗糙度，由圖可知，隨著電漿處理的時間增加，樣品表面粗糙度也會隨之增加。圖 4-3-8 為固定能量 420V、改變電漿處理時間之顆粒大小，此部分電漿處理時間增加也會使氧化鐵顆粒變大。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 4-3-11、圖 4-3-12 及圖 4-3-13。由上述三張圖可知預傾角、顆粒大小及表面粗糙度三者皆有關聯，故推測調變預傾角之大小與表面粗糙度及顆粒大小皆有關聯。

圖 4-3-9 為固定能量 560V、改變電漿處理時間對表面粗糙度之關係圖，隨著電漿處理的時間增長，基板表面粗糙度也隨之增加，與能量 420V 有相同結果，處理三分鐘的粗糙度受到樣品基底的不平整影響而稍有提升。圖 4-3-10 為固定能量 560V、改變電漿處理時間之顆粒大小，由圖可知，隨電漿處理的時間增長，表面顆粒亦隨之增大。此外，對固定能量 560V、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 4-3-14、圖 4-3-15 及圖 4-3-16。由上述三張圖可知預傾角、顆粒大小及表面粗糙度三者皆有關聯，故推測調變預傾角之大小與表面粗糙度及顆粒大小皆有關聯，並證實了先前所做的推測。

固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之表面粗糙度，如圖 4-3-17 所示，有隨著電漿處理時間增長，表面粗糙度變小的趨勢，在 560V 與 700V 之間表面粗糙度有個很大的落差。固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之顆粒大小，大致上隨著電漿束能量增大，基板表面顆粒大小也隨之變小；因此，可推測調變預傾角的機制與玻璃基板表面顆粒大小有關係。

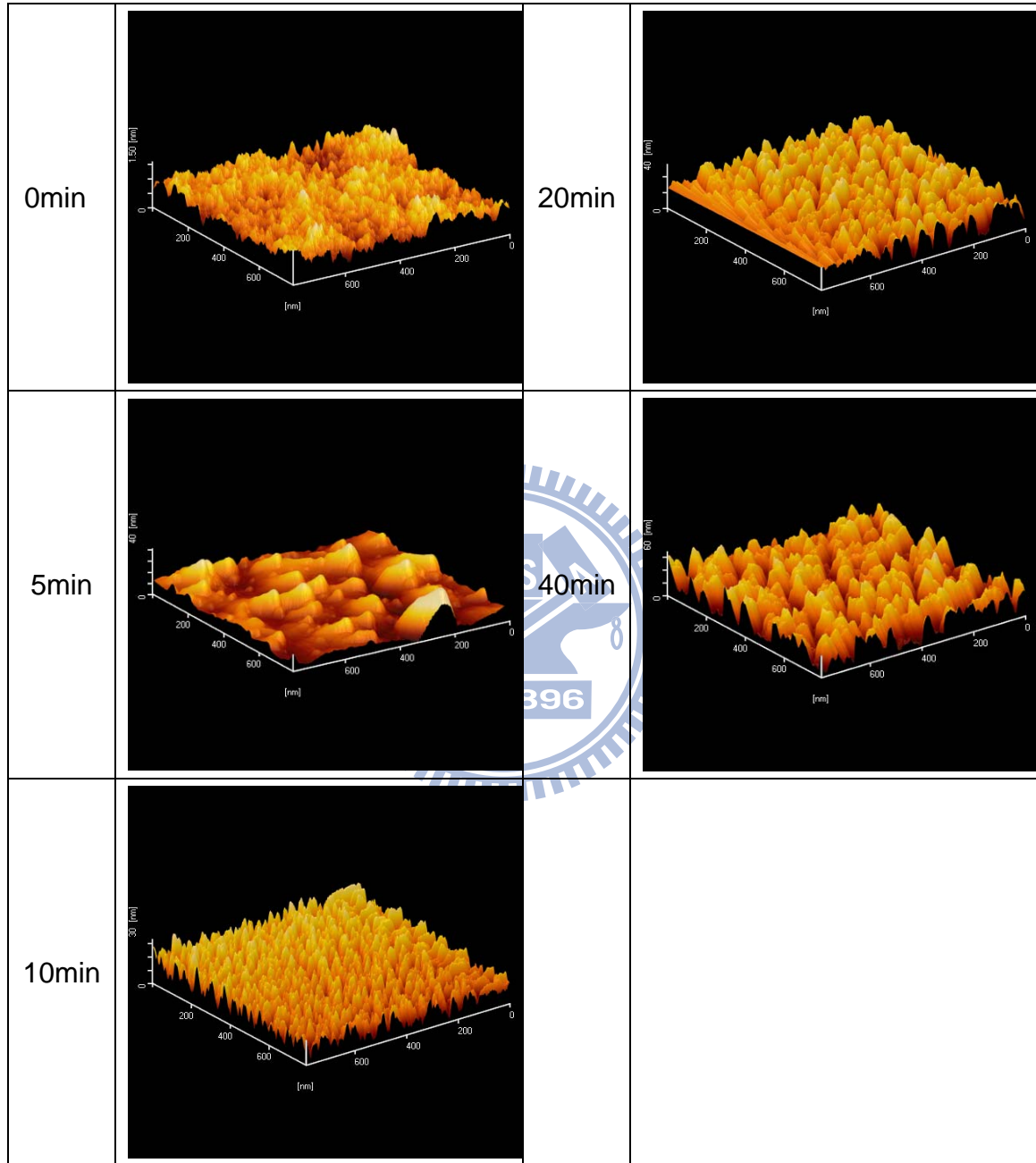


圖 4-3-1 固定能量 420V、改變電漿處理時間之 AFM 圖

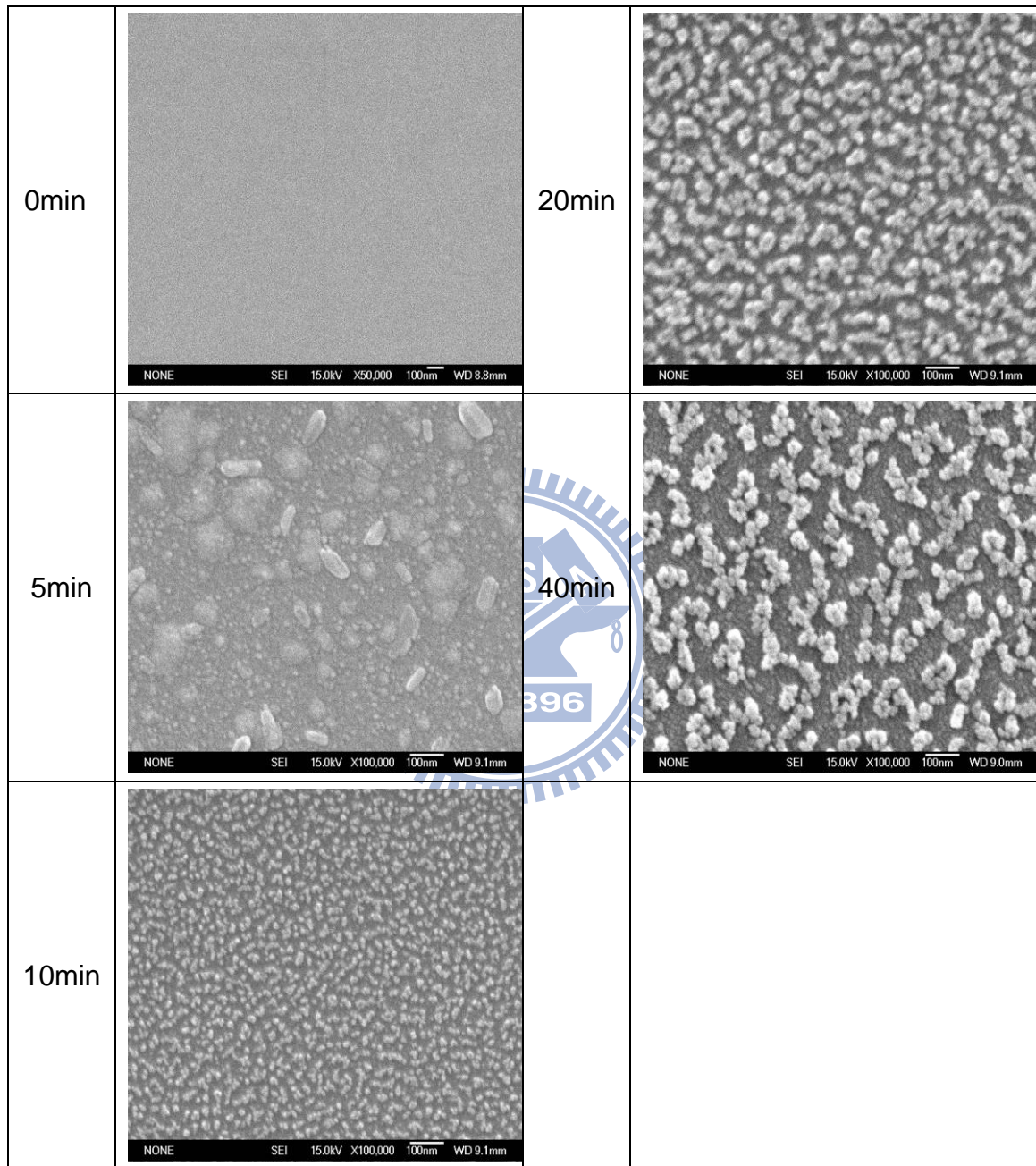


圖 4-3-2 固定能量 420V、改變電漿處理時間之 SEM 圖

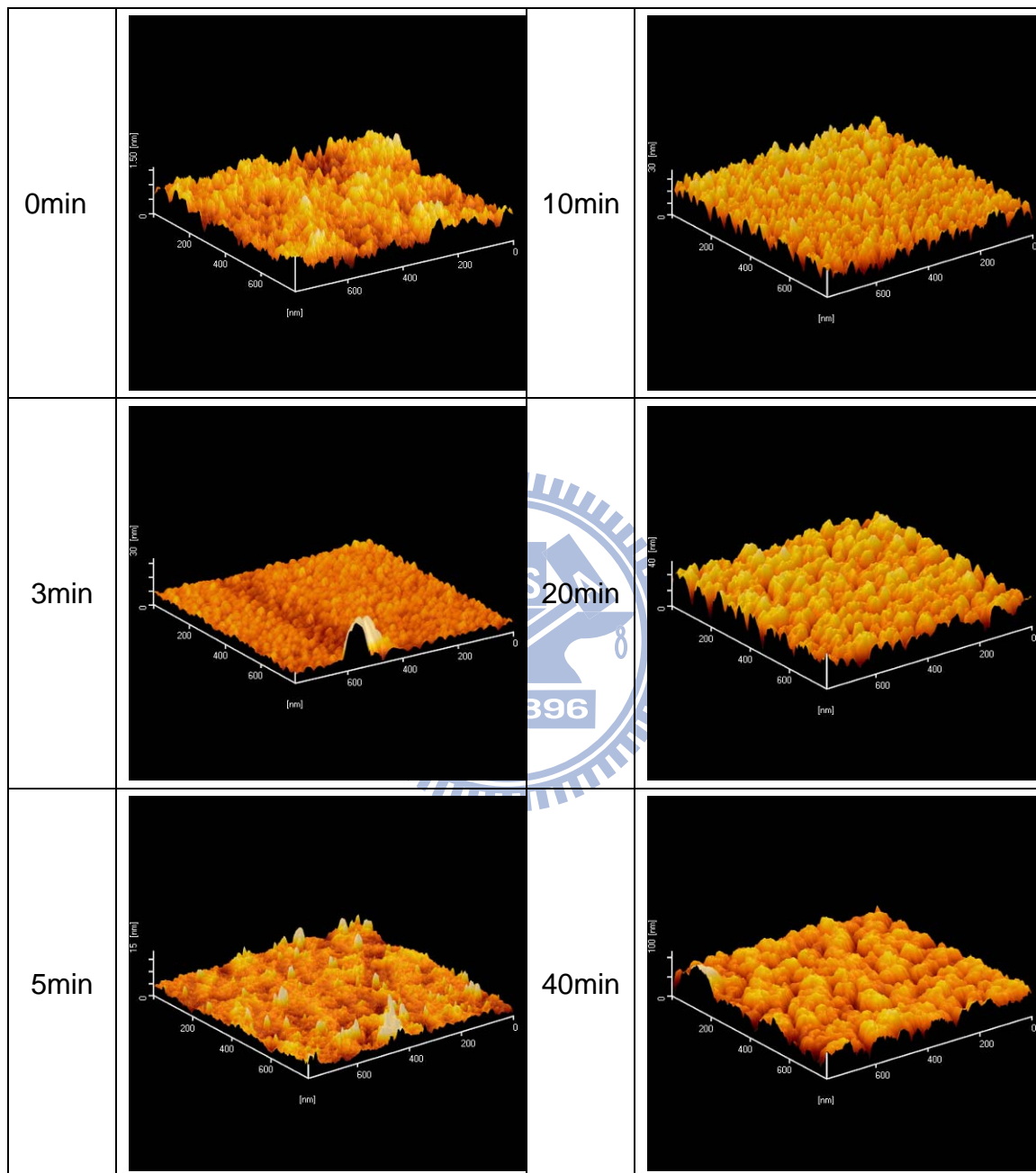


圖 4-3-3 固定能量 560V、改變電漿處理時間之 AFM 圖

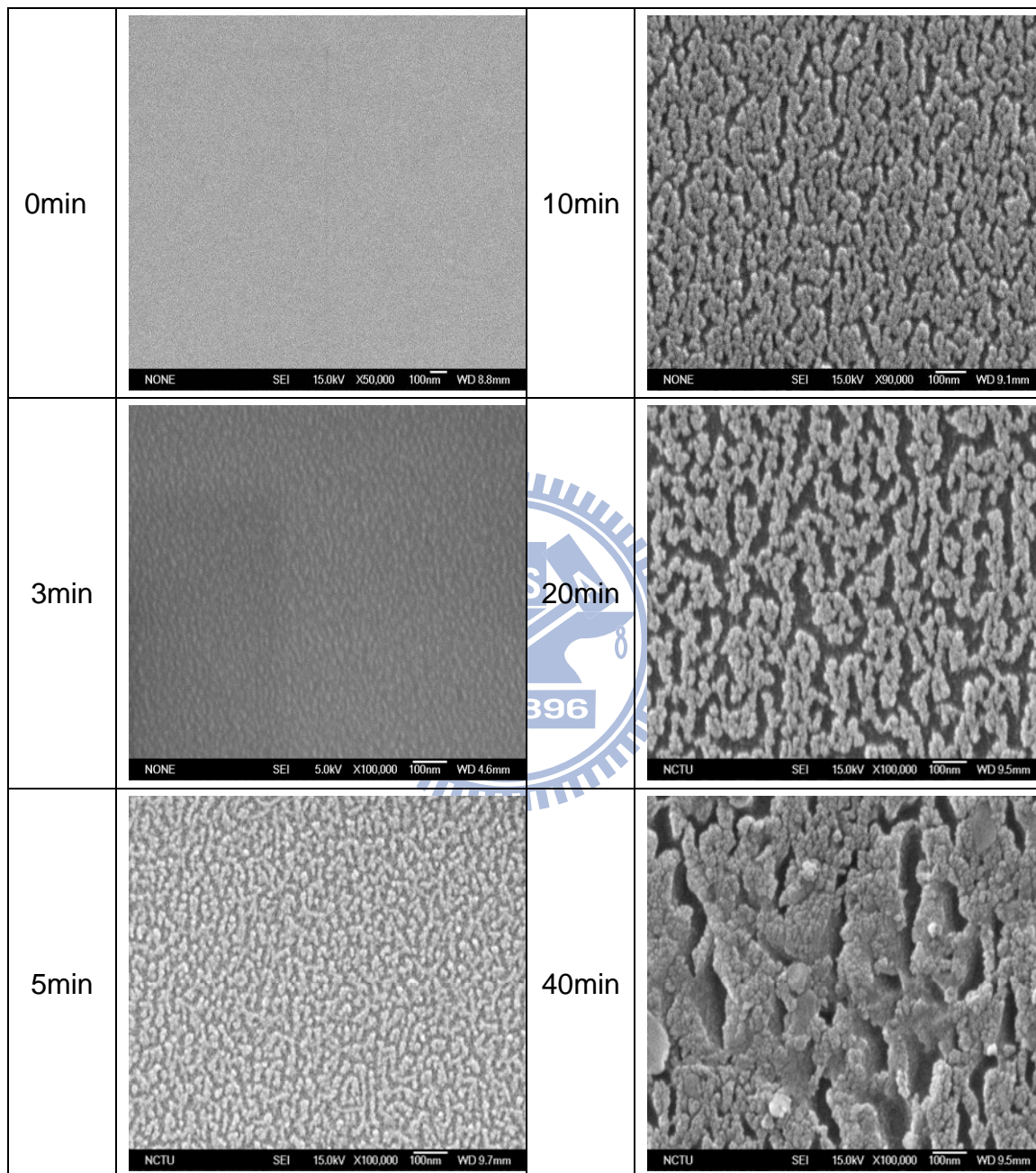


圖 4-3-4 固定能量 560V、改變電漿處理時間之 SEM 圖

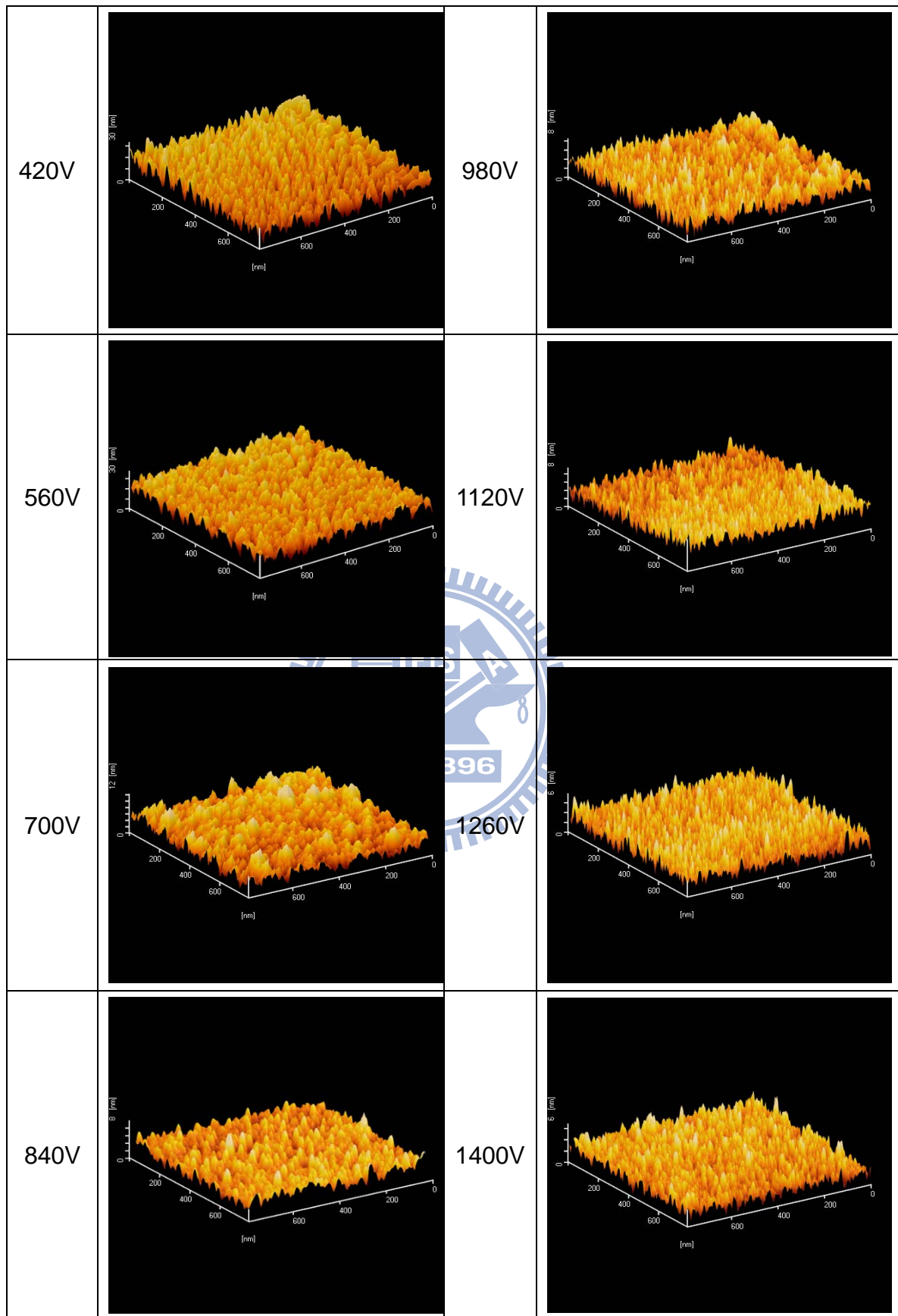


圖 4-3-5 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之 AFM 圖

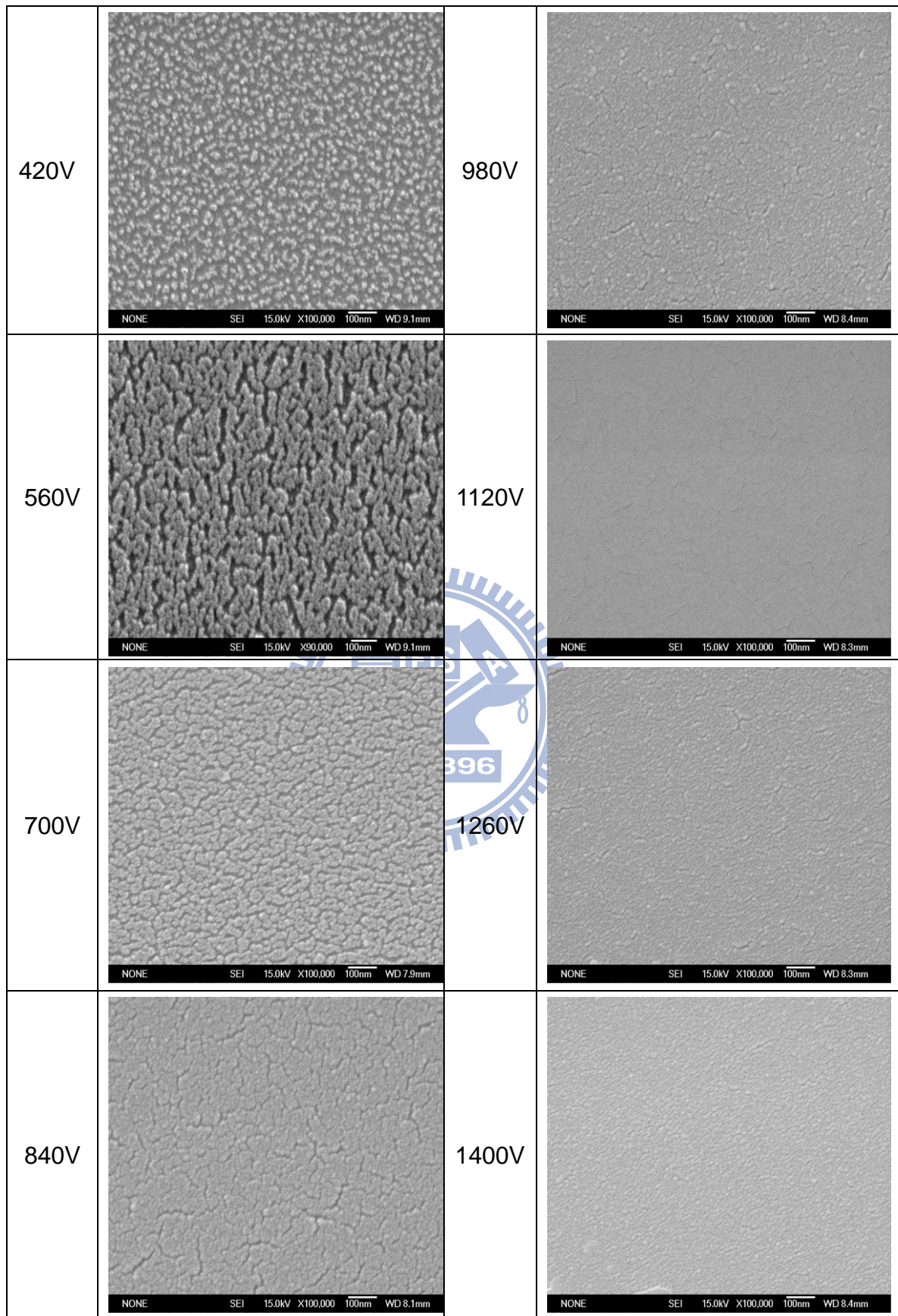


圖 4-3-6 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之 SEM 圖

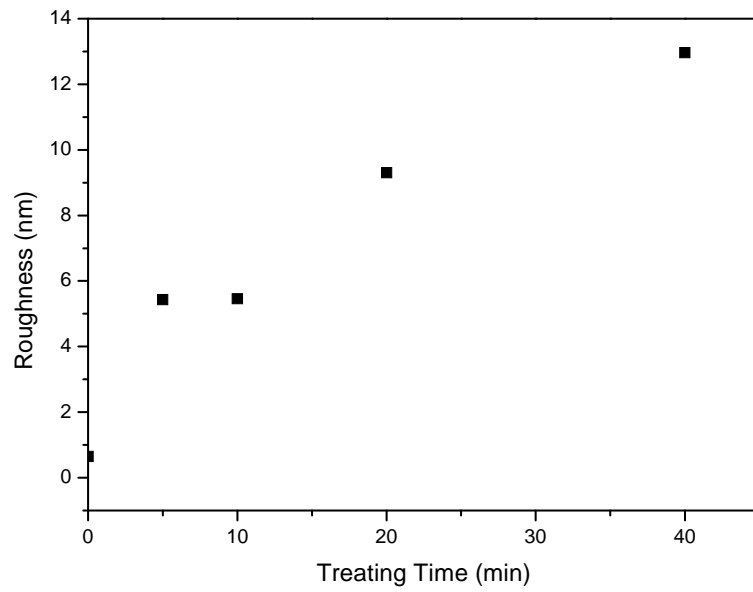


圖 4-3-7 固定能量 420V、改變電漿處理時間其表面粗糙度

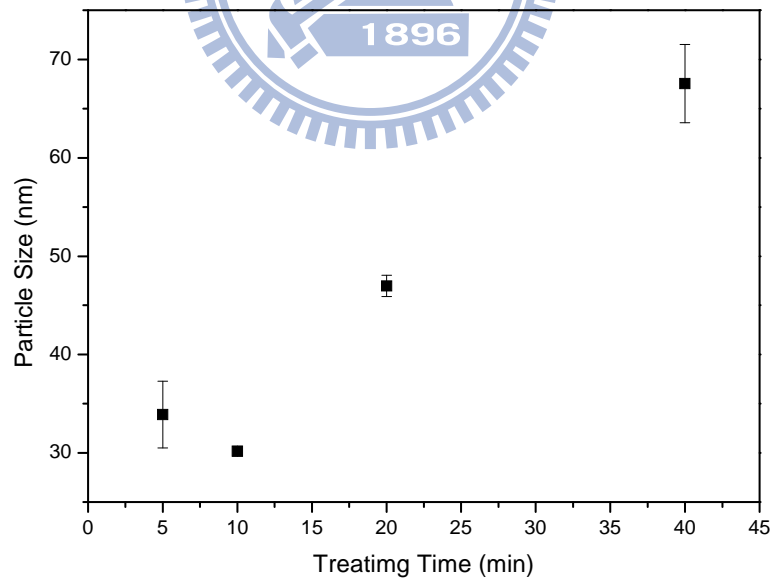


圖 4-3-8 固定能量 420V、改變電漿處理時間的顆粒大小

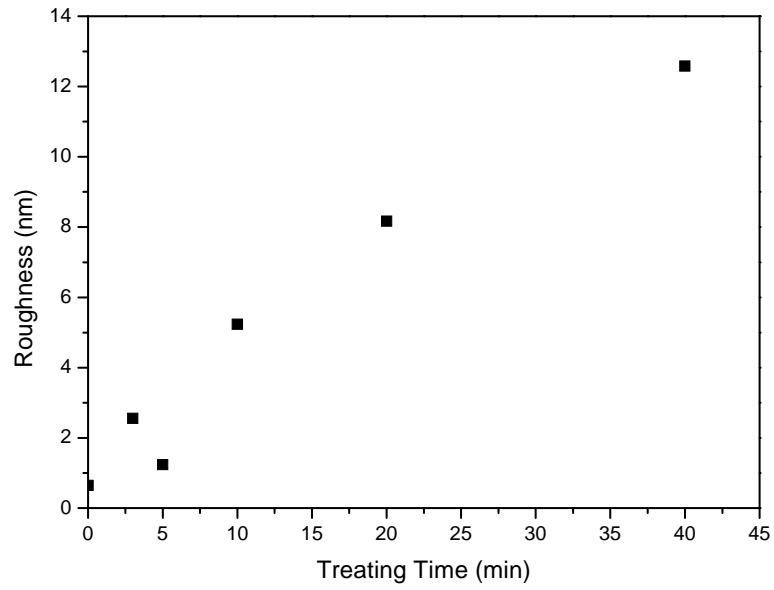


圖 4-3-9 固定能量 560V、改變電漿處理時間其表面粗糙度

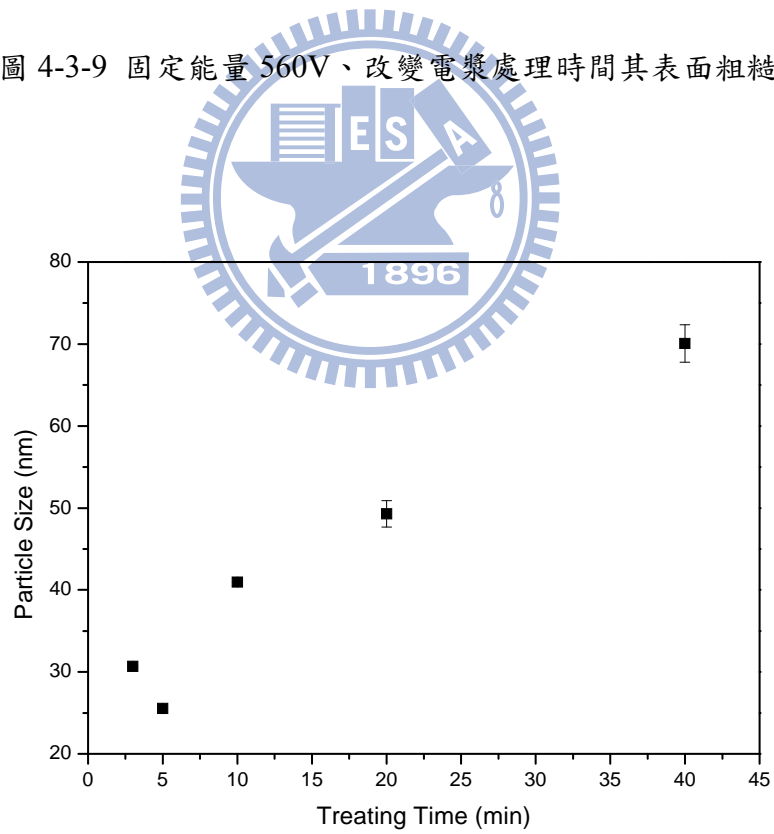


圖 4-3-10 固定能量 560V、改變電漿處理時間的顆粒大小

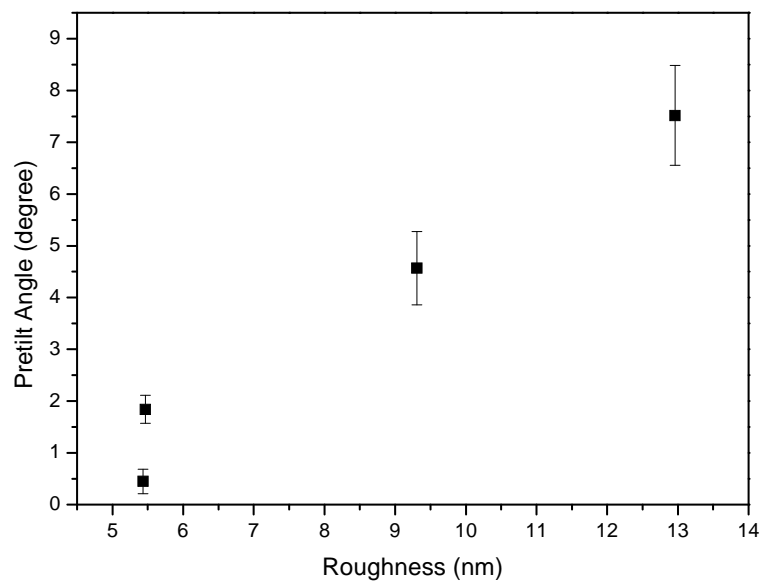


圖 4-3-11 固定能量 420V、改變電漿處理時間，預傾角與表面粗糙度的關係圖

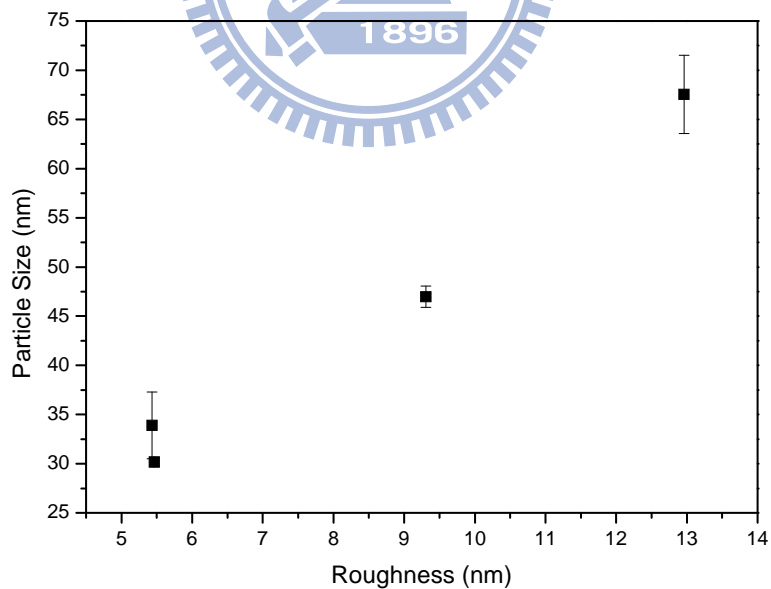


圖 4-3-12 固定能量 420V、改變電漿處理時間，顆粒大小與表面粗糙度的關係圖

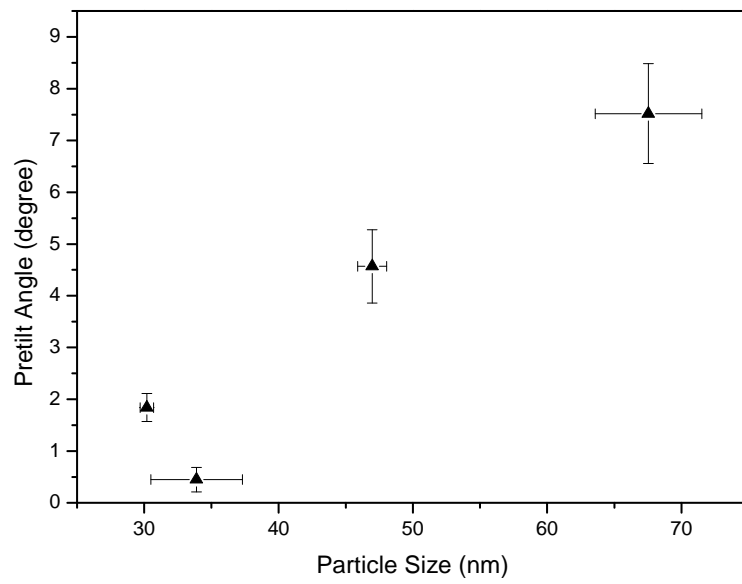


圖 4-3-13 固定能量 420V、改變電漿處理時間，預傾角與顆粒大小的關係圖

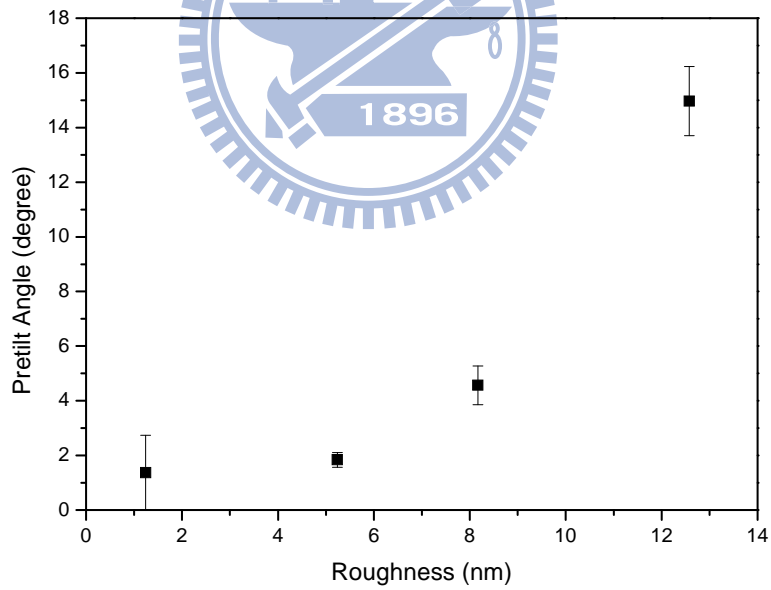


圖 4-3-14 固定能量 560V、改變電漿處理時間，預傾角與表面粗糙度的關係圖

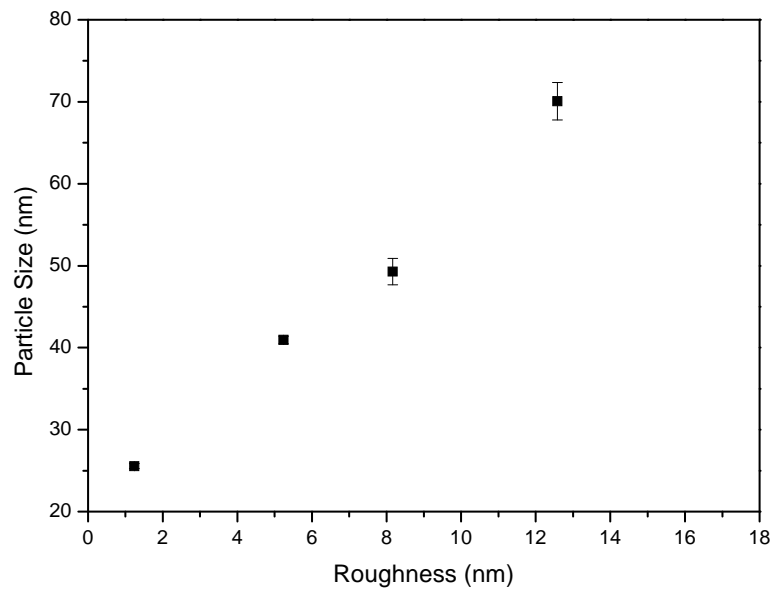


圖 4-3-15 固定能量 560V、改變電漿處理時間，顆粒大小與表面粗糙度的關係圖

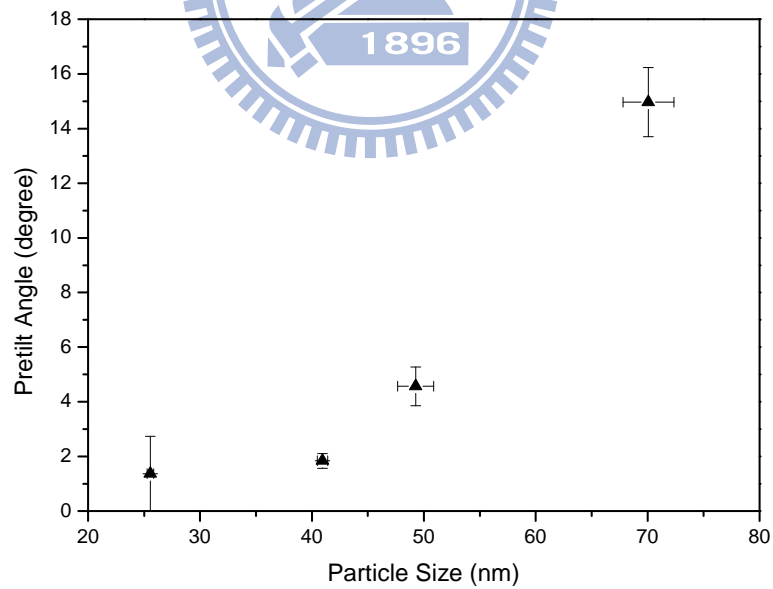


圖 4-3-16 固定能量 560V、改變電漿處理時間，預傾角與顆粒大小的關係圖

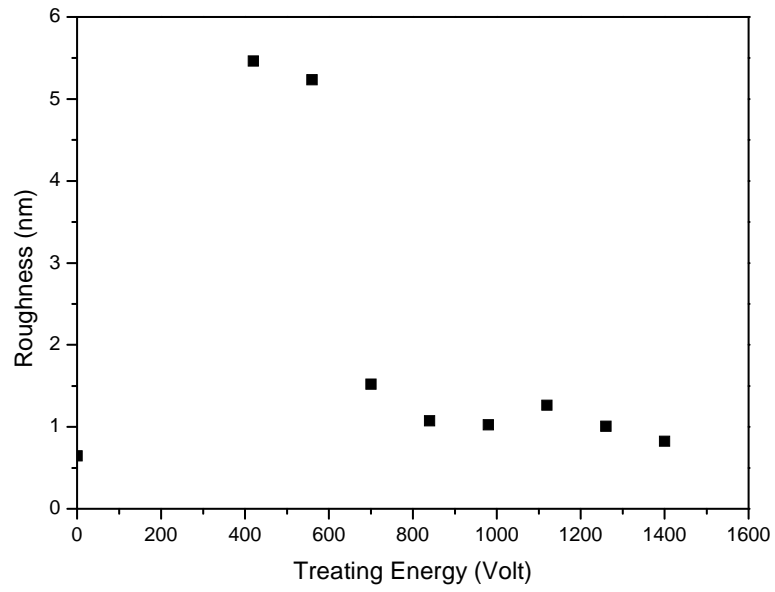


圖 4-3-17 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量其表面粗糙度

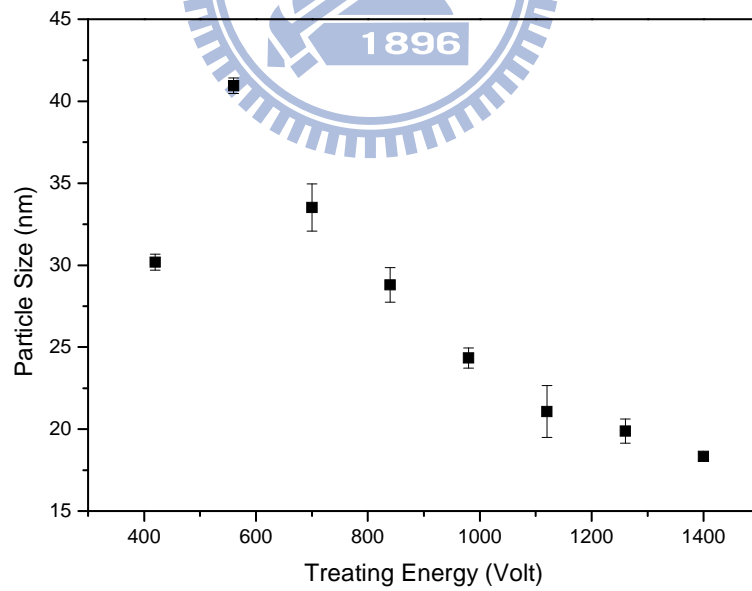


圖 4-3-18 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量的顆粒大小

4-3-2 表面能與預傾角

將鍍上聚醯亞胺薄膜未經電漿處理的表面能當作參考值，並量測垂直配向方向與平行配向方向之表面能。圖 4-3-19 為固定能量 560V、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表面能增加約 25mJ/m^2 ，隨著電漿處理時間的增加，表面能也隨之緩慢增加，當電漿處理時間達到 20 分鐘其表面能已達飽和；非極性力經過電漿處理有 5mJ/m^2 的增加，在處理 5 分鐘時非極性能已達飽和，推測表面能對預傾角的調變影響不大；而在分別量測平行及垂直於配向方向的表面能，兩方向之表面能幾乎一致。圖 4-3-20 則是固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之表面能關係圖，隨著電漿能量的增加，表面能有些微減小，整體而言變化不大，不足以影響預傾角的調變；推測經過電漿處理後，基板表面的氧化鐵顆粒是表面能有大幅度改變的因素，由 AFM 分析出的氧化鐵顆粒的大小與表面能有相同的趨勢。



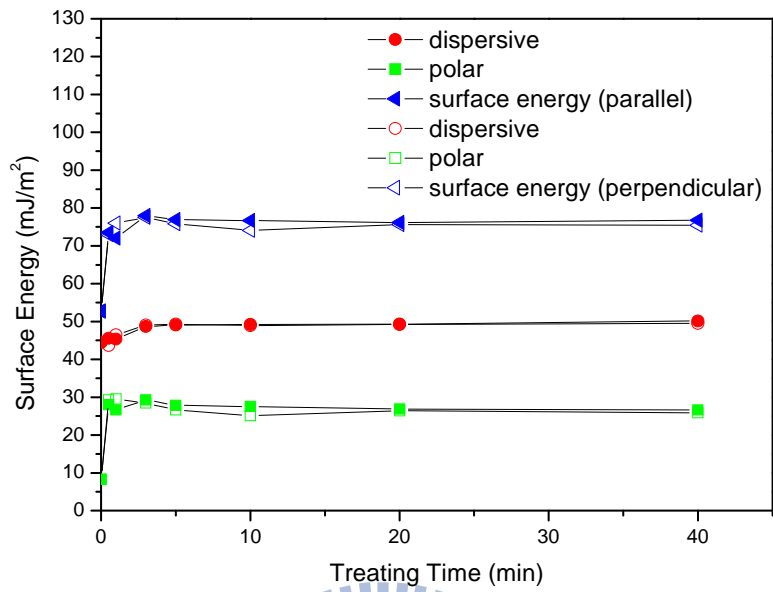


圖 4-3-19 固定能量 560V、改變電漿處理時間的表面能

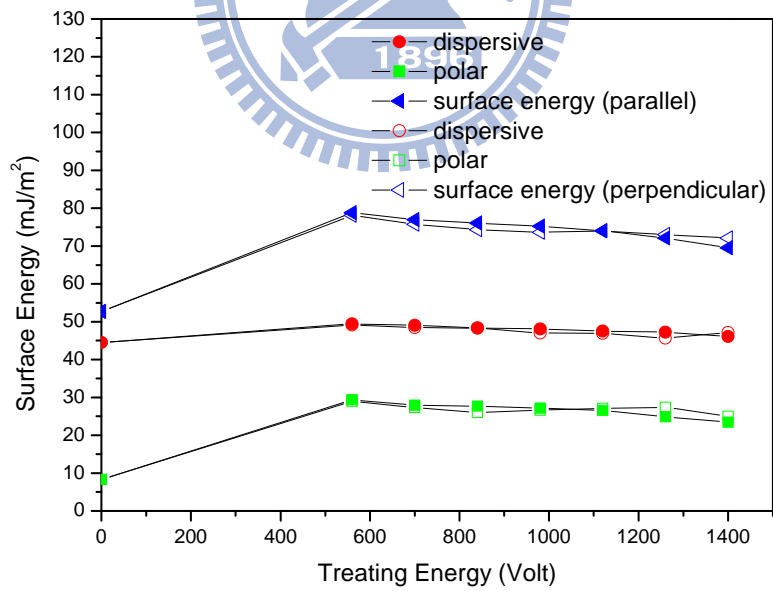


圖 4-3-20 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量的表面能

4-3-3 XPS 之分析

在配向的機制中，與液晶分子接觸並與其作用的便是經過處理後的玻璃基板表面，因此利用 XPS 對基板表面進行化學鍵結分析。首先，對基板作 Survey 掃描，以便確定基板上元素的成分，Survey 數據詳見附錄十一、十二。根據其峰值出現的訊號位置可推斷基板上具備的元素有：碳(C1s)、氧(O1s)、氮(N1s)及鐵(Fe2p)。利用 C-C(284.7eV)鍵結峰值的位置作為基準，對 Multiplex 訊號作化學位移(Chemical Shift)校正。由於碳及氧元素所占的比例較多，因此分別對此兩元素與其他元素之鍵結作分析，其擬合結果可參見附錄十三、十四。

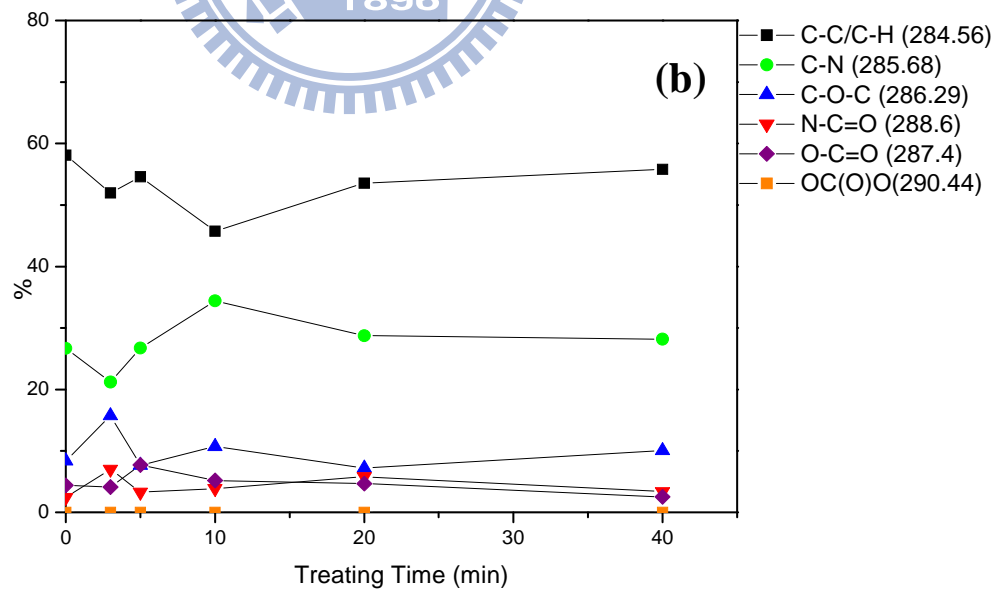
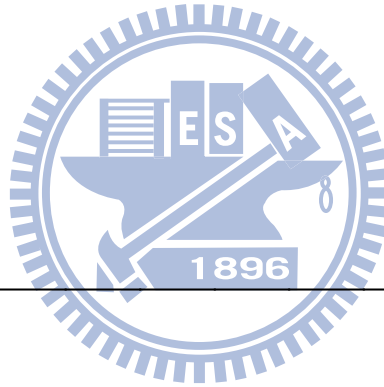
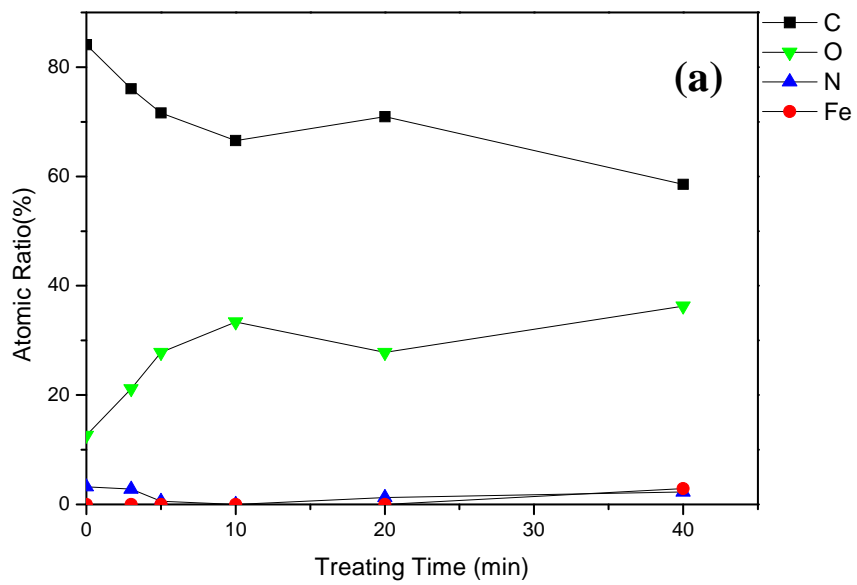
圖 4-3-21 為固定能量 560V、改變電漿處理時間之 XPS 分析結果。由圖 4-3-21(a)可知隨著電漿處理時間增加，碳元素含量逐漸減少，氧元素逐漸增多，氮元素只有微量的減少；在未經過電漿處理的基板表面沒有鐵的訊號，在經過電漿處理後卻有少量的鐵元素產生，推測應該是氬離子撞擊上電極將鐵元素打出沉積在玻璃基板上。由此可知經過電漿處理時，鐵元素沉積在配向膜之上並與腔體內的氧結合形成氧化鐵，因為配向膜被鐵覆蓋住，造成碳元素的比例變少。由圖 4-3-21(b)可以得到映証，所有與碳有關的鍵結經過電漿處理後沒有太大的變化。

另一部分固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之 XPS 分析結果如圖 4-3-22 所示。在腔體中氬離子與氧離子撞擊鐵靶材，另一部分氬離子與少量氧離子也會撞擊玻璃基板，打斷配向膜分子的鍵結並與其斷鍵產生鍵結，其中 C-C 鍵鍵能最低，因此被打斷的機會較高，導致基板表面的碳含量逐漸減少、氧含量逐漸增多，如圖 4-3-22(a)所示。由圖 4-3-22(b)看出隨著能量增加，與碳元素的鍵結量沒有甚麼太大的變化。由圖 4-3-22(c)看出隨能量的增加，配向膜中 N-C=O 與 C-O-C 的比例下降迅速，反觀氧

化鐵與 C-O-Fe 的含量快速增加，並且由圖 4-3-6 看出隨能量的增加，氧化鐵顆粒越來越密，表示氧化鐵逐漸覆蓋配向膜。

綜合以上 XPS 的結果可知，隨電漿束含量的增加或電漿處理時間增長，皆會使氧化鐵的沉積量變多。低能量處理時，氧化鐵沉積速度慢，必須經長時間處理含量才會多，並且會有聚集的現象；而高能量處理時，因為氧化鐵沉積速度快，顆粒堆疊的密度高，因此由圖 4-3-22(c)看出在 1120V 之後的能量配向膜的含量已經逐漸偵測不到訊號了。





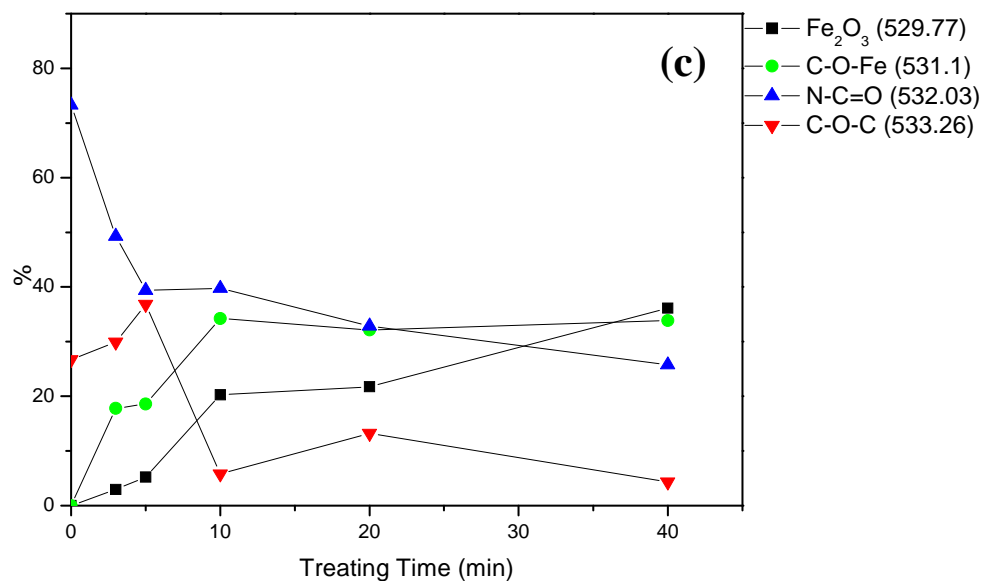
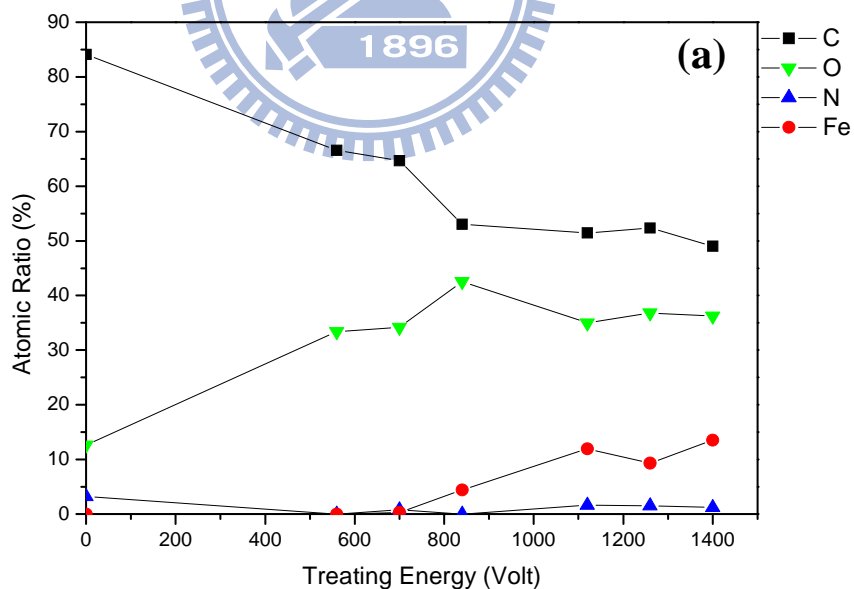


圖 4-3-21 固定能量 560V、改變電漿處理時間的 XPS 分析結果

(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



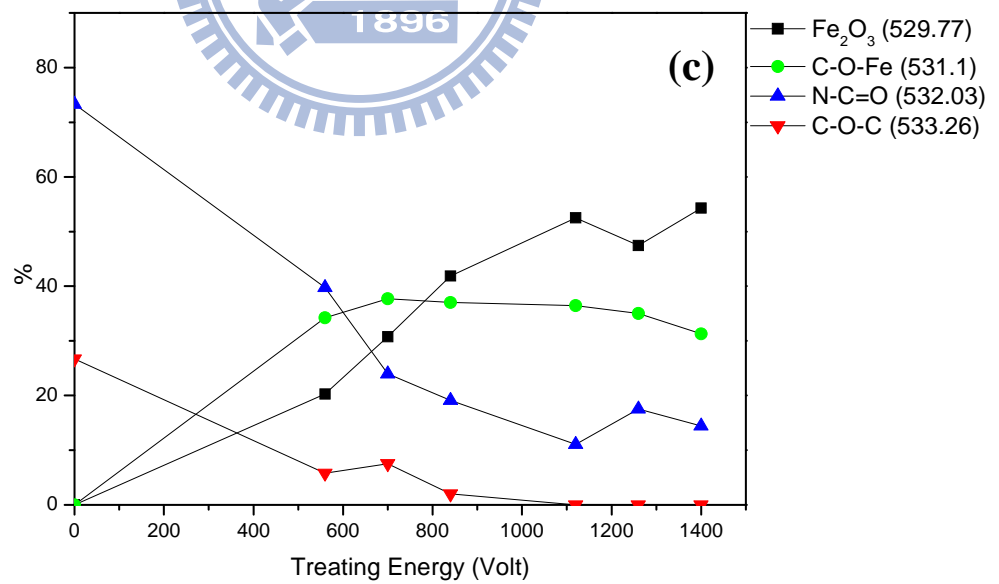
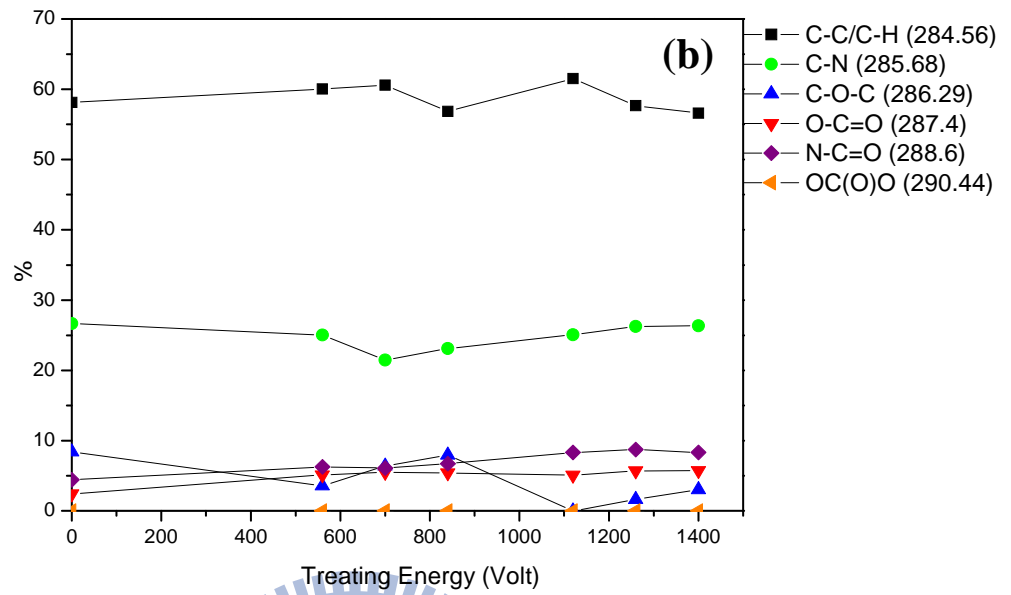


圖 4-3-22 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量的 XPS 分析結果

(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

4-4 綜合討論

4-4-1 固定能量 560V、改變離子轟擊時間的分析

由圖 4-1-4 看出在轟擊時間 10 分鐘內的樣品預傾角幾乎是沒有改變，但轟擊時間過了 10 分鐘預傾角開始變大，而從圖 4-2-2 的 SEM 的照片中看出轟擊 10 分鐘內的表面沒有明顯的顆粒，由圖 4-2-5 與圖 4-2-6 的 AFM 分析圖中看出顆粒大小都在 40 nm 以內、表面粗糙度都在 3 nm 以下，並且由 XPS 的分析圖 4-2-13(c) 看出在轟擊 5 分鐘以內氧化鐵的含量都還在 10% 以內，因此在轟擊 5 分鐘內的樣品都還不算是被氧化鐵污染，證明預傾角的調變還是由氧化鐵顆粒造成。

4-4-2 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量的分析

由於長時間的轟擊下會產生氧化鐵的污染物，因此選定 5 分鐘作為改變能量的一不變因數，由圖 4-1-9 看出隨著轟擊的能量增加，預傾角有變小並且液晶分子幾乎完全躺在表面上，從圖 4-2-10 改變轟擊能量的表面粗糙度與預傾角有相同的趨勢，推測預傾角與表面粗糙度有關聯，不過從圖 4-2-4 的 SEM 圖中看出在高能量的表面已經有沉積明顯的氧化鐵顆粒，並且由圖 4-2-14(c) XPS 的氧元素鍵結分析圖中看出轟擊能量超過 560V 的樣品中氧化鐵含量已超過 10%，原因是在高能量轟擊下就算在短時間內氧化鐵沉積的速率還是很快，表示說高於 560V 的樣品都算是被氧化鐵污染，因此離子轟擊樣品的能量必須考慮在 560V 以下的能量並且時間必須小於 5 分鐘。

4-4-3 固定能量 560V、改變電漿處理時間的分析

由圖 4-1-14 看出隨著電漿處理的時間增加預傾角亦隨之增加，最大預

傾角可達到 15° 。從 SEM 圖 4-3-4 看出隨著時間的增加，表面的氧化鐵顆粒越來越大並且有聚集的現象，尤其是在處理 40 分鐘的表面氧化鐵顆粒聚集的方向似乎有一方向性，因此推論氧化鐵在堆積時已經是有朝某一方向的堆積，經過長時間的堆積很明顯看出堆積的方向，很可能是造成配向的原因之一；另外，由圖中可看出隨著氧化鐵顆粒聚集越來越大，相對的配向膜所裸露出的面積也越來越大，在預傾角的調變上似乎是配向膜與氧化鐵在進行拉距的結果。透過 AFM 的分析顆粒大小與表面粗糙度，由圖 4-3-14 與圖 4-3-16 看出預傾角的大小與顆粒大小及表面粗糙度有正向趨勢。從 XPS 分析中看出的確氧化鐵與 C-O-Fe 鍵的含量隨電漿處理的時間增長而變高，由圖 4-3-21(c) 看出在處理 10 分鐘後的 C-O-Fe 鍵含量已趨近飽和，氧化鐵含量則還持續在增加，證明 SEM 照片上的顆粒是氧化鐵。

4-4-4 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量的分析

圖 4-1-19 看出隨電漿處理能量增加的預傾角並不會隨之增加，在 840V 以後的高能量的預傾角皆無一趨勢；因此從 AFM 分析表面粗糙度與顆粒大小得圖 4-3-17 與圖 4-3-18，看出表面粗糙度隨電漿處理能量增加表面粗糙度逐漸變小，顆粒大小則是隨能量增加先增後減。比較 420V 與 840V 的預傾角兩者差不多，並且兩者的顆粒大小也差不多，推測 840V 的預傾角變小的原因之一是顆粒的大小。由 XPS 分析中由圖 4-3-22(c) 可看出 840V 以上的樣品表面的配向膜成分已經幾乎看不到訊號，表示高能量電漿處理產生的氧化鐵將表面完全佔據，形成很小的顆粒但堆積很密、表面粗糙度大約 1 nm，因此不像低能量長時間一樣形成聚集的氧化鐵顆粒，使得無法得到較大的預傾角。

4-5 對比度

由於本實驗的條件下製作出的液晶樣品皆為水平配向，因此利用正交偏振片下旋轉液晶樣品來觀察其配向效果，當配向方向與偏光片之透光軸平行時，可觀察到最暗態；當配向方向與透光軸夾 45° 時，可觀察到最亮態。

為了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，作改變離子轟擊時間及電漿處理時間之液晶樣品其對比度分析，如圖 4-5-1、圖 4-5-2、圖 4-5-3 及圖 4-5-4 所示。由上述四圖可知在這四種條件下，其 CR1 皆趨近於 1.0；而 CR2 的部分變化很大，原因在於穿透率最小值只要有微小改變，CR2 值就會有很大的變化，大部分的 CR2 都控制在 1000~3000 之間。

圖 4-5-5 為固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量之樣品對比度分析，在 CR1 值還是大致上維持趨近於 1；而在 CR2 的部分則無趨勢，其中 700V~980V 的 CR2 值都比較低，從圖 4-1-8 的照片中看出樣品的缺陷比較多，造成對比度不好。圖 4-5-6 為固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之樣品對比度分析，在 CR1 值大致都趨近 1；而在 CR2 的部分也無趨勢，都控制在 1000~4000 之間。

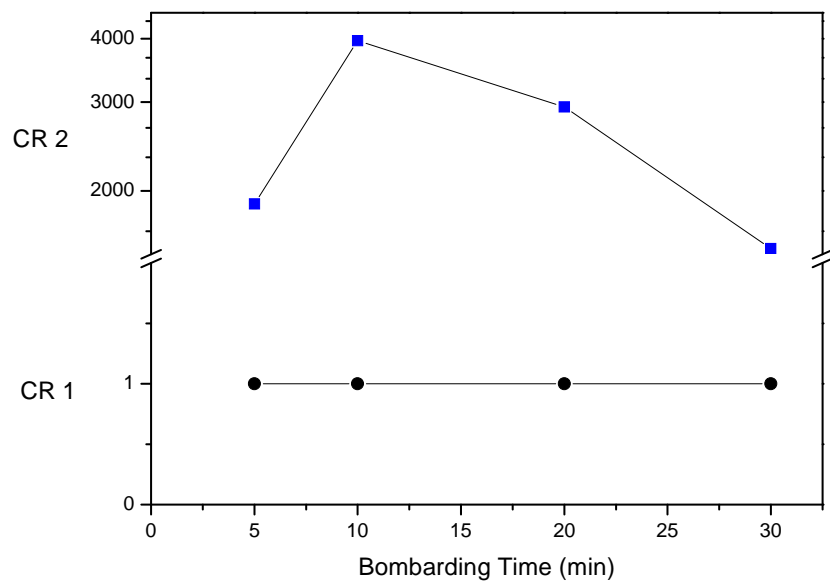


圖 4-5-1 固定能量 420V、改變離子轟擊時間之對比度分析

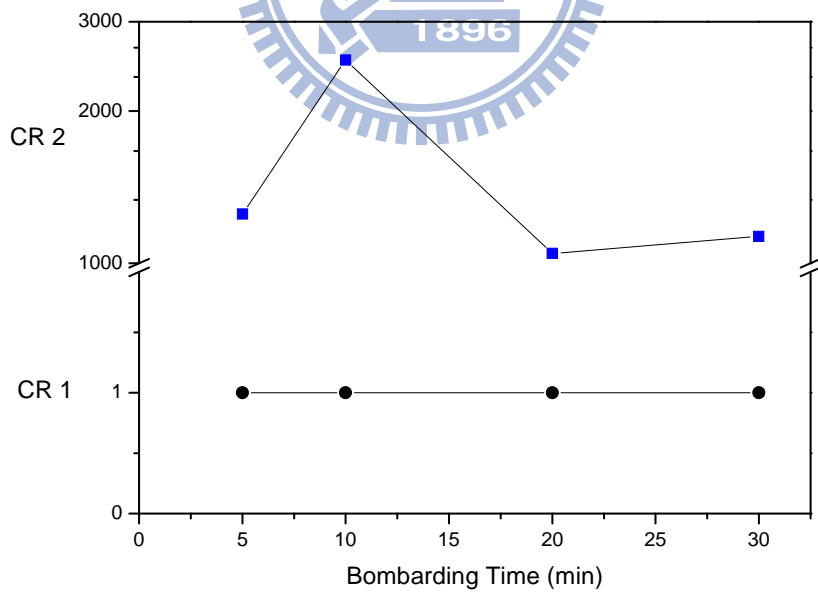


圖 4-5-2 固定能量 560V、改變離子轟擊時間之對比度分析

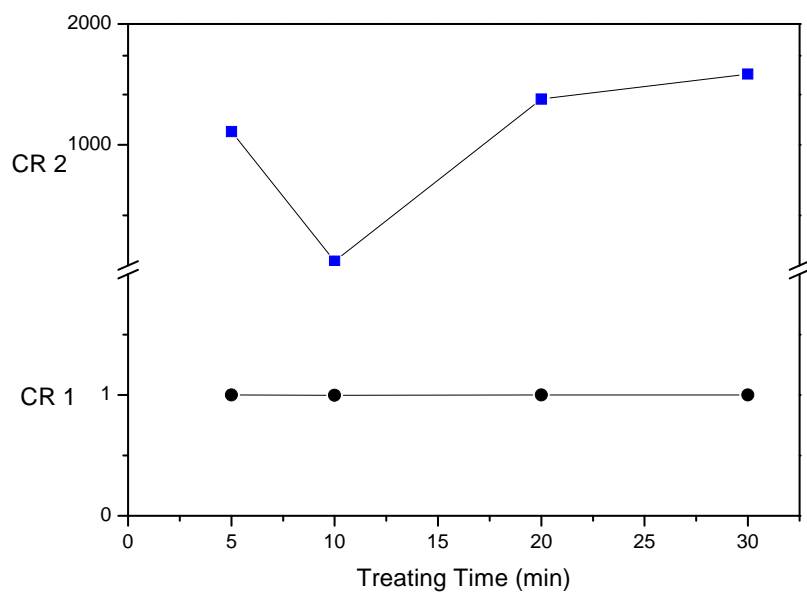


圖 4-5-3 固定能量 420V、改變電漿處理時間之對比度分析

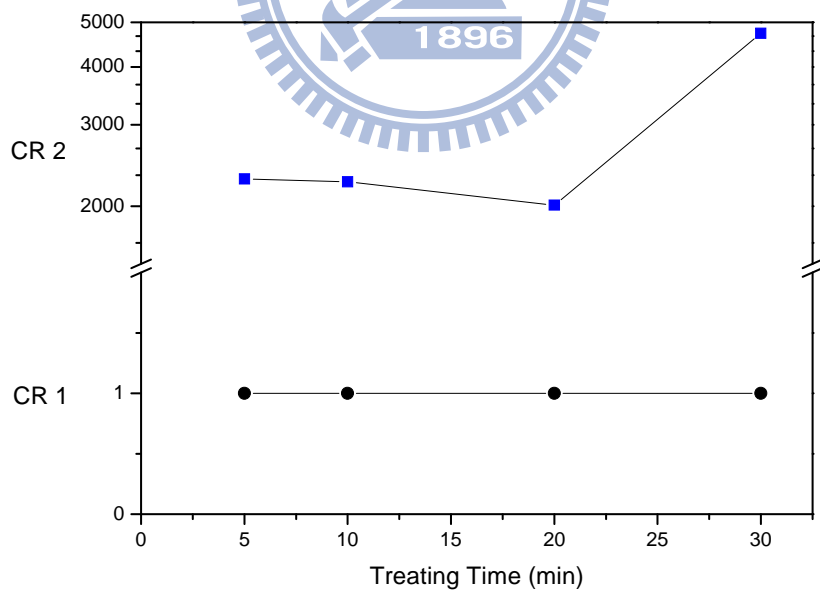


圖 4-5-4 固定能量 560V、改變電漿處理時間之對比度分析

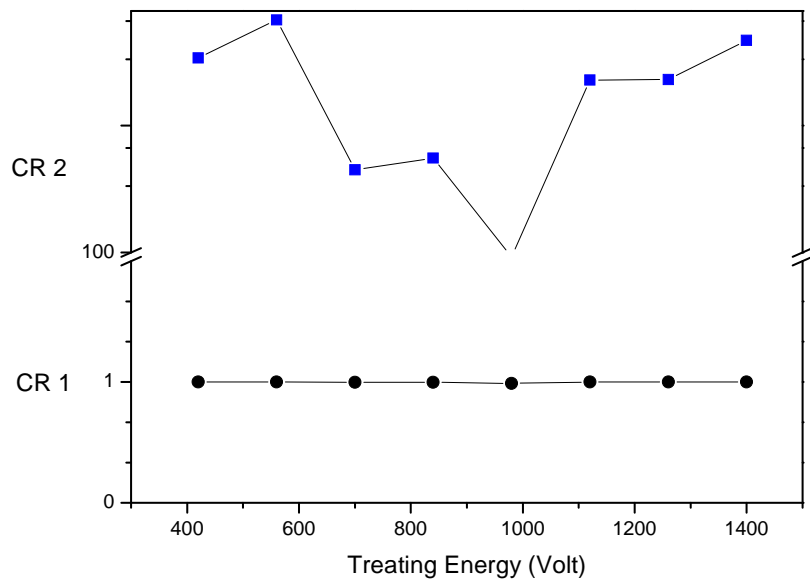


圖 4-5-5 固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量之對比度分析

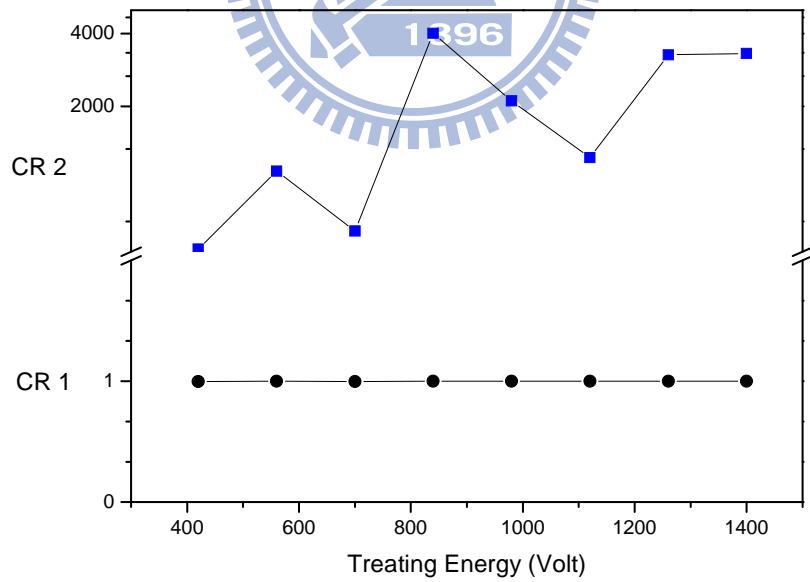


圖 4-5-6 固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之對比度分析

4-6 極向錨定能分析

將固定能量 560V、改變離子轟擊時間的樣品做極向錨定能的量測，其轟擊時間分別為 3 分鐘、5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘、20 分鐘、25 分鐘及 30 分鐘，圖 4-6-1 為固定能量 560V、改變離子轟擊時間之極向錨定能，隨轟擊時間的增加極向錨定能量有先減後增的趨勢，在轟擊 10 分鐘前隨著時間增加極向錨定能有減少的趨勢，10 分鐘之後隨轟擊時間增加錨定能有增加的趨勢；根據 4-4-1 章節的結果，未受氧化鐵污染之離子轟擊樣品的最大時間為 5 分鐘，在 5 分鐘內的樣品極向錨定能是隨時間增加而變小，與 XPS 分析出配向膜分子含量減少有關聯。由 SEM 照片圖 4-2-2 可看出在 10 分鐘前的表面沒有明顯的顆粒，10 分鐘之後產生明顯顆粒，推測顆粒是產生預傾角的因素，由圖 4-6-2 可看出預傾角與極向錨定能有關聯，因此推論顆粒的大小會影響極向錨定能，

將固定能量 560V、改變電漿處理時間的樣品做極向錨定能的量測，其處理時間分別為 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘、20 分鐘、25 分鐘、30 分鐘及 40 分鐘，圖 4-6-3 為固定能量 560V、改變電漿處理時間之極向錨定能，隨著電漿處理的時間增加極向錨定能亦隨之增加。由於離子轟擊 10 分鐘以後會產生氧化鐵顆粒，因此利用電漿處理來探討表面沉積的氧化鐵顆粒對極向錨定能的影響，由圖 4-6-1 可以看出轟擊 15 分鐘以後樣品的極向錨定能大約落在 $2\sim 2.5 \times 10^{-4} \text{mJ/m}^2$ 的區間，而電漿處理 15 分鐘以後的極向錨定能都大於 $2 \times 10^{-4} \text{mJ/m}^2$ ，表示離子轟擊超過 10 分鐘的效果與電漿處理的效果類似。從 XPS 分析出氧化鐵的含量會隨處理時間增加而增加，而極向錨定能會隨處理時間增加而增加，証明了氧化鐵造成極向錨定能增加的因素。

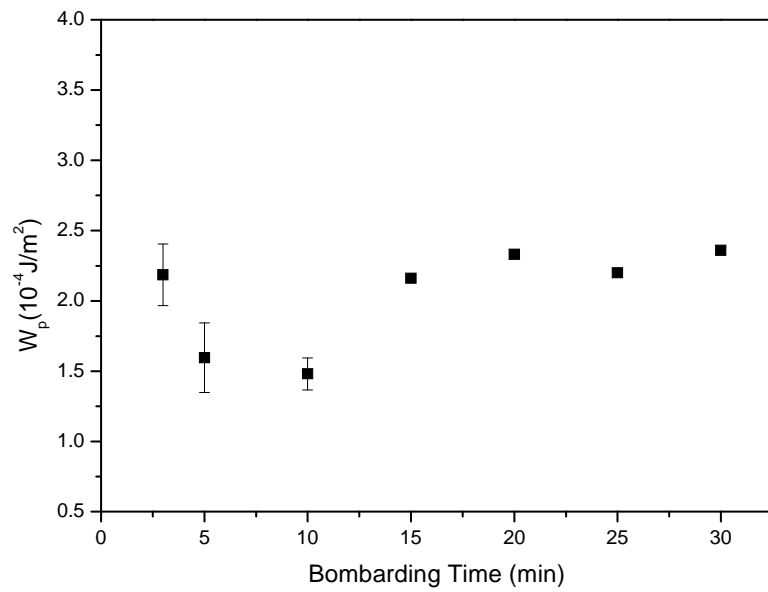


圖 4-6-1 固定能量 560V、改變離子轟擊時間之極向錨定能

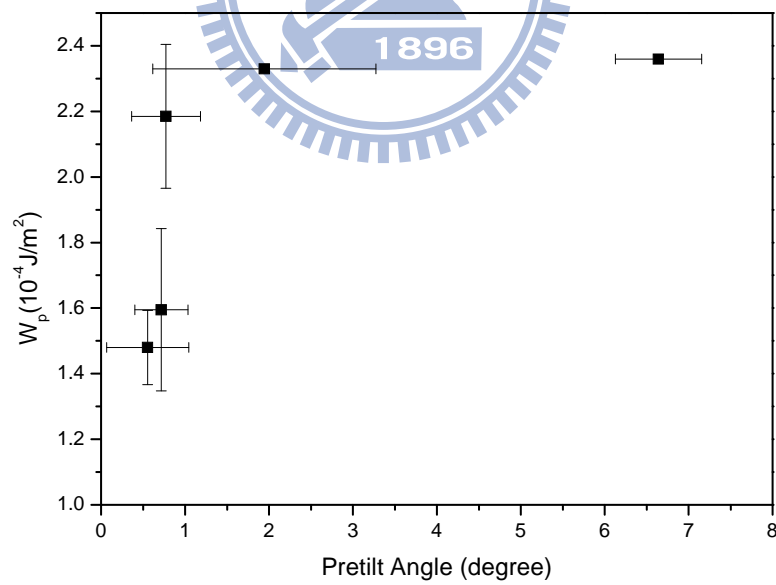


圖 4-6-2 固定能量 560V、改變離子轟擊時間，
預傾角與極向錨定能的關係圖

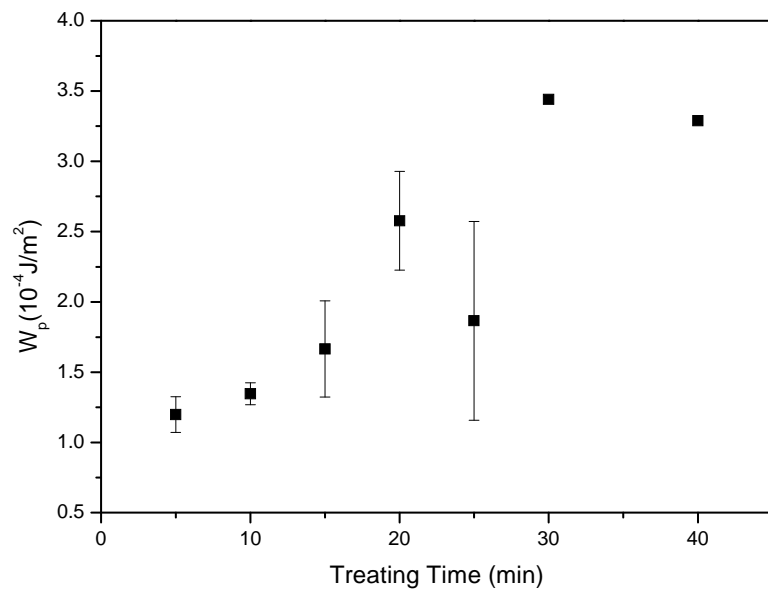


圖 4-6-3 固定能量 560V、改變電漿處理時間之極向錨定能

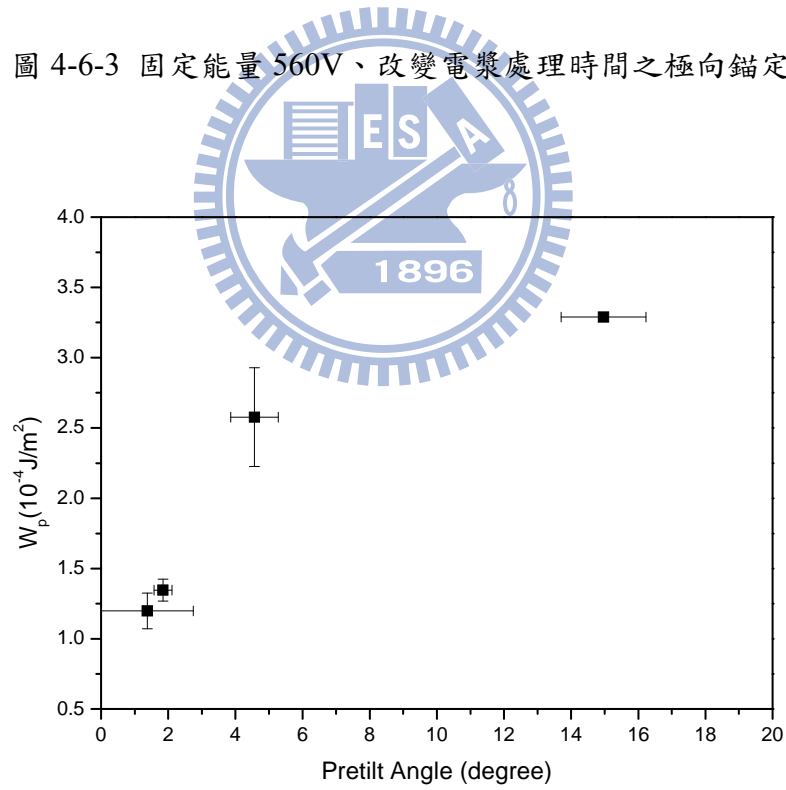


圖 4-6-4 固定能量 560V、改變電漿處理時間，
預傾角與極向錨定能的關係圖

第五章 結論與未來展望

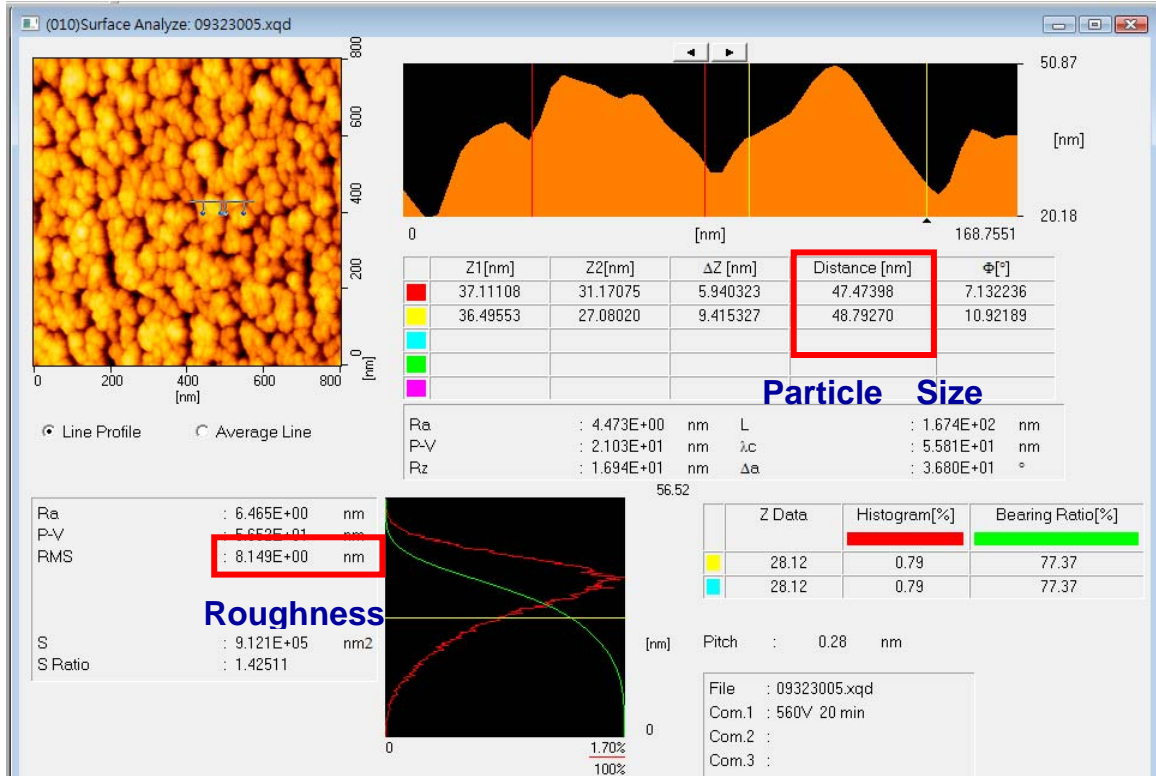
5-1 離子束轟擊之效應

離子束轟擊會隨能量的增加與時間的增長而產生氧化鐵，但氧化鐵對離子束轟擊算是汙染物，因此最好是在低於 560V 的能量並且時間少於 5 分鐘的情況下進行實驗；另外，IBM 團隊首先發表對於經摩刷的配向膜微觀表面配向模型的研究固定能量與時間調變離子束轟擊的角度也可以調變預傾角，在這條件下可以利用 AFM、SEM 及 XPS 分析其表面的情況得到一些調變預傾角的訊息。

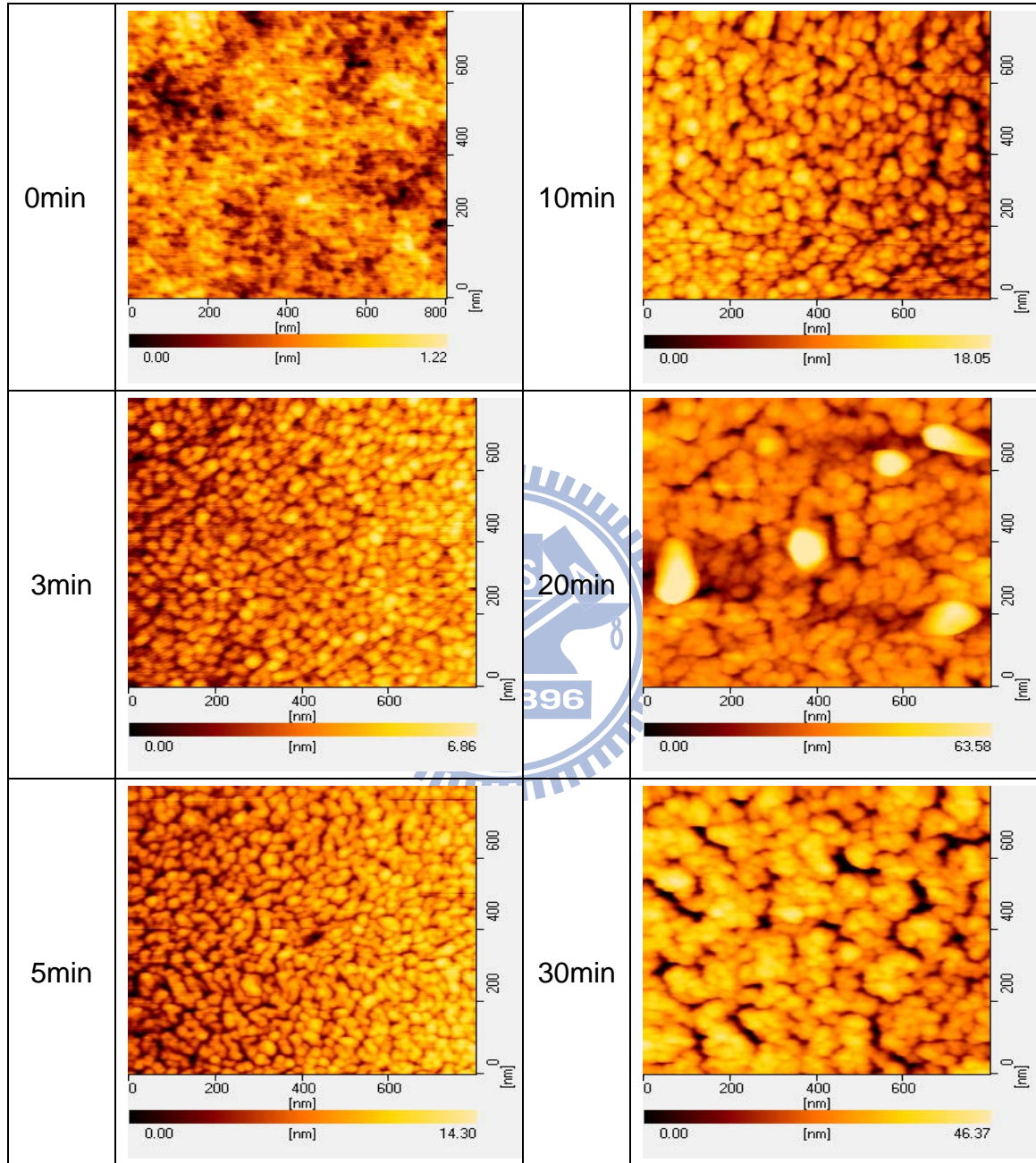
5-2 電漿束處理之效應

經過電漿處理產生的氧化鐵是一個可調變預傾角的材料，利用電漿處理時間及改變能量可以達到大角度的預傾角調變，在低能量 700V 以下電漿處理改變時間可得到顆粒較大的氧化鐵並且得到 15° 的預傾角，而高能量電漿處理下產生的氧化鐵顆粒較小且單位面積下分布較密集，不容易做大角度的調變。目前可以知道氧化鐵顆粒大小與表面粗糙度是影響預傾角的重要因素，且氧化鐵的堆積似乎有方向秩序性，並計算在各個條件下氧化鐵堆積的密度是否也會影響預傾角。

附錄一

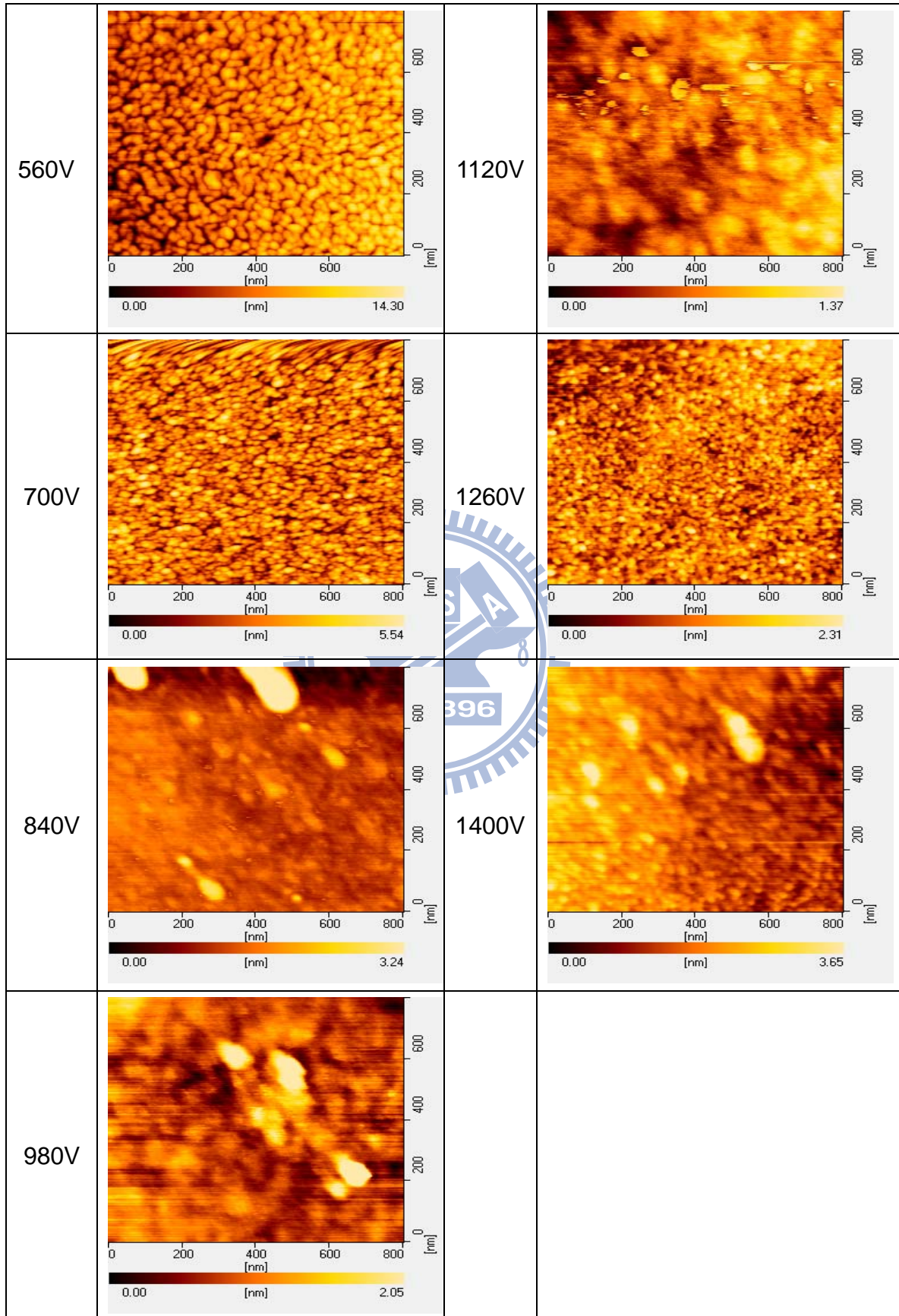


附錄二

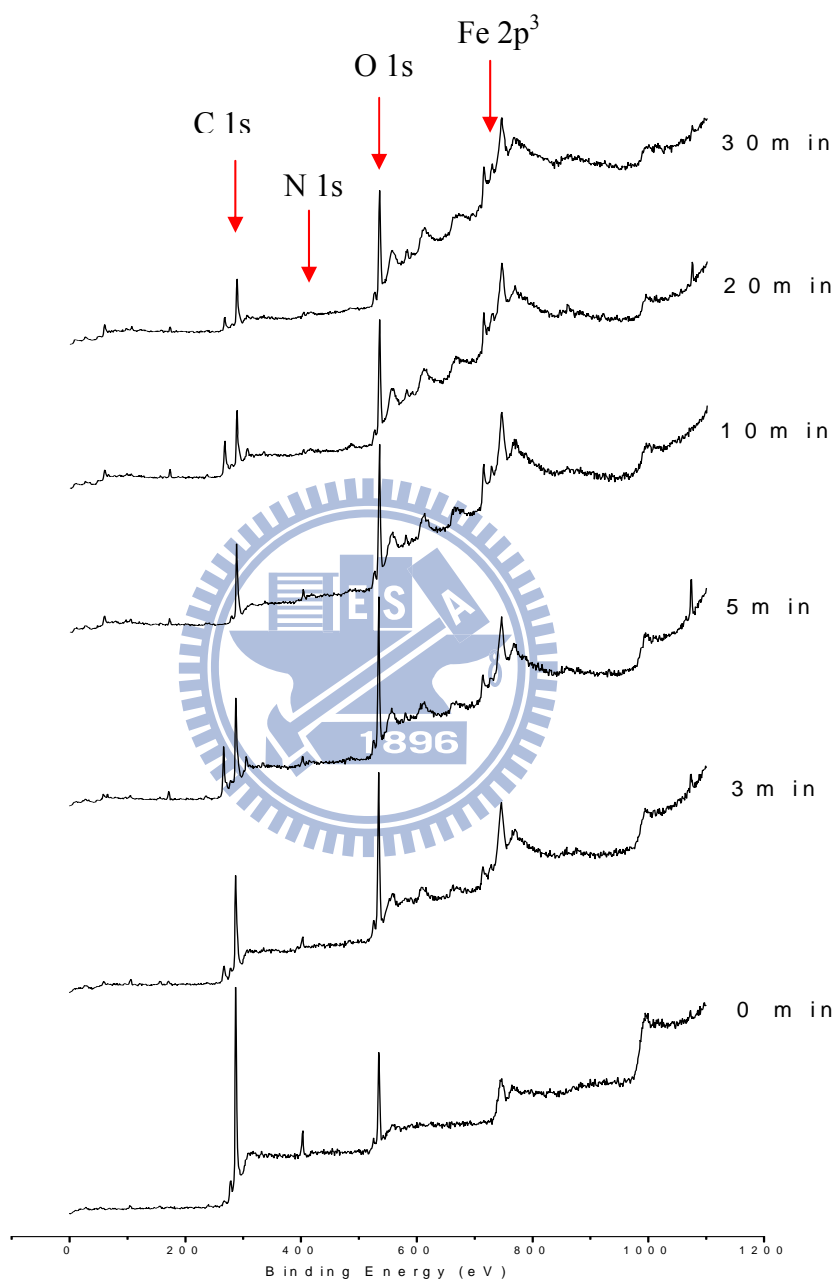


固定能量 560V、改變離子轟擊時間之 AFM 俯視圖

附錄三

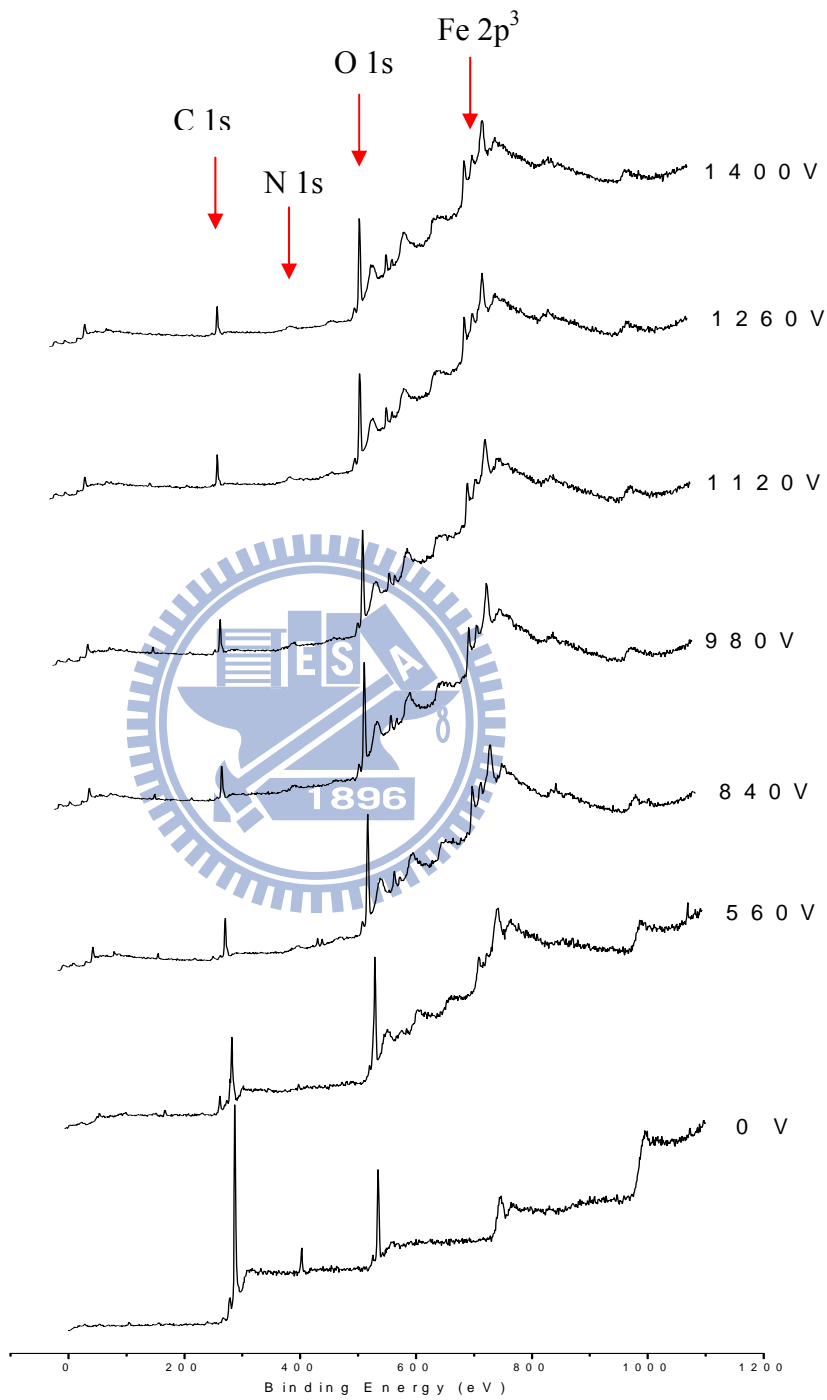


附錄四



固定能量 560V、改變離子轟擊時間之 survey 數據

附錄五

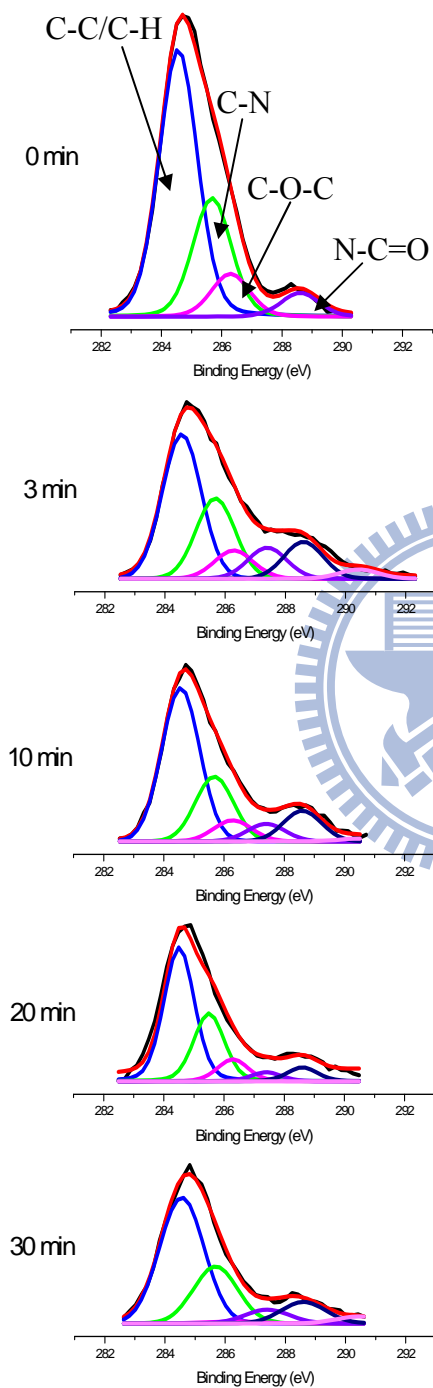


固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量之 survey 數據

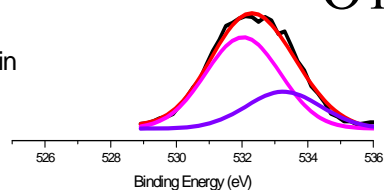
附錄六

O1s

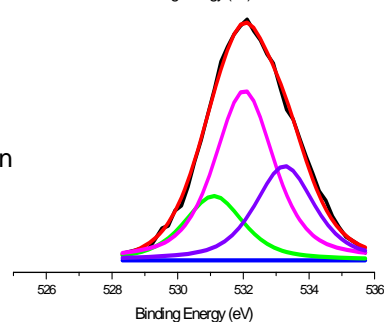
C1s



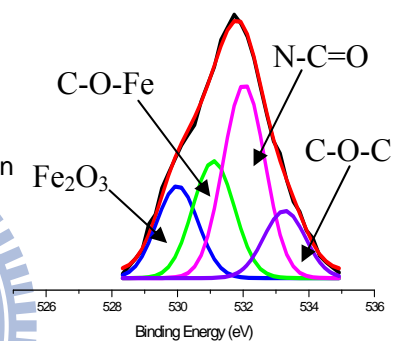
0 min



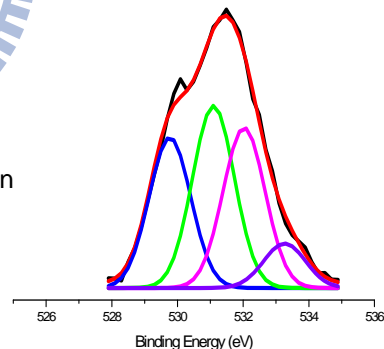
3 min



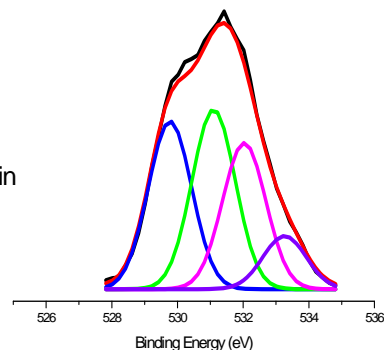
10 min



20 min



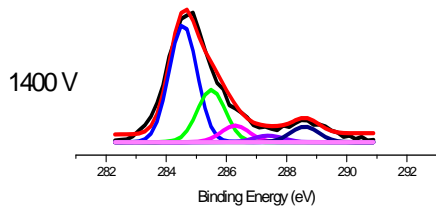
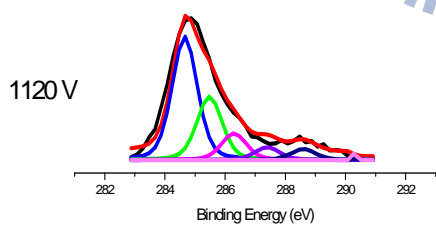
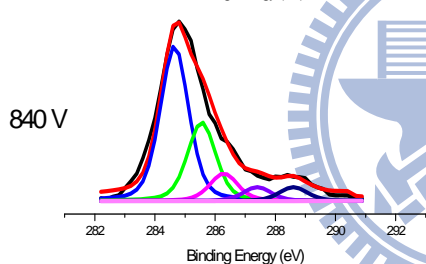
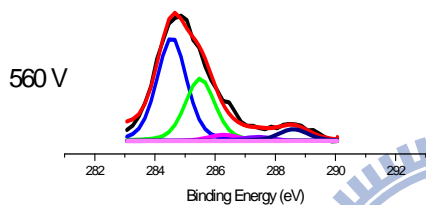
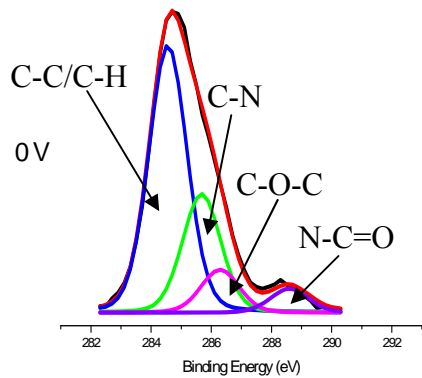
30 min



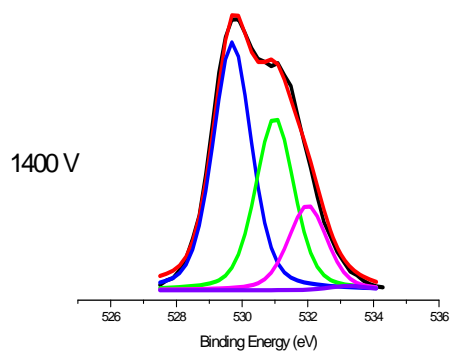
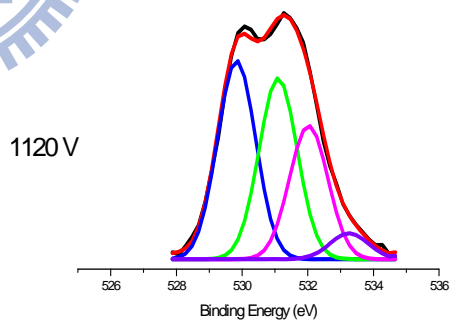
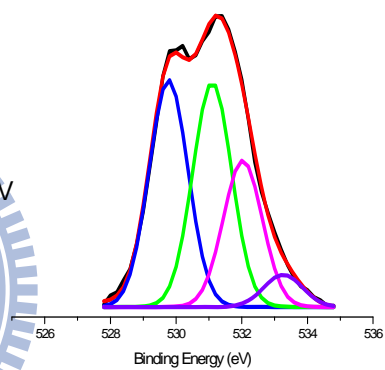
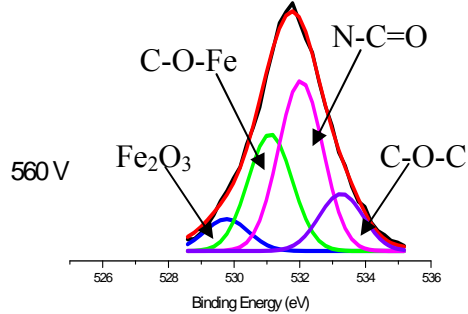
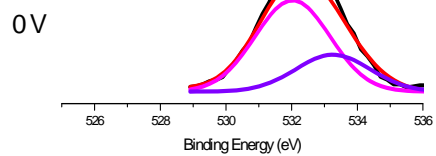
固定能量 560V、改變離子轟擊時間之鍵結分析

附錄七

C1s

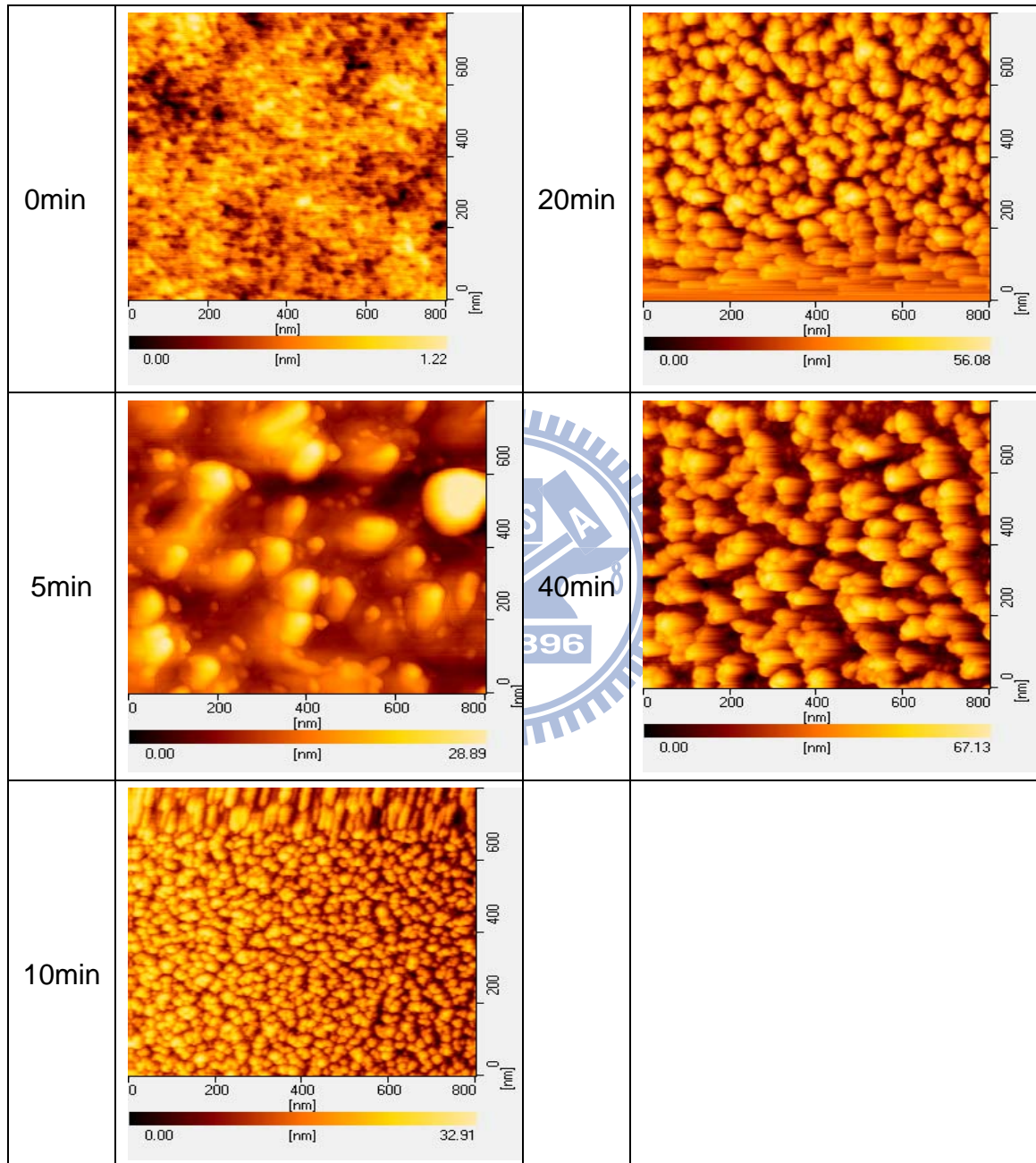


O1s



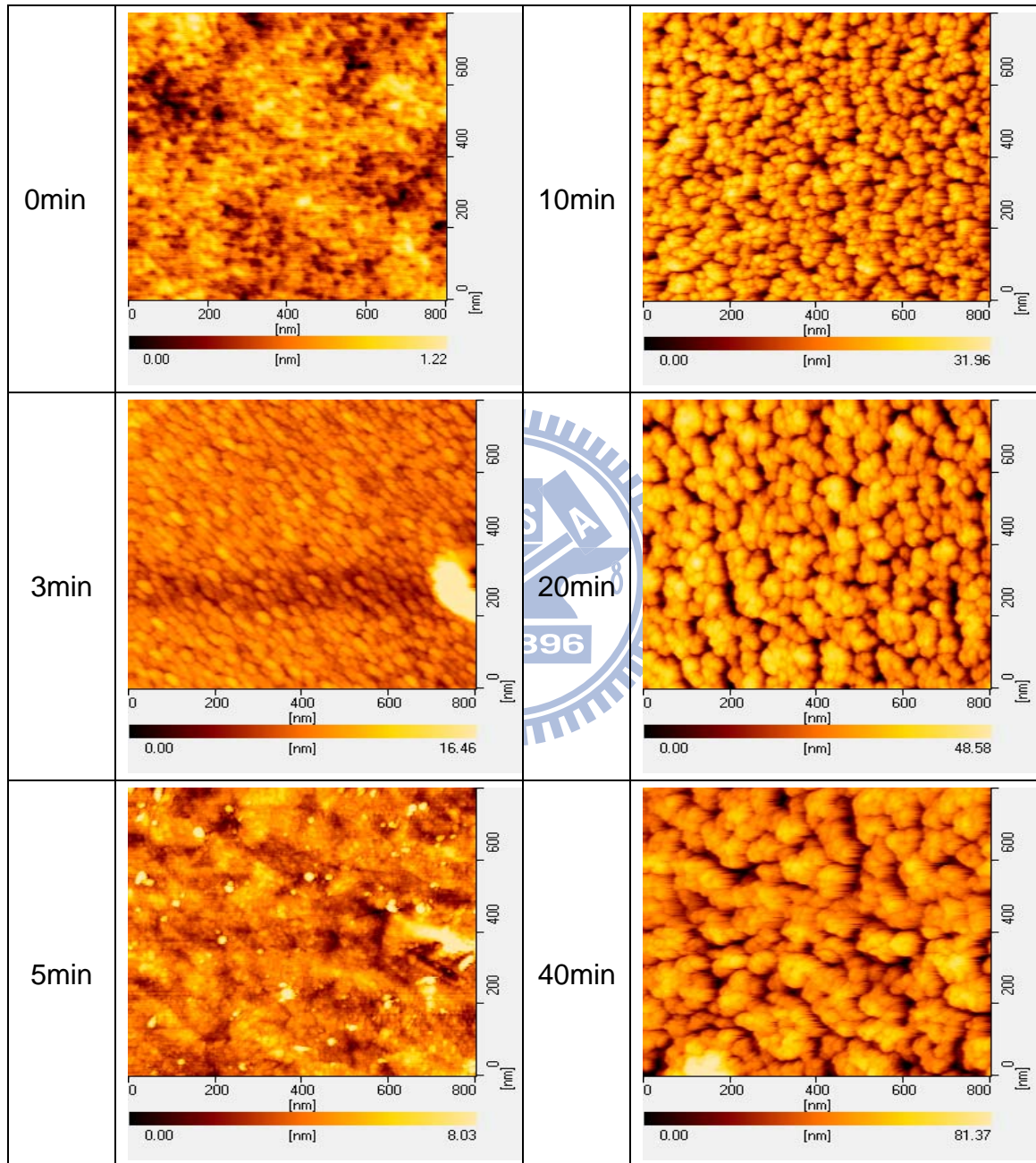
固定離子轟擊時間 5 分鐘、改變能量之鍵結分析

附錄八



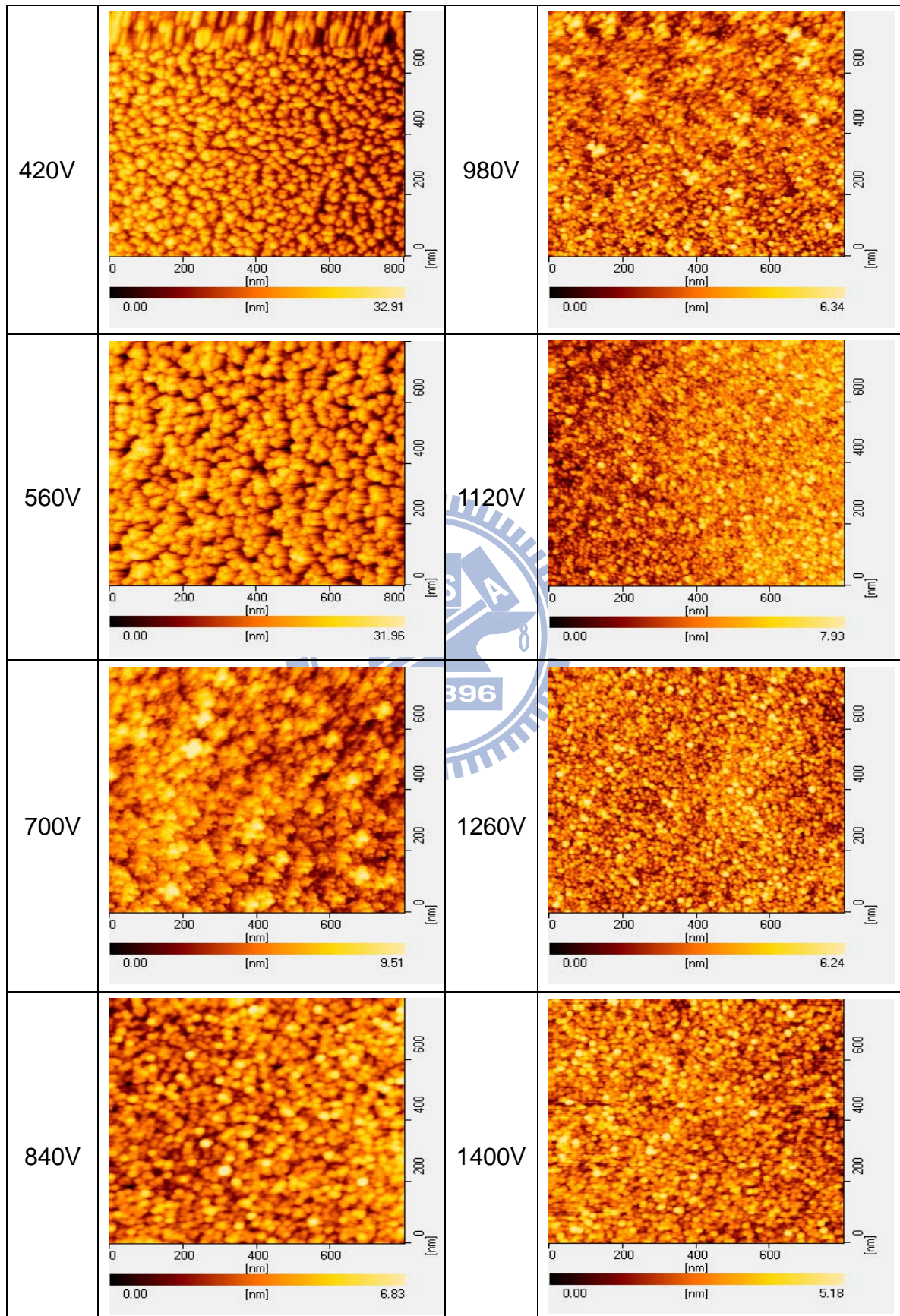
固定能量 420V、改變電漿處理時間之 AFM 俯視圖

附錄九

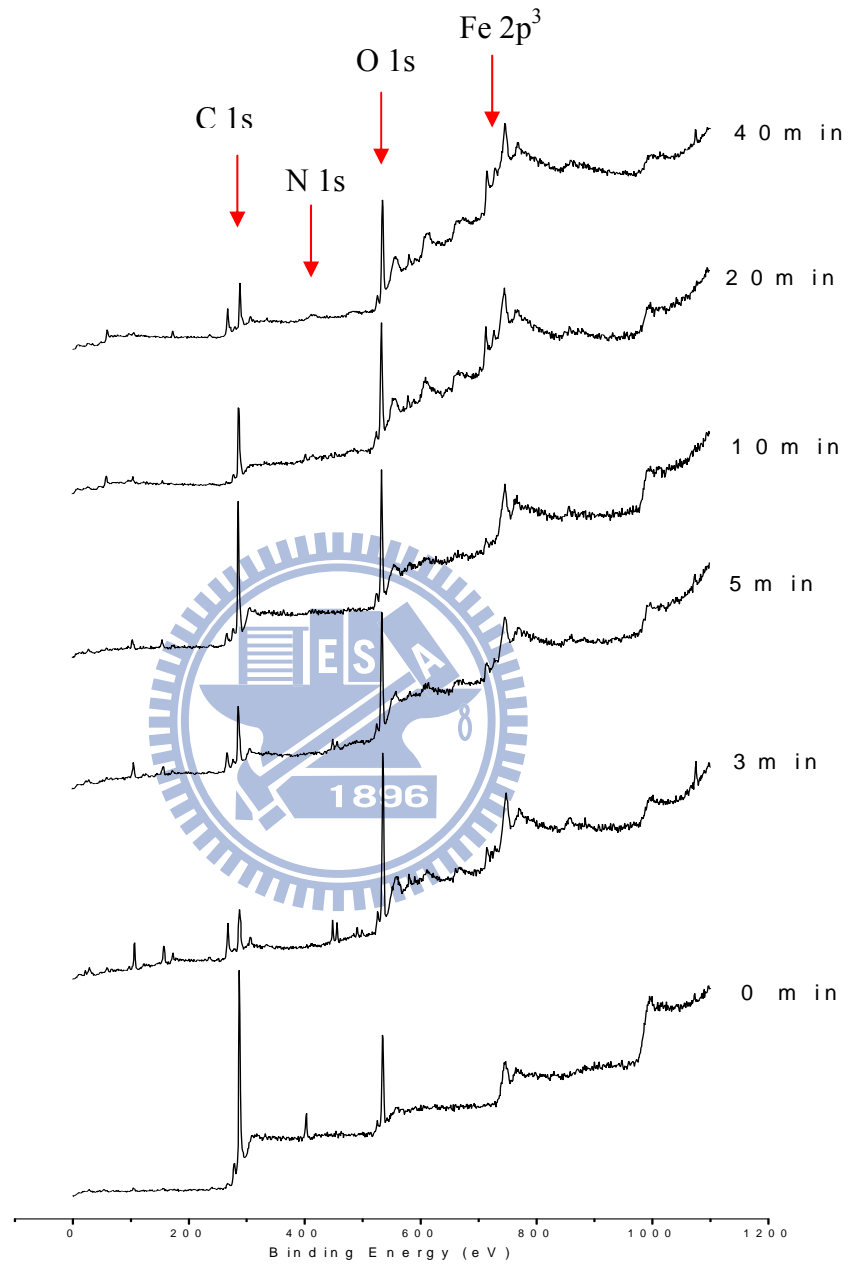


固定能量 560V、改變電漿處理時間之 AFM 俯視圖

附錄十

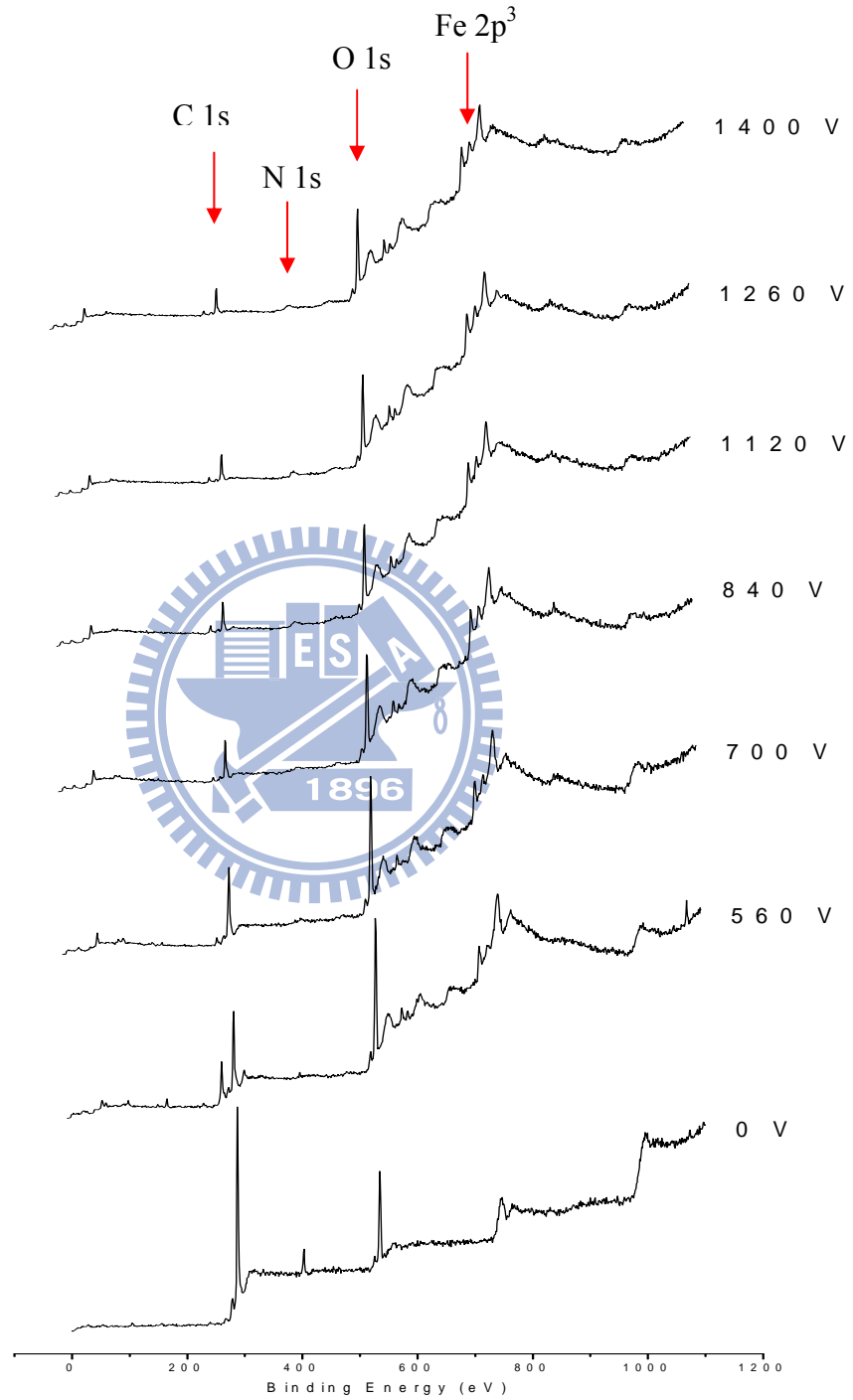


附錄十一



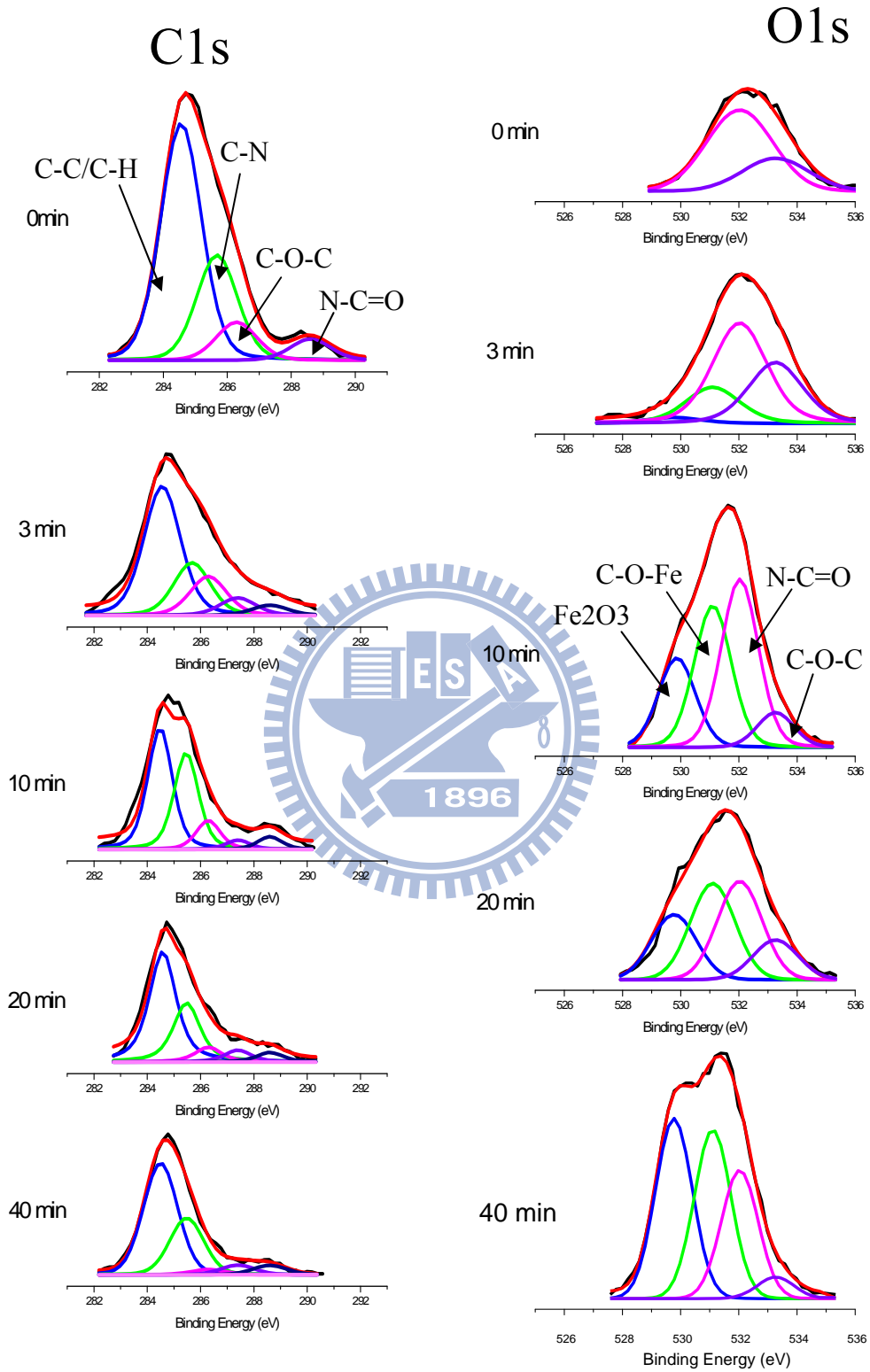
固定能量 560V、改變電漿處理時間之 survey 數據

附錄十二



固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之 survey 數據

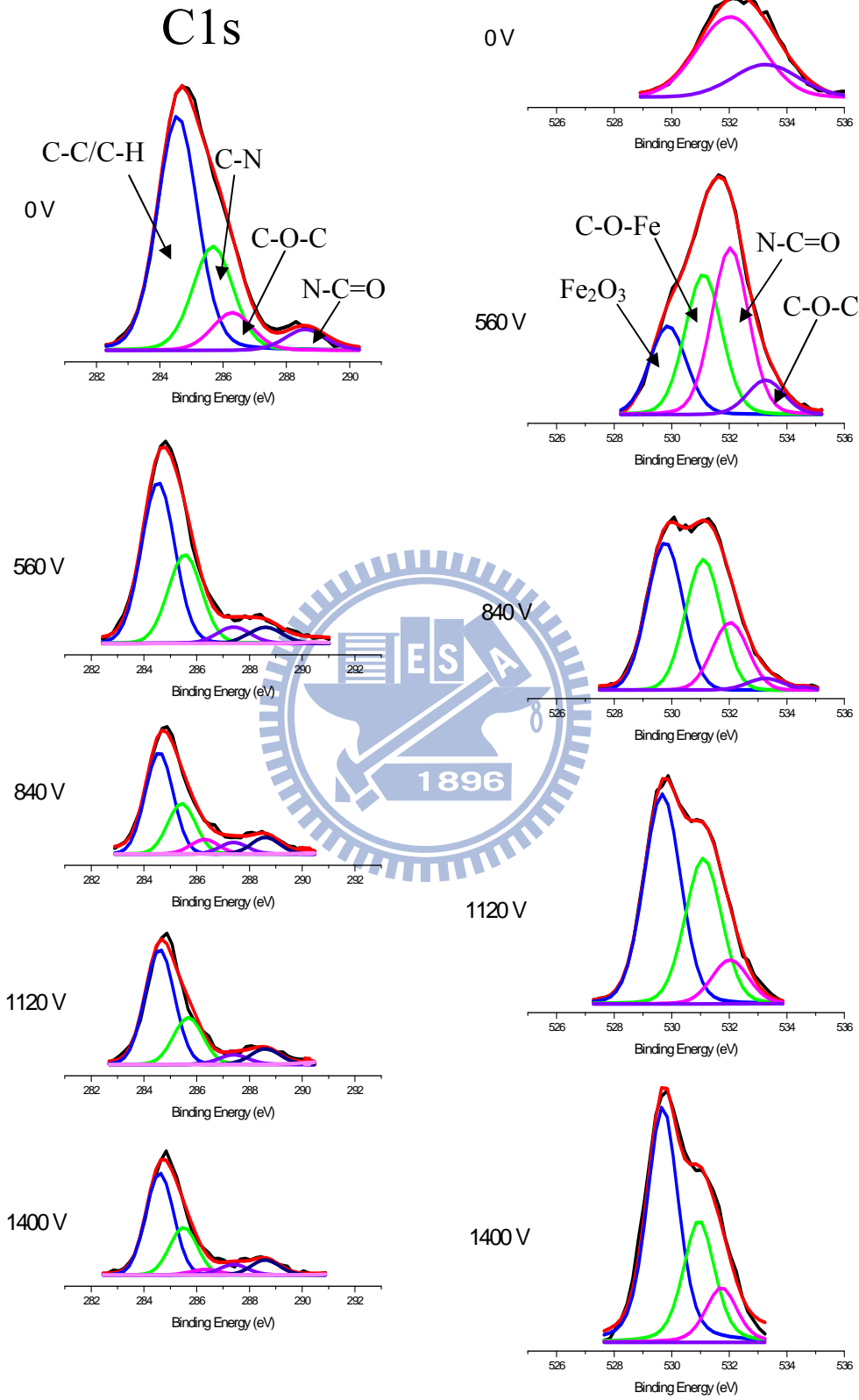
附錄十三



固定能量 560V、改變電漿處理時間之鍵結分析

附錄十四

O1s



固定電漿處理時間 10 分鐘、改變能量之鍵結分析