

國立交通大學

電子物理系碩士班

碩士論文

具有電極的陽極處理氧化鋁薄膜對液晶配
向之研究



研究生：洪啟元

指導教授：趙如蘋 教授

中華民國 99 年 7 月

具有電極的陽極處理氧化鋁薄膜對液晶配向之研究

**Study on The Alignment Properties of Liquid Crystal on
Anodic Aluminium Oxide Film with Conductive Film**

研究生：洪啟元

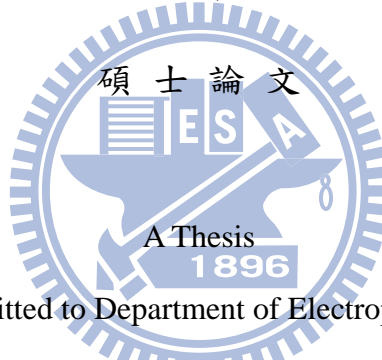
Student： Hung Chi Yuan

指導教授：趙如蘋 教授

Advisor： Dr. Ru-Pin Pan

國立交通大學

電子物理系碩士班



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 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

具有電極的陽極處理氧化鋁薄膜對 液晶配向之研究

研究生：洪啟元

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

本研究是以陽極處理氧化鋁(AAO)薄膜作為液晶樣品的配向膜，以 ITO 透明導電模作為電極，一層很薄(10nm)的鈦膜作為黏著層，並使用 O₂ plasma 製程增加 ITO 和金屬的黏著力，其結果可以讓 AAO 薄膜及電極不被破壞，且液晶樣品具有垂直配向。

具有電極的 AAO 樣品可利用電場控制液晶分子的方向，得到包含穿透率變化及樣品的反應時間，反應時間為 90.8 ms。最後將電極製作成特定圖形，並利用電場量得極化錨定強度： $1.32 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$

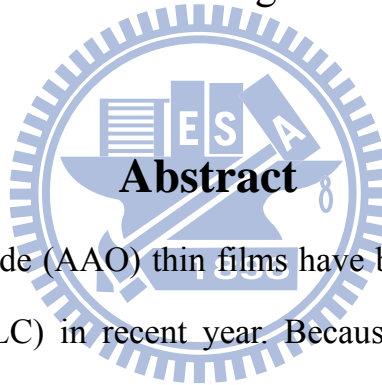
Study on the Alignment Properties of Liquid Crystal on Anodic Aluminum Oxide Film with Conductive Film

Student : Chi-Yuan Hung

Advisor : Dr. Ru-Pin Pan

Department of electrophysics

Nation Chiao Tung University



Anodic aluminum oxide (AAO) thin films have been studied as an alignment layer for liquid crystal (LC) in recent year. Because the ITO thin film can be etched by the anodizing process, the choosing of electrode material under the AAO thin film has become an important subject.

In this work, the liquid crystal (LC) cell with the anodic aluminum oxide on ITO glass has been demonstrated. After the ITO film has been modified by O₂ plasma, a titanium film as an adhesion layer has been evaporated between ITO film and aluminum film.

The liquid crystal molecules was aligned vertically on anodic aluminum oxide film with ITO glass and it can be controlled by applying electric field. The measured response time is 90.8 (ms) and polar anchoring strength is 1.32×10^{-4} (J/m²)

致謝

首先要感謝我的指導教授趙如蘋教授，感謝教授在這兩年中的指導，不僅使我在研究上獲益良多，也教導了我許多做人做事的態度與方法，讓我的求學生涯劃下完美的句點。

還有實驗室的學長：阿達、家任也給了我許多實驗上的經驗與幫助，點出了我在實驗上遇到的問題，並且讓我從中獲得靈感進而解決。以及清大奈材的啟琮學長，教導了我許多儀器上的使用，讓我從完全不了解到可以獨當一面操作儀器。還有一起打拼的實驗室同學：中平、家圻、志昌，有了你們的相互鼓勵與討論，使我在研究中一步步成長向前。以及實驗室的學弟：國豪、融臻、耀德，感謝你們一起處理實驗室的一些雜事，讓我可以更專注的在研究上。感謝實驗室所有的學長、同學。

最後我要感謝我的家人、女友，陪著我一路辛苦走來，有了你們在後面的支持，成為我心靈上的避風港，讓我更有信心走下去，謝謝你們。

目錄

摘要	i
Abstract	ii
致謝	iii
第一章 緒論	1
第二章 樣品製作	3
2-1 樣品製作(1)	4
2-1-1 清洗玻璃	4
2-1-2 電子槍蒸鍍鋁膜	5
2-1-3 陽極化處理氧化鋁	5
2-1-4 配置蝕刻液	6
2-1-5 蝕刻陽極處理氧化鋁	7
2-2 樣品製作(2)	8
2-3 樣品製作(3)	8
2-4 樣品製作(4)	9
2-5 樣品製作(5)	9
2-6 樣品製作(6)	10
2-7 樣品製作(7)	11
2-8 樣品製作(8)	12

2-9 樣品製作(9)	13
2-9-1 製作 ITO 電極的圖型	13
2-9-2 樣品製作.....	13
2-10 樣品製作(10)	14
2-11 樣品製作(11).....	16
2-12 液晶樣品製作.....	17
2-13 樣品製作(13)	18
第三章 實驗原理	19
3-1 陽極氧化鋁原理.....	19
3-1-1 陽極氧化鋁的形成機制	20
3-2 檢驗電極的方法	23
3-3 光譜儀量測.....	23
3-4 樣品間隙的量測原理.....	24
3-4-1 空樣品間隙量測	24
3-4-2 液晶樣品的液晶層厚度量測	25
3-5 Conoscopy 顯微鏡觀察	27
3-6 液晶樣品預傾角量測原理.....	28
3-7 加電壓之穿透率量測原理.....	32
3-8 極向錨定強度量測原理.....	35

3-9 反應時間量測原理.....	37
3-10 電極圖形化圖案及原理.....	41
第四章 實驗結果與討論.....	42
4-1 陽極處理氧化鋁薄膜之基板.....	42
4-2 陽極處理氧化鋁基板的光譜穿透率	46
4-3 液晶樣品的配向結果.....	47
4-4 預傾角量測結果.....	49
4-5 加電壓之穿透率量測.....	51
4-6 反應時間量測.....	52
4-7 電極圖形化.....	53
4-8 極化錨定強度量測.....	55
4-9 黏著層厚度對液晶配向的影響.....	57
第五章 結論與未來展望.....	59
5-1 結論.....	59
5-2 未來展望.....	60
參考文獻.....	61



圖目錄

圖 2-1-1.具有電極的鍍膜基板的分類圖	3
圖 2-1-2.電子槍蒸鍍機台照片	63
圖 2-9-1.將 ITO 圖形化的流程示意圖	64
圖 2-10-1.製作圖形化黏著層鈦的流程示意圖	65
圖 2-10-2.光罩照片	66
圖 2-12-1.組合樣品流程示意圖	66
圖 3-1-1.不同電解液的 AAO 基板的 SEM 圖	67
圖 3-1-2.(a)定電流，(b)定電壓下對時間關係圖，和各階段對應之氧化鋁 生成示意圖	68
圖 3-1-3.陽極化過程中，各層薄膜反應示意圖	68
圖 3-2-1.製作樣品示意圖	69
圖 3-2-2.量測電極示意圖	69
圖 3-4-1.空樣品厚度量測圖	70
圖 3-4-2.雷射光入射空樣品的路徑示意圖	70
圖 3-4-3.液晶樣品的液晶層厚度量測	71
圖 3-4-4.雷射光入射液晶樣品的路徑示意圖	71
圖 3-5-1.conoscopy 顯微鏡下水平樣品和垂直樣品之圖形	72
圖 3-6-1.雷射光路徑示意圖	72

圖 3-6-2.模擬預傾角為 89° 的穿透率： $I(\varphi)$ 對旋轉角度： φ 作圖	73
圖 3-7-1.座標系定義參考圖	73
圖 3-9-1.反應時間的液晶分子示意圖	74
圖 3-10-1.電極圖案示意圖	74
圖 4-1-1.不同電極的 AAO 薄膜照片及基板截面示意圖	75
圖 4-1-2.不同黏著層的 AAO 薄膜照片及基板截面示意圖	76
圖 4-1-3.不同電極之 AAO 基板的陽極處理曲線圖	77
圖 4-1-4.具有 ITO 電極的陽極化處理的電流曲線圖.....	78
圖 4-1-5.不同電極的光譜穿透率圖	78
圖 4-2-1.陽極處理氧化鋁基板穿透率	79
圖 4-3-1.具有黏著層鈦和黏著層銀的液晶樣品照片	80
圖 4-3-2.檢驗電極和配向結果整理	81
圖 4-4-1.預傾角量測時，光強度對旋轉角度圖	82
圖 4-4-2.液晶樣品之液晶層厚度量測裝置示意圖	82
圖 4-4-3.雷射光在液晶樣品中的干涉條紋.....	83
圖 4-4-4.預傾角量測結果	83
圖 4-5-1.具有黏著層鈦的樣品之加電壓穿透率量測.....	84
圖 4-5-2.相位延遲對電壓作圖	84
圖 4-6-1.具有(f)黏著層鈦的反應時間量測圖	85

圖 4-6-2.AAO 樣品及 DMOAP 樣品的反應時間	85
圖 4-7-1.具有圖形化電極的 AAO 基板照片及基板截面示意圖	86
圖 4-7-2.具有圖形化電極的樣品照片	86
圖 4-8-1.具有圖形化電極的 AAO 樣品的光強度對電壓圖	87
圖 4-8-2.不同配向層樣品的光強度變化曲線圖	88
圖 4-8-3.AAO 樣品的相位延遲對電壓圖	88
圖 4-8-4.量測極化錨定強度的實驗擬合圖	89
圖 4-8-5.AAO 樣品和 DMOAP 樣品的極化錨定強度	89
圖 4-9-1.控制陽極化時間及黏著層厚度的陽極化電流圖	90
圖 4-9-2.控制陽極化時間及黏著層厚度的結果	90



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[5-13](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。

先前的研究指出：控制蝕刻陽極處理氧化鋁(AAO)的時間，可以製作出垂直配向和水平配向的樣品[13]，但是當鋁膜鍍在 ITO 上進行陽極化處理，會導致 AAO 薄膜的剝落，因此鋁膜是鍍在不具有 ITO 導電膜的 ITO 玻璃上，這樣的作法可以完整的保留 AAO 薄膜，缺點是製成液晶樣品後，沒有電極，所以無法利用電場控制液晶分子的方向，這對於在顯示器應用上並不有利，因此實驗目標是找到適合 AAO 薄膜的電極，並作出具有垂直配向及可利用電場驅動的液晶樣品。

根據目標，我們將做出具有不同電極的 AAO 基板，在第二章將會說明各種 AAO 基板的製作流程，第三章將介紹陽極處理氧化鋁的形成機制和實驗方法及原理，第四章將實驗得到的結果進行討論，第五章會根據第四章的結果給出結論，及提出一些未來展望。

第二章 樣品製作

在本實驗首先嘗試兩種材料當電極，一個是金屬電極，一個是 ITO 導電膜。金屬電極則選用具有良好的導電率及良好的穩定性的金膜。ITO 導電膜則具有在可見光波段有極佳的穿透率，因此本實驗從這兩種電極開始製作樣品並改善其結果。以下將製作不同電極的基板，整理如圖 2-1，這些基板將會經過陽極化處理，並在第四章進行討論分析。

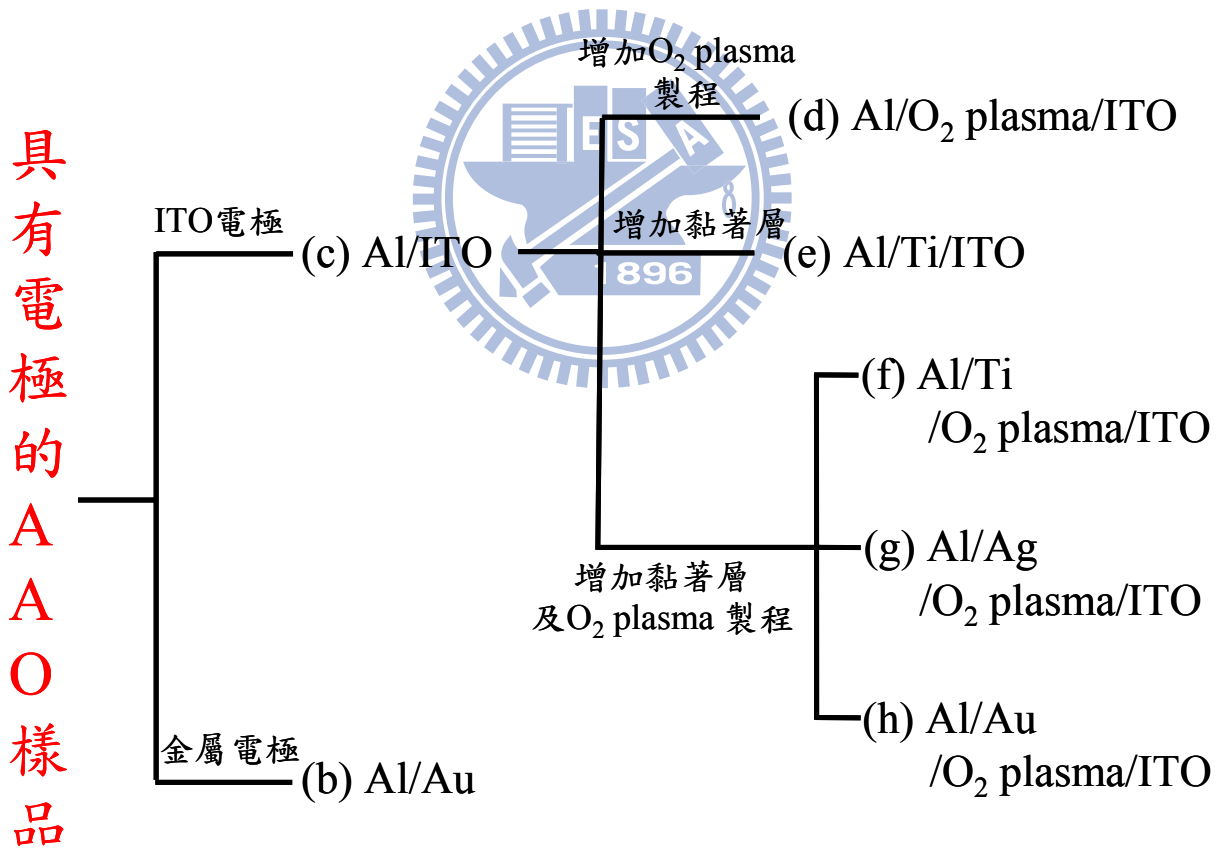


圖 2-1-1. 具有電極的鍍膜基板的分類圖

2-1 樣品製作(1)

2-1-1 清洗玻璃

1. 使用勝華科技提供之 ITO 玻璃，厚度為 0.7 mm，將玻璃切成 60x60 mm²。
2. 將玻璃放入燒杯中，倒入丙酮(Acetone)蓋過玻璃，燒杯放入超音波震盪器中，以超音波震盪器震盪 10 分鐘，完畢後將丙酮回收避免污染。
3. 取出在丙酮燒杯中的玻璃，以乾淨的丙酮沖洗玻璃表面後，放入另一燒杯並將甲醇(Alcohol)倒入燒杯，將燒杯放入超音波震盪器中，以超音波震盪器震盪 10 分鐘，完畢後將甲醇回收避免污染。
4. 取出在甲醇燒杯中的玻璃，以乾淨的甲醇沖洗表面後，放入另一燒杯並將去離子水(DI-Water)倒入燒杯，去離子水的電阻值高於 18 MΩ，將燒杯放入超音波震盪器中，以超音波震盪器震盪 10 分鐘。
5. 取出在去離子水中的玻璃，以乾淨的去離子水沖洗玻璃表面後用氮氣吹乾，並放入 110°C 的烤箱中將水氣烤乾。

2-1-2 電子槍蒸鍍鋁膜

使用國立清華大學 動力機械工程學系的方維倫教授實驗室的電子槍蒸鍍機台蒸鍍鋁膜，電子槍蒸鍍機台如圖 2-1-2。

1. 將經過 2-1-1 步驟清洗過後的玻璃用真空膠帶貼在包有鋁箔紙的晶片 (wafer) 上，無 ITO 面朝上，有 ITO 面朝向鋁箔紙。
2. 將貼上玻璃的晶片放入電子束蒸鍍機台中，放入高純度鋁錠(99.999%) 後進行抽真空，待真空度低於 3.6×10^{-6} torr 才進行鍍膜。
3. 依操作手冊上的步驟鍍膜，使用 $2 \sim 5 \text{ \AA/s}$ 的鍍率鍍上 5000 \AA 的鋁膜。
4. 完成後依照操作手冊的方式破真空，將鍍好的晶片取出放入培養皿，以保鮮膜及鋁箔紙包覆以備陽極化處理使用。

2-1-3 陽極化處理氧化鋁

1. 將由 2-1-2 節鍍膜完成的玻璃挑選乾淨的區域切成 $30 \times 25 \text{ mm}^2$ 的大小，並接上 Keithley 2400 電源電錶(Source meter)，玻璃基板連接陽極、鉑片連接陰極，設定 40V 的定電壓和 100mA 的電流限制。裝置示意圖如圖 2-1-3。
2. 使用濃度為 3 wt% 的草酸作為電解液，草酸溫度控制在 6°C ，磁石

以 60rpm 速率攪拌電解液，正極接上鋁膜基板，負極接上鉑片，將電解液倒入陽極化處理槽(如圖 2-1-3)來進行陽極化處理，根據同步紀錄電流對時間的關係圖來判斷停止時間：當電流降至一趨近零時，表示鋁膜已經反應成不導電的氧化鋁，此時停止加電壓並取出 AAO 基板，依序使用丙酮、甲醇、去離子水清洗 AAO 基板，考慮怕破壞 AAO 的結構，不使用氮氣槍吹走基板表面的水，最後放入 110°C 烤箱烤乾 30 分鐘將水氣烤乾。



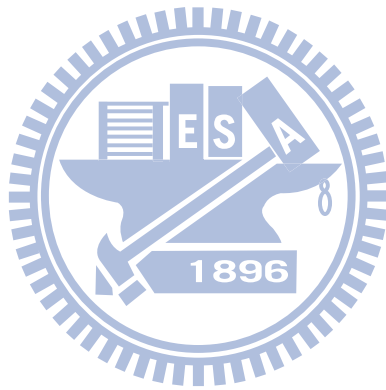
2-1-4 配置蝕刻液

以 6 wt% 的磷酸和 1.5wt% 的鉻酸等體積的方式混合，作為蝕刻液，下列是以磷酸、鉻酸各一公升的體積為例子作說明。

1. 取濃度 85 wt% 的磷酸水溶液 42.6 mL (水溶液密度為 1.71g/cm^3)，和 957.4 mL 的去離子水混合，混合體積為 1L，其濃度為 6.0 wt%。
2. 取鉻酸粉末 15.0g，倒入 985.0g 的去離子水，配置濃度為 1.5 wt% 的鉻酸水溶液。
3. 將依照上述步驟配置好的兩種酸液等體積混合，並放入磁石使液體攪拌均勻。
4. 將配好的蝕刻液分裝至小燒杯，以供後續加熱使用

2-1-5 蝕刻陽極處理氧化鋁

1. 使用隔水加熱法加熱蝕刻液至 60°C。
2. 將經由 2-1-3 節製作出的陽極處理氧化鋁(AAO)基板放入蝕刻液中，開始蝕刻樣品。
3. 將蝕刻完成的樣品取出，依序使用丙酮、甲醇、去離子水清洗 AAO 基板，將清洗完成的基板放入 110°C 的烤箱把水氣烤乾。



2-2 樣品製作(2)

使用金當作陽極處理氧化鋁的電極，金電極具有好的導電率，並且活性很低，不會參與陽極化處理，因此使用金當作電極來作成樣品，其步驟如下：

1. 如 2-1-1 節步驟清洗樣品。
2. 將清洗完成的玻璃貼在包有鋁箔的晶片上，無 ITO 面朝上，有 ITO 面朝向鋁箔，放入電子槍蒸鍍機台，以 $0.3\sim 0.4 \text{ \AA/s}$ 的鍍率在 ITO 玻璃鍍上 100 \AA 的金膜，接著以 $3\sim 5 \text{ \AA/s}$ 的鍍率在 ITO 玻璃鍍上 5000 \AA 的鋁膜。
3. 以 2-1-3 節步驟進行陽極化處理 896



2-3 樣品製作(3)

將鋁膜鍍在 ITO 導電膜上方，再進行陽極氧化處理。

1. 如 2-1-1 節步驟清洗玻璃。
2. 將清洗完成的 ITO 玻璃用真空膠帶貼在包有鋁箔紙的晶片上，ITO 面朝上，無 ITO 面朝向鋁箔紙，以類似 2-1-2 步驟將 ITO 玻璃鍍上 5000 \AA 的鋁膜。
3. 如 2-1-3 節進行陽極化處理。

2-4 樣品製作(4)

將鋁膜鍍在以 O₂ plasma 處理過的 ITO 導電膜上方，再進行陽極氧化處理，其目的是利用 O₂ plasma 增加鋁和 ITO 的黏著性。

1. 如 2-1-1 節步驟清洗玻璃。
2. 將清洗完成的玻璃放入 O₂ plasma 機台，對 ITO 薄膜進行表面處理。
3. 將處理完成的 ITO 玻璃用真空膠帶貼在包有鋁箔紙的晶片上，ITO 面朝上，無 ITO 面朝向鋁箔紙，將晶片放入電子槍蒸鍍機台，接著放入高純度鋁錠(99.999%)，以類似 2-1-2 步驟，先用 3~5 Å/s 的鍍率鍍上 5000 Å 的鋁膜。
4. 如 2-1-3 節步驟進行陽極化處理。
5. 如 2-1-5 節步驟蝕刻陽極處理氧化鋁，蝕刻時間為 3.5 分鐘。

2-5 樣品製作(5)

將鈦膜、鋁膜依序鍍在 ITO 導電膜上方，再進行陽極氧化處理，其目的是希望避免 ITO 和草酸接觸。

1. 如 2-1-1 節步驟清洗玻璃。
2. 將處理完成的 ITO 玻璃用真空膠帶貼在包有鋁箔紙的晶片上，ITO

面朝上，無 ITO 面朝向鋁箔紙，將晶片放入電子槍蒸鍍機台，接著放入高純度鋁錠(99.999%)和鈦錠(99.995%)，放入靶材後開始抽真空，以類似 2-1-2 步驟，先用 $0.6\sim 0.8 \text{ \AA}/s$ 的鍍率在 ITO 玻璃鍍上 100 \AA 的鈦膜作為黏著層，再接著鍍上 5000 \AA 的鋁膜。

3. 如 2-1-3 節步驟進行陽極化處理。

2-6 樣品製作(6)

先對 ITO 薄膜進行 O_2 plasma 處理，再將鈦膜、鋁膜依序鍍在 ITO 上方，再進行陽極氧化處理，其目的是利用 O_2 plasma 製程來增加 ITO 和金屬的黏著性。

6. 如 2-1-1 節步驟清洗玻璃。

7. 將清洗完成的玻璃放入 O_2 plasma 機台，對 ITO 薄膜進行表面處理。

8. 將處理完成的 ITO 玻璃用真空膠帶貼在包有鋁箔紙的晶片上，ITO 面朝上，無 ITO 面朝向鋁箔紙，將晶片放入電子槍蒸鍍機台，接著放入高純度鋁錠(99.999%)和鈦錠(99.995%)，以類似 2-1-2 步驟，先用 $0.6\sim 0.8 \text{ \AA}/s$ 的鍍率在 ITO 玻璃鍍上 100 \AA 的鈦膜作為黏著層，再接著鍍上 5000 \AA 的鋁膜。

9. 如 2-1-3 節步驟進行陽極化處理。

10. 如 2-1-5 節步驟蝕刻陽極處理氧化鋁，蝕刻時間為 3 分鐘。

2-7 樣品製作(7)

先對 ITO 薄膜進行 O₂ plasma 處理，再將銀膜、鋁膜依序鍍在 ITO 上方，再進行陽極氧化處理，其目的是利用 O₂ plasma 製程來增加 ITO 和銀的黏著性。

1. 如 2-1-1 節步驟清洗玻璃。
2. 將清洗完成的玻璃放入 O₂ plasma 機台，對 ITO 薄膜進行表面處理。
3. 將處理完成的 ITO 玻璃用真空膠帶貼在包有鋁箔紙的晶片上，ITO 面朝上，無 ITO 面朝向鋁箔紙，將晶片放入電子槍蒸鍍機台，接著放入高純度鋁錠(99.999%)和銀錠(99.995%)，以類似 2-1-2 步驟，先用 0.6~0.8 Å/s 的鍍率在 ITO 玻璃鍍上 100 Å 的銀膜作為黏著層，再接著鍍上 5000 Å 的鋁膜。
4. 如 2-1-3 節步驟進行陽極化處理。
5. 如 2-1-5 節步驟蝕刻陽極處理氧化鋁，蝕刻時間為三分鐘。

2-8 樣品製作(8)

先對 ITO 薄膜進行 O₂ plasma 製程，再將金膜、鋁膜依序鍍在 ITO 上方，再進行陽極氧化處理，其目的是利用 O₂ plasma 處理來增加 ITO 和金的黏著性。

1. 如 2-1-1 節步驟清洗玻璃。
2. 將清洗完成的玻璃放入 O₂ plasma 機台，對 ITO 薄膜進行表面處理。
3. 將處理完成的 ITO 玻璃用真空膠帶貼在包有鋁箔紙的晶片上，ITO 面朝上，無 ITO 面朝向鋁箔紙，將晶片放入電子槍蒸鍍機台，接著放入高純度鋁錠(99.999%)和金錠，以類似 2-1-2 步驟，先用 0.6~0.8 Å/s 的鍍率在 ITO 玻璃鍍上 100 Å 的金膜作為黏著層，再接著鍍上 5000 Å 的鋁膜。
4. 如 2-1-3 節步驟進行陽極化處理。

2-9 樣品製作(9)

2-9-1 製作 ITO 電極的圖型

為了製作出特定的電極圖型，我們設計適合 AAO 製作方式的 ITO 圖型(如圖 2-9-1(a))，將此圖形製作在 ITO 上的實驗步驟如下

1. 使用勝華 ITO 玻璃，厚度為 0.7mm，玻璃大小為 30x25mm²，接著將博士膜貼紙裁切成 30x25mm² 貼在 ITO 面上，以筆刀切成如圖 2-9-1(a) 的形狀，將淺藍色以外的博士膜貼紙撕下。示意圖如圖 2-9-1(b)，淺藍色區域為貼有博士膜的區域。
2. 以隔水加熱法加熱濃度為 1 wt% 的草酸，溫度控制在 60~65°C，將貼有博士膜貼紙的玻璃放入草酸中，浸泡 30~35 分鐘後將玻璃取出，此時草酸已經將沒有博士膜貼紙保護的 ITO 膜蝕刻完畢，最後將貼在 ITO 玻璃上的博士膜貼紙清除乾淨。製作完成的玻璃如圖 2-9-1(c)。

2-9-2 樣品製作

1. 如 2-7 節所述步驟進行樣品製作

2-10 樣品製作(10)

為了避免黏著層在陽極化過程中可能不參與反應，使得 ITO 電極的圖形化結果失敗，因此將黏著層製作成和 ITO 相同圖形，製作流程如下，流程示意圖如圖 2-10-1。

1. 使用勝華 ITO 玻璃，厚度為 0.7mm，玻璃大小為 $62 \times 77 \text{mm}^2$ ，使用類似 2-1-1 節的步驟清洗 ITO 玻璃。如圖 2-10-1(a)。
2. 將清洗完成的玻璃以旋轉塗布機(spin-coater)鍍上負光阻，轉速分兩階段：第一階段為 500rpm(10s)、第二階段為 1000rpm(20s)，塗布完畢的玻璃放上 100°C 的加熱平台軟烤 5 分鐘。將 ITO 玻璃使用曝光機曝光，使用的光罩如圖 2-10-2，將曝光後的基板以顯影液(EPD1000)清洗玻璃。如圖 2-10-1(b)、1(c)。
3. 曝光完成的基板放入溫度 $60\sim 65^\circ\text{C}$ 、濃度為 1wt%濃度的草酸 35 分鐘，將 ITO 蝕刻完畢，將蝕刻完成的 ITO 玻璃以丙酮洗去光阻。如圖 2-10-1(d)、1(e)。
4. 接著使用旋轉塗布機鍍上負光阻，第一階段為 500 rpm(10s)、第二階段為 1000 rpm(20s)，將塗布完成的玻璃放上 100°C 的加熱平台軟烤 5 分鐘。軟烤後的 ITO 玻璃使用曝光機曝光，再以顯影液(EPD1000)清洗玻璃。如圖 2-10-1(f)、1(g)。此步驟使用光罩和第 2 步驟使用的

光罩不同，為相反光罩(圖 2-10-3)。

5. 將 ITO 玻璃放入 O_2 plasma 機台，對 ITO 薄膜進行表面處理。如圖 2-10-1(h)。
6. 將表面處理完成的 ITO 玻璃放入電子束蒸鍍機，依照電子槍蒸鍍機的操作手冊以 $0.6\sim 0.8 \text{ \AA/s}$ 的鍍率在 ITO 玻璃鍍上 100 \AA 的鈦膜，鍍完之後破真空取出玻璃基板，以丙酮洗去光阻後再用去離子水沖洗基板，以氮氣槍吹乾後放在 100°C 的加熱平台將水氣烤乾。如圖 2-10-1(i)、1(j)。
7. 完成上述步驟後放入電子槍蒸鍍機，依照電子槍蒸鍍機台的操作手冊以 $2\sim 5 \text{ \AA/s}$ 的鍍率在 ITO 玻璃鍍上 5000 \AA 的鋁膜。如圖 2-10-1(k)。
8. 最後將鍍完鋁膜的玻璃依照圖形化的結果切成 $30\times 25\text{mm}^2$ 的大小，並使用 12°C 的草酸以類似 2-1-3 節的步驟進行陽極化處理。
9. 接著以 2-1-5 節的步驟蝕刻 AAO 薄膜，蝕刻時間為 3.5 分鐘。

2-11 樣品製作(11)

先對 ITO 薄膜進行 O₂ plasma 處理，再將鈦膜、鋁膜依序鍍在 ITO 上方，並改變鈦膜厚度，其目的是希望鈦膜在陽極化過程中形成不導電的氧化鈦，避免鈦影響 ITO 電極圖形。

1. 如 2-1-1 節步驟清洗玻璃。
2. 將清洗完成的玻璃放入 O₂ plasma 機台，對 ITO 薄膜進行表面處理。
3. 將處理完成的 ITO 玻璃用真空膠帶貼在包有鋁箔紙的晶片上，ITO 面朝上，無 ITO 面朝向鋁箔紙，將晶片放入電子槍蒸鍍機台，接著放入高純度鋁錠(99.999%)和鈦錠(99.995%)，以類似 2-1-2 步驟，先用 0.6~0.8 Å/s 的鍍率在 ITO 玻璃鍍上 50 Å 的鈦膜作為黏著層，再接著鍍上 5000 Å 的鋁膜。
4. 如 2-1-3 節步驟進行陽極化處理。
5. 如 2-1-5 節步驟蝕刻陽極處理氧化鋁，蝕刻時間為三分鐘，使用的蝕刻液濃度約為 2-1-4 節所配置之蝕刻液的兩倍。

2-12 液晶樣品製作

1. 將蝕刻完畢的 AAO 基板之左、右、下三邊鍍有鋁膜的玻璃基板切除，再將樣品對半切成兩個 $1.0 \times 2.7 \text{ mm}^2$ 的大小，如圖 2-12-1(a)、(b)。
2. 將其中一個 $1.0 \times 2.6 \text{ mm}^2$ 的大小的 AAO 基板上下旋轉，前後翻轉後重疊成空樣品，兩片基板夾以一間隙物 Mylar(Specer)，並依照 3-4 節所述原理測量樣品厚度，本實驗使用的 Mylar 厚度為 $6 \mu\text{m}$ 。實驗步驟如圖 2-12-1(c)所示。
3. 在量測樣品厚度後，灌入 MLC-6608 負型液晶，並將樣品放入烤箱加熱至超過 isotropic state(94°C)，再關閉加熱使烤箱自然回溫到室溫。選擇負型液晶是考慮到使用的配向層為垂直配向，並希望利用電場控制液晶分子方向，故選用負型液晶。

2-13 樣品製作(13)

這節要製作用 DMOAP 當作配向膜的樣品，此樣品具有垂直配向的結果。

1. 以 2-9-1 節的步驟製作出 ITO 電極圖形化的基板，並以 2-1-1 節的步驟清洗玻璃。
2. 配製 DMOAP 溶液：
 - (a) 一般玻璃：取 2 ml 的 DMOAP，和 98 ml 的 DI-water 混合，其中 2ml 的 DMOAP 溶液有先用甲醇以 1：1 的比例稀釋。配得體積濃度為 1% 的 DMOAP 溶液。
3. 將配置完成的 DMOAP 溶液放入超音波振盪器，震盪 10 分鐘。
4. 經清洗好得玻璃放入裝有 DMOAP 溶液的燒杯，將燒杯放入超音波振盪器，震盪 15 分鐘，將震盪完畢的玻璃基板以 DI-Water 沖洗乾淨，用氮氣槍吹乾後放入烤箱，溫度設定 100°C，時間為 1.5 小時。
5. 使用磨刷機台磨刷樣品三次
6. 以類似 2-12 節的步驟製作成液晶樣品，由於 DMOAP 沒有鍍鋁，因此在切除左、右、下三邊時，DMOAP 樣品則是切除和 AAO 樣品一樣大小的玻璃。

第三章 實驗原理

3-1 陽極氧化鋁原理

陽極氧化鋁：透過陽極化處理而形成的氧化鋁；以鋁為陽極，陰極選用不和電解液反應的材料，如鉑、石墨棒…等，在外加電壓下，鋁發生氧化反應所形成的氧化鋁。以酸性($\text{pH}<6$)或鹼性($\text{pH}>10$)水溶液當作電解液，會得到具有孔洞的氧化鋁[15]，稱為：孔洞型氧化鋁(Porous Anodic Oxide；PAO)或是陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide；AAO)。常見的酸性電解液為磷酸(H_3PO_4)、草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、硫酸(H_2SO_4)，不同的電解液會產生不同的孔洞大小，一般來說，獲得最大孔洞間距的為磷酸，接下依序草酸、硫酸[8]，如圖 3-1-1 所示。最直接影響孔洞的大小的是陽極化電壓(anodizing voltage)及電解液濃度[8]，以磷酸為電解液時最佳的陽極化電壓為 195V；草酸為 40V；硫酸為 25V。除了利用最佳化陽極化電壓得到最大孔洞外，亦可將陽極化處理過後的陽極氧化鋁放入酸性溶液中，利用酸性溶液蝕刻氧化鋁，達到擴孔的結果。

3-1-1 陽極氧化鋁的形成機制

本實驗利用草酸作為電解液，形成陽極氧化鋁進行研究與討論，故以下的形成機制以草酸為例。在陽極氧化鋁的形成中，可以使用定電流源(圖 3-1-2(a))或是定電壓源(圖 3-1-2(b))兩種電源供應器，不論使用哪一種電源供應器，都有四個重要的階段[14]，每一階段的氧化鋁示意圖，如圖 3-1-2 的四張小圖，且小圖可以對應電流-時間曲線圖中電流的變化，由於本實驗以定電壓作為條件，因此以定電壓源(圖 3-1-2(b))說明各階段之意義。

首先在施加電壓後，和電解液接觸的鋁會氧化成一層薄的氧化鋁，這緻密的氧化鋁會阻礙離子的交換，使電流急遽下降，如圖 3-1-2(I)。隨著時間的增加，表面的氧化鋁會被酸性電解液侵蝕產生裂縫，由於阻礙反應的氧化物被侵蝕，電流下降幅度變緩，如圖 3-1-2(II)。而裂縫則造成原本電位均勻分佈的情況被破壞，裂縫下方因此形成電力線集中的區域，形成較強的電場，而實驗中的離子則沿著電場方向前進，因此氧化反應則慢慢集中在具有裂縫的地方，裂縫因此慢慢擴大形成孔洞，由於離子交換又逐漸產生，因此讓電流又慢慢上升，如圖 3-1-2(III)，在陽極化處理的過程中，氧化鋁的體機會膨脹，所以在相互擠壓之下，這些孔洞會形成六方最密孔洞。

之後，當酸性電解液侵蝕電解液/氧化物表面，氧化物/金屬表面同時有氧化物生成，這兩種反應達到平衡時，電流將趨於一定值，如圖 3-1-2(IV)。隨著所有的鋁完全反應成氧化鋁，電流又會下降至趨於零的值，此時知道鋁膜已經反應完成。

以下使用化學反應來表示陽極氧化鋁(AAO)在圖 3-1-2(III)機制；其反應如圖 3-1-3：

(a) 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



由於水的裂結反應，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。



(b) 與電解液接觸的氧化鋁，會和由裂解反應產生的氫離子發生反應，形成鋁離子進入電解液中



(c) 在金屬表面產生的鋁離子也會經由電場作用下跑到電解液/氧化物表面，和裂解水反應中產生的氧離子形成氧化鋁



隨著反應的進行，金屬/氧化物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。



3-2 檢驗電極的方法

由於實驗目標是做出具有電極的 AAO 薄膜，因此必須檢驗電極是否在陽極化處理過程中遭受破壞，製作完成的 AAO 基板如圖 3-2-1(a)，接著將左右兩邊沒有被陽極化處理的鋁膜基板切除，如圖 3-2-1(b)，此時只剩下：上下方的鋁膜基板，如圖 3-2-1(c)，然後使用三用電錶量得上下鋁膜的電阻值，即 I ，若電極沒有被破壞，那麼可用三用電錶量到一很小的電阻值。

也可以從圖 3-2-2 來解說，圖 3-2-2(a)是鋁膜基板示意圖，中間的黏著層(adhesion layer)提供保護 ITO 的作用，再來將基板切成如圖 3-2-1(b)，其截面示意圖如圖 3-2-2 (b)，從圖中可以發現：若是電極沒有遭受破壞，那麼 I 方法可以讓電流導通，但若是電極被破壞，那麼 I 方法將會是斷路，會量得很大的電阻值，如此可以檢驗電極是否完好。

3-3 光譜儀量測

使用儀器：Ocean Optics USB2000 Spectrometer，測量具有完整 AAO 基板的穿透光譜。量測時統一以空氣當參考 (Reference)

3-4 樣品間隙的量測原理

3-4-1 空樣品間隙量測

在很多實驗都需要用到液晶層厚度，因此必須準確量出間隙厚度，在灌入液晶之後將它視為液晶層厚度。首先藉由旋轉空樣品，改變入射光的角度，利用雷射光在兩片玻璃基板間產生干涉的現象，光強度產生週期性改變，如圖 3-4-1 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峰數目： n ，代入 3-4-4 式中，計算後得到空樣品的間隙值大小。實驗原理如下[17]：

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 3-4-2 可知 Ray 1 為一次穿透光與 Ray 2 為兩次反射穿透光相干涉，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 一次穿透光與 Ray 2 兩次反射穿透光的光程差為：

$$\begin{aligned}\delta &= 2 \cdot \frac{d}{\cos \theta} - 2 \cdot \frac{d}{\cos \theta} \cdot \sin^2 \theta \\ &= 2d \left(\frac{1}{\cos \theta} - \frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta} \right) \\ &= 2d \left(\frac{\cos^2 \theta}{\cos \theta} \right) \\ &= 2d \cos \theta\end{aligned}\tag{3-4-1}$$

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：

$$(m+n)\lambda - n\lambda = 2d \cos \theta_2 - 2d \cos \theta_1 \quad (3-4-3)$$

$$d = \frac{m\lambda}{2(\cos \theta_2 - \cos \theta_1)} \quad (3-4-4)$$

利用 3-4-4 式， θ_1 與 θ_2 為兩極大值的角度， m 為 θ_1 與 θ_2 間的極大值個數，由此即可算出空樣品的間隙厚度。

3-4-2 液晶樣品的液晶層厚度量測

這邊考慮一製作完成的液晶樣品，在樣品厚度量測實驗中量得干涉圖形，如圖 3-4-3，我們可以發現圖 3-4-3 和圖 3-4-1 類似(旋轉角度 $30^\circ \sim 45^\circ$)，以下將推導雷射光在液晶層經二次反射後與原入射光干涉所滿足的方程式，原理如下：

雷射光在液晶層反射的示意圖，如圖 3-4-4， n_0 為空氣折射率， n_1 為玻璃折射率， n_2 為 AAO 薄膜折射率， n_3 為液晶層折射率， d' 為液晶層厚度。令在液晶層中的兩道光為：Ray1、Ray2，Ray1 為一次穿透光，Ray2 為兩次反射穿透光，而 θ_0 為光在 n_0 介質中的入射角， θ_1 為光在 n_1 介質中的折射角， θ_2 為光在 n_2 介質中的折射角， θ_3 為光在 n_3 介質中的折射角，而 Ray1、Ray2 的光程差：

$$\begin{aligned}
\delta &= Ray2 - Ray1 \\
&= \frac{2d'}{\cos \theta_3} n_3 - \frac{2d' \sin \theta_3}{\cos \theta_3} \sin \theta_1 \times n_1 \\
&= \frac{2d'}{\cos \theta_3} [n_3 - \sin \theta_3 \times \sin \theta_3 \times n_3] \\
&= \frac{2d' n_3}{\cos \theta_3} [1 - \sin^2 \theta_3] \\
&= 2d' n_3 \cos \theta_3
\end{aligned} \tag{3-4-5}$$

根據 snell's law :

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 = n_3 \sin \theta_3 \tag{3-4-6}$$

將 3-4-6 式帶入 3-4-5 式，整理後：

$$\delta = 2d' \sqrt{n_3^2 - \sin^2 \theta_0} \tag{3-4-7}$$

由於在測量時的角度是在空氣的角度，因此將 3-4-5 式使用光在空氣中的入射角來表示，如 3-4-7 式。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，假設入射光波長為 λ ，入射角 θ 與 ϕ 有穿透極大值：

$$p\lambda = 2d' \sqrt{n_3^2 - \sin^2 \theta} \tag{3-4-8}$$

$$(q + p)\lambda = 2d' \sqrt{n_3^2 - \sin^2 \phi} \tag{3-4-9}$$

(q、p 均為整數)

將 3-4-9 式減去 3-4-8 式得到：

$$q\lambda = 2d' \left[\sqrt{n_3^2 - \sin^2 \phi} - \sqrt{n_3^2 - \sin^2 \theta} \right] \tag{3-4-10}$$

將 3-4-10 式整理：

$$d' = \frac{q\lambda}{2} \times \frac{1}{\sqrt{n_3^2 - \sin^2 \phi} - \sqrt{n_3^2 - \sin^2 \theta}} \quad (3-4-11)$$

從圖形得到極大值的角度 θ 與 ϕ ，而 n_3 、 λ 、 q 均已知，帶入 3-4-11 式，可以得到厚度 d' 。並且可以注意，當 3-4-11 式的 n_3 為 1 時，3-4-11 式可以簡化成 3-4-4 式。

3-5 Conoscopy 顯微鏡觀察

使用實驗室的 conoscopy 顯微鏡來檢驗液晶樣品的配向結果，以及觀察液晶分子的傾倒方向。將樣品至於 conoscopy 顯微鏡下，依照操作手冊操作顯微鏡，並選用合適的物鏡觀察樣品，將觀察到的圖形和理論圖形做比較後可知道液晶樣品的配向結果，理論圖如圖 3-5-1 [18]。

接著，將液晶樣品接上一訊號產生器，並設定一大於臨界電壓，頻率為 1kHz 的方波，再慢慢增加電壓值，當電場通過液晶分子時，會使液晶分子傾倒方向改變，使得 conoscopy 顯微鏡觀察到的十字圖形發生平移，經由圖形移動方向可知液晶傾倒方向，將此方向定為液晶樣品的 easy director。

3-6 液晶樣品預傾角量測原理

從正交片的照片及 conoscopy 顯微鏡照片得知液晶樣品的配向，本實驗也使用 Crystal Rotation Method 測量預傾角[19]。原理如下：

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 3-6-1 為單層液晶的光徑圖，其中，

$$\begin{aligned}\hat{n} &= (\cos \alpha \quad 0 \quad \sin \alpha) \\ \hat{k} &= (\sin \varphi \quad 0 \quad \cos \varphi) \\ \hat{k}_e &= (\sin \varphi_e \quad 0 \quad \cos \varphi_e) \\ \hat{k}_o &= (\sin \varphi_o \quad 0 \quad \cos \varphi_o)\end{aligned}\tag{3-6-1}$$

\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

$$\cos \theta = \hat{n} \cdot \hat{k}_e = (\cos \alpha \sin \varphi_e + \sin \alpha \cos \varphi_e)\tag{3-6-2}$$

又在折射邊界，入射光與則射光需滿足 Snell's Law，則可得：

$$\cos \varphi = n_e \sin \varphi_e = n_o \sin \varphi_o\tag{3-6-3}$$

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：

$$n_o = n_o$$

$$n_e(\theta) = \left(\frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} \right)^{-1/2} \quad (3-6-4)$$

由圖 3-6-1，o-ray 由 A→B 的光程為：

$$OPL_{o\text{-ray}} = n_o \frac{dz}{\cos \varphi_o} \quad (3-6-5)$$

e-ray 由 A→B' 的光程為：

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

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

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

$$= dz \left[\frac{n_e(\theta)}{\cos \varphi_e} + \left(\frac{1}{\tan \varphi_o} - \frac{1}{\tan \varphi_e} \right) \sin \varphi - \frac{n_o}{\cos \varphi_o} \right] \quad (3-6-7)$$

由(3-6-2)、(3-6-3)、(3-6-4)將 $n_e(\theta)$ 以 n_e 、 n_o 、 α 、 φ 代換，則此兩道光
光的相位差 $\Gamma(\varphi)$ 為：

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

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

$$= \frac{2\pi}{\lambda} d \cdot f(\alpha, \varphi) \quad (3-6-8)$$

其中

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

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

$$- \frac{1}{b} (1 - b^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} \quad (3-6-9)$$

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

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

由 Jones matrix method 水平配向液晶樣品可得到[18]：

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

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：

$$I(\varphi) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\Gamma(\varphi)}{2} \quad (3-6-10)$$

將所量測到的穿透率 $I(\varphi)$ 對 φ 作圖，其模擬圖如圖 3-6-2，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：

$$\frac{d\Gamma(\varphi)}{d\varphi} = \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} d \cdot f(\alpha, \varphi) \right) = \frac{df(\alpha, \varphi)}{d\varphi} = 0 \quad (3-6-11)$$

$$\begin{aligned} \frac{df(\alpha, \varphi)}{d\varphi} &= \frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \cos \varphi \\ &+ \frac{a^2 b^2}{c^3} \cos \varphi \sin \varphi \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &- b \cos \varphi \sin \varphi (1 - b^2 \sin^2 \varphi)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (3-6-12)$$

當 $\varphi = \varphi_x$ 時：

$$\begin{aligned} &\frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \cos \varphi_x \\ &- \frac{a^2 b^2}{c^3} \cos \varphi_x \sin \varphi_x \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi_x \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &+ b \cos \varphi_x \sin \varphi_x (1 - b^2 \sin^2 \varphi_x)^{-\frac{1}{2}} = 0 \end{aligned} \quad (3-6-13)$$

$$\frac{1}{c^2}(a^2 - b^2)\sin \alpha \cos \alpha - \frac{a^2 b^2}{c^3} \sin \varphi_x \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi_x\right)^{-\frac{1}{2}} + b \sin \varphi_x (1 - b^2 \sin^2 \varphi_x)^{-\frac{1}{2}} = 0 \quad (3-6-14)$$

n_e 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(3-6-14)式, 解此方程式可得到預傾角 α 。

根據模擬圖：圖 3-6-2, 以厚度為 $9\mu\text{m}$ 的模擬結果可以發現：發生峰值的角度約 67.5° , 這角度已經超過實驗儀器可以旋轉的最大角度, 因此實驗上的量測圖形並無法確認峰值, 但若可以判別曲線的對稱點, 則仍然對此量測曲線做分析, 取得預傾角大小。



3-7 加電壓之穿透率量測原理

將通過電極檢驗的具有黏著層鈦的基板製作成液晶樣品，樣品連接一訊號產生器，產生一個頻率為1K Hz的交流電，波形為方波，利用電腦控制訊號產生器的電壓從 $0.1V_{\text{rms}}$ 至 $10.0V_{\text{rms}}$ ，紀錄光強度和電壓值，再將光強度轉換成穿透率及相位延遲。

在理論推導上我們使用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，定義起偏器(Polarizer)的偏振方向為原始座標系XY的X軸，如圖3-7-1，而液晶分子長軸與起偏器的偏振方向夾了一個角度 θ ，因此重新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：

$$E_p = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{XY} \quad (3-7-1)$$

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

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3-7-2)$$

$$E'_p = RE_p = E_0 \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3-7-3)$$

$$\Rightarrow E'_p = E_0 \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{pmatrix}_{X'Y'} \quad (3-7-4)$$

電場分量在通過液晶的相位延遲為：

$$\begin{aligned} \Rightarrow E'_{LC} &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} & 0 \\ 0 & e^{in_{\perp}kd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{pmatrix} \\ &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} \cos \theta \\ -e^{in_{\perp}kd} \sin \theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3-7-5)$$

再將 E'_{LC} 由 $X'Y'$ 座標系轉換回 XY 座標系：

$$\begin{aligned} E_{LC} &= R^{-1} E'_{LC} = E_0 \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} \cos \theta \\ -e^{in_{\perp}kd} \sin \theta \end{pmatrix} \\ &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} \cos^2 \theta + e^{in_{\perp}kd} \sin^2 \theta \\ e^{in_{\parallel}kd} \cos \theta \sin \theta - e^{in_{\perp}kd} \sin \theta \cos \theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3-7-6)$$

接著通過檢偏器的電場分量為：

$$\begin{aligned} E_A &= E_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} \cos^2 \theta + e^{in_{\perp}kd} \sin^2 \theta \\ e^{in_{\parallel}kd} \sin \theta \cos \theta - e^{in_{\perp}kd} \sin \theta \cos \theta \end{pmatrix} \\ &= E_0 \begin{pmatrix} 0 \\ e^{in_{\parallel}kd} \sin \theta \cos \theta - e^{in_{\perp}kd} \sin \theta \cos \theta \end{pmatrix}_{XY} \end{aligned} \quad (3-7-7)$$

最後與剩下Y分量的電場到達光檢測器(Detector)：

$$\begin{aligned} \vec{E}_A &= E_0 e^{in_{\parallel}kd} \sin \theta \cos \theta - e^{in_{\perp}kd} \sin \theta \cos \theta \hat{y} \\ &= E_0 e^{i\bar{n}kd} \sin \theta \cos \theta (e^{i\frac{\Delta n}{2}kd} - e^{-i\frac{\Delta n}{2}kd}) \hat{y} \\ &= E_0 e^{i\bar{n}kd} \sin \theta \cos \theta (2i \sin \frac{\Delta n kd}{2}) \hat{y} \end{aligned} \quad (3-7-8)$$

因此最後所偵測到的強度為：

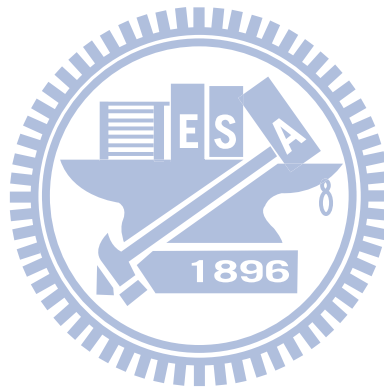
$$I = |\vec{E}_A|^2 = I_0 \sin^2(2\theta) \sin^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) \quad (3-7-9)$$

上式中 $\Delta\Phi (= \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d (n_{\text{eff}} - n_o) dz)$ 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3-7-5式 E'_{LC} 以3-7-10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

$I=0$ 。

$$\begin{aligned}\Rightarrow E'_{LC} &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} & 0 \\ 0 & e^{in_{\parallel}kd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{pmatrix} \\ &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{\parallel}kd} \cos \theta \\ -e^{in_{\parallel}kd} \sin \theta \end{pmatrix}\end{aligned}\tag{3-7-10}$$



3-8 極向錨定強度量測原理

表面錨定強度(polar anchoring strength)是指液晶分子與配向膜之間的作用力強度。一般來說，隨著配向方式的不同，有不同的錨定強度。

本量測使用 Xiangyi Nie 等人在 2005 發表之量測方法[20]，此方法可以在不用量測液晶樣品的電容值的情況下得到極向錨定強度。將量測到的光強度轉換成相位延遲(Φ)，得到相位延遲對電壓($\Phi - V$)圖，將施加在樣品上的電壓做轉換後，會滿足下列式子：

$$\left(\frac{\Phi}{\Phi_{\max}} - 1\right)(V - V') = \frac{2K_3}{Wd}(V - V') - \frac{\xi}{C_{\infty}\Delta n} I\left(b, k, v, \frac{\pi}{2}\right), \quad (3-8-1)$$

3-8-1 式只在 $V_{\min} < V < V_{\max}$ 下成立，其中 $V_{\min} = 4V_{th}$ ，

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{K_3}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}}, \quad (3-8-2)$$

$$V' = \alpha \left(1 - \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}}\right) V_{th}, \quad (3-8-3)$$

$$\alpha = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \sqrt{\frac{(1+\gamma)(1+ks)}{s(1+\gamma s)}} ds, \quad \gamma = \frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} - 1, \quad k = \frac{K_{11} - K_{33}}{K_{33}} \quad (3-8-4)$$

ϵ_{\parallel} 和 ϵ_{\perp} 是電場偏振方向平行和垂直液晶方向子的介電常數； Φ 為液晶樣品的相位延遲(Phase retardation)； Φ_{\max} 為液晶樣品的最大相位延遲； K_3 為彎曲(Bend)彈性常數； W 為極化錨定強度； d 為液晶樣品厚度； C_{∞} 為在電壓無窮大下液晶樣品的電容值，

而最後一項： $\frac{\xi}{C_{\infty}\Delta n}I(b, k, \nu, \frac{\pi}{2})$ ，在 $V_{\min} < V < V_{\max}$ 條件下為一常數，

其代表意義如下：

$$\xi = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} S}{d} \cdot \pi \cdot \sqrt{\frac{K_3}{\Delta \varepsilon}} \quad (3-8-5)$$

ε_0 是真空中介電常數； S 是電極的面積；

$$I(b, \gamma, \nu, \frac{\pi}{2}) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1 - \nu + (1 - \nu)^{1/2}}{1 - \nu \cos^2 \phi + (1 - \nu \cos^2 \phi)^{1/2}} \cdot \frac{(1 + \gamma \cos^2 \phi)^2 (1 + b \sin^2 \phi)^{1/2}}{\sin \phi} d\phi \quad (3-8-6)$$

最後將實驗量得光強度換算成相位延遲，利用 3-8-1 式，以

$(\frac{\Phi}{\Phi_{\max}} - 1)(V - V')$ 對 $(V - V')$ 作圖，由斜率計算出極向錨定強度。

關於 3-8-1 式，和一般測量極向錨定強度的公式不同，最大的不同在 V' 和 C_{∞} ，Xiangyi Nie 等人利用 CV 會和 V 成線性關係來簡化：

$$CV = C_{\infty}(V - V') \quad (3-8-7)$$

因此利用 3-8-1 式，可以在不知道電容值 C 的情況下，求出極向錨定強度。

在實驗上，藉由電腦控制訊號產生器給一頻率為 1kHz，波形為方波的交流電，電壓從 $0.06V_{\text{rms}}$ 至 $10.00V_{\text{rms}}$ ，這電壓經由放大器會被放大十倍，因此實際上加至樣品的電壓為 $0.6V_{\text{rms}}$ 至 $100.0V_{\text{rms}}$ ，由電腦紀錄光強度對電壓的值。

3-9 反應時間量測原理

在得到不同電壓下穿透率的變化圖後，我們選擇具有最高穿透率的電壓值作為外加的電壓。樣品和一訊號產生器(Function Generator，HP33120A)連接，設定輸出電壓頻率為 1kHz、調變頻率為 1Hz 的交流電，波形為方波，並連接示波器紀錄液晶樣品在電壓下的光強度變化。將紀錄的結果帶入 Labview 程式分別計算上升時間(Rise time)及衰減時間(Fall time)，這邊的上升時間是計算光強度從 10% 增加至 90% 所花的時間，衰減時間是計算光強度從 90% 下降至 10% 的時間，反應時間為上升時間和衰減時間相加。

以下分別推導上升時間(Rise time)和衰減時間(Decay time)[21]：

衰減時間(Decay Time)

假設液晶分子會垂直基板排列，如圖 3-9-1(A)， ϕ_p 表示液晶分子的預傾角(Pretilt angle)，當液晶樣品被施予一電壓後，液晶分子會發生轉變，如圖 3-9-1(B)，其中 $\phi = \phi(z, t)$ 為液晶分子的方向子(Director)和垂直軸(z-axial)的夾角， d 為液晶樣品厚度，我們可以寫下在外加電場下液晶分子所遵守的 Ericksen-Leslie 方程式：

$$(K_1 \sin^2 \phi + K_3 \cos^2 \phi) \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + (K_3 - K_1) \sin \phi \cos \phi \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 + \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \sin \phi \cos \phi = -\gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (3-9-1)$$

γ_1 是轉動黏滯係數(Rotation viscosity)， K_1 與 K_3 分別是液晶的延展(Splay)彈性常數與彎曲(Bend)彈性常數， $\varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2$ 為電能密度， $\Delta \varepsilon$ 為電場的介電異方性(Dielectric anisotropy)， ε_0 為真空中的介電常數， ϕ 為液晶分子的方向子(Director)和垂直軸(z-axial)的夾角(如圖 3-9-1)。接著使用一些近似來簡化 3-9-1 式： $K_3 \cong K_1$ 、 $\sin \phi \cong \phi$ ，因此 3-9-1 式簡化成：

$$K_3 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \phi = -\gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (3-9-2)$$

滿足 3-9-2 式的解可以寫成：

$$\phi(z, t) = [\phi_s \sin(\beta z) + \phi_m \cos(\beta z)] e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \quad (3-9-3)$$

由於實驗上使用的上下基板的配向膜為同一材料，具有相同的邊界條件，因此在 $z = \pm \frac{d}{2}$ 會得到相同的解，故 $\phi_s = 0$ ，因此 3-9-3 式可寫成：

$$\phi(z, t) = \phi_m \cos(\beta z) e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \quad (3-9-4)$$

並且假設在邊界上的預傾角 $\phi_p = 0$ ，即

$$\phi_{z=\pm \frac{d}{2}} = \phi_p = 0 \quad (3-9-5)$$

將 3-9-5 式的條件帶入 3-9-4，整理後可以算出：

$$\beta = \frac{\pi}{d} \quad (3-9-6)$$

這邊討論衰減時間(Decay time)，因此令 $E=0$ ，則 3-9-2 式可簡化成：

$$K_3 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -\gamma_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (3-9-7)$$

結合 3-9-6 式和 3-9-4 式一起帶入 3-9-7 式，得到：

$$\left[\frac{\gamma_1}{\tau} + K_3 \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \right] \phi_m \cos\left(\frac{\pi z}{d}\right) e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} = 0 \quad (3-9-8)$$

由於 3-9-8 式對所有 z 和 t 均滿足，故可知其係數為 0：

$$\tau = \tau_d = \left| \frac{\gamma_1 d^2}{K_3 \pi^2} \right| \quad (3-9-9)$$

τ_d 代表衰減時間，其中， γ_1 是轉動黏滯係數(Rotation viscosity)， d 為液晶樣品厚度， K_{33} 彎曲(Bend)彈性常數。



接著討論在給予一外加電壓下，液晶分子轉向所需的時間，將 3-9-6

式和 3-9-4 式帶入 3-9-2 式，得到：

$$\left[\varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 - \frac{\gamma_1}{\tau} - K_3 \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \right] \phi_m \cos\left(\frac{\pi z}{d}\right) e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} = 0 \quad (3-9-10)$$

同樣的；由於 3-9-11 式是對所有 z 和 t 均成立，故其係數為 0，因此：

$$\tau = \tau_r = \frac{\gamma_1}{\left| \varepsilon_0 |\Delta \varepsilon| E^2 - \frac{K_3 \pi^2}{d^2} \right|} = \frac{\tau_d}{\left| \left(\frac{V}{V_{th}} \right)^2 - 1 \right|} \quad (3-9-11)$$

$$E = \frac{V}{d} \quad (3-9-12)$$

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{K_3}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}} \quad (3-9-13)$$

τ_r 代表反應時間，其中， γ_1 是轉動黏滯係數(Rotation viscosity)， d 為液晶樣品厚度， K_3 彎曲(Bend)彈性常數， V 為液晶樣品上的電壓， $\Delta \epsilon$ 為電場的介電異方性(Dielectric anisotropy)。

上述利用液晶分子的角度 $\phi = \phi(z, t)$ 對時間關係推導出衰減時間的理論值，但本實驗是量測光強度的變化而推出衰減時間，因此接下來說明使用光強度和角度所推出的衰減時間理論值的關係：

首先，光強度(I)會和角度(ϕ)的平方成正比：

$$I(t) \propto \phi^2(t) \quad (3-9-14)$$

根據 3-9-4 式： $\phi(t) = \phi_m e^{-\frac{t}{\tau}}$ ，可以將 3-9-14 式改寫成下列形式：

$$\begin{aligned} I(t) &= I_0 e^{-\frac{2t}{\tau}} \\ &= I_0 e^{-\frac{t}{\tau/2}} \\ &= I_0 e^{-\frac{t}{\tau_I}} \end{aligned} \quad (3-9-15)$$

令 $\tau/2 = \tau_I$ ， τ_I 表示利用光強度得到的衰減時間，因此經由光強度的變化得到的衰減時間會是理論值的 1/2。

3-10 電極圖形化圖案及原理

本實驗將電極圖形設計成特定圖案，並探討陽極化過程中的各層膜反應與否，來進行電極的圖形化。

電極圖形化可以增加樣品的應用性，並且在實驗上可以避免電場通過間隙物 Mylar，導致電場分佈不均，影響量測結果。

將製作好的具有圖形化電極的 AAO 樣品，如圖 3-10-1，灰色的部份是沒有陽極化處理的鋁膜，草綠色的部份是 AAO，背後淺藍色的區域是電極的形狀，根據圖 3-10-1(b)顯示：加電壓時只會中間的菱形有電場通過，在短邊上的間隙物不會有電場通過。



第四章 實驗結果與討論

4-1 陽極處理氧化鋁薄膜之基板

本實驗將比較兩種電極(ITO、Au)對陽極處理氧化鋁(AAO)薄膜的影響，並針對 ITO 電極做改善。在 ITO 上鍍一金屬薄膜避免 ITO 導電膜與草酸接觸，此金屬薄膜稱為黏著層(adhesion layer)，針對不同的黏著層材料及製程而製作之基板加以討論。各種基板的編號則是使用英文排序，最後將討論結果整理成表 4-3-2。

將 2-1 節、2-2 節、2-3 節、2-4 節、2-5 節、2-6 節、2-7 節、2-8 節所製作出的 AAO 基板做比較，陽極化處理使用溫度 6°C ，濃度為 3wt% 濃度的草酸作為電解液，陽極化電壓為 40V，鋁的厚度固定為 500nm，基板編號依序為(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)，其中(a)、(b)、(c)、(d)基板如圖 4-1-1，(e)、(f)、(g)、(h)基板如圖 4-1-2，照片下方是陽極化處理後的基板截面示意圖，表格上註明基板最上層薄膜至玻璃的材料名稱； O_2 plasma 代表對 ITO 薄膜做 O_2 plasma 製程，並且在基板截面示意圖中以紅線標示。各基板的陽極化處理過程的電流曲線圖如圖 4-1-3。

圖 4-1-1(a)是直接在玻璃上鍍鋁，進行陽極化處理的結果，這是先前成功製作陽極處理氧化鋁(AAO)薄膜的方法，接著我們會製作出具有電極的樣品，和圖 4-1-1(a)的樣品作比較。首先用金(圖 4-1-1(b))和 ITO(圖

4-1-1(c))當作電極，金具有不被氧化、導電性佳的優點，ITO 具有可見光的高穿透率的優點，金的厚度為 10nm，ITO 的厚度約為 140nm。接著分別在金和 ITO 鍍上鋁膜，再進行陽極化處理，如圖 4-1-1(b)、(c)，比較圖 4-1-1(a)、(b)、(c)發現：以金或 ITO 當作電極，上方的 AAO 薄膜都有部份剝落，而且其表面呈現不平整的圖形，並且利用 3-2 節檢驗電極的方法測試樣品，(b)、(c)樣品的電極已經被破壞。同時，比較三者的電流曲線圖(圖 4-1-3)：將鋁鍍在玻璃上的曲線(圖 4-1-3(a))和 2-2 節的理論圖：圖 2-1-2 一致，但是金電極(圖 4-1-3(b))和 ITO 電極(圖 4-1-3(c))出現很多突起的尖端，這些都代表具有電極的 AAO 基板已經遭受破壞；離子交換的電流值發生不連續變化，尤其是以金作為電極的曲線，出現儀器限制的電流值，顯示電極和電解液接觸，導致系統短路讓電流升高。

將鍍有 ITO 電極和金電極的玻璃基板進行穿透率量測，如圖 4-1-5，這邊所使用金電極的基板是將金鍍在無 ITO 面的 ITO 玻璃上，因此會一起量測到 ITO 的穿透率。從圖中可知以金為電極的基板在短波長的穿透率上較 ITO 電極低，並且由於在 500nm 至 700nm 的穿透率較高，使得金電極在可見光下呈現淡黃色，因此在考慮穿透光譜下，本實驗將以 ITO 作為電極，並使用其它方法來保護 ITO 及 AAO 不被破壞。

接著考慮兩種增加鍍膜黏著性的方法，第一種是對 ITO 膜進行表面

處理(surface treatment)，處理方式是將 ITO 薄膜做 O₂ plasma 製程，O₂ plasma 的主要目的是增加 ITO 薄膜表面粗糙度，以及改變 ITO 薄膜特性，達到增加 ITO 和鋁之間的黏著性，接著進行陽極化處理，處理過後的照片如圖 4-1-1(d)。第二種是在 ITO 電極和鋁膜中間增加一層金屬，我們稱此金屬為黏著層，其目的是希望保護 ITO 不參與陽極化處理。首先嘗試的黏著層材料為鈦，主因是鈦黏著性較其他金屬要高，在半導體製程上常以鈦當作黏著層，且強抗腐蝕性很強。由於製作的是液晶樣品，因此鈦的厚度控制在 10nm，避免厚度太厚而降低穿透率。陽極化處理後的照片如圖 4-1-1(e)，比較圖 4-1-1(a)、1(c)、1(d)、4-1-2(e)發現：增加 O₂ plasma 的基板仍出現 AAO 剝落的情形(圖 4-1-1(d))，反觀增加黏著層(圖 4-1-1(e))的破損較圖 4-1-1(c)有稍微改善，仍非完整的 AAO 薄膜。在檢驗電極部份，增加 O₂ plasma 的基板其 ITO 電極仍被破壞，表現出不導電的情況，而以鈦作為黏著層的 AAO 基板，其 AAO 薄膜剝落較少的區域，ITO 電極沒有被破壞，但是 AAO 薄膜剝落較多的部份，其基板並不導電；因此可以知道黏著層鈦也一起剝落。同樣的結論可以從電流曲線圖，圖 4-1-3(d)、圖 4-1-4(e)看出，在陽極處理的過程中，穩定生成 AAO 階段一樣會產生許多突出的尖峰，和具有完整的 AAO 薄膜(圖 4-1-3(a))差異相當大，因此增加黏著層並沒有克服 AAO 薄膜的剝落，也沒有達到保護電極的效果，所以接下來必須增加黏著層和 ITO 之

間的黏著性。

接著結合先前兩種增加黏著層的方法，先將 ITO 進行 O₂ plasma 處理，之後鍍上黏著層鈦及鋁，並進行陽極化處理，其陽極化處理後的照片如圖 4-1-2(f)，比較圖 4-1-1(a)、4-1-2 (f)可以看出後者具有完整的 AAO 薄膜，顯示同時使用 O₂ plasma 製程及黏著層的方法，可以改善 ITO 及黏著層之間的黏著力，並且電極並未遭受破壞。

因此實驗保留 O₂ plasma 製程，並將黏著層換成：銀(圖 4-1-2(g))、金(圖 4-1-2(h))，比較圖 4-1-1(a)、4-1-2(g)、(h)可發現具有黏著層銀的 AAO 薄膜並無破損，但是黏著層金的 AAO 薄膜卻出現破損，並且此兩種基板的電極均被破壞。在電流曲線圖中，增加 O₂ plasma 製程後的黏著層銀(圖 4-1-4(g))、金(圖 4-1-4(h))的電流曲線圖和先前 AAO 薄膜剝落之樣品的電流曲線圖(圖 4-1-3(b)、(c))類似，但是增加 O₂ plasma 製程後的黏著層鈦(圖 4-1-4(f))的電流曲線圖和先前具有完整的 AAO 薄膜的電流曲線圖(圖 4-1-4(a))類似，如圖 4-1-4，圖 4-1-5 是將圖 4-1-4 的時間、電流放大來看的曲線圖。

總結以上實驗，我們利用 O₂ plasma 及黏著層的方式，成功製作出 AAO 基板(圖 4-1-2(f)、(g))，然而，在這兩基板中，只有以鈦作為黏著層的基板通過電極檢驗，但我們仍對這兩種進行光譜穿透率量測，量測後製作成液晶樣品。

4-2 陽極處理氧化鋁基板的光譜穿透率

根據 4-1 節的討論，將具有完整的 AAO 薄膜的基板(4-1-1(a)、4-1-2(f)、4-1-2(g))及乾淨的 ITO 玻璃進行光譜量測。

量測的波長範圍是 300 nm 至 800 nm，如圖 4-2-1，量測時以空氣當作參考，在 350nm 左右有一穿透率下降的趨勢，是因為使用的玻璃基板造成，可以從 ITO 玻璃基板的曲線(k)得到此結果。(k)為 ITO 玻璃的穿透率，(a)代表 AAO 在玻璃上，而 ITO 導電膜在另一面，(f)為使用鈦當作黏著層的基板，(g)為使用銀當作黏著層的基板，比較三種不同 AAO 薄膜的基板，使用銀當作黏著層的基板穿透率最高，可達 70%，次高的是單純的 AAO 基板，有 60%左右，最後是增加黏著層鈦的基板，穿透率在 50%~60%，顯示增加黏著層並未造成基板穿透率大幅下降。此外，在製作(a)樣品，忽略蝕刻過程中經由蝕刻液蝕刻 ITO 導致穿透率改變的誤差。

4-3 液晶樣品的配向結果

將 4-1 節所討論的 AAO 基板：4-1-1(f)、(g) 基板，放入蝕刻液擴孔。根據先前的研究指出：將 500nm 的鋁製作成 AAO，再經過 2~3 分鐘的擴孔後，可製作出具有垂直配向的液晶樣品[14]，因此本實驗使用同樣的擴孔分鐘數，並依照 2-12 節步驟製作液晶樣品，夾樣品時使用 6 μ m 的 Mylar 當作 Spacer，目的是希望在之後測量的反應時間具有較好的結果，灌入的液晶選擇的是 Merck MLC-6608，為負型液晶，選擇負型液晶主要是希望樣品具有垂直配向效果，可在加電壓時可改變液晶分子的排列方向。在灌入液晶後，會將液晶樣品加熱至 100 $^{\circ}$ C 並維持 15 至 30 分鐘，確保樣品超過 T_c ，再自然回溫至室溫。

這邊使用兩種方法來判斷液晶樣品的配向結果：第一種為將液晶樣品擺在正交片下，觀察其明暗變化，第二種是利用 conoscopy 顯微鏡來觀察液晶樣品。

圖 4-3-1(I)、(II)、(III) 分別為液晶長軸與正交片平行、夾 45 $^{\circ}$ 、夾 45 $^{\circ}$ 下傾斜一角度的照片，根據 3-7 節實驗原理，水平樣品在正交片下旋轉會有明顯的明暗變化，垂直樣品旋轉任意角度均為暗態，只有在傾斜一個角度下，樣品會呈現亮態；因此從圖 4-3-1(I)、(II)、(III) 可以說明液晶樣品具有垂直配向。

此外，圖 4-3-1(IV)為液晶樣品在 conoscopy 顯微鏡下的照片，和圖 3-5-1(a)的液晶分子垂直玻璃基板的圖片一致，說明此樣品為垂直配向樣品。

綜合以上結果，我們可知在有 ITO 電極但不同黏著層的 AAO 樣品中，其 AAO 薄膜仍為良好的垂直配向膜，不論黏著層的材料為何，均可讓液晶分子呈現垂直配向的結果，換句話說，影響配向的最重要因素為陽極處理氧化鋁(AAO)，而黏著層是對電極是否遭受破壞的影響。

最後，將 AAO 的完整性、電極檢驗、配向結果整理成圖 4-3-2。



4-4 預傾角量測結果

使用 conoscopy 觀察液晶樣品的配向結果後，本實驗使用 3-6 節介紹的 Crystal Rotation Method 測量預傾角。圖 4-4-1 為經過 O₂ plasma 處理後，(f)鍍有黏著層鈦、(g)黏著層銀的兩個樣品的量測結果，從圖 4-4-1 明顯看出黏著層鈦(f)的光強度變化具有數個波峰。推測波峰的產生原因為雷射光在液晶層多次反射後產生干涉，因此根據在 3-4-2 節推導的公式，進行液晶樣品的厚度量測，將樣品置於系統中，如圖 4-4-2，圖中的偏振片的偏振方向為出紙面。量測到的圖形如圖 4-4-3，根據 3-4-11 式，計算出液晶層厚度(d')為 9.0 μm ，和空樣品的間隙厚度(8.94 μm)誤差 0.7%，因此我們確定雷射光在液晶層會因為多次反射而產生干涉。

接著將量測預傾角(圖 4-4-1)出現的峰值帶入 3-4-11 式，計算出厚度為 8.24 μm ，與空樣品的間隙差異增加至 7.8%，差異主因是推導的模型過於簡單，造成厚度量測的差異，在量測預傾角時，偏振片的方向和水平面夾 45°，所以入射光會因為液晶的雙折射性而分成尋常光和非尋常光，導致 3-4-11 式的 n_3 會隨著角度改變，並且二次反射後，液晶層會產生不只兩道光，而這道光會互相產生干涉，導致干涉的極大值角度更為複雜。

透過上述厚度的計算，了解圖 4-4-1(f)的波峰的產生是因為雷射光在

液晶層多次反射後干涉的結果。這個現象在黏著層銀的樣品中並未發現，其主因是黏著層銀的 AAO 基板穿透率較高，經過二次反射後，反射光已經比量測預傾角時所產生的尋常光和非尋常光小很多，可以忽略，因此樣品並未觀察到液晶層干涉的圖形。雖然黏著層鈦的樣品會產生干涉圖形，但這並不影響我們尋找對稱點，因此用 3-6 節的理論來求預傾角。不同黏著層的樣品的預傾角分為黏著層鈦(f)：89.4°，黏著層銀(g)：89.2°，如圖 4-4-4，顯示出不同黏著層的樣品在製作成液晶樣品後，對預傾角的影響很小，都是具有垂直配向的樣品。

總結 4-3 和 4-4 節，當我們將 ITO 和鋁膜中間增加一黏著層後，不論是利用正交片或 conoscopy 顯微鏡觀察樣品，及預傾角量測都得到垂直配向的結果。



4-5 加電壓之穿透率量測

將通過電極測試的黏著層鈦(f)樣品進行加電壓之穿透率量測，進行測量前，利用 conoscopy 顯微鏡觀察樣品加電壓的變化，從變化的照片可以得知樣品的 easy director 方向。在量測系統中，將 easy director 方向和 polarizer 方向夾 45° 進行量測。量測結果如圖 4-5-1，從圖中看出：當超過臨界電壓，穿透率會隨著電壓增加而上升，其原因為液晶分子受電場作用，方向子(Director)的方向發生改變，此時液晶具有雙折射性，使入射光分成 n_o 和 n_{eff} 兩道光，這兩道光的相位差導致穿透率變化。圖 4-5-1 亦證明本實驗成功的利用電場控制液晶樣品的亮暗變化。

量測時，給予樣品一頻率為 1kHz 的方波作為外加電壓，接著根據 3-7-9 式，將量測到穿透率對電壓圖(圖 4-5-1)轉換成相位延遲對電壓圖(圖 4-5-2)，從圖 4-5-2 可以得到臨界電壓為 $2.2 V_{rms}$ ，和 3-8-2 式計算出的理論值 $2.19 V_{rms}$ 誤差為 0.5%，因此可知當使用 AAO 當作配向層，鈦膜當作黏著層後，其臨界電壓並不因為多層介質而發生太大改變。

在此實驗的過程中發現另一結果：未進行磨刷的 AAO 樣品，卻具有一固定的 easy director 方向，使液晶分子在加電壓下會朝此方向傾倒，此結果和其他具有垂直配向的配向膜不相同，降低了因為磨刷而造成基板表面不乾淨的可能，這是 AAO 樣品的一大優點。

4-6 反應時間量測

反應時間在顯示器應用中扮演重要的角色，反應時間越短表示顯示器越不容易留下殘像，因此反應時間越小越好，所以在製作液晶樣品時，使用較薄($6\mu\text{m}$)的間隙物，其目的是減低衰減時間，實驗上量得間隙厚度為 $8.94\mu\text{m}$ 。進行反應時間量測時，使用具有最大穿透率的電壓作為外加電壓，根據 4-5 節，此樣品的最大穿透率為 $5.5V_{\text{rms}}$ 。量測結果如圖 4-6-1，並且根據 3-9 節的實驗方法，計算加電壓下穿透率從 10% 上升至 90% 的上升時間(Rise time)：47.8ms；停止加電壓後穿透率從 90% 下降至 10% 的衰減時間(Fall time)：43.0ms，在 3-9 節中討論衰減時間的理論為 41.6ms，理論值和實驗值的誤差為 3.4%，顯示本實驗量得的衰減時間和理論值吻合，但上升時間的理論值(7.9ms)和實驗值(47.8ms)仍有很大差距。

除了 AAO 樣品外，本實驗和李家圻同學所量測 DMOAP 樣品的反應時間做比較，DMOAP 濃度為 1%，使用液晶為 MLC-6608，實驗結果整理成表 4-6-2，由於液晶層厚度較小，因此表中 DMOAP 樣品的衰減時間較小，且因為操作電壓是 DMOAP 樣品較小，因此上升時間 DMOAP 樣品較大，最後將衰減時間及上升時間相加得到反應時間，結果是 AAO 樣品和 DMOAP 樣品具有相同級數的反應時間。

4-7 電極圖形化

本實驗已經量得有 AAO 薄膜的液晶樣品的加電壓之穿透率變化及反應時間，這些對於顯示器都是很重要的參數，接下來進一步想知道 AAO 薄膜的錨定強度的大小，一般來說錨定強度越強的配向膜，液晶分子排列的狀況越好。由於 AAO 樣品是垂直配向的樣品，因此極化錨定強度(Polar anchoring strength)比平面錨定強度(Azimuthal anchoring strength)重要，所以必須製作特定圖形的電極來測量極化錨定強度，此外，能將電極圖形化對顯示器來說也是重要的應用，因此以下將對電極圖形化的樣品作比較。

一開始並不確定黏著層鈦是否會參與反應，因此製作兩種樣品，一個是將 ITO 電極圖形化(圖 4-7-1(i))，一個是將 ITO 和黏著層鈦均圖形化(圖 4-7-1(j))，陽極化處理後的照片如圖 4-7-1，英文字母的編排是延續 4-1 節的編號，而英文名稱右上角的星號，代表將星號膜做成特定圖性，照片下方是基板的截面示意圖。從圖 4-7-1 可看出來(j)樣品 AAO 薄膜稍有破損，但從電極檢驗中發現電極並未遭受破壞，因此實驗上盡可能的將陽極化處理的時間縮短，避免 AAO 薄膜破損區域擴大；一旦鋁膜反應完畢就停止陽極化處理，並且延長蝕刻時間至 3.5 分鐘，以達到最佳配向效果為目的。在製作(f)、(i)樣品的陽極化處理溫度為 6°C，而製作

(j)樣品的陽極化處理的溫度為 12°C ，有考慮是否因為提高溫度導致 AAO 薄膜破損，但由於先前使用 12°C 進行陽極化處理時並未發生 AAO 薄膜破損，因此推測是在製作黏著層鈦的黃光製程導致基板鍍膜不乾淨，因此之後需要修改黃光製程讓 AAO 薄膜的完整性提昇。

檢驗圖形化是否成功是利用將基板製作成液晶樣品後，給樣品一大於臨界電壓值，並放在正交片下檢驗液晶樣品驅動的面積，可以反推樣品的電極為哪一種材料。

將製作成液晶樣品的(i)、(j)基板，放在正交片下並給予樣品一電壓，如圖 4-7-2(IV)，可以看出(i)樣品在沒有 ITO 電極的區域還是有電場通過，而(j)樣品則成功的在中間部份有電場通過。因此可知道在陽極化處理的時間內，黏著層鈦並沒有完全參與反應，仍有一部分的鈦保留下來；反之將黏著層鈦及 ITO 圖形化的結果，成功的做出和我們設計的圖形(圖 3-10-1(b))一樣的電極圖案。

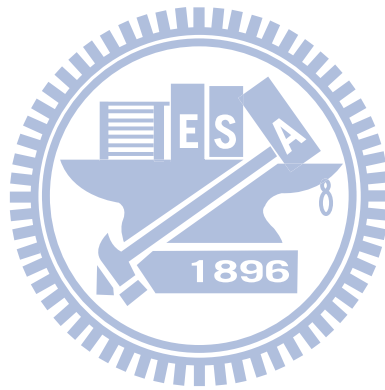
4-8 極化錨定強度量測

這節要比較兩種不同配向方式的極化錨定強度，一個是利用將 ITO 和黏著層圖形化的方法，成功的做出具有圖形化電極的 AAO 液晶樣品；另一個是常用來製作垂直配向樣品的 DMOAP 配向膜，這兩個樣品具有相同的圖形化電極，灌入相同液晶(Merck MLC-6608)，並使用相同的量測方式進行測量。AAO 樣品的間隙厚度為 $8.64\mu\text{m}$ ，DMOAP 樣品的間隙厚度為 $7.35\mu\text{m}$ ，圖 4-8-1 是 AAO 樣品在頻率為 1kHz 的方波量測到穿透率變化的圖形，縱軸是經過歸一化的光強度，從途中可以看到在臨界電壓之前有 6% 的光穿透，由於樣品具有量好的預傾角(89.4°)，因此並非因為預傾角造成有光成差的影響，並且從圖 4-8-1(b)發現光強度並未隨電壓改變，所以推測為 AAO 薄膜的破損導致破損的部份無法配向，使得有一部分的光穿透，因此將那部份的光當作背景光減去，減去後的圖如圖 4-8-2，圖 4-8-2 是 DMOAP 樣品(黑線)和 AAO(紅線)樣品在加電壓下的光強度變化，縱軸是經過歸一化的光強度。

得到光強度對電壓圖後，本實驗利用 3-8 節方法求得的錨定強度，以下以 AAO 樣品為例做說明：將得到的光強度扣除背景光後，利用 3-7-9 式轉換成相位延遲，由此可知相位延遲的最大值(Φ_{max})，接著再將相位延遲轉換成 3-8-1 式的形式，其中 Y 軸為 $(\frac{\Phi}{\Phi_{\text{max}}} - 1)(V - V')$ ，X 軸為

$(V - V')$ ，並使用線性函數做擬合，擬合範圍為 $9V_{\text{rms}}$ 至 $18V_{\text{rms}}$ ，求得斜率為 $\frac{2K_3}{Wd}$ ，經由斜率可求極化錨定強度(W)。

以 AAO 配向層的極化錨定強度是 $1.32 \times 10^{-4} \text{ (J/m}^2\text{)}$ ，以 DMOAP 配向層的是 $1.66 \times 10^{-4} \text{ (J/m}^2\text{)}$ ，如圖 4-8-3，從圖形可知 AAO 配向層的極化錨定強度略小於 DMOAP 配向層的極化錨定強度，但仍接近 DMOAP 配向膜的強極化錨定強度。



4-9 黏著層厚度對液晶配向的影響

在 4-7 節，利用將 ITO 和黏著層鈦圖形化的過程，成功製作出具有特定電極圖形的樣品，並且在 4-8 節利用電場測得極化錨定強度為 $1.32 \times 10^{-4} \text{ (J/m}^2\text{)}$ 。這節將使用另一方法達到電極圖形化：讓黏著層鈦參與陽極化反應，而形成氧化鈦。

此實驗依照 2-6、2-11 節的製作方式製作基板，其中 ITO 導電膜有製作成實驗設計的圖形，而黏著層鈦則鍍在整面基板上，並無特定圖形，黏著層厚度則分別為 10nm 及 5nm，鋁膜厚度為 500nm，使用電解液為 3wt% 的草酸，溫度為 6°C ，陽極化電壓 40V，並改變陽極化反應的時間，觀察樣品電極的變化，這邊需注意：本實驗在蝕刻 AAO 所使用的蝕刻液濃度，是先前實驗使用的濃度的兩倍。

在圖 4-9-2 中，(m)、(n) 兩個樣品為黏著層厚度 10nm 但陽極化時間不同的樣品，(o) 則是黏著層厚度為 5nm 的樣品。比較 (m)、(n) 兩組加電壓的照片可以看出，在超過 3420 秒後，較接近電流源的區域其鈦已經變成氧化鈦，使樣品加電壓後放置在正交片下呈現暗態，接著繼續延長反應時間，當陽極化時間達到 10000 秒以上，可發現 (n) 樣品在加電壓的照片中得到和 ITO 電極圖案相同的圖案，顯示黏著層鈦均變成氧化鈦。所以可以肯定在 3420 秒和 10508 秒之間必然存在一個適當地時間使鈦變成氧化鈦，但不論是那一個時間比起先前製作的樣品仍延長不少，為

了減少反應時間，將黏著層厚度由 10nm 減少至 5nm，比較(n)、(o)樣品加電壓的照片，可發現這兩組樣品的電極圖案均和實驗設計的理论圖形相吻合，最大的差異在陽極化的時間，顯示當黏著層厚度減少至 5nm 後，可以有效的將陽極化時間減少至 1332 秒以下，並且當黏著層厚度減少，樣品仍然具有垂直配向效果且通過電極檢驗，顯示 5nm 的鈦膜仍有保護 ITO 的結果。

在本節成功的使用不同於 4-7 節的製作方法製作電極圖形化：將黏著層厚度減少至 5nm、延長反應時間至 1332 秒可達到電極圖形化目的。並且和 4-7 節的照片比較，由於本節使用之方法並無使用黃光製程，因此可以有效的避免薄膜遭受污染，從樣品照片無出現破損區域可以驗證，但是由於本實驗和先前實驗所使用的蝕刻液並不一致，可能導致配樣參數不相同，因此並沒有進行電性量測之比較，未來的研究可以使用此方法來製作電極圖形化來避免薄膜的污染。

第五章 結論與未來展望

5-1 結論

綜合以上結果，本實驗找到一種製作具有電極的 AAO 薄膜的方法：利用 ITO 玻璃作為電極，用 O₂ plasma 增加 ITO 的黏著性，並在 ITO 上鍍一層 10nm 的黏著層鈦，再鍍上鋁，進行陽極化處理，如此可以保護 AAO 的完整性及電極的保護，並且基板穿透率仍維持 50%至 60%。

根據本實驗室先前研究 AAO 的配向參數，對 AAO 薄膜進行蝕刻，製作出的液晶樣品呈現垂直配向的結果(預傾角為 89.4°)，且可利用電場改變液晶分子的方向，量得反應時間為 90.8ms，並且 AAO 配向膜在製作完成後不需要經過磨刷就有 easy director，可以有效減少配向膜被污染的情況發生。

最後，設計符合 AAO 樣品的製作過程的電極圖形，利用將黏著層和 ITO 圖形化，成功的將電極製作成特定圖案，並利用電場量得 AAO 配向膜的錨定極化強度為： $1.32 \times 10^{-4} \text{ (J/m}^2\text{)}$ ，為一具有強極化錨定強度的配向膜。此外，減少黏著層的厚度，由 10nm 減少至 5nm，並增加陽極化時間，也可以達到電極圖形化目標，且比起將黏著層圖形化的樣品有較完整的 AAO 薄膜。

5-2 未來展望

本實驗成功做出可電控且具有垂直配向的 AAO 液晶樣品，但是對於配向機制仍不是完全了解，目前的研究陷入可以控制配向參數但無法預測配向條件的難題中，因此研究 AAO 的配向機制為日後的研究目標之一，究竟是孔洞影響配向結果，或是 AAO 的材料特性或粗糙度的影響等等，都是需要更進一步的了解。

再來是反應時間的實驗值和理論質的不同，量得的上升時間(Rise time)為 47.8 ms，這和理論值為：7.9ms 差異很大，因此如何減少上升時間也是未來的研究目標之一。



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] G. E. Thompson, *Thin solid films*, 297, 192 (1997)
- [13] Feiyue Li, Lan Zhang, and Robert M. Metzger, *Chem. Mater.*, 10, 2470 (1998)
- [14] 黎哲瑄, "陽極處理氧化鋁薄膜基板厚度對液晶配向之影響", 國立交通大學電子物理系碩士班論文(2009)
- [15] V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, *J. Phys. D*, 25, 1258 (1992)
- [16] Sunil Kumar Thamida, and Hsueh-Chia Chang, *Chaos* 12, 240 (2002)
- [17] K. H. Yang, *J. Appl. Phys.* **64**, 4780 (1988)
- [18] Brett L. Van Horn and H. Henning Winter, *Appl. Opt.* **40**, 2089 (2001)

- [19] T. J. Scheffer, and J. Nehring, *J. Appl. Phys.* **48**, 1783 (1977)
- [20] X. Nie, and Y. H. Lin, *J. Appl. Phys.* **98**, 013516 (2005)
- [21] X. Nie, and H. Xianyu, *J. Display Technol.* **3**, 280 (2007)



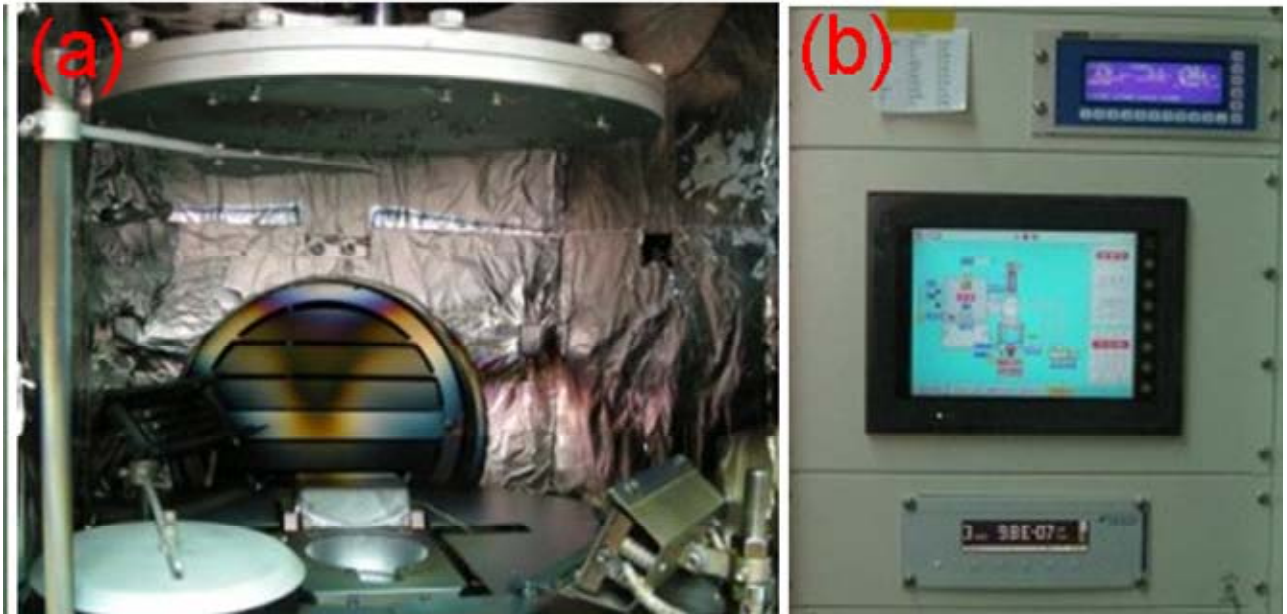


圖 2-1-2. 電子槍蒸鍍機台照片，(a)腔體內部照片，(b)外部硬體控制台

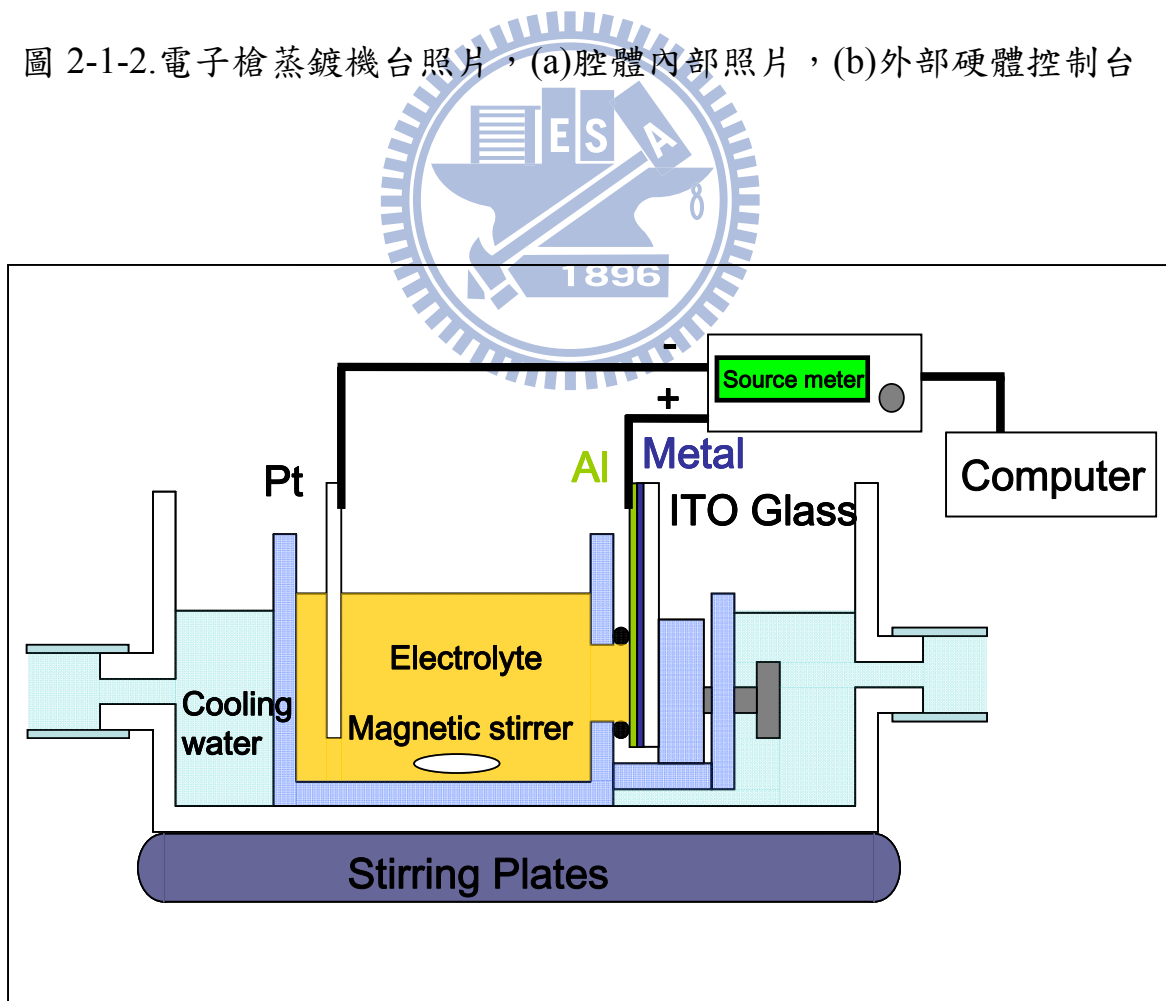


圖 2-1-3. 陽極氧化處理裝置示意圖

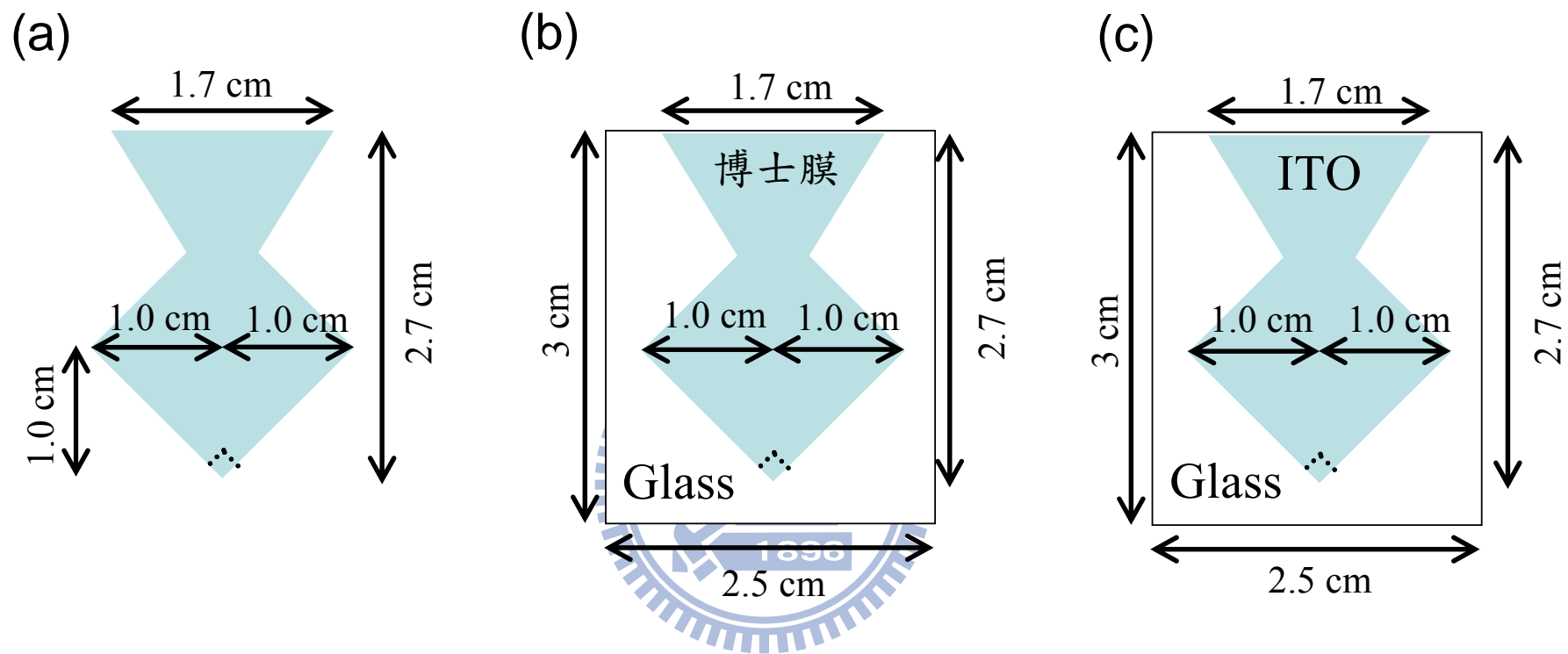


圖 2-9-1.將 ITO 圖形化的流程示意圖，(a)所設計的電極的形狀和大小，(b).將博士膜貼在 ITO 玻璃上的基板示意圖，(c).製作完成的電極示意圖

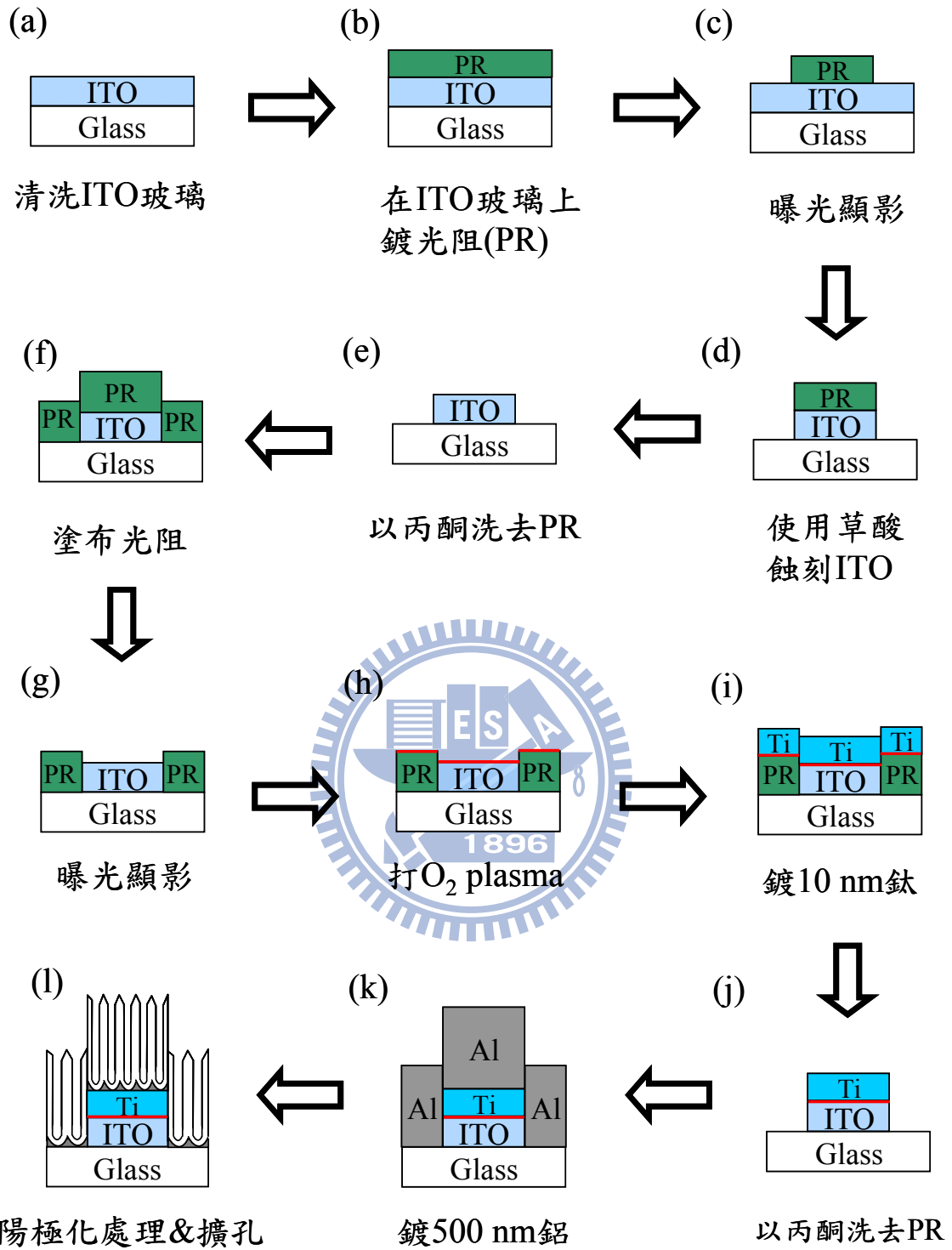


圖 2-10-1. 製作圖形化黏著層鈦的流程示意圖，步驟順序按照字母順序排列

列

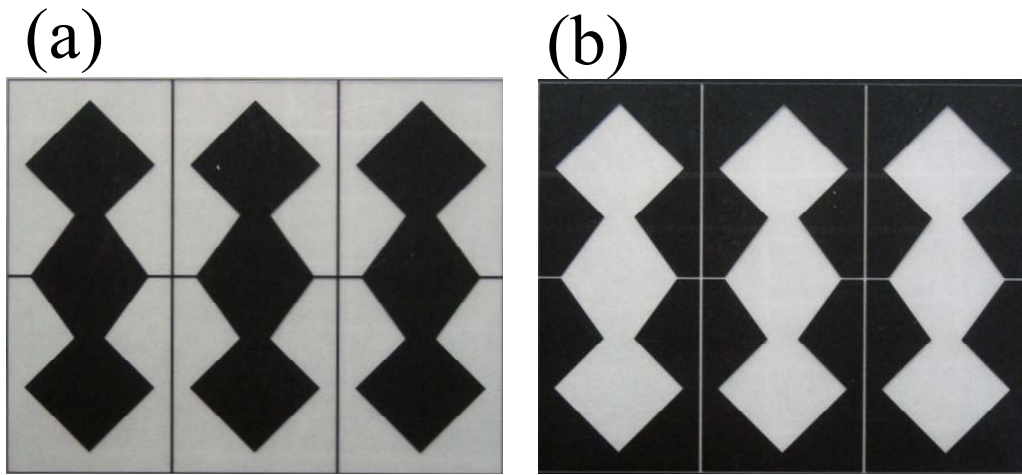


圖 2-10-2.光罩照片，(a)正光罩照片，(b)反光罩照片，背景白色為濾紙顏色

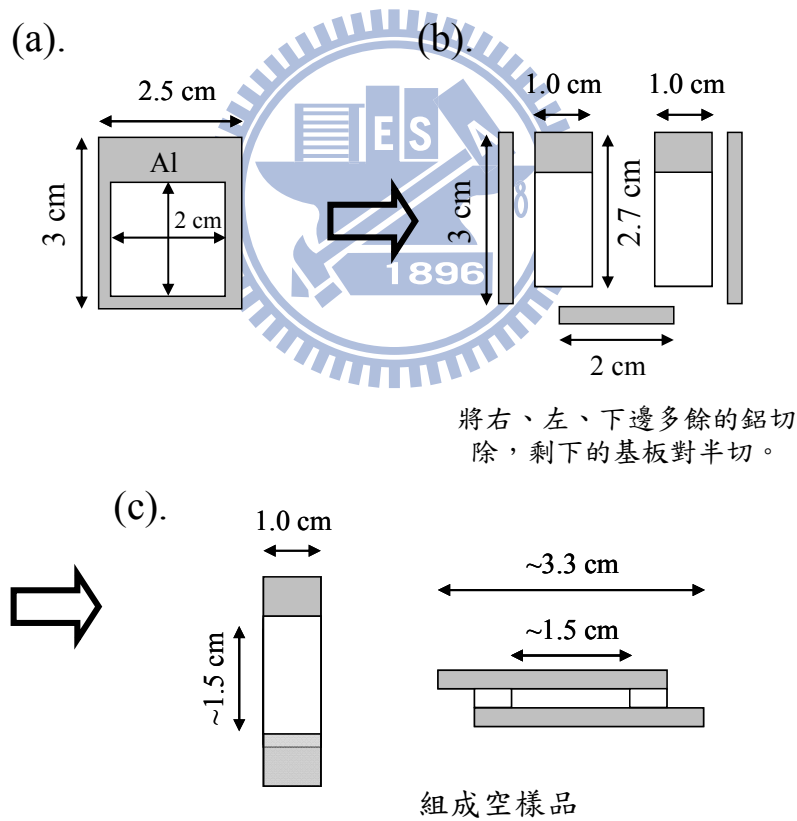


圖 2-12-1.組合樣品流程示意圖，(a)使用陽極處理過後的基板，(b)將右、左、下邊多餘的鋁切除，剩下的基板對半切，(c)對半切後，將其中一塊上下顛倒，前後翻轉組成空樣品

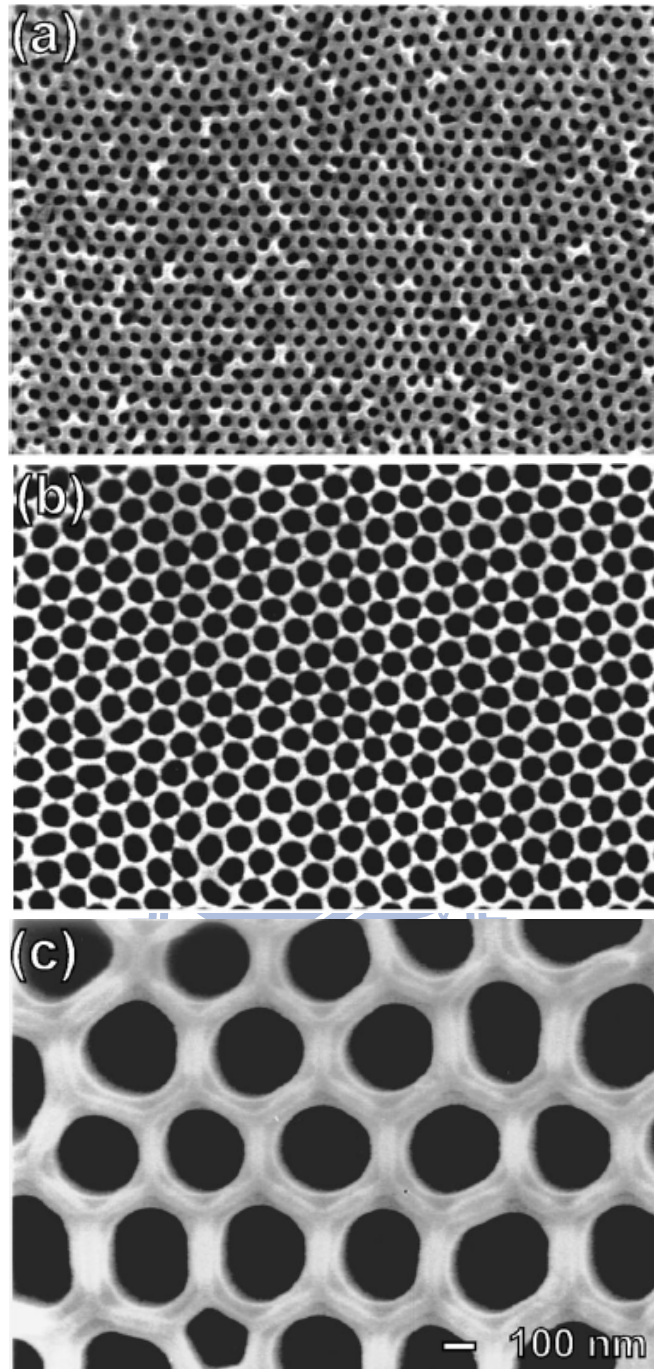


圖 3-1-1.不同電解液的 AAO 基板的 SEM 圖，(a)電解液：硫酸(0.3M；1.7 wt%)；溫度：10 °C ；電壓：25V。(b)電解液：草酸(0.3M；2.7 wt%)；溫度：1 °C ；電壓：40V。(c)電解液：磷酸(10wt%)；溫度：3 °C ；電壓：160V。[8]

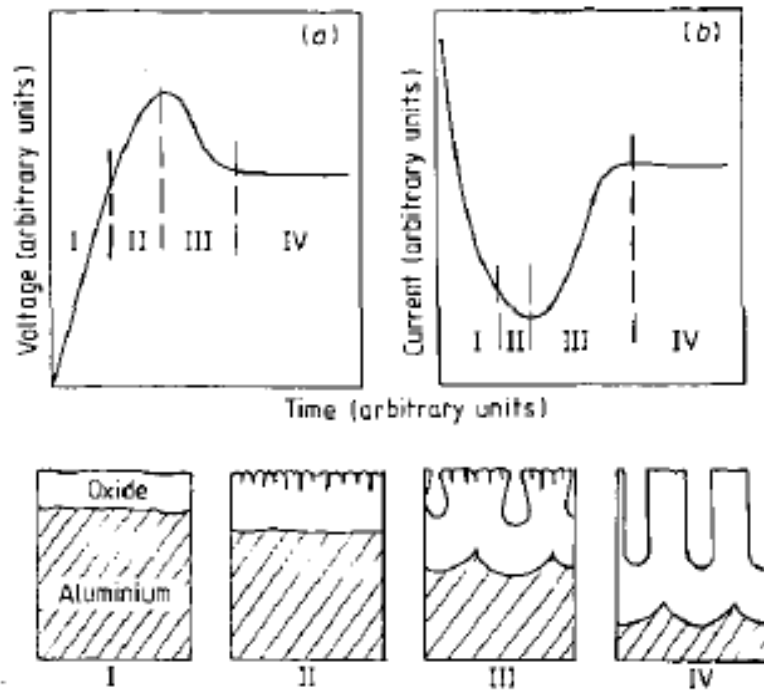


圖 3-1-2.(a)定電流，(b)定電壓下對時間關係圖，和各階段對應之氧化鋁生成示意圖。[15]

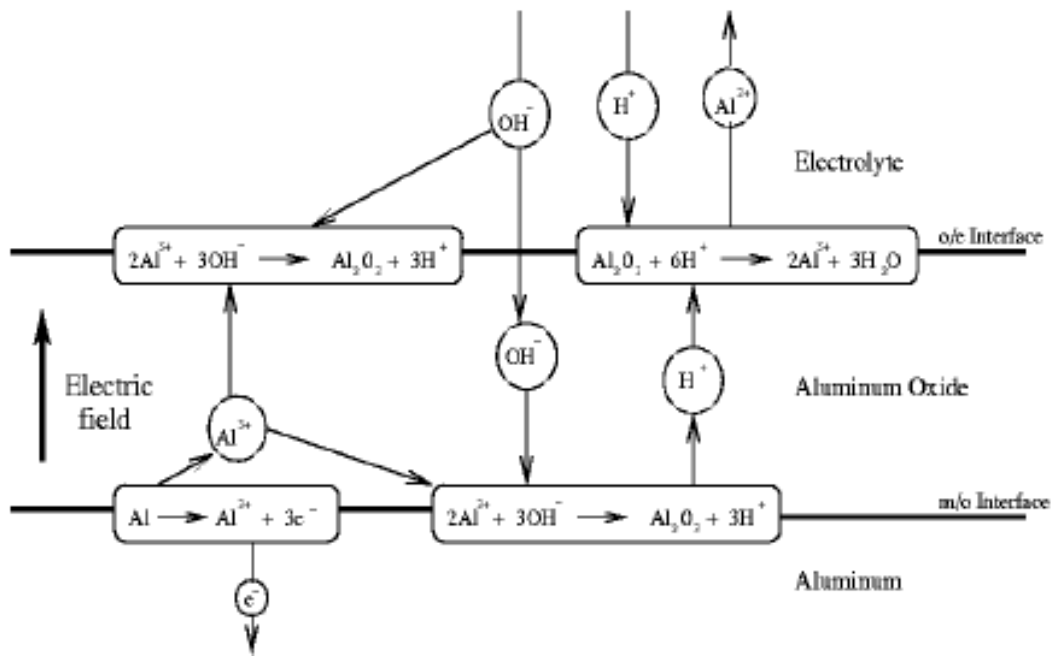


圖 3-1-3.陽極化過程中，各層薄膜反應示意圖。[16]

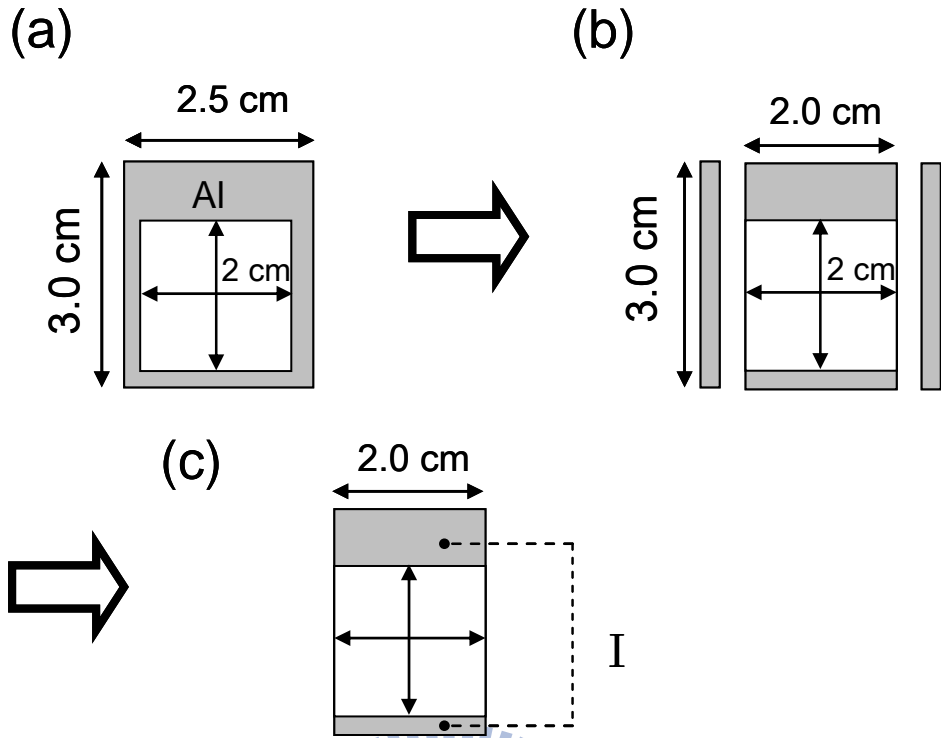
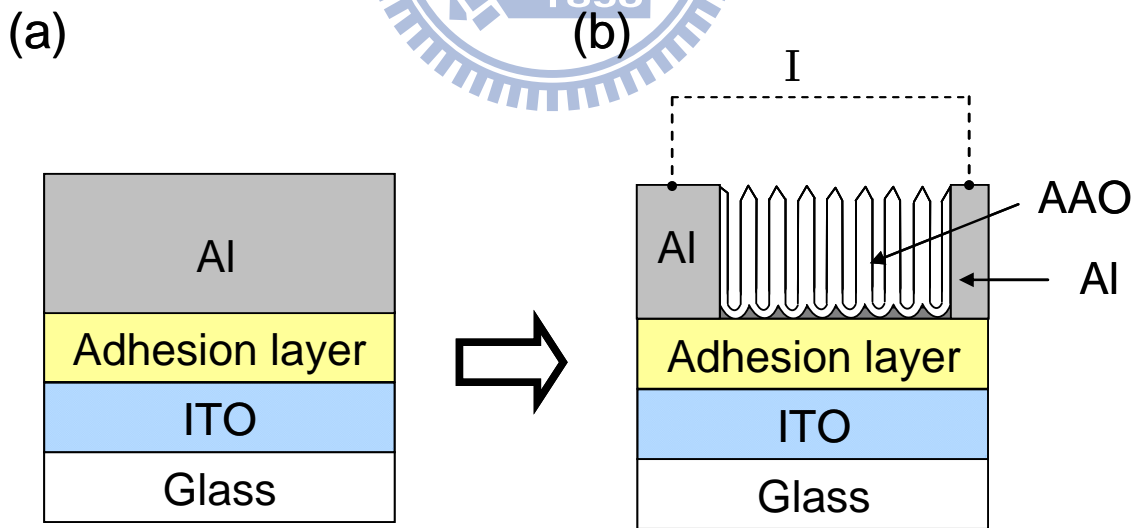


圖 3-2-1.製作樣品示意圖(a)陽極氧化處理過後，(b)將左右兩邊多餘的鋁切除，(c)將三用電錶的探針放到黑點上



鋁膜基板示意圖

AAO膜基板示意圖

圖 3-2-2.量測電極示意圖：(a)鋁膜基板截面示意圖，(b)陽極處理過後的 AAO 基板截面示意圖，為圖 3-2-1(c)的截面示意圖

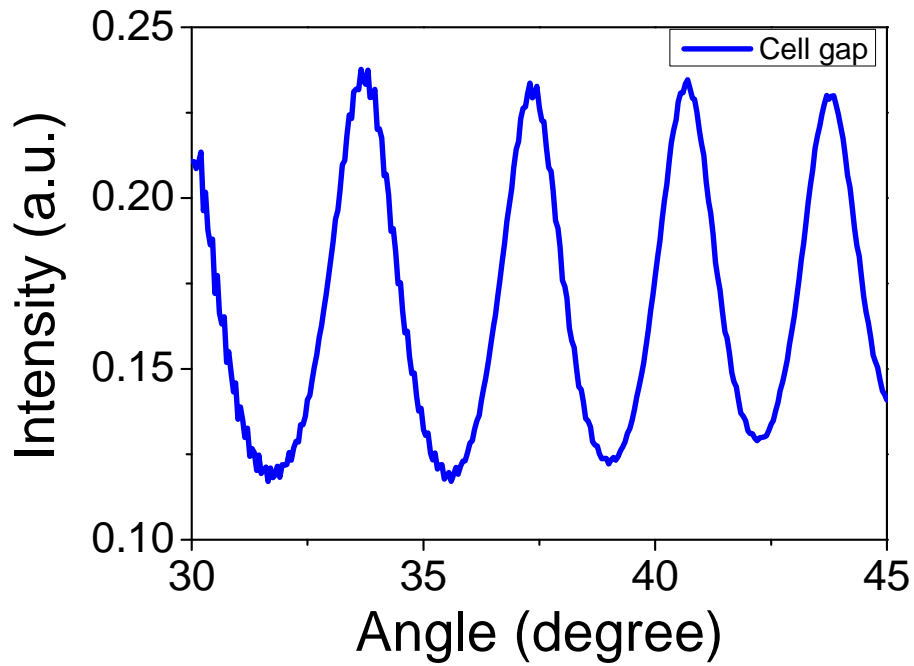


圖 3-4-1.空樣品厚度量測圖，光強度對旋轉角度作圖

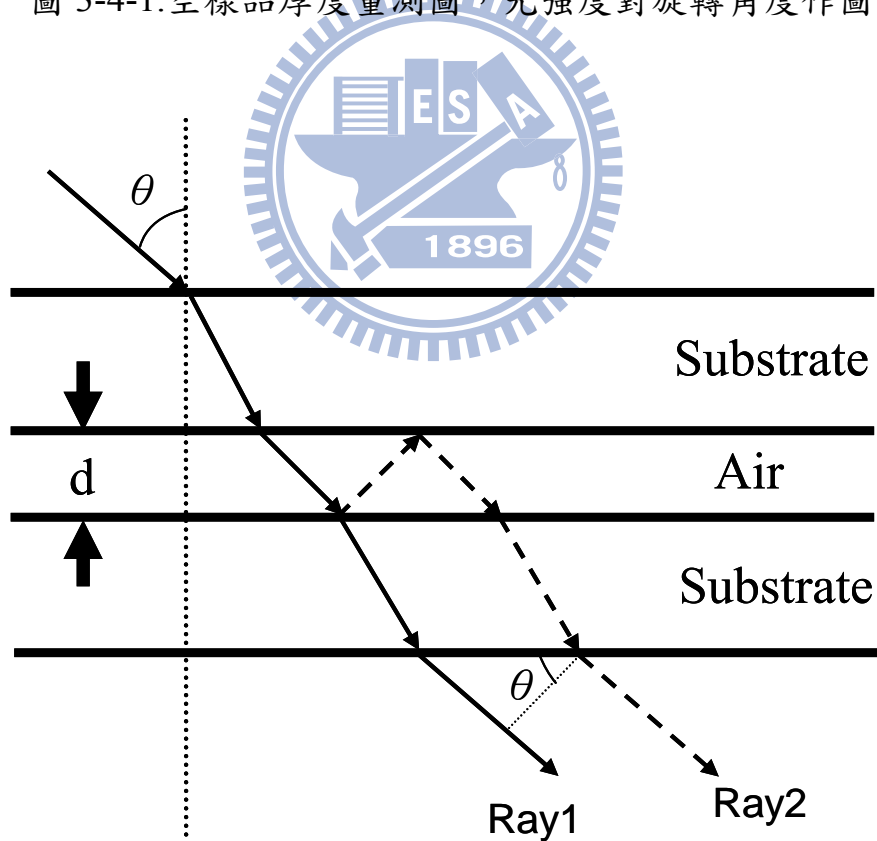


圖 3-4-2.雷射光入射空樣品的路徑示意圖，Ray1 為一次穿透光(實線)，Ray2 為二次反射穿透光(虛線)。

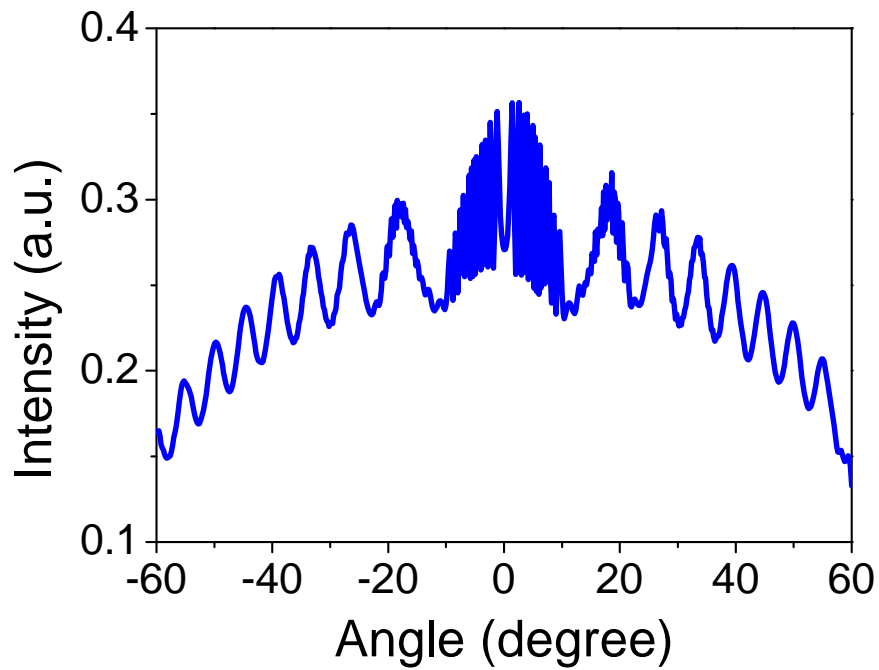


圖 3-4-3.液晶樣品的液晶層厚度量測，縱軸為光強度，橫軸為旋轉角度

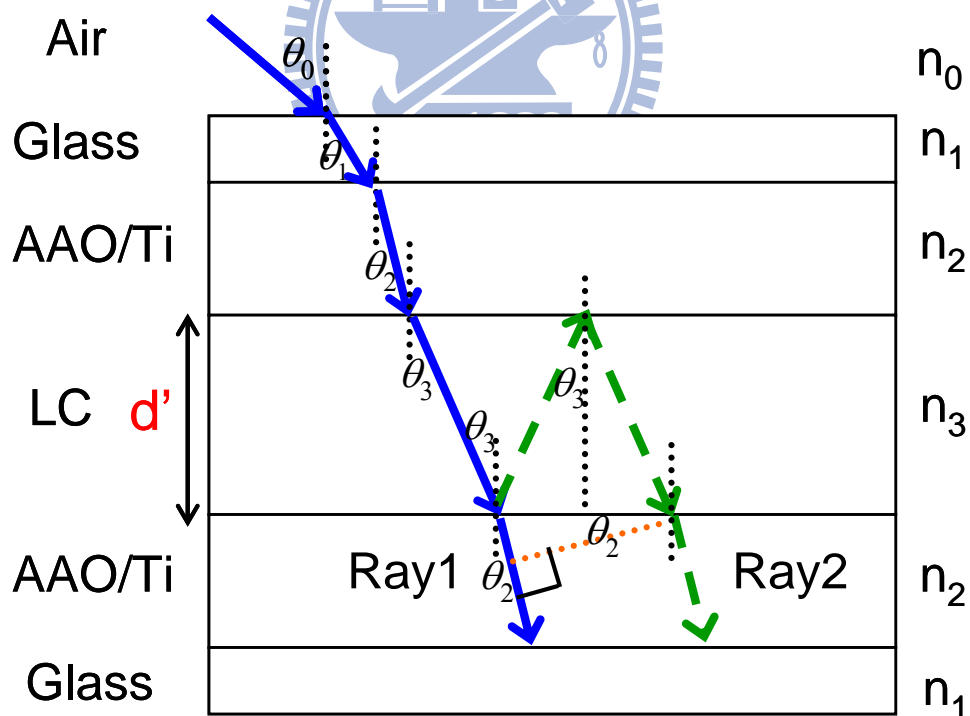


圖 3-4-4.雷射光入射液晶樣品的路徑示意圖，Ray1 為一次穿透光(實線)，Ray2 為二次反射穿透光(虛線)。

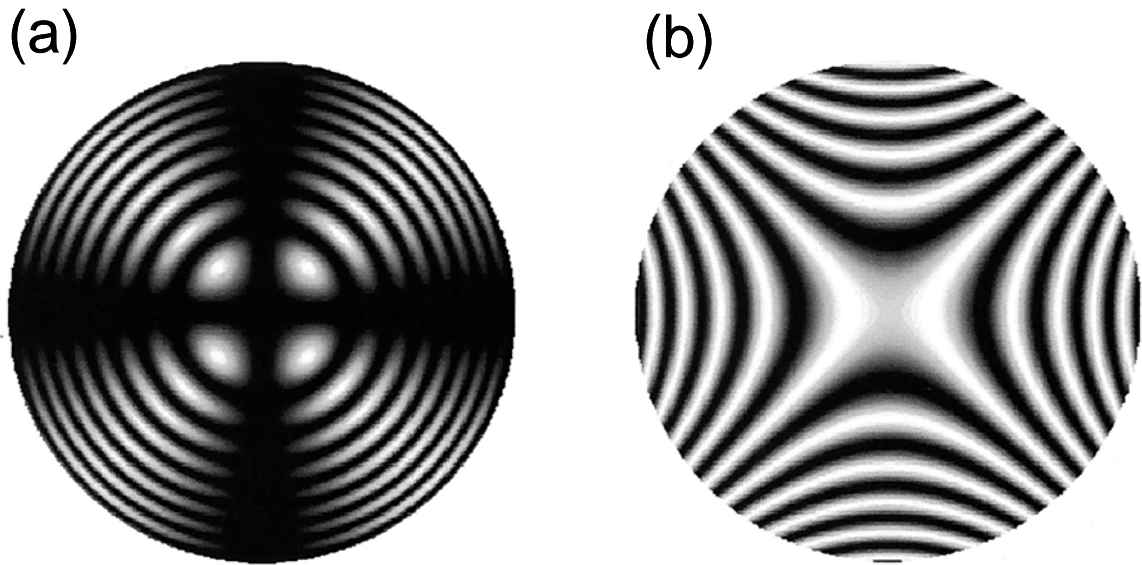


圖 3-5-1.conoscopy 顯微鏡下水平樣品和垂直樣品之圖形，(a)液晶分子平行玻璃基板(b)液晶分子垂直玻璃基板[18]

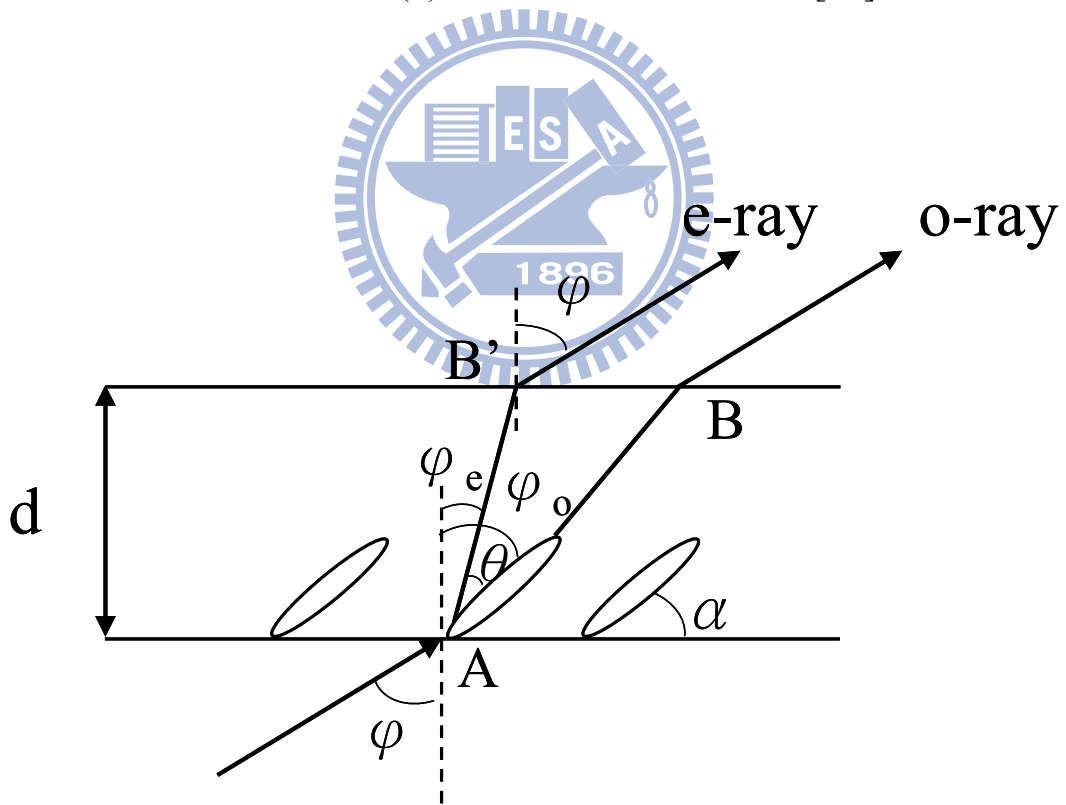


圖 3-6-1.雷射光路徑示意圖

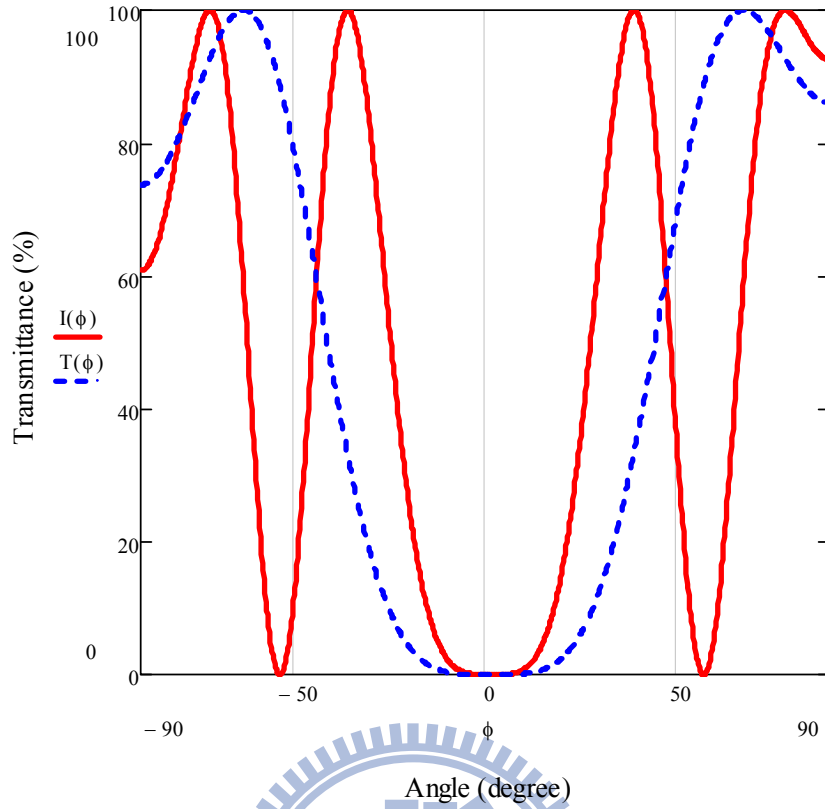


圖 3-6-2.模擬預傾角為 89° 的穿透率： $I(\varphi)$ 對旋轉角度： φ 作圖。液晶：
MLC-6608，樣品厚度： $23\ \mu\text{m}$ (紅、實線)、 $9\ \mu\text{m}$ (藍、虛線)。

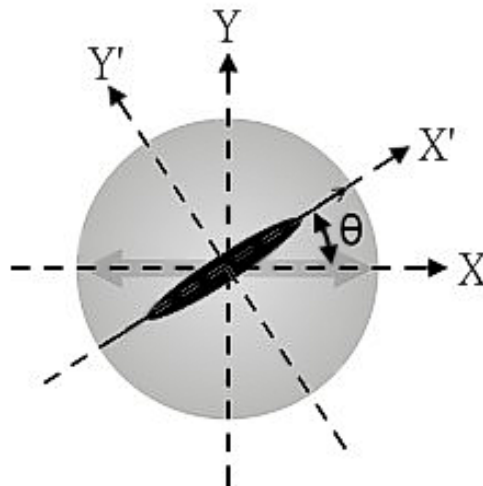


圖 3-7-1.座標系定義參考圖

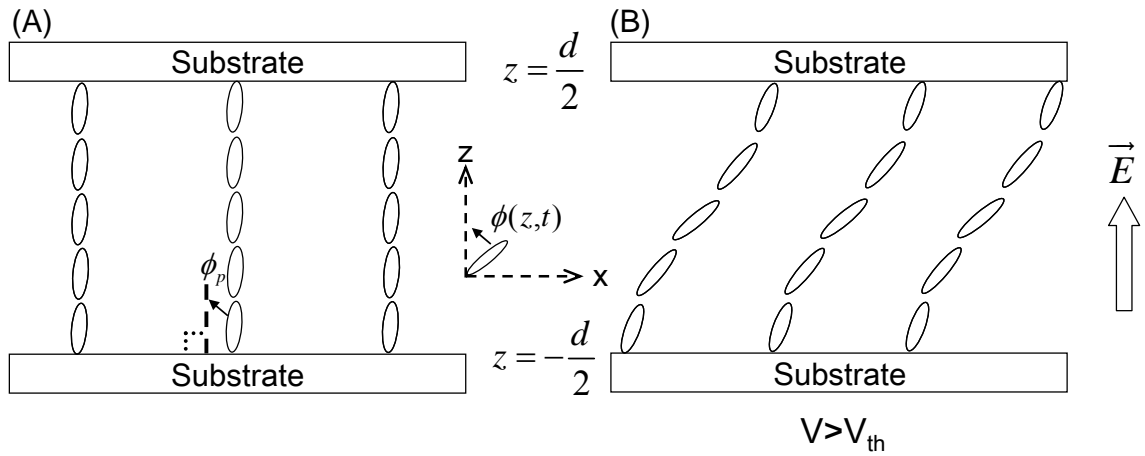


圖 3-9-1.反應時間的液晶分子示意圖，(A)為液晶分子示意圖，(B)為在外加電壓下，液晶分子示意圖

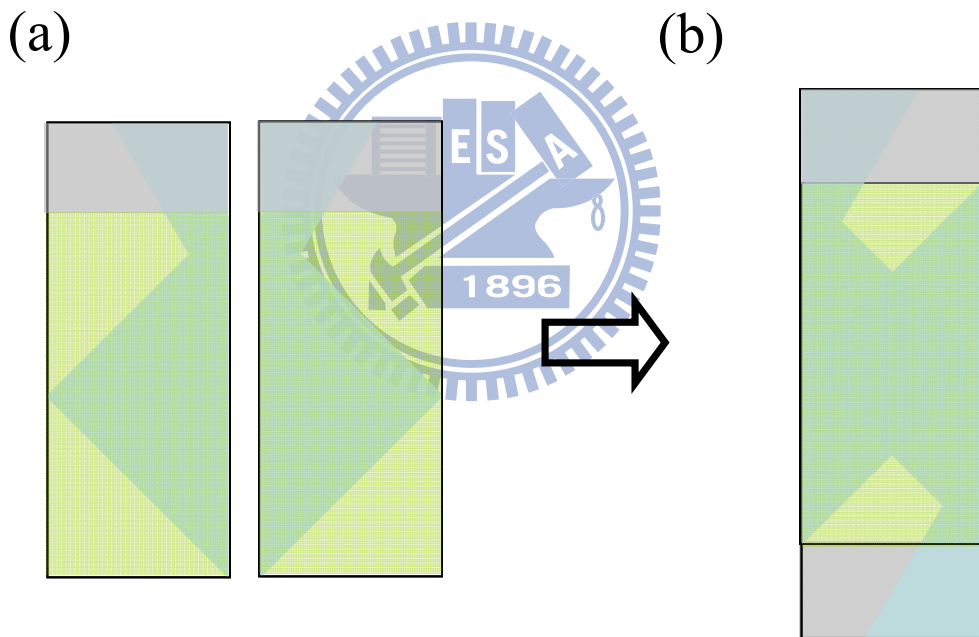


圖 3-10-1.電極圖案示意圖，(a)陽極化處理完成的基板，灰色部份為鋁，草綠色為 AAO，背後淺藍色為電極圖案，(b)將 a 圖重疊後製成樣品。中間的菱形是上下都有電極的區域。

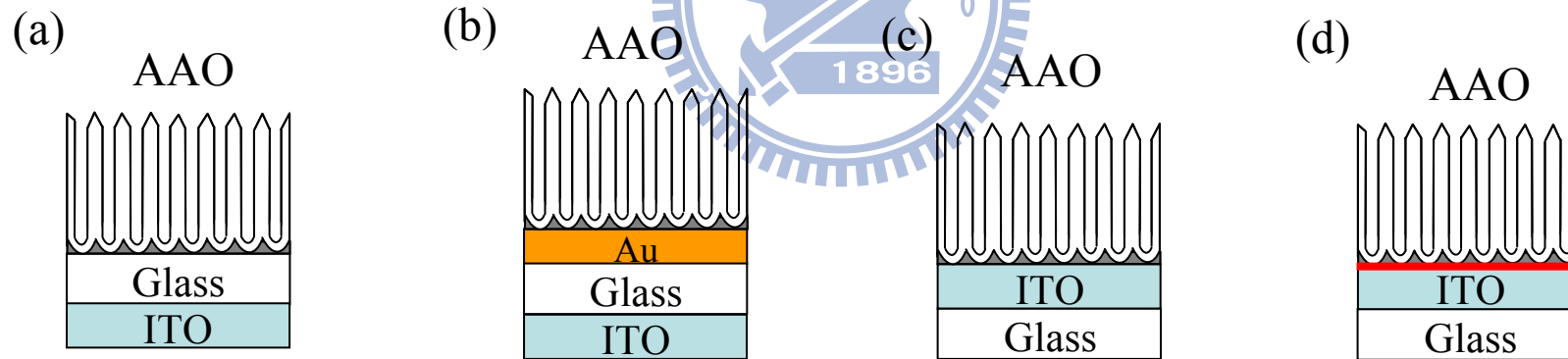
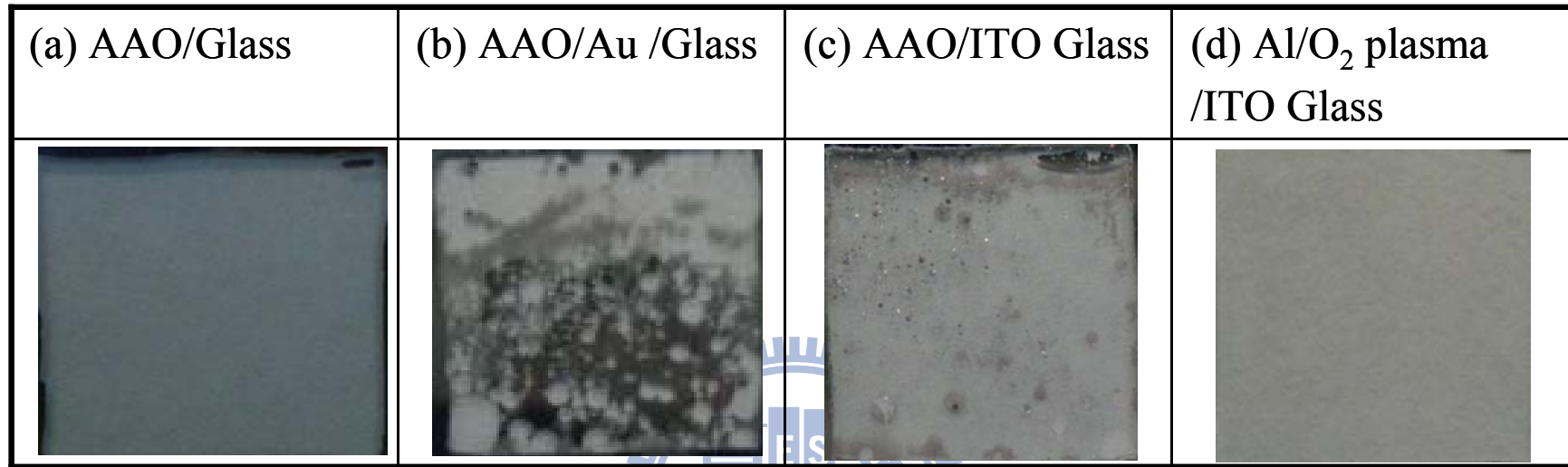


圖 4-1-1.不同電極的 AAO 薄膜照片及基板截面示意圖，(a)無電極之 AAO 基板，(b)以 10nm 的金為電極，(c)以 ITO 為電極，(d)以 ITO 為電極，並對 ITO 進行 O₂ plasma 處理之 AAO 基板。紅線表示 O₂ plasma 處理。

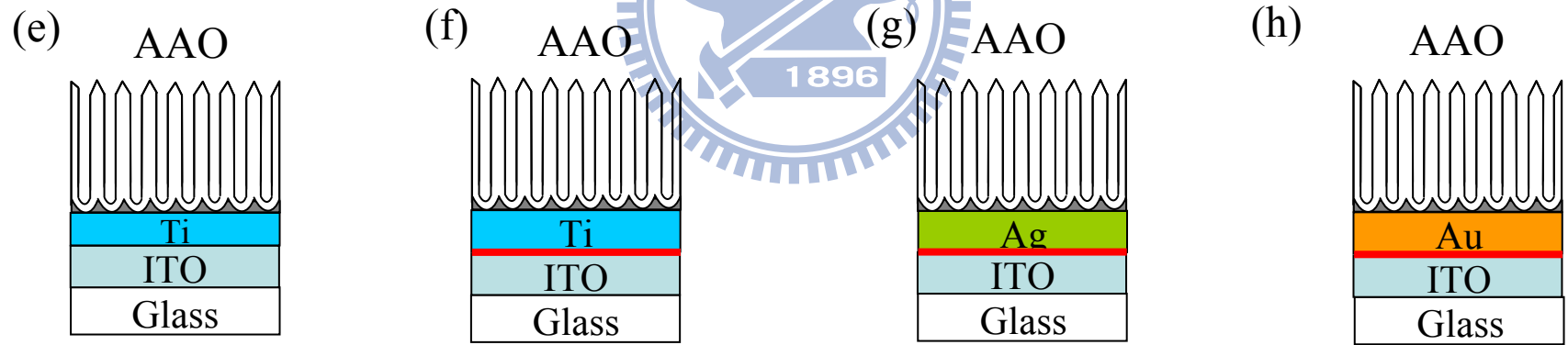
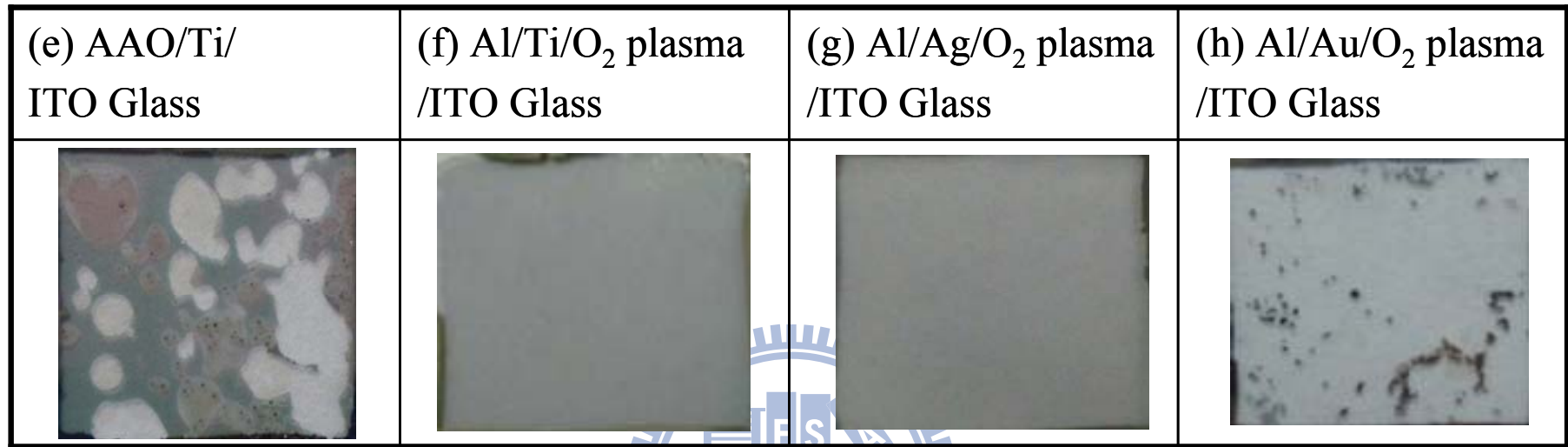


圖 4-1-2.不同黏著層的 AAO 薄膜照片及基板截面示意圖，分別為以 ITO 為電極，(e)以鈦(Ti)為黏著層，且 ITO 沒有 O₂ plasma 處理，(f)以鈦(Ti)為黏著層，(g)以銀(Ag)為黏著層，(h)以金(Au)為黏著層之 AAO 基板，紅線表示 O₂ plasma 處理。

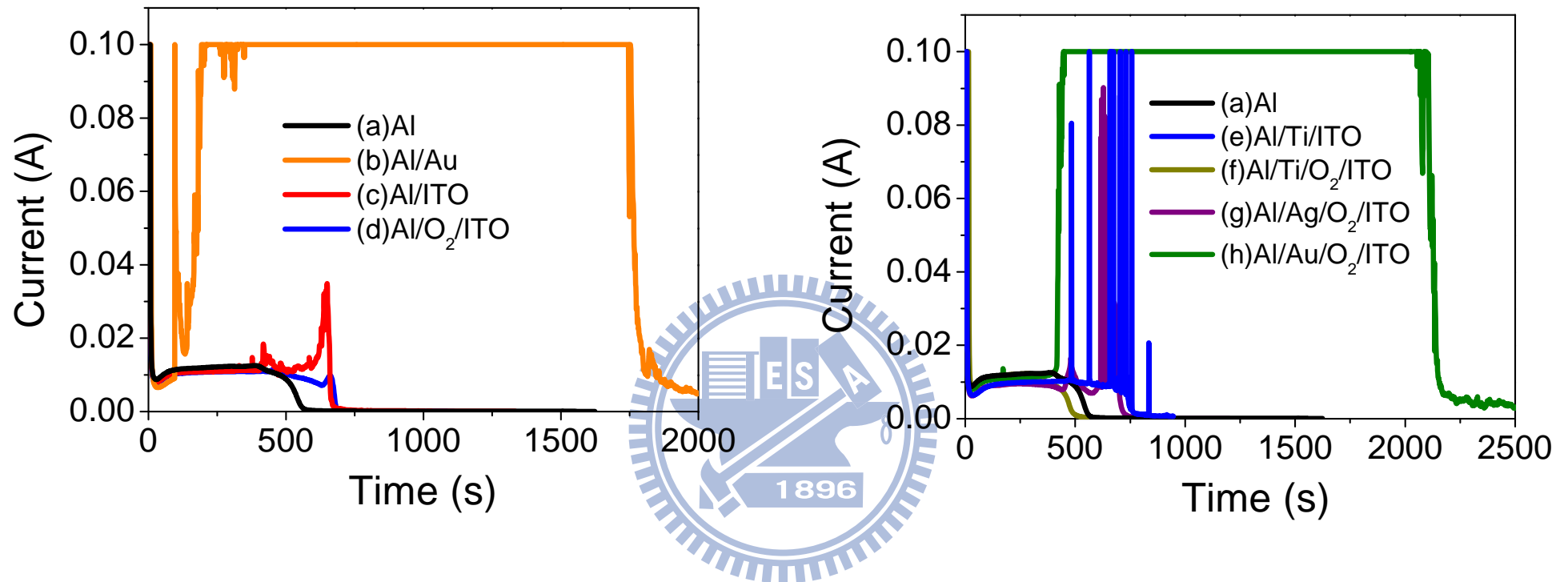


圖 4-1-3.不同電極之 AAO 基板的陽極處理曲線圖，縱軸為陽極處理過程中的電流值，橫軸為陽極處理的時間，(a) 以玻璃為基板、(b)以金為電極、(c)以 ITO 為電極、(d)以 ITO 為電極，並對 ITO 進行 O₂ plasma 處理、(e)以鈦(Ti) 為黏著層，且 ITO 無 O₂ plasma 處理、(f)以鈦(Ti)為黏著層、(g)以銀(Ag)為黏著層、(h)以金(Au)為黏著層，且 ITO 有進行 O₂ plasma 處理之 AAO 基板。電解液為草酸，溫度 6°C，濃度為 3wt%，陽極化電壓為 40V。電源供應器的電流限制為 0.1(A)。

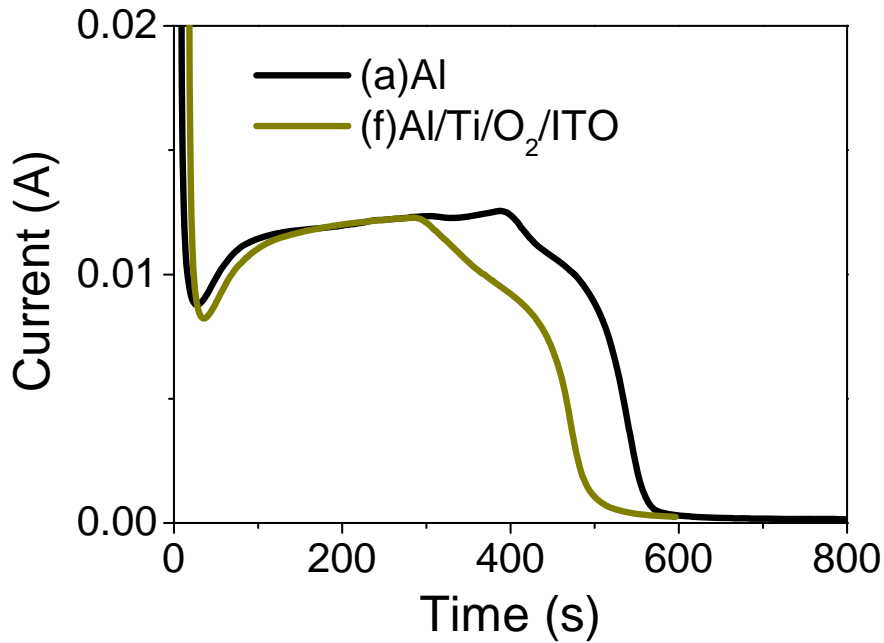


圖 4-1-4.具有 ITO 電極的陽極化處理的電流曲線圖，縱軸為陽極處理過程中的電流值，橫軸為陽極處理的時間。(a)無電極之 AAO 基板，(f)以鈦為黏著層、ITO 為電極。溫度 6°C，濃度為 3wt%濃度的草酸作為電解液。

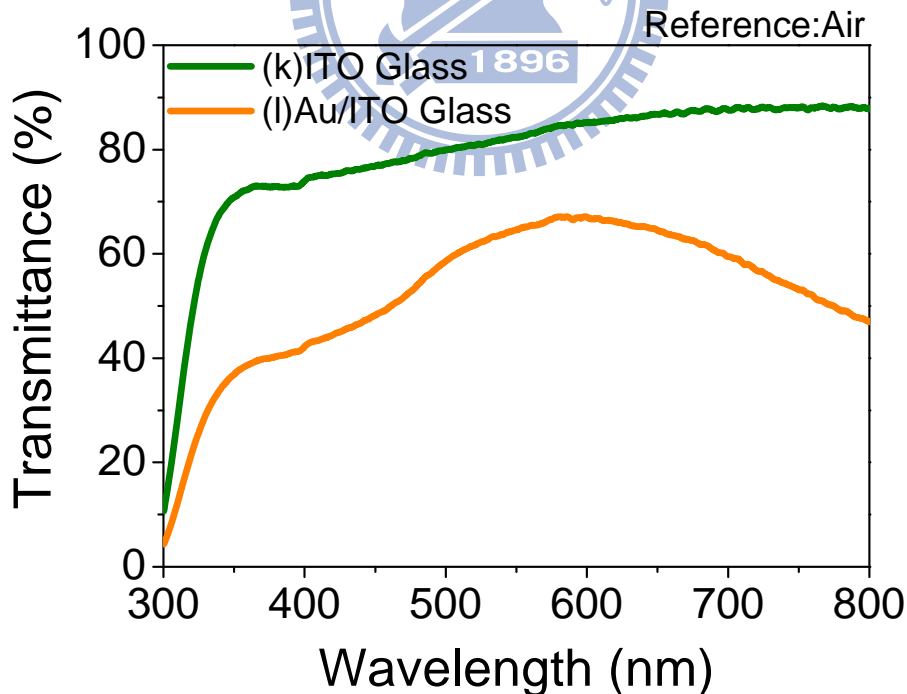


圖 4-1-5.不同電極的光譜穿透率圖，測量時以空氣為參考，基板分別為 (k)ITO 玻璃，(l)10nm 的金鍍在無 ITO 面的 ITO 玻璃上。

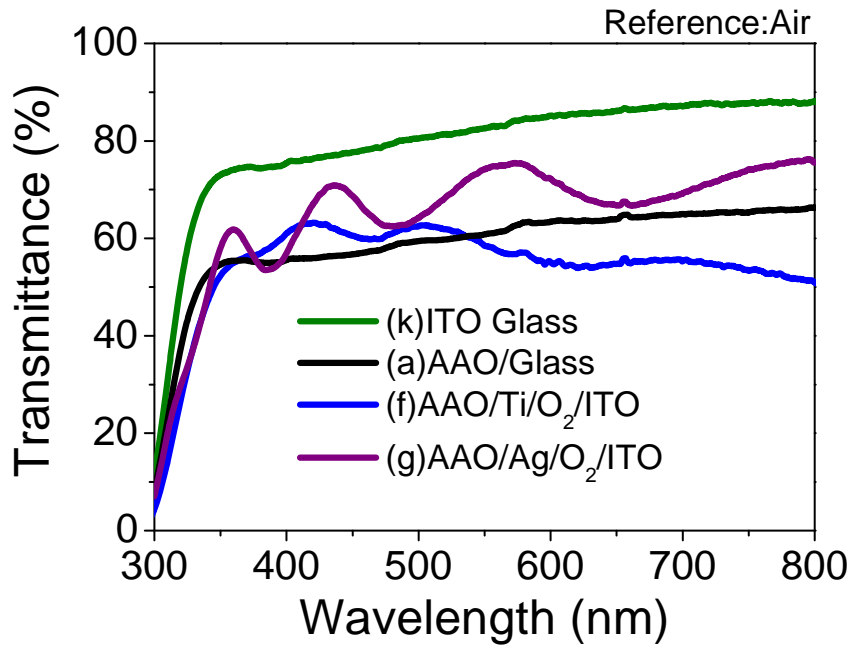


圖 4-2-1.陽極處理氧化鋁基板穿透率，測量時以空氣為參考，基板分別為 (k)ITO 玻璃，(a)AAO 薄膜在無 ITO 導電膜的 ITO 玻璃上，以(f)鈦、(g)銀為黏著層，ITO 為電極，並且具有完整的 AAO 基板。



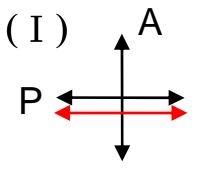


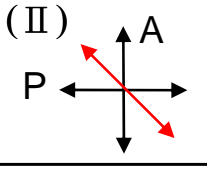


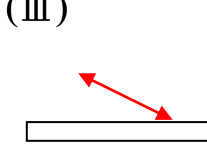


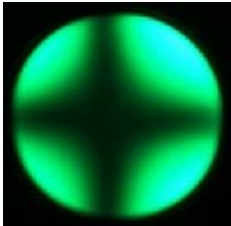
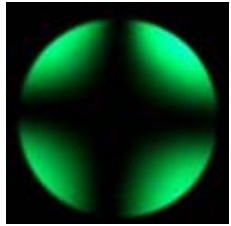
	(f)Al/Ti/O ₂ plasma /ITO Glass	(g)Al/Ag/O ₂ plasma /ITO Glass
(I) 		
(II) 		
(III) 		
(IV) Conoscopy		

圖 4-3-1.具有黏著層鈦和黏著層銀的液晶樣品照片，(f)黏著層鈦，(g)黏著層銀分別和(I)正交片夾 0° 、(II)夾 45° 、(III)夾 45° 下傾斜一角度的照片，以及(IV)透過 conoscopy 顯微鏡觀察的照片，使用液晶為 MLC-6608。

	(b) Al/Au /Glass	(c) Al/ITO Glass	(d) Al/O ₂ /ITO Glass	(e) AAO/Ti/ ITO Glass	(f) Al/Ti/O ₂ /ITO Glass	(g) Al/Ag/O ₂ /ITO Glass	(h) Al/Au/O ₂ /ITO Glass
AAO完整	X	X	X	X	O	O	X
電極檢驗	X	X	X	O	O	X	X
配向結果					垂直配向	垂直配向	

圖 4-3-2.檢驗電極和配向結果整理，X 表示失敗，O 表示成功。

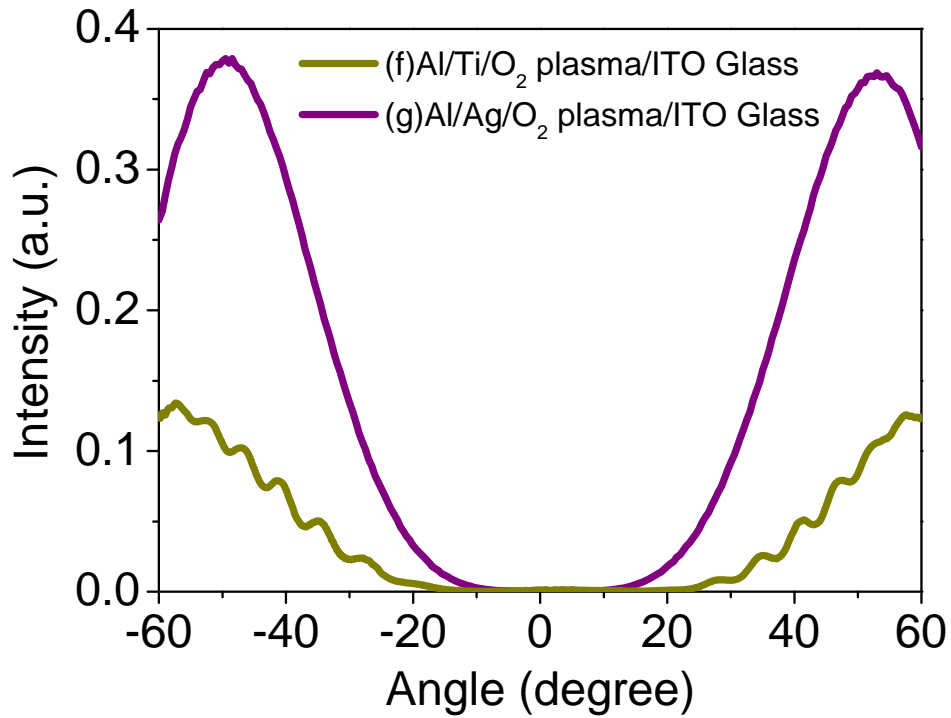


圖 4-4-1.預傾角量測時，光強度對旋轉角度圖。使用液晶為 MLC-6608，(f)以鈦為黏著層，ITO 為電極，(g)以銀為黏著層，ITO 為電極之 AAO 液晶樣品。

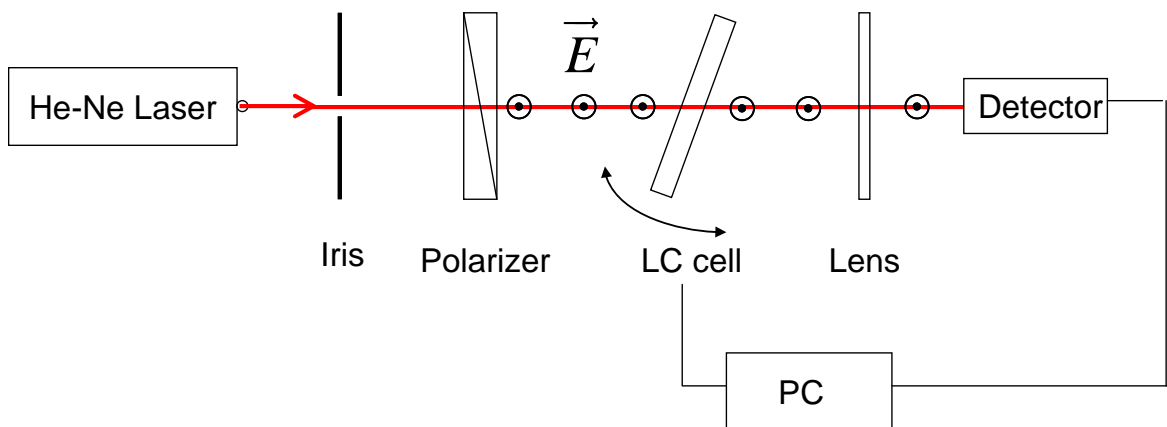


圖 4-4-2.液晶樣品之液晶層厚度量測裝置示意圖

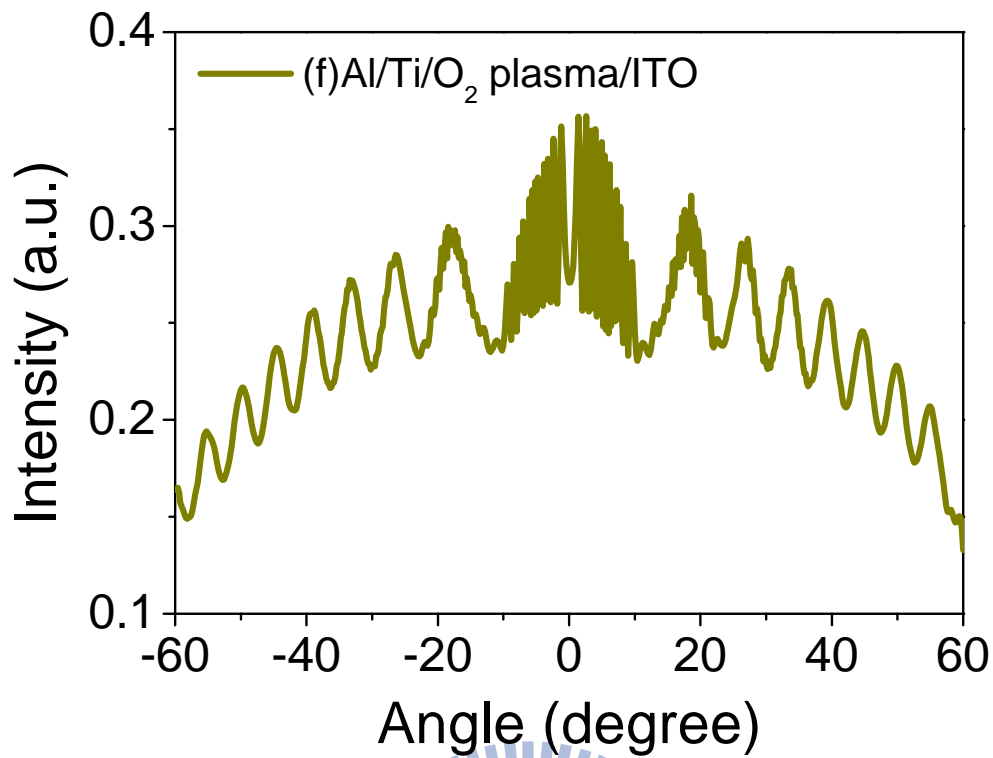


圖 4-4-3.雷射光在液晶樣品中的干涉條紋，縱軸為光強度，橫軸為旋轉角度，從圖形算出樣品厚度(d')為 $9.0\mu\text{m}$ 。

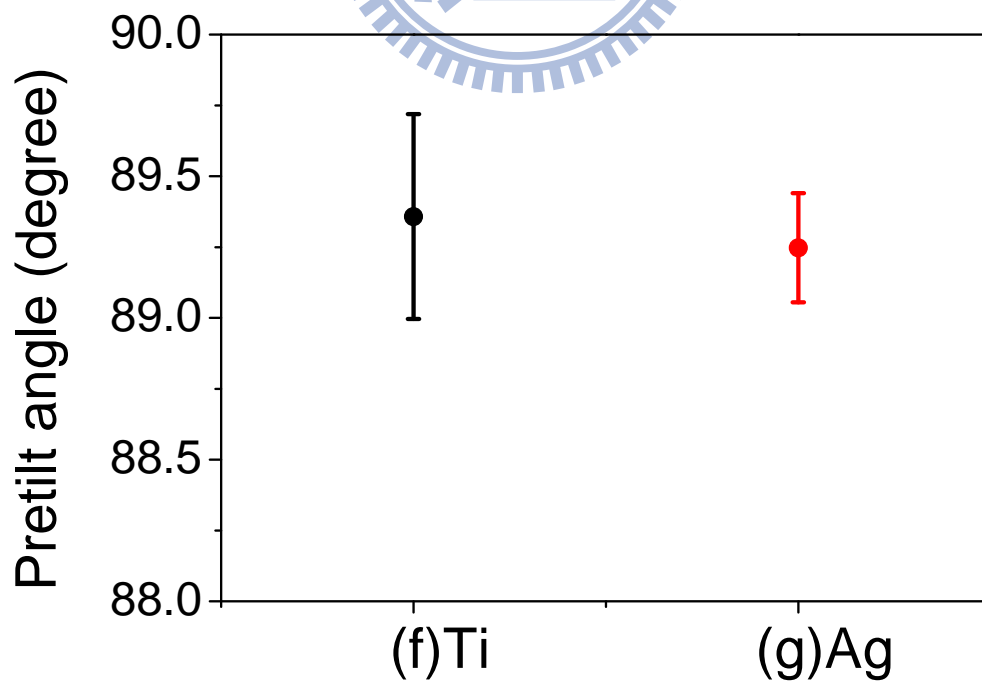


圖 4-4-4.預傾角量測結果，(f)黏著層鈦： 89.4° ，(g)黏著層銀： 89.2°

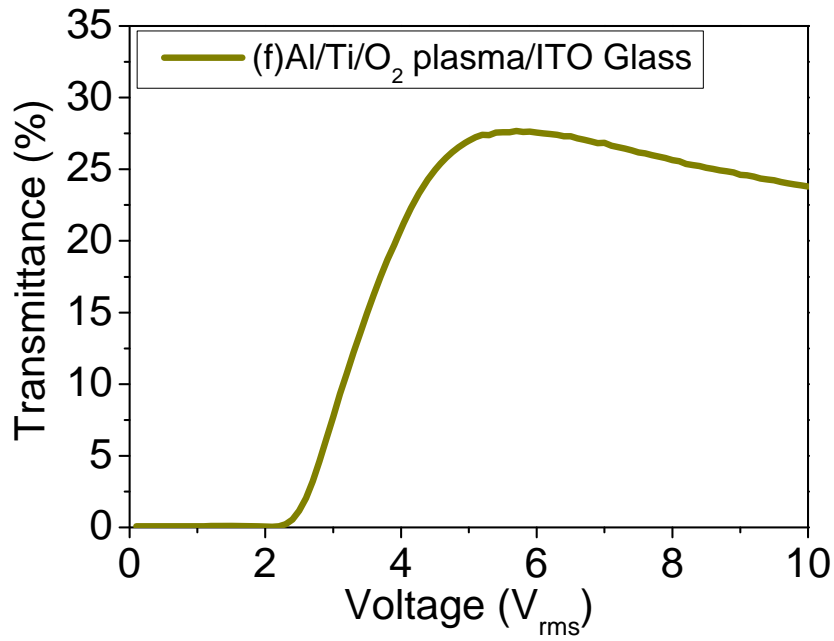


圖 4-5-1.具有黏著層鈦的樣品之加電壓穿透率量測，使用液晶：MLC-6608，樣品厚度為 8.94 μm ，計算出對比度為 346 : 1。

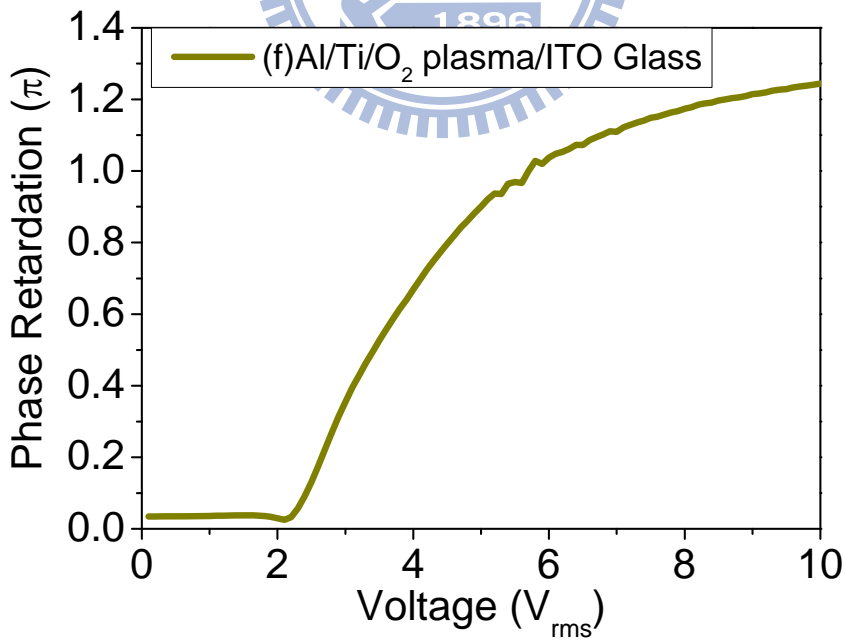


圖 4-5-2.相位延遲對電壓作圖，使用液晶：MLC-6608，樣品厚度為 8.94 μm ，計算出臨界電壓為 2.2 V_{rms}。

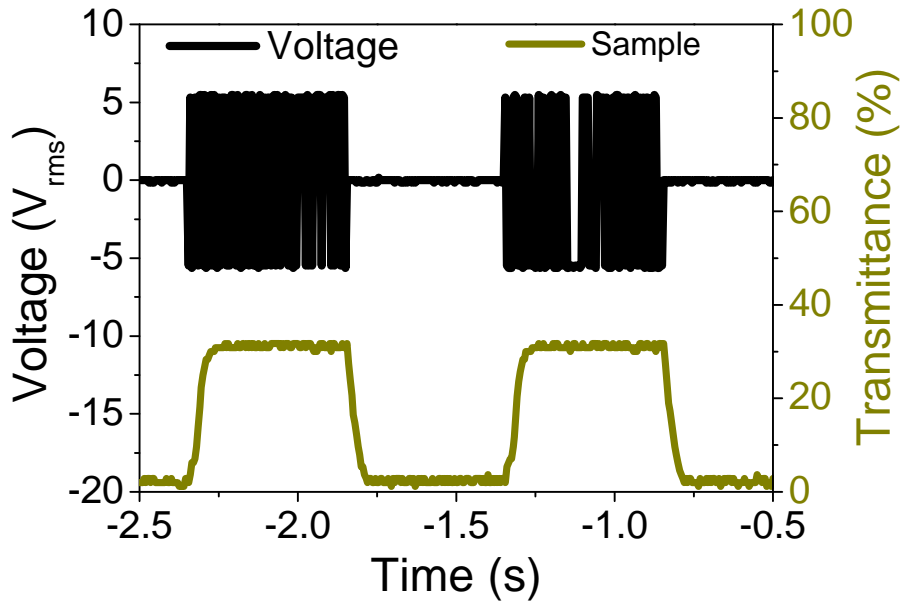


圖 4-6-1.具有(f)黏著層鈦的反應時間量測圖，使用液晶為 MLC-6608，樣品厚度為 $8.94 \mu\text{m}$ ，外加電壓為： 5.5V_{rms} ，頻率為 1kHz 的方波。黑線為外加電壓波形，土黃色線為液晶樣品的穿透率變化，計算 Rise time： 47.8ms ，Fall time： 43.0ms 。

	AAO樣品	DMOAP樣品
外加電壓	$5.5 \text{V}_{\text{rms}}$ ， 1kHz ，方波	$3.6 \text{V}_{\text{rms}}$ ， 1kHz ，方波
樣品厚度	$8.94 \mu\text{m}$	$7.39 \mu\text{m}$
衰減時間 90%~10%	43.0ms	30.16ms
上升時間 10%~90%	47.8ms	55.19ms
反應時間	90.8ms	85.35ms

圖 4-6-2.AAO 樣品及 DMOAP 樣品的反應時間

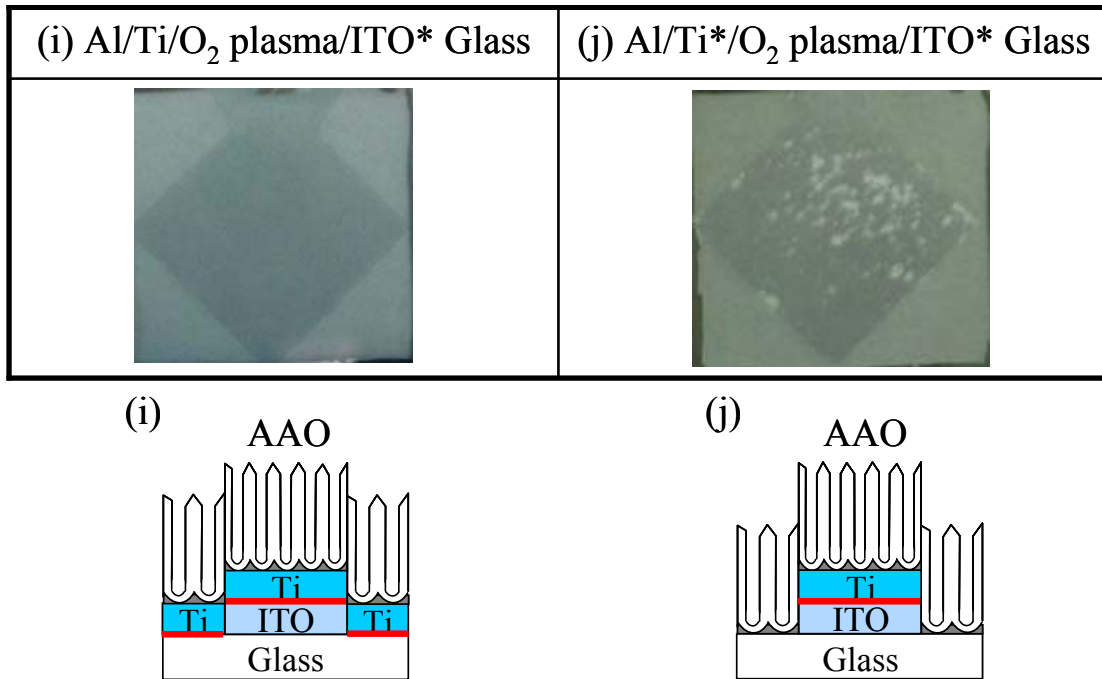


圖 4-7-1.具有圖形化電極的 AAO 基板照片及基板截面示意圖，紅線表示 O₂ plasma 製程。

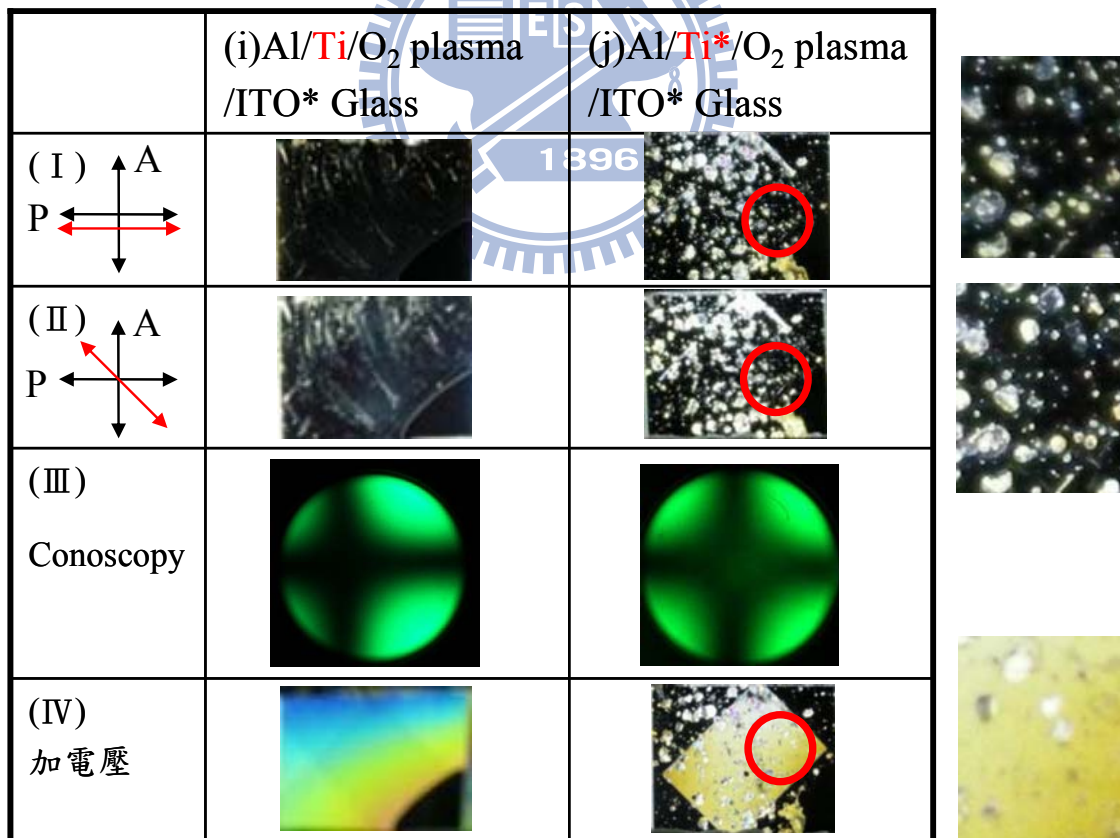


圖 4-7-2.具有圖形化電極的樣品照片，(i)是將 ITO 圖形化的樣品，(j)是將 ITO 和黏著層圖形化的樣品，(I)、(II)分別為樣品和正交片夾 0° 和 45

°的照片，(III)為樣品在 conoscopy 顯微鏡下的照片，(IV)為液晶樣品在正交片下外加一電壓下的照片。

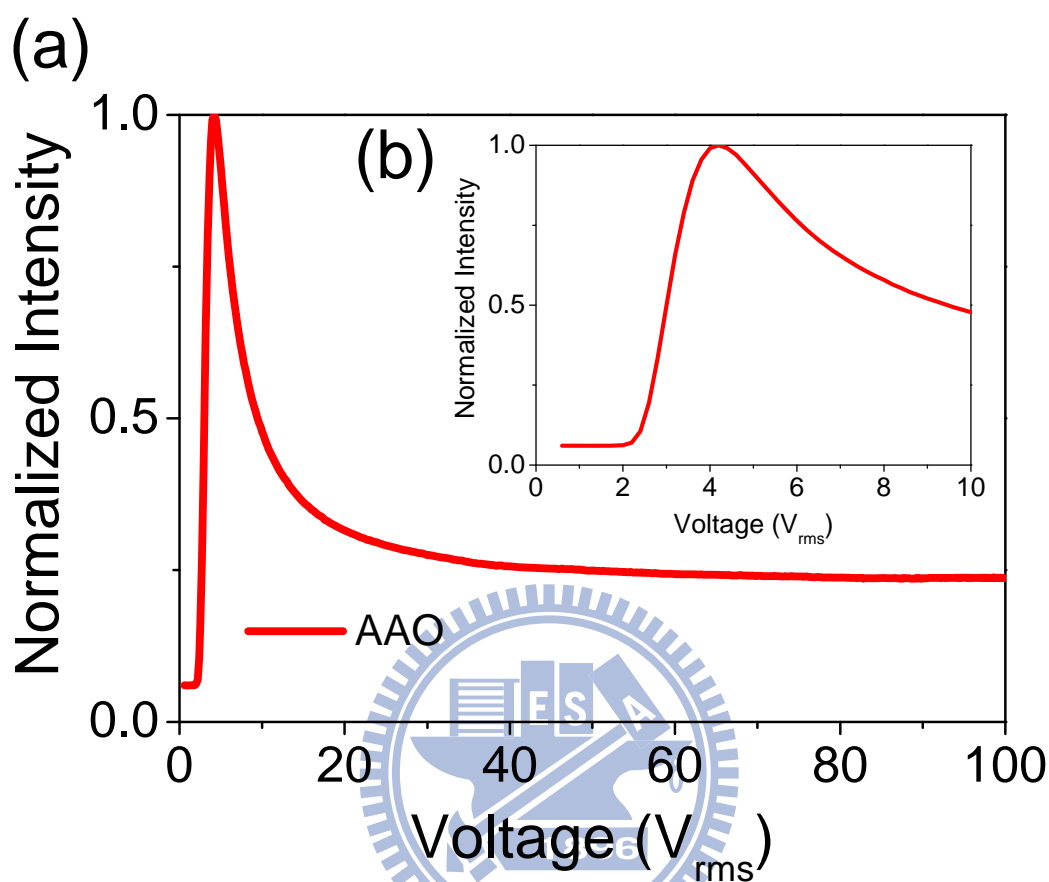


圖 4-8-1.具有圖形化電極的 AAO 樣品的光強度對電壓圖，電壓為 1kHz 的方波，(a)電壓從 $0.6V_{rms}$ 到 $100V_{rms}$ 的穿透率變化，(b)電壓從 $0.6V_{rms}$ 到 $10V_{rms}$ 的穿透率變化。

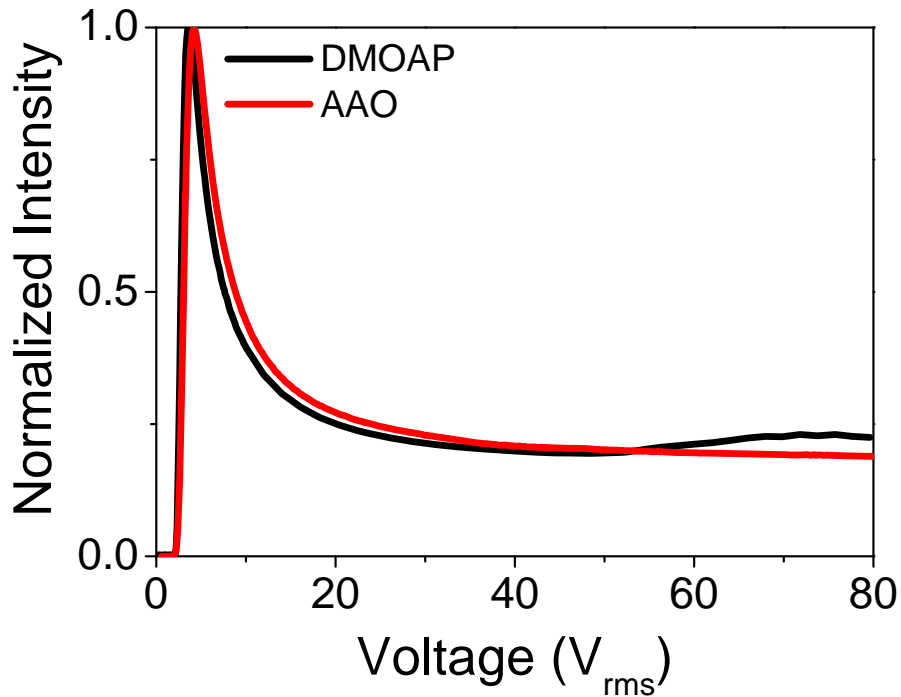


圖 4-8-2.不同配向層樣品的光強度變化曲線圖，黑線為 DMOAP 垂直配向樣品，紅線為 AAO 垂直配向樣品，電壓為 1k Hz 的方波。

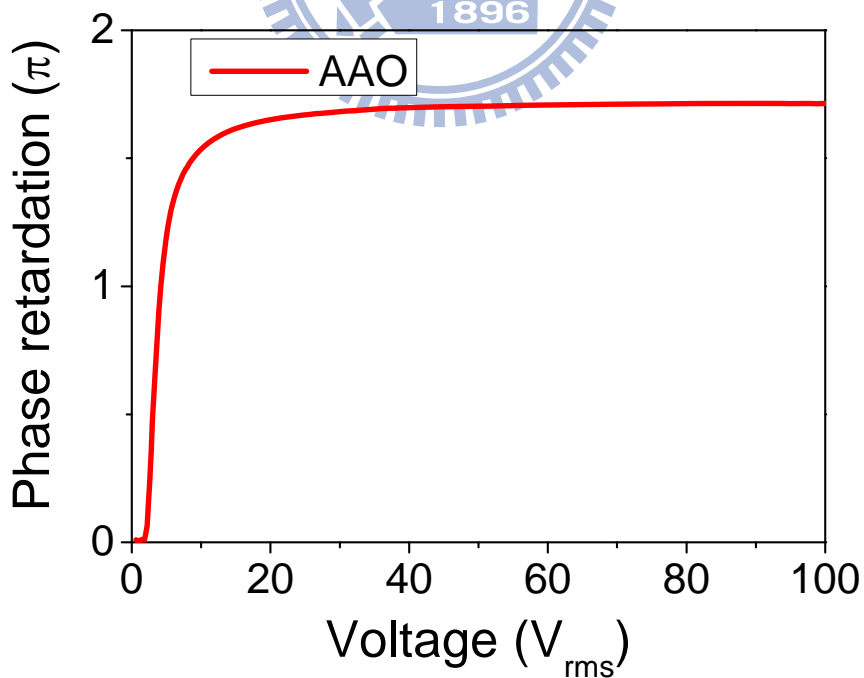


圖 4-8-3.AAO 樣品的相位延遲對電壓圖,從圖中可得到此樣品的最大相位延遲為 1.72π

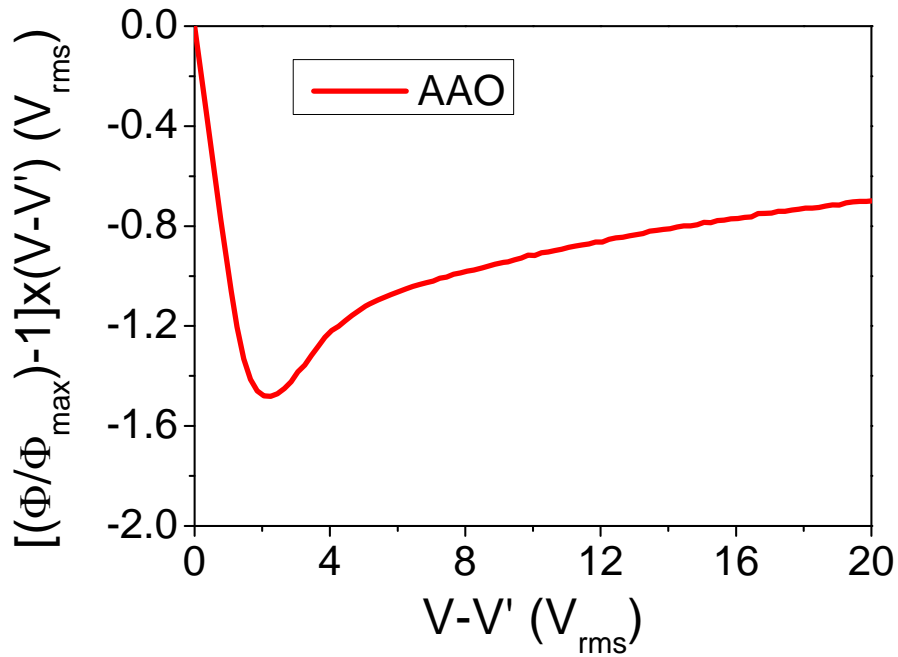


圖 4-8-4.量測極化錨定強度的實驗擬合圖，擬合範圍為 $9V_{rms}$ 至 $18V_{rms}$ ，使用線性函數擬合。

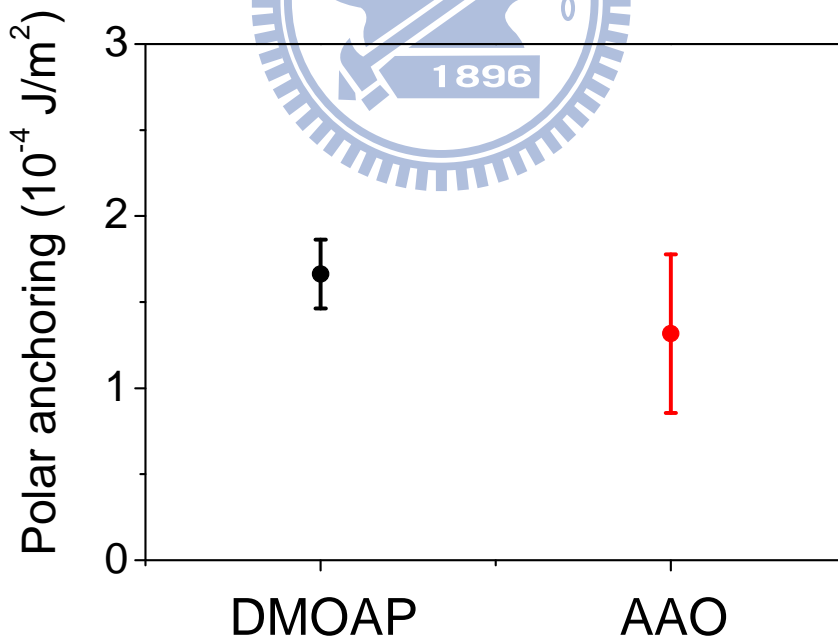


圖 4-8-5.AAO 樣品和 DMOAP 樣品的極化錨定強度。AAO： $1.32 \times 10^{-4} \text{ (J/m}^2)$ ，DMOAP： $1.66 \times 10^{-4} \text{ (J/m}^2)$ 。灌入液晶為 MLC-6608，且使用相同的電極圖形。

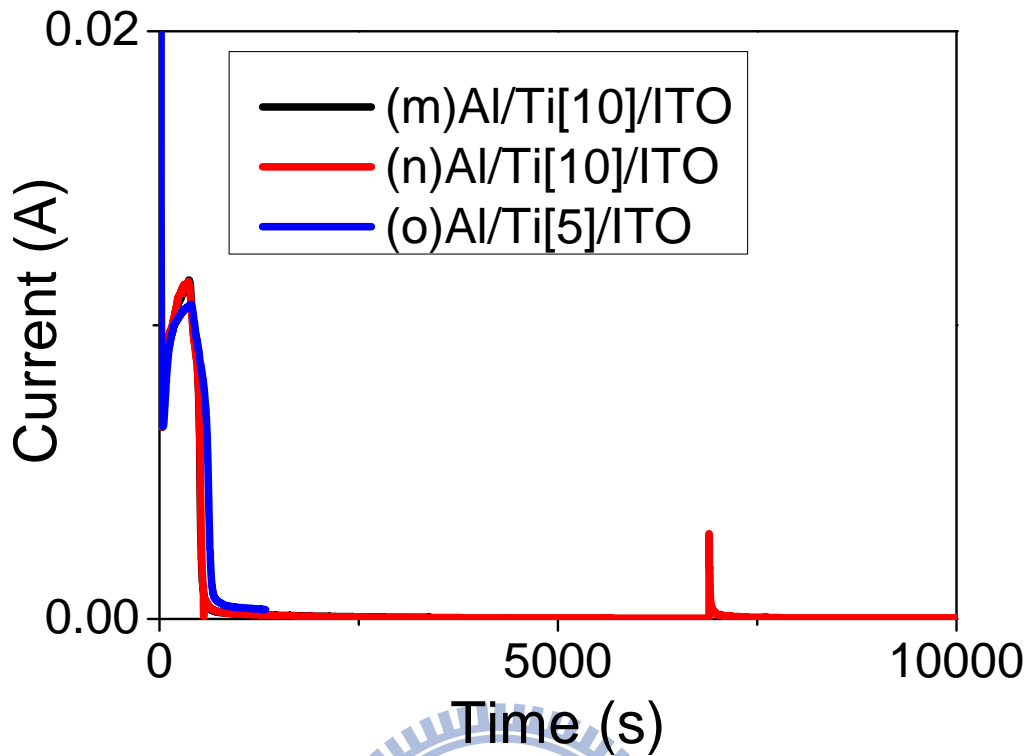


圖 4-9-1.控制陽極化時間及黏著層厚度的陽極化電流圖




	(m)Al/Ti/O ₂ /ITO* Glass	(n) Al/Ti/O ₂ /ITO* Glass	(o) Al/Ti/O ₂ /ITO* Glass
鈦的厚度	10 nm	10nm	5nm
陽極化電壓	40 V		
陽極化時間	3420s	10508s	1332s
加電壓(5V _{rms})			

圖 4-9-2.控制陽極化時間及黏著層厚度的結果