

國 立 交 通 大 學

電子物理系碩士班

碩 士 論 文

液晶在五公分陽極處理氧化鋁薄膜上之配向研究

Study on the Alignment Properties of Liquid Crystal on the  
Anodic Aluminum Oxide Films with Dimension of 5 cm

研 究 生：邱 國 豪

指 導 教 授：趙 如 蘭 教 授

中 華 民 國 一 百 年 七 月

國 立 交 通 大 學

電子物理系碩士班

碩 士 論 文

液晶在五公分陽極處理氧化鋁薄膜上之配向研究

Study on the Alignment Properties of Liquid Crystal on the  
Anodic Aluminum Oxide Films with Dimension of 5 cm

研 究 生：邱 國 豪

指 導 教 授：趙 如 蘭 教 授

中 華 民 國 一 百 年 七 月

# 液晶在五公分陽極處理氧化鋁薄膜上之配向研究

## Study on the Alignment Properties of Liquid Crystal on the Anodic Aluminum Oxide Films with Dimension of 5 cm

研 究 生：邱 國 豪

Student: Kuo-Hao Chiu

指 導 教 授：趙 如 蘭 教 授

Advisor: Prof. Ru-Pin Pan



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 2011  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

# 液晶在五公分陽極處理氧化鋁薄膜上之配向研究

研究生：邱國豪

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

本工作建立製作五公分直徑之陽極氧化鋁薄膜(Anodic Aluminum Oxide；AAO)設備，並研究其製作之薄膜作為液晶樣品配向膜之性質。利用控制不同的蝕刻時間，製作無電極硬式基板(玻璃)的液晶樣品，能使得液晶分子產生垂直配向、高預傾角配向。此外，以 AAO 薄膜作為液晶樣品的配向膜，分別以銦錫氧化物薄膜(Indium Tin Oxide；ITO)、鈦膜作為導電層，製作兩種具有電極硬式基板的液晶樣品，皆能使得液晶分子產生高預傾角配向。具有電極硬式基板的液晶樣品可利用電場控制液晶分子的液晶預傾角，使穿透率產生明暗變化。最後，以聚對苯二甲酸乙二酯(Polyethylene Terephthalate；PET)作為軟式基板，嘗試製作 AAO 薄膜，會有剝落的現象。

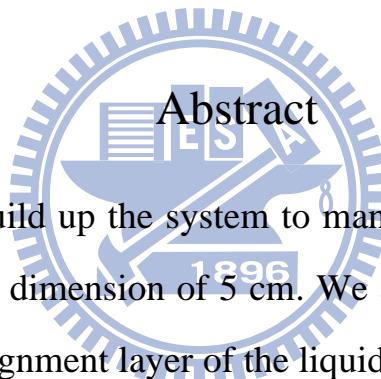
# Study on the Alignment Properties of Liquid Crystal on the Anodic Aluminum Oxide Films with Dimension of 5 cm

Student: Kuo-Hao Chiu

Advisor: Prof. Ru-Pin Pan

Department of electrophysics

Nation Chiao Tung University



In this work, we build up the system to manufacture the anodic aluminum oxide (AAO) films with dimension of 5 cm. We also study on the properties of the AAO films as the alignment layer of the liquid crystal (LC) samples. The LC cell using the glass substrate without the conductive film has been demonstrated. Nematic LC molecules can be vertical or high pertilt aligned by controlling the etching time. In addition, we have also used the AAO film with the indium tin oxide (ITO) film or the titanium film underneath as the conductive film. Nematic LC molecules can also be aligned with high pretilt angle. The transmittance of a LC cell can be controlled by applying electric field to it. Finally, we use the polyethylene terephthalate (PET) as the flexible substrate. But the AAO film is too easy to be peeled.

# 致 謝

首先要感謝我的指導教授趙如蘋老師，在老師細心與耐心的指導之下，使我對研究有正確的方法與態度，在處理事情上有更細微的獨立思考與判斷能力，以及有更為完整且清楚的表達能力，相信對將來的工作及日常生活皆受益良多。

感謝實驗室的學長姐們，阿達、家任、天昱、孟秋、小白熊、韋達、正彬、啟元、中平、家忻、志昌…等，以及清大動機的啟琮學長、交大材料的佳凌學姊，在實驗上給了我許多幫助與經驗，當遇到瓶頸時能給予熱心的教導與討論。

感謝實驗室的同儕，阿假、耀德，很高興有你們這些同學，在學業、生活上的問題可以一起討論，一起互相鼓勵與打拼，讓兩年的研究所充滿了樂趣。

感謝我的家人，陪著我一路走來在背後支持，讓我能無後顧之憂的完成學業，還有我的親朋好友們，有你們的陪伴讓我生活中充滿了歡笑，在未來的日子裡還渴望有你們與我共同邁進。最後還有陳衛國老師的狗，Happy，總是在我做研究感到疲憊時露出可愛的撒嬌表情。

# 目 錄

摘要 .....	i
Abstract .....	ii
致 謝 .....	iii
目 錄 .....	iv
圖 表 目 錄 .....	vii
第一章 緒論 .....	1
第二章 實驗原理 .....	4
2-1 陽極氧化鋁原理 .....	4
2-1-1 阻障型氧化鋁 .....	5
2-1-2 陽極氧化鋁 .....	5
2-1-3 陽極氧化鋁的形成機制 .....	6
2-1-4 陽極氧化鋁穩定成長 .....	8
2-1-5 底下增加鈦膜 .....	9
2-2 樣品間隙的量測原理 .....	11
2-3 液晶樣品預傾角量測原理 .....	13
2-4 加電壓之穿透率量測原理 .....	17
第三章 樣品製作與實驗方法 .....	20
3-1 樣品製作 .....	20

3-1-1 A 類樣品製作.....	21
3-1-2 B 類樣品製作 .....	25
3-1-3 C 類樣品製作 .....	26
3-1-4 D 類樣品製作.....	27
3-1-5 E 類樣品製作 .....	27
3-1-6 F 類樣品製作 .....	28
3-2 基板觀察及量測.....	30
3-2-1 陽極氧化鋁結構的觀察 .....	30
3-2-2 光譜儀量測 .....	31
3-2-3 電極檢驗的方法 .....	31
3-3 液晶樣品觀察及量測.....	33
3-3-1 樣品間隙的量測系統.....	33
3-3-2 Conoscopy 觀察 .....	34
3-3-3 預傾角量測系統 .....	34
3-3-4 加電壓之穿透率量測系統 .....	35
第四章 實驗結果與討論.....	36
4-1 無電極的陽極氧化鋁硬式基板.....	36
4-1-1 基板製作與照片 .....	37
4-1-2 利用 SEM 觀察基板結構 .....	39

4-1-3 光譜儀量測結果 .....	41
4-1-4 液晶樣品在正交偏振片下之配向結果 .....	42
4-1-5 Conoscopy 觀測結果 .....	44
4-1-6 預傾角量測結果 .....	46
4-2 具有電極的陽極氧化鋁硬式基板 .....	48
4-2-1 基板製作與照片 .....	48
4-2-2 利用 SEM 觀察基板結構 .....	50
4-2-3 光譜儀量測結果 .....	52
4-2-4 液晶樣品之配向結果 .....	52
4-2-5 預傾角量測結果 .....	54
4-2-6 加電壓之穿透率量測.....	55
4-3 陽極氧化鋁軟式基板.....	57
第五章 結論與未來展望 .....	60
5-1 結論 .....	60
5-2 未來展望 .....	62
參考文獻 .....	63

# 圖 表 目 錄

表 3-1-1 樣品分類表 .....	21
圖 2-1-1 阻障型氧化鋁電解示意圖 .....	64
圖 2-1-2 陽極氧化鋁構造圖 .....	64
圖 2-1-3 施加電壓與孔洞間距關係圖 .....	65
圖 2-1-4 不同電解液在最佳電壓下所形成的陽極氧化鋁 .....	66
圖 2-1-5 定電流源、定電壓源下對時間關係圖，和各階段對應之氧化鋁生成示意圖 .....	67
圖 2-1-6 陽極氧化過程電場分布示意圖 .....	67
圖 2-1-7 陽極氧化過程中，各層薄膜反應示意圖 .....	68
圖 2-1-8 氧化鈦結構形成示意圖 .....	68
圖 2-1-9 陽極氧化電壓與氧化鈦高度關係圖 .....	69
圖 2-1-10 使用草酸當電解液，在不同陽極氧化電壓下所形成的氧化鈦... ..	69
圖 2-2-1 雷射光入射空樣品的路徑示意圖 .....	70
圖 2-3-1 雷射光路徑示意圖 .....	70
圖 2-3-2 入射角 $\phi$ 對穿透率模擬圖 .....	71
圖 2-4-1 座標系定義參考圖 .....	72
圖 3-1-1 AAO 基板分類圖 .....	72
圖 3-1-2 基板側面結構圖 .....	73

圖 3-1-3 電子槍蒸鍍機台照片 .....	73
圖 3-1-4 陽極氧化處理裝置示意圖 .....	74
圖 3-1-5 樣品製作流程示意圖 .....	74
圖 3-2-1 光譜儀量測系統示意圖 .....	75
圖 3-2-2 電極量測示意圖 .....	75
圖 3-2-3 電極量測示意圖 .....	76
圖 3-3-1 厚度量測系統裝置示意圖 .....	76
圖 3-3-2 空樣品厚度量測圖 .....	77
圖 3-3-3 Conoscopy 系統示意圖 .....	77
圖 3-3-4 Conoscopy 顯微鏡下水平樣品和垂直樣品之圖形 .....	78
圖 3-3-5 預傾角量測系統示意圖 .....	78
圖 3-3-6 加電壓之穿透率量測系統示意圖 .....	79
圖 4-1-1 在相同厚度鋁膜，不同溫度之陽極氧化處理的電流曲線圖 .....	79
圖 4-1-2 在相同厚度鋁膜，不同面積下陽極氧化處理的電流曲線圖 .....	80
圖 4-1-3 蝕刻不同時間之大尺寸無電極 AAO 基板照片 .....	81
圖 4-1-4 回顧學長蝕刻不同時間之小尺寸無電極 AAO 基板，表面結構圖 .....	82
圖 4-1-5 回顧學長蝕刻不同時間之小尺寸無電極 AAO 基板，側面結構圖 .....	82
圖 4-1-6 蝏刻不同時間之大尺寸無電極 AAO 基板，表面結構圖 .....	83

圖 4-1-7 蝕刻不同時間之大尺寸無電極 AAO 基板，側面結構圖 .....	83
圖 4-1-8 由 SEM 結果得到，不同面積之 AAO 孔洞大小與蝕刻時間的關係圖 .....	84
圖 4-1-9 由 SEM 結果得到，不同面積之 AAO 高度與蝕刻時間的關係圖 .....	84
圖 4-1-10 回顧學長小尺寸無電極的 AAO 基板，蝕刻不同時間的光譜儀量 測結果.....	85
圖 4-1-11 蝏刻不同時間之大尺寸無電極 AAO 基板，光譜儀量測結果 ....	86
圖 4-1-12 蝏刻不同時間之大尺寸無電極液晶樣品置於正交偏振片下，且液 晶樣品長軸方向與其中一片偏振片平行 .....	87
圖 4-1-13 蝏刻不同時間之大尺寸無電極液晶樣品置於正交偏振片下，且液 晶樣品長軸與其中一片偏振片夾 45 度 .....	88
圖 4-1-14 蝏刻不同時間之大尺寸無電極液晶樣品置於正交偏振片下，且液 晶樣品傾斜一個角度 .....	89
圖 4-1-15 蝏刻不同時間之大尺寸無電極液晶樣品置於正交偏光顯微鏡下， 且液晶樣品長軸方向與其中一片偏振片平行，Conoscopy 觀測結 果 .....	90
圖 4-1-16 蝏刻 180 秒之大尺寸無電極液晶樣品，Conoscopy 觀測結果 ....	91
圖 4-1-17 蝏刻 270 秒之大尺寸無電極液晶樣品，Conoscopy 觀測結果 ....	92

圖 4-1-18 回顧學長蝕刻不同時間之小尺寸無電極液晶樣品，液晶預傾角量測結果 .....	93
圖 4-1-19 回顧學長蝕刻不同時間之小尺寸無電極 AAO 樣品，特性與配向結果整理 .....	93
圖 4-1-20 蝕刻不同時間之大尺寸無電極液晶樣品，液晶預傾角量測結果 .....	94
圖 4-1-21 蝕刻不同時間之大尺寸無電極 AAO 樣品，特性與配向結果整理 .....	94
圖 4-2-1 在相同厚度鋁膜，不同面積、AAO 基板下陽極氧化處理的電流曲線圖 .....	95
圖 4-2-2 類別 B 及 C 之大尺寸 AAO 基板照片 .....	95
圖 4-2-3 蝕刻 210 秒之第一種大尺寸具有電極 AAO 基板，表面結構圖和側面結構圖 .....	96
圖 4-2-4 蝕刻 210 秒之第二種大尺寸具有電極 AAO 基板，表面結構圖和側面結構圖 .....	96
圖 4-2-5 由 SEM 結果得到，蝕刻 210 秒之 AAO 孔洞大小與不同大尺寸 AAO 基板的關係圖 .....	97
圖 4-2-6 由 SEM 結果得到，蝕刻 210 秒之 AAO 高度與不同大尺寸 AAO 基板的關係圖 .....	97
圖 4-2-7 蝕刻 210 秒之不同大尺寸 AAO 基板，光譜儀量測結果 .....	98

圖 4-2-8 大尺寸具有電極液晶樣品的配向結果 .....	99
圖 4-2-9 第一種大尺寸具有電極液晶樣品，Conoscopy 觀測結果.....	100
圖 4-2-10 第二種大尺寸具有電極液晶樣品，Conoscopy 觀測結果.....	101
圖 4-2-11 蝕刻 210 秒之不同大尺寸液晶樣品，液晶預傾角量測結果.....	102
圖 4-2-12 第一種大尺寸具有電極的液晶樣品加電壓之穿透率量測圖.....	103
圖 4-2-13 第二種大尺寸具有電極的液晶樣品加電壓之穿透率量測圖.....	104
圖 4-2-14 蝏刻 210 秒之不同大尺寸 AAO 樣品，特性與配向結果整理 ..	105
圖 4-3-1 在相同厚度鋁膜，不同 AAO 基板下陽極氧化處理的電流曲線圖 .....	105
圖 4-3-2 類別 D、E 及 F 之大尺寸 AAO 基板照片 .....	106



# 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(Polyimide；PI)[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， $\text{SiO}_x$ 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板更為困難。

陽極處理氧化鋁[5-13](Anodic Aluminum Oxide；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 50~420 nm 都可以做到[8]，並可形成大面積的奈米孔洞陣列。陽極氧化鋁由於簡單易做且價格低廉，因此目前廣泛的被應用於成長奈米結構之模具材料之中。陽極氧化鋁薄膜應用在奈米結構的製作上已經技術十分成熟，無論是使用在製作 Ni 結構或是太陽電池的應用上都有不錯的結果。

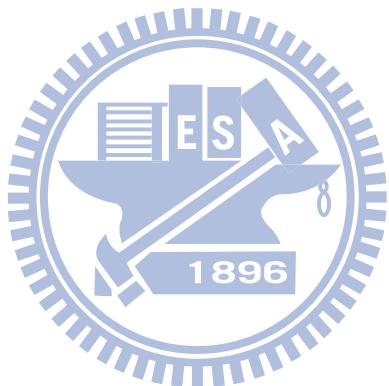
而本實驗室研究 AAO 薄膜作為液晶配向層，已經進入了第五個年頭。改變不同陽極氧化電壓下(20 V 至 70 V)；一次陽極氧化處理(1-Step)、二次陽極氧化處理(2-Step)；AAO 薄膜微溝槽結構；改變不同蝕刻時間；增加電極層。可以發現，在部分製作條件下，AAO 薄膜的確可以使液晶分子產生配向的效果。

先前學長的實驗皆是製作小尺寸( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )的 AAO 薄膜，已經可成功製作出具有電極的 AAO 薄膜[14]，並且對液晶分子具有垂直配向的效果。接著實驗室參與國科會整合型計畫，希望製作出大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )的類紙式軟性觸控顯示器。

因此本實驗先嘗試在硬式基板(玻璃)上製作大尺寸無電極的 AAO 薄膜，參考先前學長製作小尺寸 AAO 薄膜的經驗[15]，研究不同製作參數的 AAO 薄膜，對液晶分子配向之研究為主題，來進一步的了解 AAO 薄膜的配向結果。接著再嘗試以無電極的最佳化參數，並且參考先前學長製作小尺寸具有電極的 AAO 薄膜經驗[14]，製作具有電極的 AAO 薄膜，研究其配向結果。最後再將製作於硬式基板的技術經驗，轉移至軟式基板(聚對苯二甲酸乙二酯；Polyethylene Terephthalate；PET)上，嘗試製作出大尺寸的軟式基板。並且與學長比較不同尺寸的 AAO 薄膜對液晶分子配向之研究。

在第二章中，我們將會介紹 AAO 原理，同時也介紹樣品的基本量測原理，如樣品的厚度、液晶分子的預傾角、樣品加電壓…等量測原理；在第

三章中，我們將介紹實驗的方法、樣品的製作、量測的方法；在第四章中，我們將實驗所得到的結果進行討論與分析；最後第五章中，將對於目前的研究題目給出結論，並且提出一些未來研究的方向。



## 第二章 實驗原理

本章節 2-1 會先針對本實驗所使用的液晶配向層(陽極氧化鋁)做基本介紹；在 2-2 節中，因為在許多的參數量測中，都會需要利用到樣品的間隙(cell gap)，所以會針對樣品間隙的量測原理做介紹；在 2-3 節中，製作好液晶樣品後，會去量測配向結果，如液晶預傾角，所以會針對液晶預傾角的量測原理做介紹；在 2-4 節中，因為本實驗有製作具有電極的液晶樣品，所以會將液晶樣品置於正交偏振片(偏振片與檢偏片夾角為  $90^0$ )下，外加不同電壓，造成雷射通過液晶樣品的光強度改變，所以會針對加電壓之穿透率量測原理做介紹。

### 2-1 陽極氧化鋁原理



陽極氧化鋁：透過陽極氧化處理而成的氧化鋁。以鋁為陽極，以不和電解液反應的材料，如鉑金、碳棒、石墨圓盤…等為陰極，在外加電壓下，鋁發生氧化反應。由於使用電解液的不同，可以分為在中性電解液中形成之阻障型(barrier type)氧化鋁；以及在酸性( $\text{pH} < 6$ )或鹼性( $\text{pH} > 10$ )電解液中形成之孔洞型氧化鋁(Porous Anodic Oxide；PAO)，也稱為陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide；AAO)[16]，其中孔洞大小為奈米尺度，所以受到相當大的矚目。本實驗就是利用酸性電解液形成之孔洞型氧化鋁進行研究與討論。

## 2-1-1 阻障型氧化鋁

當電解液為中性時，鋁在陽極氧化過程中，如圖 2-1-1 所示，受到電場的影響，使得氧化反應產生的  $\text{Al}^{3+}$ ，以及在電解液中的  $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$  分別往反方向擴散，造成在電解液/氧化物介面以及氧化物/金屬介面上同時有陽極氧化鋁的生成，形成一層緻密的氧化鋁膜，也就是阻障型(barrier type)氧化鋁。

## 2-1-2 陽極氧化鋁

在酸性電解液中所進行的陽極氧化，鋁會氧化成為所謂的孔洞型氧化鋁，並且因為在氧化的過程中，鋁反應成為氧化鋁後體積會膨脹，所以在互相擠壓的應力下，會使得孔洞自動形成六方最密的孔洞排列。因為孔洞型氧化鋁有許多優異的特性，受到廣泛的注意與研究，所以在文獻上，往往直接將孔洞型氧化鋁稱之為陽極氧化鋁(Anodic Aluminum Oxide ; AAO)。

如圖 2-1-2 所示，AAO 的結構包含兩個部分，位在底部的氧化層為無孔洞之氧化鋁層，一般我們稱它作阻障層(barrier layer)，厚度約  $10 \sim 100 \text{ nm}$ ，在這裡請注意，此處所指的阻障層(barrier layer)是孔洞型氧化鋁的一部分，不可與阻障型(barrier type)氧化鋁混淆。而在阻障層上方，則是由均勻大小之六角形圓桶狀氧化鋁緊密填充所形成，這些晶胞所擁有的孔洞方向皆與鋁的表面垂直，而在孔洞底呈現一個 U 形凹槽狀，在圖中  $D_p$

表示孔洞直徑， $D_c$  表示晶胞距離(cell distance)。AAO 的孔洞大小以及間距，可藉由選擇不同電解液、改變陽極氧化電壓(anodizing voltage)大小、改變電解液濃度來加以調控，如圖 2-1-3 所示，亦可將陽極氧化處理後的氧化鋁放入酸性溶液中，利用酸性溶液蝕刻 AAO，達到擴孔的結果。在電解的過程中，孔洞會因為鋁轉變為氧化鋁，所產生的體積膨脹，在金屬與氧化物介面處產生應力，此應力會使得孔洞自我組裝為六方最密排列[7]，施加不同電壓下，會有不同的膨脹倍率。當膨脹倍率達到 1.4 時[8]，可以獲得到一個孔洞整齊排列的最佳化條件。如圖 2-1-4 所示，以硫酸為電解液時最佳電壓值為 25 V；草酸為 40 V；磷酸為 160 V。一般來說，不同電解液所獲得的孔洞間距大小為磷酸最大，草酸次之，硫酸最小。

### 2-1-3 陽極氧化鋁的形成機制

本實驗利用草酸作為電解液，形成 AAO 進行研究與討論，故以下的形成機制以草酸為例。在 AAO 的形成中，可以使用定電流源或是定電壓源兩種電源供應器，如圖 2-1-5 所示。不論使用哪一種電源供應器，都有四個重要的階段[16]，每一階段的 AAO 示意圖，如圖 2-1-5 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 2-1-5(I)所示。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，電流下降幅度趨緩，如圖 2-1-5(II)所示。裂縫造成原本電場均勻分布的情況被破壞，裂縫下方因此形成電力線較為集中，形成較強的電場，如圖 2-1-6 所示，而實驗中的離子則沿著電場方向前進，因此氧化反應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 2-1-5(III)所示，在陽極氧化處理的過程中，氧化鋁的體積會膨脹，所以在相互擠壓之下，這些孔洞會形成六方最密排列。當酸性電解液侵蝕電解液/氧化物表面，氧化物/金屬介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 2-1-5(IV)所示。隨著所有的鋁完全反應成氧化鋁，電流又會下降至趨於零，此時便為所有鋁膜已經完全反應。

以下使用化學反應來表示 AAO 在圖 2-1-5(III)機制，其反應如圖 2-1-7 所示：

#### a. 氧化物/金屬介面

由於電荷轉換產生鋁離子  $\text{Al}^{3+}$ ，並且受到電場的影響下向外移動：



由於水的裂解反應，使得氫氧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. 電解液/氧化物介面

由於金屬表面產生的鋁離子，在電場的影響下擴散至此處，和裂解水反應中產生的氫氧離子形成氧化鋁：



與電解液接觸的氧化鋁，會和由裂解水反應中產生的氫離子發生反應，形成鋁離子進入電解液中：



隨著反應的進行，氧化物/金屬介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，而進入穩態成長孔洞氧化鋁膜。

### 2-1-4 陽極氧化鋁穩定成長

根據論文[7-8]，在進入到穩態成長階段之後，在氧化物/金屬介面上持續有氧化物生成，以及孔洞在電解液/氧化物介面處受到電場加強作用下產生的氧化物溶解，兩種效應達到了一個動態平衡的狀態，所以阻障層的厚度也保持一定。而 AAO 的孔洞結構的主要參數，受到了穩態電壓的影響，換句話說，施加不同的電壓，也就會得到不同的孔洞結構。另外，由於鋁

氧化為氧化鋁的過程中，會有體積膨脹的現象(鋁在氧化鋁中的 atomic density 為在鋁金屬中的一半)，所以隨著陽極氧化的時間越久，孔洞之間因為互相擠壓而趨近六方最密排列。

### 2-1-5 底下增加鈦膜

本實驗有製作具有電極的液晶樣品，在 AAO 薄膜底下增加一層鈦膜，所以在這裡我們將會針對增加鈦膜後，對 AAO 陽極氧化處理的影響加以討論。

根據論文[18]，在鋁膜的底層增加鈦膜後進行陽極氧化處理，首先會依據上述的機制在表面形成 AAO 薄膜，底層的 AAO 阻障層(barrier layer)會隨著陽極氧化處理時間增長而越來越薄<sup>6</sup>，以至於最後氧離子或鈦離子可以穿過阻障層，在 AAO/鈦介面結合形成氧化鈦( $TiO_2$ )，如圖 2-1-8(a)所示。隨著時間增長，氧化鈦會逐漸往上以柱狀結構成長，穿破 AAO 阻障層進入 AAO 孔洞中，氧化鈦柱狀結構的直徑會變得越來越大，甚至大過於 AAO 的孔洞大小，如圖 2-1-8(b)所示。因為 AAO 薄膜在電解液中會隨著時間增加而逐漸溶解，且 AAO 薄膜底部有氧化鈦生成形成阻障層，防止 AAO 與電解液接觸，在這裡請注意，此處指的阻障層是氧化鈦，不可與 AAO 底部的阻障層氧化鋁混淆，所以 AAO 孔洞會逐漸擴大，而且孔洞上方的大小會比底部大，導致氧化鈦柱狀結構也是呈現上端直徑比下端大的現象。此外，

推測氧化鈦具有高離子阻抗(high ionic resistivity)，阻止鈦離子與氧離子結合形成氧化鈦，所以氧化鈦成長會逐漸趨緩，高度逐漸趨近一穩定值。

氧化鈦柱狀結構並非為純氧化鈦，由圖 2-1-8(b)所示，柱狀結構主要分為兩層。經過成分分析，外部主要成分為氧化鈦( $TiO_x$ )，核心部分主要為鈦離子( $Ti^{N+}$ )，分別以淡藍色與灰色表示。在氧化鈦外圍，又會有些許鋁離子參雜其中，以  $Ti_xAl_yO$  的形式存在。

氧化鈦的高度與陽極氧化電壓有關。使用草酸(0.3 M)當電解液時，若陽極氧化電壓小於40 V，氧化鈦高度維持在約60 nm；當大於40 V時，陽極氧化電壓與氧化鈦高度有  $0.65 \text{ GV/m} (1.54 \text{ nm/V})$  的關係，代表當電壓上升0.65 GV時，氧化鈦高度上升1 m，換句話說，當電壓上升1 V時，氧化鈦上升1.54 nm，如圖 2-1-9 所示。SEM 觀測結果如圖 2-1-10 所示，陽極氧化電壓分別為10 V、40 V、117 V。

## 2-2 樣品間隙的量測原理

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

本量測使用 K. H. Yang 在 1988 年所發表之量測方法[19]。入射的雷射光經過空樣品後形成部分反射及部分透射，假設兩道光分別為 Ray 1 與 Ray 2，由圖 2-2-1 可知 Ray 1 為一次穿透光與 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  $\theta$  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：

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

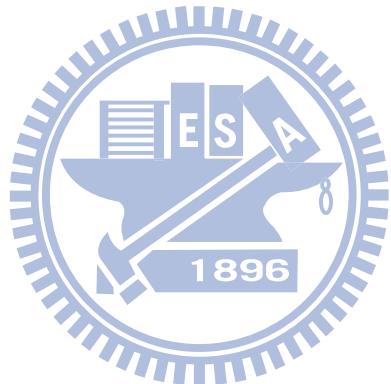
當 Ray 1 與 Ray 2 的光程差為波長的整數倍時，產生建設性干涉，若入射角  $\theta_1$  與  $\theta_2$  均有穿透極大值則：

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

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

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

利用(2-2-4)式， $\theta_1$  與  $\theta_2$  為兩極大值的角度， $n$  為此兩個極大值間的波谷數目，由此即可算出空樣品的間隙厚度。



## 2-3 液晶樣品預傾角量測原理

液晶分子的光軸(optic axis)與玻璃基板表面所夾的角稱為預傾角。預傾角的大小會影響到液晶元件的表現，因此預傾角的量測是非常重要的。本實驗使用 Crystal Rotation Method 量測預傾角[20]，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  $n_e(\theta)$ ，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)。在考慮預傾角的情況下，圖 2-3-1 為單層液晶的光徑圖，其中，

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

$\hat{n}$  = 液晶分子的光軸單位向量

$\hat{k}$  = 入射光的波數

$\hat{k}_e$  = 非尋常光(e-ray)的波數

$\hat{k}_o$  = 尋常光(o-ray)的波數

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

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

又在折射邊界，入射光與折射光需滿足 Snell's Law，則可得：

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

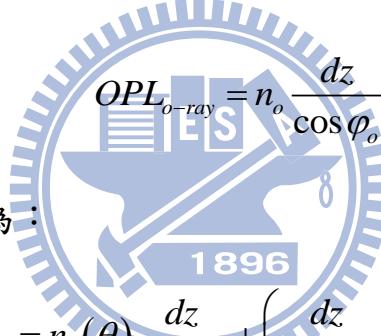
由於考慮預傾角的存在，液晶分子長軸與入射光行進方向夾角並不是  $90^\circ$ ，

而是  $\theta$ ，因此對於 o-ray 和 e-ray 所看到的折射率為：

$$n_o = n_o$$

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

由圖 2-3-1，o-ray 由 A→B 的光程為：



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

e-ray 由 A→B' 的光程為：

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

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

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

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

由(2-3-2)、(2-3-3)、(2-3-4)將  $n_e(\theta)$  以  $n_e$ 、 $n_o$ 、 $\alpha$ 、 $\varphi$  代換，則此兩道光的相

位差  $\delta(\varphi)$  為：

$$\begin{aligned}
\delta(\varphi) &= \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d f dz \\
&= \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d OPL_{o-ray} - OPL_{e-ray} \\
&= \frac{2\pi}{\lambda} d \cdot f(\alpha, \varphi)
\end{aligned} \tag{2-3-8}$$

其中

$$\begin{aligned}
f(\alpha, \varphi) &= \frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \sin \varphi \\
&\quad + \frac{1}{c} \left( 1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi \right)^{1/2} \\
&\quad - \frac{1}{b} (1 - b^2 \sin^2 \varphi)^{1/2}
\end{aligned} \tag{2-3-9}$$

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

由 Jones Matrix Method 水平配向液晶樣品可得到[21]

$$I = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\delta}{2} \sin^2(2\psi)$$

為量測穿透率之變化，將液晶元件置於正交偏振片下，並使第一片偏極片

之偏極方向與第一層液晶分子夾  $45^\circ$ ，則穿透強度可改寫為：

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

將所量測到的穿透率  $I(\varphi)$  對  $\varphi$  作圖，其模擬圖如圖 2-3-2 所示，可得到一個

對稱角度  $\varphi_x$ ，此角度就是最大相位延遲時的入射角，因此將相位延遲  $\delta(\varphi)$

對  $\varphi$  微分：

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

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

當  $\varphi = \varphi_x$  時：

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

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

$n_e$  為液晶分子的非尋常折射率(extraordinary refractive index)， $n_o$  為液晶分子的尋常折射率(ordinary refractive index)， $\varphi_x$  為有最大相位延遲的入射角，也就是  $I(\varphi)$  對  $\varphi$  作圖中的對稱點。

將  $\varphi_x$  帶入(2-3-14)，因為  $n_e$ 、 $n_o$  均已知，解此方程式即可得到預傾角  $\alpha$ 。

## 2-4 加電壓之穿透率量測原理

將通過電極檢驗具有電極的基板製作成液晶樣品，樣品連接訊號產生器與訊號放大器，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  $0.05 \text{ V}_{\text{pp}}$  至  $10.00 \text{ V}_{\text{pp}}$ ，使得透過訊號放大器輸出電壓從  $0.31 \text{ V}_{\text{pp}}$  至  $100.49 \text{ V}_{\text{pp}}$ ，紀錄光強度和電壓值，再將光強度轉換成穿透率。

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 XY 的 X 軸，如圖 2-4-1 所示，而液晶分子長軸與起偏器的偏振方向夾了一個角度  $\theta$ ，因此重新在液晶長軸上定義一個新座標  $X'Y'$ 。

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

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

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

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

$$E'_P = RE_P = E_0 \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2-4-3)$$

$$\Rightarrow E'_P = E_0 \begin{pmatrix} \cos\theta \\ -\sin\theta \end{pmatrix}_{XY} \quad (2-4-4)$$

電場分量在通過液晶的相位延遲為：

$$\begin{aligned} \Rightarrow E'_{LC} &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{||}kd} & 0 \\ 0 & e^{in_{\perp}kd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta \\ -\sin\theta \end{pmatrix} \\ &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{||}kd} \cos\theta \\ -e^{in_{\perp}kd} \sin\theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2-4-5)$$

再將  $E'_{LC}$  由 XY' 座標系轉換回 XY 座標系：

$$\begin{aligned} E_{LC} &= R^{-1} E'_{LC} = E_0 \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{in_{||}kd} \cos\theta \\ -e^{in_{\perp}kd} \sin\theta \end{pmatrix} \\ &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{||}kd} \cos^2\theta + e^{in_{\perp}kd} \sin^2\theta \\ e^{in_{||}kd} \sin\theta \cos\theta - e^{in_{\perp}kd} \sin\theta \cos\theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2-4-6)$$

接著通過檢偏器的電場分量為：

$$\begin{aligned} E_A &= E_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{in_{||}kd} \cos^2\theta + e^{in_{\perp}kd} \sin^2\theta \\ e^{in_{||}kd} \sin\theta \cos\theta - e^{in_{\perp}kd} \sin\theta \cos\theta \end{pmatrix} \\ &= E_0 \begin{pmatrix} 0 \\ e^{in_{||}kd} \sin\theta \cos\theta - e^{in_{\perp}kd} \sin\theta \cos\theta \end{pmatrix}_{XY} \end{aligned} \quad (2-4-7)$$

最後與剩下 Y 分量的電場到達光檢器(detector)：

$$\begin{aligned}
\vec{E}_A &= E_0 \left( e^{in_{||}kd} \sin \theta \cos \theta - e^{in_{\perp}kd} \sin \theta \cos \theta \right) \hat{y} \\
&= E_0 e^{in_{||}kd} \sin \theta \cos \theta \left( e^{\frac{i\Delta n}{2}kd} - e^{-\frac{i\Delta n}{2}kd} \right) \hat{y} \\
&= E_0 e^{in_{||}kd} \sin \theta \cos \theta \left( 2i \sin \frac{\Delta n kd}{2} \right) \hat{y}
\end{aligned} \tag{2-4-8}$$

$$\bar{n} = \frac{n_{||} + n_{\perp}}{2}, \quad \Delta n = n_{||} - n_{\perp}$$

因此最後所偵測到的強度為：

$$I = |\vec{E}_A| = I_0 \sin^2(2\theta) \sin^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) \tag{2-4-9}$$

$\Delta\Phi$  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，所以將式子(2-4-5)  
 $E'_{LC}$  以式子(2-4-10)取代，經過相同的方式計算便可得到光檢器所偵測到之

光強度  $I = 0$ 。

$$\begin{aligned}
E'_{LC} &= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{||}kd} & 0 \\ 0 & e^{in_{||}kd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{pmatrix} \\
&= E_0 \begin{pmatrix} e^{in_{||}kd} \cos \theta \\ -e^{in_{||}kd} \sin \theta \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{2-4-10}$$

# 第三章 樣品製作與實驗方法

本章節 3-1 會先介紹本實驗所有樣品製作的方法；在 3-2 節中，製作好 AAO 基板後，會先對 AAO 基板做一些基本量測，如 AAO 結構的觀察、AAO 基板的穿透率、電極檢驗，所以會針對這些實驗量測的方法做介紹；在 3-3 節中，製作好液晶樣品後，便會做一系列的量測，如樣品間隙、Conoscopy、液晶預傾角、加電壓之穿透率量測，所以會針對這些實驗量測的方法做介紹。

## 3-1 樣品製作



本實驗先嘗試製作在硬式基板(玻璃)上製作大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )無電極的 AAO 薄膜；接著再嘗試以無電極的最佳化參數，並且參考先前學長製作小尺寸( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )具有電極的 AAO 薄膜經驗[14]，製作具有電極的 AAO 薄膜；最後再將製作於硬式基板的技術經驗，轉移至軟式基板(PET)上，嘗試製作軟式基板的 AAO 薄膜。以下將製作六種不同類別之 AAO 基板，整理如表 3-1-1、圖 3-1-1 所示，基板側面結構如圖 3-1-2 所示，這些基板將會進行陽極氧化處理與蝕刻處理。

無電極硬式基板	A 類	Al / Glass
有電極硬式基板	B 類	Al / Ti / O <sub>2</sub> plasma / ITO / Glass
	C 類	Al / Ti / Glass
軟式基板	D 類	Al / PET
	E 類	Al / Ti / PET
	F 類	Al / Ti / ITO / PET

表 3-1-1 樣品分類表。

### 3-1-1 A 類樣品製作



在硬式基板(玻璃)上製作無電極的 AAO 薄膜，使用 AAO 薄膜作為液晶配向層。將鋁膜(500 nm)鍍在 ITO 玻璃之無 ITO 面上方，進行陽極氧化處理，再使用蝕刻液蝕刻不同時間。

#### a. 清洗玻璃

在進行鍍膜前，會先挑選較無刮痕之玻璃，並且徹底清潔表面，以避免在鍍膜時因為玻璃表面不平整或髒汙附著，導致薄膜有不均勻的現象產生。

1. 本實驗我們使用勝華科技提供之 ITO 玻璃，厚度為 1.1 mm，將玻璃裁切成 75×60 mm<sup>2</sup>。
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汙染。

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(Methanol)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汙染。
4. 取出在甲醇燒杯中的玻璃，以乾淨的甲醇沖洗玻璃表面後，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  $18 \text{ M}\Omega$ ，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. 取出在去離子水燒杯中的玻璃，以乾淨的去離子水沖洗玻璃表面後，用氮氣吹乾，並放入  $110^\circ\text{C}$  的烤箱中將水氣烤乾。

b. 電子槍蒸鍍鋁膜



感謝方維倫教授、黃信瑀學長、洪啟琮學長，本製程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(E-Gun)蒸鍍鋁膜，E-Gun 如圖 3-1-3 所示，(a)為腔體內部照片，(b)為外部硬體控制台。鍍上鋁膜將陽極氧化處理成 AAO 薄膜，作為液晶配向層。

1. 將經過 3-1-1-a. 節步驟清洗過後的基板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. 將貼上基板的晶片放入 E-Gun 中，放入高純度鋁錠(99.999%)後進行抽真空，待真空度低於  $3.0 \times 10^{-6} \text{ torr}$  才進行鍍膜。

3. 依操作手冊上的步驟鍍膜，使用  $2\sim4\text{ \AA/s}$  的鍍率鍍上  $5000\text{ \AA}$  的鋁膜。
4. 完成後依照操作手冊的方式破真空，將鍍好的基板取出放入培養皿，以保鮮膜及鋁箔紙包覆以備陽極氧化處理使用。

#### c. 陽極氧化處理

鍍完薄膜後的基板便會進行陽極氧化處理，將表面的鋁氧化成 AAO。

1. 將由 3-1-1-b. 節鍍膜完成的基板挑選乾淨的區域切成  $50\times50\text{ mm}^2$  的大小，並接上 Keithley 2400 電源電錶(source meter)，基板為陽極、石墨圓盤為陰極，設定  $40\text{ V}$  的定電壓和  $100\text{ mA}$  的電流限制。裝置示意圖如圖 3-1-4 所示。

2. 使用濃度為  $3\text{ wt \%}$  的草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )作為電解液，草酸溫度控制在  $12\text{ }^\circ\text{C}$ ，水流控制在  $2.0\text{ L/min}$  作電解液均勻循環，正極接上鋁膜基板，負極接上石墨圓盤。根據同步紀錄電流對時間的關係圖來判斷停止時間：當電流降至穩定值時，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 基板表面的結構，不使用氮氣槍吹走 AAO 基板表面的水，最後放入  $110\text{ }^\circ\text{C}$  的烤箱中將水氣烤乾。

#### d. 蝕刻樣品

基板經過陽極氧化處理後，便會利用蝕刻液對表面的 AAO 進行蝕刻，

藉以達到擴孔的效果。

1. 使用隔水加熱法加熱蝕刻液(鉻酸 1.5 wt % 與磷酸 6 wt % 等體積混合)至 60 °C 。
2. 將經由 3-1-1-c. 節製作出的 AAO 基板放入蝕刻液中，開始蝕刻樣品。
3. 將蝕刻完成的 AAO 基板取出，並立刻沖洗掉表面之殘餘蝕刻液，再依序使用丙酮、甲醇、去離子水清洗 AAO 基板，將清洗完成的 AAO 基板放入 110 °C 的烤箱把水氣烤乾。

#### e. 液晶樣品製作

在經過一系列的處理後，便完成 AAO 基板的製作。之後會先進行 AAO 基板穿透率的量測，再將 AAO 基板製作成空樣品，接著量測空樣品的間隙大小，最後灌入液晶完成液晶樣品的製作。

1. 將蝕刻完畢的 AAO 基板之左、右、下三邊鍍有鋁膜的基板切除，再將基板對半切成兩片  $45 \times 20 \text{ mm}^2$  的大小，製作流程如圖 3-1-5 所示。
2. 將兩片 AAO 基板夾一間隙物 Mylar(spacer) 23  $\mu\text{m}$  形成一空樣品，並測量其厚度。
3. 量測完空樣品厚度後便灌入液晶(MCL-6608)，置入烤箱加熱超過 isotropic state( $T_c = 94 \text{ }^\circ\text{C}$ )，再關烤箱自然回溫到室溫。

### 3-1-2 B 類樣品製作

在硬式基板(玻璃)上製作具有電極的 AAO 薄膜，使用 AAO 薄膜作為液晶配向層、鈦膜作為阻障層、ITO 薄膜作為電極層。參考先前學長的經驗[14]，先對 ITO 玻璃之 ITO 薄膜進行 O<sub>2</sub> plasma 處理，再將鈦膜(10 nm)與鋁膜(500 nm)依序鍍在 ITO 上方，再進行陽極氧化處理與蝕刻處理。使用 O<sub>2</sub> plasma 處理是為了增加鈦膜和 ITO 的黏著性；使用鈦膜是為了避免陽極氧化處理時，草酸與 ITO 接觸，作為阻障層。

a. 如 3-1-1-a. 節步驟清洗玻璃基板。

b. O<sub>2</sub> Plasma 處理

感謝林秀芬小姐，本製程使用財團法人自強工業科學基金會的電漿光阻去除系統(Plasma Stripper System，Integrated Plasma Limited)。使用 O<sub>2</sub> plasma 處理是為了增加鈦膜和 ITO 的黏著性。

1. 將清洗完成的基板放入電漿光阻去除系統中，有 ITO 面朝上。

2. 設定功率100 W、O<sub>2</sub> 充氣量100%、操作時間三分鐘，對 ITO 薄膜進行表面改質。

c. 電子槍蒸鍍鈦膜和鋁膜

鍍上鋁膜將陽極氧化處理成 AAO 薄膜，作為液晶配向層；鍍上鈦膜是為了避免陽極氧化處理時，草酸與 ITO 接觸，作為阻障層。

1. 將處理完成的基板用真空膠帶貼在包有鋁箔紙的晶片(wafer)上，有 ITO 面朝上，無 ITO 面朝向鋁箔紙。
2. 放入 E-Gun。接著放入高純度鈦錠(99.999%)和鋁錠(99.999%)後進行抽真空，待真空度低於  $3.0 \times 10^{-6}$  torr 才進行鍍膜。
3. 依操作手冊上的步驟鍍膜，依序使用  $0.5 \sim 1.0 \text{ \AA/s}$  的鍍率鍍上  $100 \text{ \AA}$  的鈦膜，再使用  $2 \sim 4 \text{ \AA/s}$  的鍍率鍍上  $5000 \text{ \AA}$  的鋁膜。
4. 完成後依照操作手冊的方式破真空，將鍍好的基板取出放入培養皿，以保鮮膜及鋁箔紙包覆以備陽極氧化處理使用。
  - d. 如 3-1-1-c. 節步驟進行陽極氧化處理。
  - e. 如 3-1-1-d. 節步驟進行蝕刻 AAO。
  - f. 如 3-1-1-e. 節步驟製作液晶樣品 1896



### 3-1-3 C 類樣品製作

在硬式基板(玻璃)上製作具有電極的 AAO 薄膜，使用 AAO 薄膜作為液晶配向層、鈦膜作為電極層。參考先前學長的經驗[14]，將鈦膜( $10 \text{ nm}$ )與鋁膜( $500 \text{ nm}$ )依序鍍在 ITO 玻璃之無 ITO 面上方，藉由控制陽極氧化處理時間，可以避免鈦膜完全氧化成氧化鈦，留下部分鈦膜作為樣品的導電層，最後將 AAO 基板進行蝕刻處理。

- a. 如 3-1-1-a. 節步驟清洗玻璃基板。

- b. 將清洗完成的基板用真空膠帶貼在包有鋁箔紙的晶片上，無 ITO 面朝上，有 ITO 面朝向鋁箔紙，以類似 3-1-2-c. 節步驟依序鍍上鈦膜和鋁膜。
- c. 如 3-1-1-c. 節步驟進行陽極氧化處理。
- d. 如 3-1-1-d. 節步驟蝕刻 AAO。
- e. 如 3-1-1-e. 節步驟製作液晶樣品。

### 3-1-4 D 類樣品製作

在軟式基板(PET)上製作無電極的 AAO 薄膜，使用 AAO 薄膜作為液晶配向層。將鋁膜(500 nm)鍍在 PET 基板上，進行陽極氧化處理。

- a. 本實驗我們使用冠月實業提供之無 ITO 薄膜的 PET，厚度為 125  $\mu\text{m}$ ，以類似 3-1-1-a. 節清洗 PET 基板。**1. 在完成清洗後，只以氮氣吹乾，不放入烤箱烤乾，以避免高溫造成 PET 變質。**
- b. 如 3.1-1-b. 節步驟鍍上鋁膜。
- c. 如 3-1-1-c. 節步驟進行陽極氧化處理。完成陽極氧化處理後，不放入烤箱烤乾，以避免高溫造成 PET 變質。

### 3-1-5 E 類樣品製作

在軟式基板(PET)上製作具有電極的 AAO 薄膜，使用 AAO 薄膜作為液晶配向層、鈦膜作為電極層。參考先前學長的經驗[14]，將鈦膜(10 nm)與

鋁膜(500 nm)依序鍍在 PET 基板上方，藉由控制陽極氧化處理時間，可以避免鈦膜完全氧化成氧化鈦，留下部分鈦膜作為樣品的導電層。

- a. 如 3-1-4-a.節步驟清洗 PET 基板。
- b. 如 3-1-3-b.節步驟依序鍍上鈦膜和鋁膜。
- c. 如 3-1-4-c.節步驟進行陽極氧化處理。

### 3-1-6 F 類樣品製作

在軟式基板(PET)上製作具有電極的 AAO 薄膜，使用 AAO 薄膜作為液晶配向層、鈦膜作為阻障層、ITO 薄膜作為導電層。將鈦膜(10 nm)與鋁膜(500 nm)依序鍍在 PET 之 ITO 上方，再進行陽極氧化處理。使用鈦膜是為了避免陽極氧化處理時，草酸與 ITO 接觸，作為阻障層。

#### a. 清洗 PET

在進行鍍膜前，會先挑選較無刮痕之 PET，並且徹底清潔表面，以避免在鍍膜時因為玻璃表面不平整或髒汙附著，導致薄膜有不均勻的現象產生。

1. 本實驗我們使用愷駿科技提供之具有 ITO 薄膜的 PET，厚度為 125  $\mu\text{m}$ ，將 PET 裁切成  $70 \times 60 \text{ mm}^2$ 。
2. 將 PET 放入燒杯中，倒入丙酮蓋過 PET，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汙染。

3. 取出在丙酮燒杯中的 PET，以乾淨的丙酮沖洗 PET 表面後，放入另一燒杯並將去離子水倒入燒杯，去離子水的電阻值高於 $18\text{ M}\Omega$ ，將燒杯放入超音波震盪器中，以超音波震盪器震盪 10 分鐘。
4. 取出在去離子水燒杯中的 PET，以乾淨的去離子水沖洗 PET 表面後，放入另一燒杯並將異丙醇(2-Propanol)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，完畢後將異丙醇回收避免汙染。
5. 取出在異丙醇燒杯中的 PET，以乾淨的異丙醇沖洗 PET 表面後，放入另一燒杯並將去離子水倒入燒杯，去離子水的電阻值高於 $18\text{ M}\Omega$ ，將燒杯放入超音波震盪器中，以超音波震盪器震盪 10 分鐘。
6. 取出在去離子水燒杯中的玻璃，以乾淨的去離子水沖洗玻璃表面後，用氮氣吹乾，不放入烤箱烤乾，以避免高溫造成 PET 變質。
  - b. 如 3-1-2-c. 節步驟依序鍍上鈦膜和鋁膜。
  - c. 如 3-1-4-c. 節步驟進行陽極氧化處理。

## 3-2 基板觀察及量測

在製作完基板後，會進行一些基本量測。在 3-2-1 節中，利用場發射掃描電子顯微鏡(SEM)來觀察基板的實際結構，一方面可以驗證文獻上 AAO 的結構樣貌，另一方面可以與先前學長做的小尺寸( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )AAO 做比較；在 3-2-2 節中，液晶樣品的實際穿透率不僅與液晶配向有關，液晶層外面的基板穿透率也是十分重要的，所以本實驗將進行光譜儀量測基板的穿透率；在 3-2-3 節中，因為本實驗有製作具有電極的 AAO 基板，故在將基板製作成液晶樣品前，必須先量測基板的電極層，是否在經過陽極氧化處理與蝕刻後有完整被保留下來。

### 3-2-1 陽極氧化鋁結構的觀察 1896

感謝材料系呂佳凌學姊，因為在製作完成的 AAO 薄膜為透明的，且大約是直徑 $100 \text{ nm}$ 以下的孔洞結構，因此使用國立交通大學材料系共儀中心的 SEM(JEOL，JSM-6700)觀察。

把基板切一小塊 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 貼在載台上，由於 AAO 是絕緣的金屬氧化物，而所使用的基板也是絕緣體，所以在觀察 SEM 前，除了必須先鍍一層白金以提供導電性以外，更在邊緣塗上銀膠或碳膠來增加導電能力，以拍攝到更清楚的結果。

### 3-2-2 光譜儀量測

我們所使用的光譜儀型號為 Ocean optics USB2000，系統裝置如圖 3-2-1 所示，實驗前先將光源(Ocean optics ISS-UV/VIS，light source，可用波長約 300~800 nm)打開暖機 30 分鐘。

將製作好的基板放在基板載台(sample holder)上，由光源發出一道光線，光線經過第一條光纖(optical fiber)垂直入射基板，光線穿透基板(sample)後，經第二條光纖由光譜儀(spectrometer)接收訊號，最後連接至電腦(PC)由軟體分析結果。在量測前，統一以空氣作為參考(reference)，接著再對待測樣品開始量測。

### 3-2-3 電極檢驗的方法

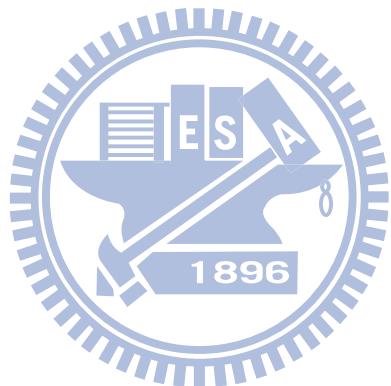


由於本實驗有製作具有電極的 AAO 薄膜，因此必須檢驗電極是否在陽極氧化處理過程中遭受破壞，製作完成的 AAO 基板如圖 3-2-2(a)所示；接著將左右兩邊沒有被陽極氧化處理的基板切除，如圖 3-2-2(b)所示，此時只剩下上下方的基板；然後使用三用電錶量得上下基板的電阻值，即 A，如圖 3-2-2(c)所示，若電極沒有被破壞，那麼可用三用電錶量到一很小的電阻值。

也可以從圖 3-2-3 來解說，圖 3-2-3(a)是基板示意圖，中間為電極層

(electrode layer)，再來將基板切成如圖 3-2-2(b)，其截面如圖 3-2-3(b)所示。

從圖中可以發現，若是電極沒有遭受破壞，那麼 A 方法可以讓電流導通；反之，若是電極被破壞，那麼 A 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 液晶樣品觀察及量測

製作好液晶樣品後，會進行一些基本的量測。在 3-3-1 節中，製作液晶樣品時，會使用已知大小厚度的間隙物(spacer)，不過因為製作的過程中，往往會使得真正的樣品間隙與間隙物有所誤差，因此必須量測實際的空樣品間隙；在 3-3-2 節中，液晶灌入樣品後，可利用液晶樣品 Conoscopy 的圖，比對現有文獻的理論圖[22]，來快速判斷樣品是否具有配向；在 3-3-3 節中，為了進一步得知液晶樣品精確的預傾角，故本實驗將進行預傾角的量測；在 3-3-4 節中，因為本實驗有製作具有電極的液晶樣品，故將進行液晶樣品加電壓的量測，量測在加電壓下，電壓與穿透率的變化。

#### 3-3-1 樣品間隙的量測系統

在本實驗中，利用雷射光在兩玻璃基板間的干涉現象來量測，系統裝置如圖 3-3-1 所示。

將製作好未灌入液晶的空樣品(empty cell)置於旋轉平台(rotation stage)上，由氦氖雷射(He-Ne laser，632.8 nm)發出一道光線，垂直通過偏振片(polarizer)，再入射空樣品，光線穿透空樣品後，由光檢器(detector)接收訊號，最後連接至電腦記錄光強度。並且利用電腦控制旋轉平台的旋轉角度，藉以調控光線入射空樣品的入射角度。

紀錄穿透光強度及相對應的旋轉平台之旋轉角度，即可得到如圖 3-3-2 的數據圖，從圖中任意選取兩個穿透極大值，讀取對應之角度  $\theta_1$ 、 $\theta_2$ ，並計算此兩個極大值間的波谷數目  $n$ ，帶入式子(2-2-4)中即可得到空樣品的間隙值大小。

### 3-3-2 Conoscopy 觀察

使用實驗室的正交偏光顯微鏡來檢驗液晶樣品的配向結果，系統裝置如圖 3-3-3 所示。

將空樣品灌入液晶，液晶樣品置於正交偏振片(polarizer, analyzer)下，一道平行光源先打入透鏡(lens)，產生聚焦光原，使光源產生角錐狀，並照射到樣品(LC cell)的表面上，最後成像在 CCD 鏡頭(CCD screen)上。

將觀察到的圖形和理論圖做比較可知道液晶樣品的配向結果，理論圖如圖 3-3-4 所示，(a)為液晶分子垂直玻璃基板，(b)為液晶分子平行玻璃基板。

### 3-3-3 預傾角量測系統

預傾角的量測方法有很多種，本實驗中使用 Crystal Rotation Method，系統裝置如圖 3-3-5 所示。

將液晶樣品置於旋轉平台(rotation stage)上，由氦氖雷射(He-Ne laser,

632.8 nm)發出一道光線，垂直通過第一片偏振片(polarizer)，再入射空樣品，光線穿透空樣品後，再垂直通過第二片檢偏片(analyzer)，由光檢器(detector)接收訊號，最後連接至電腦記錄光強度。另一方面，利用電腦控制旋轉平台的旋轉角度，藉以調控光線入射空樣品的入射角度。

利用旋轉液晶樣品改變入射光的角度，導致雙折射特性改變，產生不同的相位延遲，造成光強度變化曲線，再利用曲線的對稱點帶入式子(2-3-14)即可得到預傾角。

### 3-3-4 加電壓之穿透率量測系統

在本實驗中，利用雷射光穿透樣品來量測，系統裝置如圖 3-3-6 所示。

將液晶樣品置於樣品載台(sample holder)上，由氦氖雷射(He-Ne laser，632.8 nm)發出一道光線，垂直通過第一片偏振片(polarizer)，再入射空樣品，光線穿透空樣品後，再垂直通過第二片檢偏片(analyzer)，由光檢器(detector)接收訊號，最後連接至電腦記錄光強度。另一方面，將液晶樣品連接上訊號放大器(voltage amplifier)與訊號產生器(function generator)，並且利用電腦控制訊號產生器輸出電壓，藉以調控液晶樣品的加電壓大小。

因為液晶樣品外加不同電壓而導致雙折射特性改變，產生不同的相位延遲，造成光強度變化曲線，再將光強度轉換成穿透率。

# 第四章 實驗結果與討論

本章節 4-1 會先針對無電極的 AAO 硬式基板(玻璃)做討論，討論在陽極氧化處理後，不同蝕刻時間下，AAO 薄膜對液晶分子配向之研究；在 4-2 節中，將針對不同具有電極的 AAO 薄膜進行討論，討論在增加電極層後，具有電極的 AAO 薄膜對液晶分子配向之研究；在 4-3 節中，將針對 AAO 軟式基板(PET)做討論。

## 4-1 無電極的陽極氧化鋁硬式基板

本章節使用硬式基板(玻璃)製作無電極的 AAO 基板，利用在固定陽極氧化電壓(40 V)進行陽極氧化處理，使用鉻酸(1.5 wt %)與磷酸(6 wt %)等體積的混合液去蝕刻不同的時間。在 4-1-1 節中，會先針對陽極氧化處理的過程，紀錄時間-電流曲線圖，討論不同條件的結果，並且描述蝕刻處理的過程；在 4-1-2 節中，利用 SEM 觀察製作好無電極的 AAO 基板結構，討論大小不同尺寸的孔洞大小與 AAO 高度；在 4-1-3 節中，將製作好無電極的 AAO 基板放置於光譜儀下觀察基板穿透率，討論大小不同尺寸的結果；在 4-1-4 節中，將製作好的空樣品灌入液晶，利用第一種方法(正交偏振片)觀察其配向結果；在 4-1-5 節中，利用第二種方法(Conoscopy)觀察其配向結果；在 4-1-6 節中，使用 2-3 節介紹的 Crystal Rotation Method 量測液晶預

傾角，討論大小不同尺寸的結果。

#### 4-1-1 基板製作與照片

由於文獻中有提到不同的電解液，會有不同最佳化電壓可以獲得到一個孔洞整齊排列的最佳化條件[8]，並且參考先前學長的經驗[15]，所以在這裡我們使用濃度 3 wt % 的草酸並配合 40 V 的定電壓，在固定 500 nm 厚度的鋁膜下，經過一次陽極氧化處理後，開始蝕刻改變無電極的 AAO 薄膜的厚度與孔徑大小。

基板側面結構如圖 3-1-2(A)所示。基板為 AAO/Glass，將鋁膜(500 nm)鍍在 ITO 玻璃之無 ITO 面上方。使用 AAO 薄膜作為液晶配向層。

由於在氧化還原電解的過程中，電解液溫度的高低會直接影響到電解液內離子的反應速率，將電源電錶(source meter)陽極氧化處理的數據以 Origin 軟體作圖，如圖 4-1-1 所示。若電解液溫度為 6 °C 時，電流值約在 500 秒時降至穩定值，此時表示鋁膜已經反應成不導電的氧化鋁；若電解液溫度為 12 °C 時，電流值約在 400 秒時降至穩定值；若電解液溫度為 16 °C 時，電流值約在 250 秒時降至穩定值。由此可知，電解液溫度越高離子反應速率越快，鋁膜越快反應成不導電的氧化鋁。為了維持 AAO 一定的品質，並且參考先前學長的製作條件[15]，在此一系列的 AAO 樣品全部維持電解液在 12 °C 下製作，以確定所有 AAO 品質的一致性。

在進行陽極氧化處理過程中，固定陽極氧化電壓(40 V)、電解液溫度(12 °C)、相同鋁膜厚度(500 nm)，不同尺寸 AAO 會對陽極氧化處理的電流值大小造成影響，如圖 4-1-2 所示，本實驗所製作的大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )無電極 AAO 基板為黑色，先前學長所製作的小尺寸( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )無電極 AAO 基板為紅色。可以發現，隨著陽極氧化處理的面積增大，電流值也隨之增大；大尺寸的電流值約在 550 秒時才降至穩定值，表示大尺寸的鋁膜較慢反應成不導電的氧化鋁，反應時間比小尺寸長。

在陽極氧化處理後，立即清除表面殘餘的電解液也是非常重要的，因為殘餘的電解液草酸，也是會蝕刻 AAO 的液體，所以在陽極氧化處理後立即清洗也是非常重要的一個步驟。

接著進入到蝕刻的步驟，在這裡我們用的蝕刻液其實以 AAO 的製作中是非常強的，一般而言都是適用在去除的過程裡，並不常用於擴孔或是控制厚度，但是在這裡為了與學長比較不同 AAO 尺寸下的液晶分子配向之研究，所以才會繼續選擇使用這種蝕刻液來蝕刻。為了維持 AAO 一定的品質，並且參考先前學長的製作條件[15]，在此一系列的 AAO 樣品全部維持蝕刻液在 60 °C 下製作，以確定所有 AAO 品質的一致性。

圖 4-1-3 為蝕刻不同時間之大尺寸無電極 AAO 基板照片，周圍銀色區域為未參與陽極氧化處理的鋁膜。可以發現，經過蝕刻不同時間的 AAO 基板，以肉眼觀測均為半透明灰色；同一塊 AAO 基板的色彩並不是非常的均

勻一致，皆有水平漸層的顏色差異。

#### 4-1-2 利用 SEM 觀察基板結構

將無電極的 AAO 基板蝕刻不同時間，表面處理完成的 AAO 基板切一小塊 $5\times 5\text{ mm}^2$ 進行 SEM 觀察。

圖 4-1-4、圖 4-1-5 為先前學長蝕刻不同時間之小尺寸( $20\times 20\text{ mm}^2$ )無電極 AAO 基板，表面結構圖和側面結構圖，蝕刻時間從 0 秒至 360 秒。可以發現，小尺寸無電極的 AAO 基板，隨著蝕刻時間增加 AAO 孔洞明顯增大；蝕刻至 180 秒後，有些許的 AAO 結構因為蝕刻時間過久，導致管壁太薄開始出現斷裂現象；再增長至 210 秒後，大部分的管狀結構都已斷裂。

圖 4-1-6、圖 4-1-7 為本實驗蝕刻不同時間之大尺寸( $40\times 40\text{ mm}^2$ )無電極 AAO 基板，表面結構圖和側面結構圖，蝕刻時間從 150 秒至 330 秒。可以發現，與先前學長的結果一致，一開始蝕刻 150 秒的 AAO 孔洞最小，隨著蝕刻時間增加孔洞明顯增大；蝕刻增長至 285 秒後，有些許的 AAO 結構因為蝕刻時間過久，導致管壁太薄開始出現斷裂現象；增長至 300 秒後，大部分的管狀結構都已斷裂；再增長至 330 秒後，幾乎所有的管狀結構都已斷裂。

圖 4-1-8 為由 SEM 結果得到，不同面積之 AAO 孔洞大小與蝕刻時間的關係圖，大尺寸無電極的 AAO 基板系列為黑色，小尺寸無電極的 AAO 基

板系列重複製作兩次，分別為紅色和藍色。可以發現，先前學長小尺寸無電極的 AAO 基板尚未蝕刻時，AAO 孔洞大小約 13 nm，隨著蝕刻時間增加孔洞逐漸增大；蝕刻增長至 150 秒開始呈現飽和現象，孔洞大小維持在約 80~90 nm。而本實驗大尺寸無電極的 AAO 基板與先前學長的結果一致，隨著蝕刻時間增加，孔洞大小隨之增大。比較大小不同尺寸無電極的 AAO 基板，在較短的蝕刻時間 270 秒前，大尺寸的孔洞大小比小尺寸小，蝕刻時間超過 285 秒後，大尺寸的孔洞大小卻比小尺寸大，孔洞大小約為 40~100 nm；與先前學長稍微不同的是，大尺寸的孔洞大小並未有出現飽和現象，蝕刻時間增長至 330 秒時，孔洞大小依然持續增大。

圖 4-1-9 為由 SEM 結果得到，不同面積之 AAO 高度與蝕刻時間的關係圖，大尺寸無電極的 AAO 基板系列為黑色，小尺寸無電極的 AAO 基板系列為紅色。可以發現，先前學長小尺寸無電極的 AAO 基板尚未蝕刻時，AAO 高度約 650 nm；經過較短的蝕刻時間後(90~180秒)，AAO 高度明顯下降，維持在約 400~450 nm；蝕刻時間增長至 210 秒時，管壁結構因為太薄而斷裂，AAO 高度突然降至約 50 nm。而本實驗大尺寸無電極的 AAO 基板在經過較短的蝕刻時間範圍內(150~285秒)，AAO 高度維持在約 400~600 nm；增長蝕刻時間至 300 秒時，管壁結構出現斷裂現象，使得 AAO 高度降至約 50~200 nm，高度誤差明顯增大；繼續增加蝕刻時間至 330 秒後，管壁結構幾乎都已斷裂，AAO 高度降至 50 nm 以下。比較大小不同尺寸的無電極

AAO 基板，在管壁結構尚未斷裂前，大尺寸的 AAO 高度比小尺寸高；大尺寸管壁結構開始斷裂的時間發生在約在 285~300 秒，而小尺寸約在 180~210 秒，大尺寸的發生時間點比小尺寸慢；在幾乎所有的管壁結構都已斷裂後，大小尺寸的 AAO 高度皆差不多，約 50 nm。

#### 4-1-3 光譜儀量測結果

將無電極的 AAO 基板蝕刻不同時間，表面處理完成的單片 AAO 基板及清洗乾淨的 ITO 玻璃置於光譜儀下進行光譜量測。以空氣作為參考(reference)，量測的波長範圍為 300~800 nm。

圖 4-1-10 為先前學長蝕刻不同時間之小尺寸( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )無電極 AAO 基板，光譜儀量測結果，蝕刻時間從 30 秒至 360 秒，(a)為波長對穿透率 0~100% 作圖，(b)為波長對穿透率 40~70% 作圖。可以發現，純 ITO 玻璃在波長 400~800 nm 時，平均穿透率約為 85%；小尺寸無電極的 AAO 基板，穿透率在波長 400~800 nm 時並沒有非常明顯的差異，都是在 50~70% 之間的範圍內上下震盪；因為薄膜干涉的關係，穿透率在波長 400~800 nm 時有震盪的現象，但隨著蝕刻時間增加，震盪的現象也隨之減少。

圖 4-1-11 為本實驗蝕刻不同時間之大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )無電極 AAO 基板，光譜儀量測結果，蝕刻時間從 150 秒至 330 秒，(a)為波長對穿透率 0~100% 作圖，(b)為波長對穿透率 40~70% 作圖。可以發現，純 ITO 玻璃

在波長400~800 nm時，平均穿透率約為90%；與先前學長的結果一致，大尺寸無電極的AAO基板，穿透率在波長400~800 nm時並沒有非常明顯的差異，都是在50~70%之間的範圍內上下震盪；因為薄膜干涉的關係，穿透率在波長400~800 nm時有震盪的現象，但隨著蝕刻時間增加，震盪的現象也隨之減少；在蝕刻時間300秒之後，穿透率皆無明顯震盪，與只有純ITO玻璃時相同，在這裡也再一次驗證SEM的結果，AAO基板在蝕刻時間300秒之後，管壁結構出現斷裂現象。

#### 4-1-4 液晶樣品在正交偏振片下之配向結果

根據之前實驗的步驟，我們將陽極氧化處理與蝕刻處理完成的AAO基板清洗乾淨後，裁切成 $45 \times 20 \text{ mm}^2$ 的大小，上下兩基板對夾，參考先前學長的製作條件[15]，使用 $23 \mu\text{m}$ 的mylar當spacer。量測空樣品的間隙後，考慮之後製作具有電極的液晶樣品，並且希望與之前學長相同，製作出具有垂直配向的液晶樣品[14]，所以灌入負型液晶(Merck，MLC-6608)，可在加電壓時改變液晶分子的排列方向。灌入液晶後，會將液晶樣品加熱至 $110^\circ\text{C}$ 並維持15至30分鐘，確保液晶樣品超過 $T_c$ ，再自然回溫至室溫。

這邊使用第一種方法來判斷液晶樣品的配向結果：將液晶樣品置於正交偏振片下，旋轉樣品觀察其明暗變化。圖4-1-12、圖4-1-13、圖4-1-14分別為蝕刻不同時間之大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )無電極液晶樣品長軸方向與其

中一片偏振片平行、液晶樣品長軸與其中一片偏振片夾 45 度、液晶樣品傾斜一個角度，使用三種不同觀測角度。

在這裡我們討論的是用一次陽極氧化處理，製作好的無電極 AAO 硬式基板(玻璃)，在不同的蝕刻時間下，液晶樣品的配向結果。根據 2-4 節實驗原理，水平樣品在正交偏振片下旋轉會有明暗變化；垂直樣品旋轉任意角度均為暗態，只有在液晶樣品傾斜一個角度下，才會出現明暗變化。

根據上述的水平與垂直樣品特性，觀察液晶樣品。可以發現，在蝕刻 150 秒時並沒有發現任何配向效果。增長蝕刻時間至 180 秒時，液晶樣品經旋轉後，雖然沒有強烈的明暗對比，但是仍有些微的明暗變化，所以判斷此時開始出現高預傾角的配向效果。蝕刻 210、240、255 秒時，液晶樣品經旋轉後，皆無明顯的明暗變化，<sup>1</sup>為完整且均勻的垂直配向。增長蝕刻時間至 270 時，有部分液晶樣品經旋轉後出現明暗變化，所以判斷預傾角不是十分垂直，但仍有方向性的排列；有部分仍為完整且均勻的垂直配向，分別以 270 s - 1、270 s - 2 表示此兩種液晶樣品。增長蝕刻時間至 285 時，液晶樣品開始有部分區域無配向效果，但大部分區域仍為垂直配向。增長蝕刻時間至 300 秒、330 秒時，有部分液晶樣品無明顯配向效果；有部分液晶樣品雖然有些區域垂直配向，但有些區域無配向效果，分別以 300 s - 1、300 s - 2、330 s - 1、330 s - 2 表示此四種液晶樣品。

先前學長將 500 nm 的鋁膜製作成 AAO 基板，再經過一段蝕刻時間處

理後(120~180秒)，可製作出小尺寸( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )具有垂直配向的無電極液晶樣品[15]。綜合以上結果，本實驗參考先前學長製作的製作條件，也成功製作出大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )具有垂直配向的無電極液晶樣品，垂直配向較為完整且均勻的蝕刻時間為210~255秒。

#### 4-1-5 Conoscopy 觀測結果

這邊使用第二種方法來判斷液晶樣品的配向結果：將蝕刻不同時間之大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )無電極液晶樣品置於正交偏光顯微鏡下，且液晶樣品長軸方向與其中一片偏振片平行，此時定義為0度，如圖 4-1-15 所示。

根據理論圖(圖 3-3-4)，若液晶樣品為垂直配向，Conoscopy 觀測結果為圖 3-3-4(a)；若液晶樣品為水平配向，Conoscopy 觀測結果為圖 3-3-4(b)。

根據上述的水平與垂直樣品特性，觀察液晶樣品。可以發現，在蝕刻150秒時，Conoscopy 圖是混亂的，並沒有發現任何配向效果。增長蝕刻時間至180秒時，在左邊中間出現疑似垂直樣品理論圖中央的黑色十字條紋，為了確認其配向結果，將樣品旋轉 360 度，比對理論圖，發現 Conoscopy 圖以左邊的黑色十字條紋為轉軸，繞其旋轉，所以判斷為垂直樣品理論圖的中央黑色十字條紋，代表液晶樣品是具有高預傾角的配向效果，其 Conoscopy 旋轉觀測結果如圖 4-1-16 所示，理論圖中紅色圓圈為 Conoscopy 觀測視野，以中央黑色十字條紋為轉軸，沿著黃色虛線繞中央黑色十字條

紋旋轉。蝕刻 210、240、255 秒時，可以看到中央出現明顯的黑色十字條紋，與垂直樣品理論圖一致，所以判斷為垂直配向。增長時間至 270 秒時，有部分樣品黑色十字條紋並未出現在中心位置，為了確認其配向效果，同樣將樣品旋轉 360 度，比對理論圖，發現 Conoscopy 圖同樣有繞著一個軸旋轉，判斷為垂直樣品理論圖，但觀測視野偏離中央許多，所以無法直接觀測到中央黑色十字條紋，具有高預傾角的配向效果，但預傾角比蝕刻 180 秒液晶樣品小，Conoscopy 旋轉觀測結果如圖 4-1-17 所示，理論圖中紅色圓圈為 Conoscopy 觀測視野，以中央黑色十字條紋為轉軸，沿著黃色虛線繞中央黑色十字條紋旋轉；有部分樣品可以看到中央出現明顯的黑色十字條紋，與垂直樣品理論圖一致，所以判斷為垂直配向，分別以 270 s - 1、270 s - 2 表示此兩種液晶樣品。增長蝕刻時間至 285 時，有部分樣品可以看到中央出現明顯的黑色十字條紋，與垂直樣品理論圖一致，所以判斷為垂直配向。增長蝕刻時間至 300 秒、330 秒時，有部分液晶樣品，Conoscopy 圖是混亂的，並沒有發現任何配向效果；有部分液晶樣品可以看到中央出現明顯的黑色十字條紋，與垂直樣品理論圖一致，所以判斷為垂直配向，分別以 300 s - 1、300 s - 2、330 s - 1、330 s - 2 表示此四種液晶樣品。

綜合以上結果，垂直配向效果較垂直且均勻完整的蝕刻時間為 210、240、255、285 秒。

#### 4-1-6 預傾角量測結果

使用兩種方法來判斷液晶樣品的配向結果後，本實驗使用 2-3 節介紹的 Crystal Rotation Method 量測液晶預傾角。以下量測為有配向效果的液晶樣品。

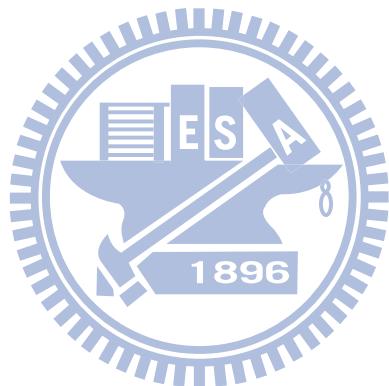
圖 4-1-18 為先前學長蝕刻不同時間之小尺寸( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )液晶樣品，液晶預傾角量測結果；圖 4-1-19 為先前學長蝕刻不同時間之小尺寸無電極 AAO 樣品，特性與配向結果整理。可以發現，在蝕刻 120、150、180 秒時，液晶預傾角皆大於 88.5 度，非常接近 90 度，具有非常好的垂直配向效果；若蝕刻少於 120 秒或超過 180 秒後，液晶樣品較無配向效果。

圖 4-1-20 為本實驗蝕刻不同時間之大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )無電極液晶樣品，液晶預傾角量測結果。可以發現，蝕刻 180 秒時，液晶樣品開始出現高預傾角的配向效果，液晶預傾角約為 77~80 度。蝕刻時間 210、240、255 秒時，液晶樣品皆有穩定且更高預傾角的配向效果，液晶預傾角約為 83~89 度。增長蝕刻時間至 270 秒時，液晶預傾角出現較不一致的角度，部分樣品的液晶預傾角約為 89 度，部分樣品的液晶預傾角為 67~71 度，配向效果較不穩定。增長蝕刻時間至 285 秒、300 秒、330 秒時，液晶樣品皆有穩定的配向效果，液晶預傾角約為 85~90 度。

比較大小不同尺寸的無電極液晶樣品，小尺寸具有配向效果的蝕刻時

間範圍較短，為120~180秒；大尺寸的時間範圍較長，為180~330秒。小尺寸具有配向效果的液晶樣品，液晶預傾角較為垂直且穩定，皆大於 88.5 度；大尺寸的液晶預傾角較不一致，角度範圍為67~90度。

在討論完這一系列蝕刻不同時間之大尺寸無電極 AAO 樣品的特性與配向結果後，整理各項結果並整合於圖 4-1-21。比較各項結果後，蝕刻 210 秒的大尺寸無電極液晶樣品，配向效果最穩定且均勻，液晶預傾角也較為垂直。



## 4-2 具有電極的陽極氧化鋁硬式基板

本章節使用硬式基板(玻璃)製作具有電極的 AAO 基板，參考 4-1 節的結果，利用在固定陽極氧化電壓(40 V)進行陽極氧化處理，使用鉻酸(1.5 wt %)與磷酸(6 wt %)等體積的混合液蝕刻 210 秒。參考先前學長製作小尺寸( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )具有電極的 AAO 基板經驗[14]，本實驗製作兩種大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )具有電極的 AAO 基板。在 4-2-1 節中，會先針對陽極氧化處理的過程，紀錄時間-電流曲線圖，討論增加電極層後對陽極氧化處理時的影響；在 4-2-2 節中，利用 SEM 觀察製作好具有電極的 AAO 基板結構，討論增加電極層後的孔洞大小與 AAO 高度；在 4-2-3 節中，將製作好具有電極的 AAO 基板放置於光譜儀下觀察基板穿透率；在 4-2-4 節中，將製作好的空樣品灌入液晶，利用兩種方法(正交偏振片、Conoscopy)觀察其配向效果；在 4-2-5 節中，使用 2-3 節介紹的 Crystal Rotation Method 量測液晶預傾角，討論增加電極層後對液晶預傾角的影響；在 4-2-6 節中，將通過電極檢驗具有電極的液晶樣品進行加電壓之穿透率量測，將光強度轉換成穿透率，觀察電壓與穿透率的關係。

### 4-2-1 基板製作與照片

參考先前學長的經驗[14]，並且參考 4-1 節的結果，在這裡我們使用濃

度3 wt %、溫度12 °C的草酸並配合40 V的定電壓，經過一次陽極氧化處理後，對具有電極的 AAO 基板蝕刻 210 秒，蝕刻液溫控在 60 °C。

本實驗製作兩種具有電極的 AAO 基板，基板側面結構如圖 3-1-2(B)、圖 3-1-2(C)所示。第一種為 AAO/Ti/O<sub>2</sub> plasma/ITO/Glass，先對 ITO 玻璃之 ITO 薄膜進行 O<sub>2</sub> plasma 處理(以紅線標示)，再依序鍍上鈦膜(10 nm)和鋁膜(500 nm)。使用 O<sub>2</sub> plasma 處理是為了增加鈦膜和 ITO 的黏著性；使用鈦膜是為了避免陽極氧化處理時，草酸與 ITO 接觸，作為阻障層；使用 AAO 薄膜作為液晶配向層。第二種為 AAO/Ti/Glass，將鈦膜(10 nm)與鋁膜(500 nm)依序鍍在 ITO 玻璃之無 ITO 面上方。藉由控制陽極氧化處理時間，可以避免鈦膜完全氧化成氧化鈦，留下部分鈦膜作為樣品的導電層；使用 AAO 薄膜作為液晶配向層。



將電源電錶(source meter)陽極氧化處理的數據以 Origin 軟體作圖，如圖 4-2-1 所示，本實驗所製作的大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )AAO 基板為實線，先前學長所製作的小尺寸( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )AAO 基板為虛線，無電極的 AAO 基板為黑色(Al/Glass，A 類)，具有電極的 AAO 基板分別為紅色(Al/Ti/O<sub>2</sub> plasma/ITO/Glass，B 類)和藍色(Al/Ti/Glass，C 類)。可以發現，與 4-1-1 節相同，各種 AAO 基板在經過一段陽極氧化處理時間後，皆會降至穩定值，此時表示鋁膜已經反應成不導電的氧化鋁；隨著陽極氧化處理的面積增大，電流值也隨之增大；大尺寸的反應時間皆比小尺寸長。此外，大尺寸

的 AAO 基板在增加導電層後，反應時間並沒有發生太大的變化，皆在約 550~600 秒時降至穩定值。

圖 4-2-2 為類別 B 及 C 之大尺寸 AAO 基板照片，周圍銀色區域為未參與陽極氧化處理的鋁膜。可以發現，增加導電層後，以肉眼觀測，B 類為半透明灰色且均勻一致，而 C 類為半透明乳白色但不均勻，且有較為深灰色的垂直線條；兩種(B、C 類)皆無如同大尺寸無電極 AAO 基板(A 類)一般，有水平漸層的顏色差異。

#### 4-2-2 利用 SEM 觀察基板結構

參考之前學長的經驗[14]，並且參考 4-1 節的結果，將具有電極的 AAO 基板蝕刻 210 秒，表面處理完成的 AAO 基板切成一塊  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  進行 SEM 觀察。

圖 4-2-3 為蝕刻 210 秒之第一種大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )具有電極的 AAO 基板(AAO/Ti/O<sub>2</sub> plasma/ITO/Glass，B 類)，表面結構圖和側面結構圖，(a)為表面結構圖，(b)為側面結構圖，(c)為將側面結構底部放大圖。可以發現，表面孔洞分布不如無電極的 AAO 基板整齊，看起來較為凌亂；根據側面結構圖，與無電極的 AAO 基板結果一致，在蝕刻 210 時，尚未出現管壁結構斷裂的現象；將側面結構圖底部放大，可以明顯看到在管壁結構的底部出現柱狀物，經過量測約為 73.7 nm 高，所以判斷為 2-1-5 節所介紹的氧化鈦

柱狀物，與理論值(61.6 nm)誤差為19.6%；將側面結構圖放大，亦可明顯看到在AAO 阻障層的底部多了一層較明亮的薄膜，代表導電性較AAO 薄膜好，所以判斷為鈦膜，而薄膜並不是非常平整，經過量測約為20 nm，推測由於在鍍鈦膜前會先對表面ITO 薄膜進行O<sub>2</sub> plasma 處理，所以造成薄膜不平整與高度差。

圖 4-2-4 為蝕刻 210 秒之第二種大尺寸具有電極的 AAO 基板(AAO/Ti/Glass，C 類)，表面結構圖與側面結構圖，(a)為表面結構圖，(b)為側面結構圖，(c)為將側面結構底部放大圖。可以發現，表面孔洞分布較第一種大尺寸具有電極的 AAO 基板整齊；根據側面結構圖，與先前結果一致，在蝕刻 210 秒時，尚未出現管壁結構斷裂的現象；將側面結構圖底部放大，可以明顯看到在管壁結構的底部出現柱狀物，經過量測約為61.5 nm 高，所以判斷為 2-1-5 節所介紹的氧化鈦柱狀物，與理論值(61.6 nm)誤差為0.1%；將側面結構圖放大，亦可以明顯看到在AAO 阻障層的底部多了一層較明亮的薄膜，代表導電性較AAO 薄膜好，所以判斷為鈦膜，而且薄膜相較於第一種 AAO 基板的鈦膜平整許多，經過量測約為10 nm，與鍍膜時的厚度一致。

圖 4-2-5、圖 4-2-6 為由 SEM 結果得到，蝕刻 210 秒之不同大尺寸 AAO 基板與 AAO 孔洞大小、AAO 高度的關係圖，A 類為無電極的 AAO 基板(AAO/Glass)，B 類為第一種具有電極的 AAO 基板(AAO/Ti/O<sub>2</sub> plasma/ITO/Glass)，C 類為第二種具有電極的 AAO 基板(AAO/Ti/Glass)。可

以發現，增加電極層後，孔洞大小並無太大變化，皆約為55~80 nm；與先前結果一致，在蝕刻 210 秒時，尚未出現管壁結構斷裂的現象，AAO 高度維持在約 450~650 nm。

#### 4-2-3 光譜儀量測結果

將具有電極的 AAO 基板蝕刻 210 秒，表面處理完成的單片 AAO 基板及清洗乾淨的 ITO 玻璃置於光譜儀下進行光譜量測。以空氣作為參考(reference)，量測的波長範圍為 300~800 nm。

圖 4-2-7 為蝕刻 210 秒之不同大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )AAO 基板，光譜儀量測結果，A 類為無電極的 AAO 基板(AAO/Glass)，B 類為第一種具有電極的 AAO 基板(AAO/Ti/O<sub>2</sub> plasma/ITO/Glass)，C 類為第二種具有電極的 AAO 基板(AAO/Ti/Glass)。可以發現，純 ITO 玻璃在波長 400~800 nm 時，平均穿透率約為 90%；增加電極層後，穿透率在波長 400~800 nm 時都是在 60~70% 之間的範圍內上下震盪，比無電極的 AAO 基板穿透率上升約 10%；有、無電極的 AAO 基板，穿透率在波長 400~800 nm 的震盪次數皆差不多，約為 2~3 次。

#### 4-2-4 液晶樣品之配向結果

根據之前實驗的步驟，我們將陽極氧化處理與蝕刻處理完成的 AAO 基

板清洗乾淨後，裁切成  $45 \times 20 \text{ mm}^2$  的大小，上下兩基板對夾，使用  $23 \mu\text{m}$  的 mylar 當 spacer。量測空樣品的間隙後，因為是具有電極的液晶樣品，並且希望與之前學長相同，製作出具有垂直配向的液晶樣品[14]，所以灌入負型液晶(Merck，MLC-6608)，可在加電壓時改變液晶分子的排列方向。灌入液晶後，會將液晶樣品加熱至  $110^\circ\text{C}$  並維持 15 至 30 分鐘，確保液晶樣品超過  $T_c$  再自然回溫至室溫。

在這邊使用兩種方法來判斷液晶樣品的配向結果。第一種方法將大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )具有電極液晶樣品置於正交偏光下，旋轉樣品觀察其明暗變化，圖 4-2-8(I)、圖 4-2-8(II)、圖 4-2-8(III)分別為液晶樣品長軸方向與其中一片偏振片平行、液晶樣品長軸與其中一片偏振片夾  $45$  度、液晶樣品傾斜一個角度，使用三種不同觀測角度。第二種方法將液晶樣品至於正交偏光顯微鏡下，且液晶樣品長軸方向與其中一片偏振片平行，此時定義為  $0$  度，如圖 4-2-8(IV)所示。B 類、C 類分別為第一種具有電極的液晶樣品(AAO/Ti/O<sub>2</sub> plasma/ITO/Glass) 與第二種具有電極的液晶樣品(AAO/Ti/Glass)。

在這裡我們討論的是用一次陽極氧化處理，製作好的具有電極 AAO 硬式基板(玻璃)蝕刻  $210$  秒，液晶樣品的配向結果。在第一種方法裡，根據 2-4 節實驗原理，水平樣品在正交偏振片下旋轉會有明暗變化；垂直樣品旋轉任意角度均為暗態，只有在液晶樣品傾斜一個角度下，才會出現明暗變

化。在第二種方法裡，根據理論圖(圖 3-3-4)，若液晶樣品為垂直配向，Conoscopy 觀測結果為圖 3-3-4(a)；若液晶樣品為水平配向，Conoscopy 觀測結果為圖 3-3-4(b)。

根據上述的水平與垂直樣品特性，觀察液晶樣品。可以發現，在正交偏振片下，兩種具有電極的液晶樣品經旋轉後皆出現明暗變化，所以判斷預傾角不是十分垂直，但仍有方向性的排列；在 Conoscopy 觀測結果裡，兩種具有電極的液晶樣品黑色十字條紋皆並未出現在中心位置，為了確認其配向效果，將樣品旋轉 360 度，比對理論圖，發現 Conoscopy 圖有繞著一個軸旋轉，判斷為垂直樣品理論圖，但觀測視野偏離中央許多，所以無法直接觀測到中央黑色十字條紋，具有高預傾角的配向效果，Conoscopy 旋轉觀測結果如圖 4-2-9、圖 4-2-10 所示<sup>96</sup>，理論圖中紅色圓圈為 Conoscopy 觀測視野，以中央黑色十字條紋為轉軸，沿著黃色虛線繞中央黑色十字條紋旋轉。

根據先前 4-1 節的結果，蝕刻 210 秒的大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )無電極液晶樣品，配向效果穩定且均勻。但根據上述的觀測結果顯示，增加電極層後，兩種具有電極的液晶樣品液晶預傾角皆變得較不均勻且不垂直。

#### 4-2-5 預傾角量測結果

使用兩種方法來判斷液晶樣品的配向結果後，本實驗使用 2-3 節介紹的

Crystal Rotation Method 量測液晶預傾角。

圖 4-2-11 為本實驗蝕刻 210 秒之不同大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )液晶樣品，液晶預傾角量測結果，A 類為無電極的 AAO 基板(AAO/Glass)，B 類為第一種具有電極的 AAO 基板(AAO/Ti/O<sub>2</sub> plasma/ITO/Glass)，C 類為第二種具有電極的 AAO 基板(AAO/Ti/Glass)。可以發現，無電極的液晶樣品(A 類)，液晶預傾角較一致且垂直，皆大於 85 度；增加電極層後，兩種具有電極的液晶樣品，液晶預傾角皆較不一致且不垂直，第一種(B 類)約為 60~80 度，第二種(C 類)約為 60~75 度，配向效果皆較不穩定；在具有電極的液晶樣品部分，第二種(C 類)液晶預傾角比第一種(B 類)小一些。

#### 4-2-6 加電壓之穿透率量測



將通過電極測試的兩種液晶樣品(B 類)、液晶樣品(C 類)進行加電壓之穿透率量測，進行量測前，利用 Conoscope 觀測結果可以得知樣品內液晶的傾倒方向。在量測系統中，將液晶的傾倒方向和偏振片夾 45 度進行量測。量測時，利用電腦控制，使訊號產生器輸出 1k Hz 方波、0~10 V<sub>pp</sub> 的交流電，透過訊號放大器放大約十倍訊號，最後連接上液晶樣品外加電壓。入射光入射液晶樣品後分為  $n_o$  和  $n_{eff}$  兩道光，因為液晶分子受到電場作用，使液晶預傾角角度發生改變，導致  $n_{eff}$  也跟著改變，這兩道光的相位差變化造成穿透率發生改變。

圖 4-2-12、圖 4-2-13 分別為第一種大尺寸( $40 \times 40 \text{ mm}^2$ )具有電極的液晶樣品(AAO/Ti/O<sub>2</sub> plasma/ITO/Glass，B 類)、第二種大尺寸具有電極的液晶樣品(AAO/Ti/Glass，C 類)加電壓之穿透率量測圖，(I)為電壓  $0 \sim 100 \text{ V}_{\text{pp}}$  對穿透率作圖，(II)為電壓  $0 \sim 10 \text{ V}_{\text{pp}}$  對穿透率作圖。可以發現，第二種液晶(C 類)樣品在改變不同外加電壓時，穿透率有平滑的曲線變化，但第一種(B 類)液晶樣品在外加高電壓(大於  $20 \text{ V}_{\text{pp}}$ )時，穿透率出現不正常的震盪，顯示液晶分子在外加高電壓時排列開始產生不穩定現象；兩種液晶樣品的相對暗態穿透率並無接近0%且值不一致，配向效果不如一般使用磨刷 PI 配向好；兩種液晶樣品皆無臨界電壓( $V_{th}$ )；第二種(C 類)液晶樣品相對亮態的穿透率較第一種(B 類)大。

在討論完這一系列 AAO 樣品的特性與配向結果後，整理各項結果並整合於圖 4-2-14。比較各項結果後，增加電極層會使液晶預傾角大幅下降，從垂直配向變成高預傾角配向；第二種具有電極的液晶樣品(C 類)外加大電壓較第一種(B 類)穩定，且加電壓時相對亮態的穿透率也較大。

在本實驗的過程中發現另一結果：未進行磨刷的 AAO 樣品，卻具有固定的 easy direction 方向，使液晶分子在加電壓下會朝此方向傾倒，與其他具有垂直配向的配向膜不同，降低因為膜刷而造成基板表面不乾淨的可能，此為 AAO 樣品的一大優點。

## 4-3 陽極氧化鋁軟式基板

本章節使用軟式基板(PET)製作 AAO 基板，參考 4-1、4-2 節的結果，在這裡我們使用濃度 3 wt %、溫度 12 °C 的草酸，並配合 40 V 的定電壓進行陽極氧化處理，製作三種大尺寸的 AAO 基板。

基板側面結構如圖 3-1-2(D)、圖 3-1-2(E)、圖 3-1-2(F)所示。第一種為 AAO/PET，將鋁膜(500 nm)鍍在 PET 上方。使用 AAO 薄膜作為液晶配向層。第二種為 AAO/Ti/PET，將鈦膜(10 nm)與鋁膜(500 nm)依序鍍在 PET 上方。藉由控制陽極氧化處理時間，可以避免鈦膜完全氧化成氧化鈦，留下部分鈦膜作為樣品的導電層；使用 AAO 薄膜作為液晶配向層。第三種為 AAO/Ti/ITO/PET，將鈦膜(10 nm)與鋁膜(500 nm)依序鍍在 ITO PET 之 ITO 面上方。使用鈦膜是為了避免陽極氧化處理時，草酸與 ITO 接觸，作為阻障層；使用 AAO 薄膜作為液晶配向層。

將電源電錶(source meter)陽極氧化處理的數據以 Origin 軟體作圖，如圖 4-3-1 所示，硬式基板(玻璃)為虛線，軟式基板為實線，A 類為無電極的硬式基板(Al/Glass)，B 類為第一種具有電極的硬式基板(Al/Ti/O<sub>2</sub> plasma/ITO/Glass)，C 類為第二種具有電極的硬式基板(Al/Ti/Glass)，D 類為無電極的軟式基板(Al/PET)，E 類為第一種具有電極的軟式基板(Al/Ti/PET)，F 類為第二種具有電極的軟式基板(Al/Ti/ITO/PET)。可以發

現，與 4-1-1、4-2-1 節相同，各種 AAO 基板在經過一段陽極氧化處理時間後，皆會降至穩定值，此時表示鋁膜已經反應成不導電的氧化鋁。改變底層基板後，無電極的軟式基板(D 類)反應時間增長許多，約在 900 秒時降至穩定值，且電流下降時的斜率比起硬式基板較為平緩；第一種具有電極的軟式基板(E 類)反應時間並沒有發生太大的變化，約在 550~600 秒時降至穩定值，但電流下降時的斜率又比無電極的軟式基板(D 類)更為平緩許多；第二種具有電極的軟式基板(F 類)反應時間也沒有發生太大的變化，約在 550~600 秒時降至穩定值，且電流下降時的斜率與硬式基板差不多，然而在電流曲線圖裡出現很多凸起的尖端，代表基板已遭受破壞，離子交換的電流值發生不連續變化，顯示 ITO 薄膜和電解液接觸，導致系統短路讓電流升高。



以上三種軟式基板(D 類)、(E 類)、(F 類)上的 AAO 薄膜皆有部分剝落，無法在陽極氧化處理後完整保留下來，如圖 4-3-2 所示。在無電極的軟式基板(D 類)中，由尚未剝落的薄膜發現 AAO 反應完整且彼此鍵結好，為片狀薄膜，但與 PET 基板黏著性不佳。在第一種具有電極的軟式基板(E 類)中，由尚未剝落的薄膜發現 AAO 反應完整但彼此鍵結差，為小片狀、粉末薄膜，與 PET 基板黏著性比無電極軟式基板(D 類)更不佳。在第二種具有電極的軟式基板(F 類)中，由尚未剝落的薄膜發現 AAO 剝落發生的介面不一致但彼此鍵結好，為片狀薄膜，與 PET 基板黏著性比無電極軟式基板(D 類)

好。

總結以上實驗結果，改變底層基板，參考先前 4-1、4-2 節的結果製作三種不同軟式基板(D 類)、(E 類)、(F 類)，AAO 薄膜在進行完陽極氧化處理後，皆無法完整附著在基板上。



# 第五章 結論與未來展望

本章節 5-1 會先針對本實驗所製作的樣品實驗結果做總結；在 5-2 節中，將針對目前所遇到的問題及未來研究方向加以討論。

## 5-1 結論

在這裡，我們將分三個部分做討論：無電極的 AAO 硬式基板(玻璃)、具有電極的 AAO 硬式基板、AAO 軟式基板(PET)。

### 1. 無電極的 AAO 硬式基板



無電極的 AAO 硬式基板(AAO/Glass，A 類)在蝕刻的過程中，AAO 的管壁結構為瞬間崩塌，非由上而下慢慢被侵蝕而降低高度；孔洞大小隨時間增加而變大。在基板穿透率部分，在波長 400~800 nm 時約為 50~70%。在配向結果部分，蝕刻 150 秒時未配向，蝕刻 180 秒時高預傾角配向，蝕刻 210~255 秒時垂直配向，蝕刻 270 秒時部分樣品垂直配向、部分樣品高預傾角配向，蝕刻 285 秒時樣品部分區域垂直配向、樣品部分區域未配向，蝕刻 300~330 秒時部分樣品垂直配向、部分樣品未配向。

比較各項結果後，蝕刻 210 秒的無電極液晶樣品，配向效果最穩定且均勻，液晶預傾角也較為垂直，約為 86~89 度。

## 2. 具有電極的 AAO 硬式基板

第一種具有電極的 AAO 硬式基板(AAO/Ti/O<sub>2</sub> plasma/ITO/Glass，B 類)、第二種具有電極的 AAO 硬式基板(AAO/Ti/Glass，C 類)，在蝕刻 210 秒時，AAO 高度、孔洞大小與無電極的 AAO 硬式基板(AAO/Glass，A 類)差不多，但在底部出現額外的小凸起柱狀物，為氧化鈦。在基板穿透率部分，兩種基板的穿透率在波長 400~800 nm 時皆約為 60~70%，比起無電極的 AAO 硬式基板(A 類)上升約 10%。在配向結果部分，兩種液晶樣品的液晶預傾角皆不穩定且不垂直，皆為高預傾角配向，約為 60~80 度。在加電壓之穿透率量測部分，兩種液晶樣品皆無臨界電壓( $V_{th}$ )，第二種(C 類)外加大電壓較第一種(B 類)穩定，且加電壓時相對亮態的穿透率也較大。

本實驗的液晶樣品，在 AAO 基板製作完成後，不需經過磨刷就有 easy direction，使液晶分子在加電壓下會朝此方向傾倒，可以有效減少配向膜被汙染的情況發生

## 3. AAO 軟式基板

本實驗製作三種 AAO 軟式基板，分別為 AAO/PET(D 類)、AAO/Ti/PET(E 類)、AAO/Ti/ITO/PET(F 類)，在陽極氧化處理後，皆無法成功使 AAO 薄膜完整附著在基板上。

## 5-2 未來展望

本實驗參考先前學長製作小尺寸( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )AAO 液晶樣品的經驗[14-15]，成功製作出大尺寸 $40 \times 40 \text{ mm}^2$ 無電極且垂直配向、具有電極且高預傾角配向的 AAO 液晶樣品，但是對於配向機制仍不是完全了解，這樣的結果是 AAO 材料特性、AAO 結構完整性、AAO 底部氧化鈦…等因素所造成，都是未來想更進一步去探討了解。

此外，軟式顯示技術將在生活上帶來許多新型態變革，諸如可攜帶式消費型電子產品、電子看板、智慧電子卡票都可以廣為運用，給人類在生活上帶來更方便的助益，因此輕便薄型化、軟性可撓化為發展的趨勢。但本實驗使用硬式基板(玻璃)的製作經驗，仍無法成功使 AAO 薄膜完整附著在軟式基板(PET)上，因此將會再嘗試其他技術，亦為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] 洪啟元，「具有電極的陽極處理氧化鋁薄膜對液晶配向之研究」，國立交通大學電子物理系，碩士論文，民國 99 年 7 月。
- [15] 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，碩士論文，民國 98 年 7 月。
- [16] V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, *J. Phys. D* **25**, 1258 (1992).
- [17] Sunil Kumar Thamida, and Hsueh-Chia Chang, *Chaos* **12**, 240 (2002).
- [18] Yung-Huang Chang, Hsiao-Wei Lin, and Chih Chen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **14**, K1 (2011).
- [19] K. H. Yang, *J. Appl. Phys.* **64**, 4780 (1988).
- [20] T. J. Scheffer and J. Nehring, *J. Appl. Phys.* **48**, 1783 (1977).
- [21] Pochi Yeh and Claire Gu, *Optics of Liquid Crystal Displays*, A Wiley Interscience Publication, New York (1999).
- [22] Brett L. Van Horn and H. Henning Winter, *Appl. Opt.* **40**, 2089 (2001).

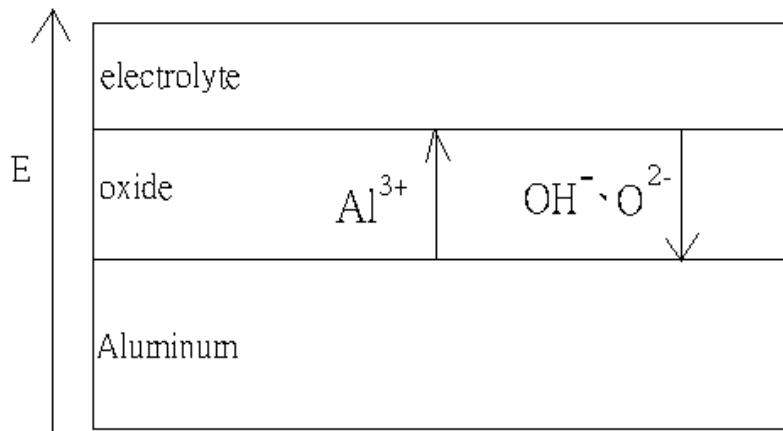


圖 2-1-1 阻障型氧化鋁電解示意圖。

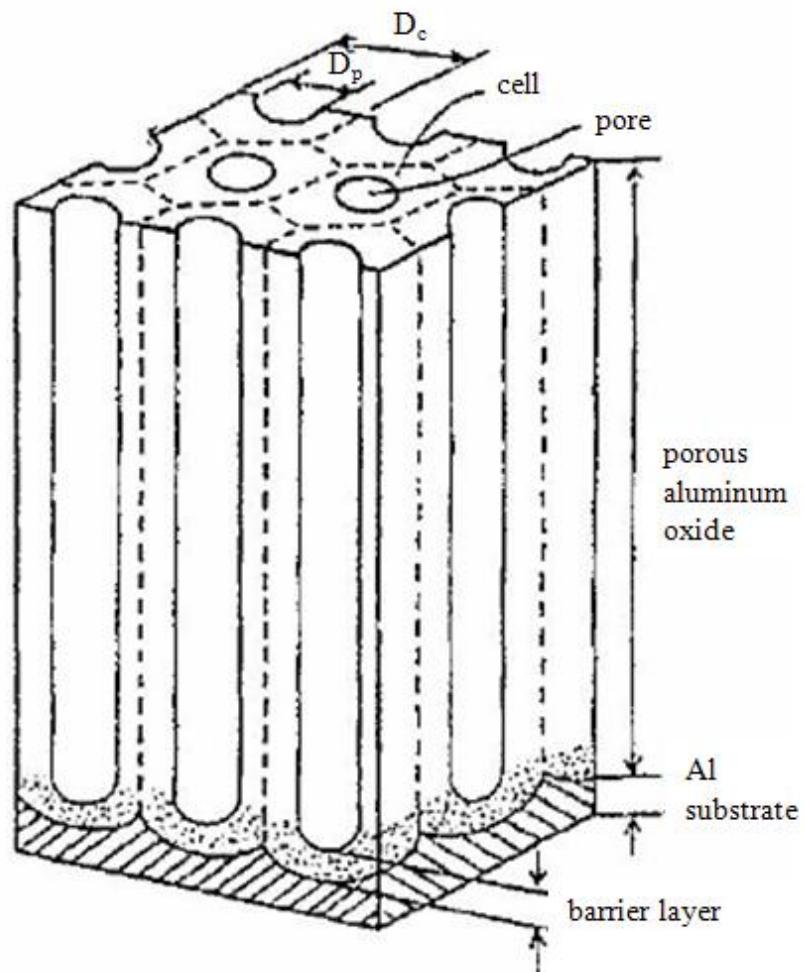


圖 2-1-2 陽極氧化鋁構造圖。[15]

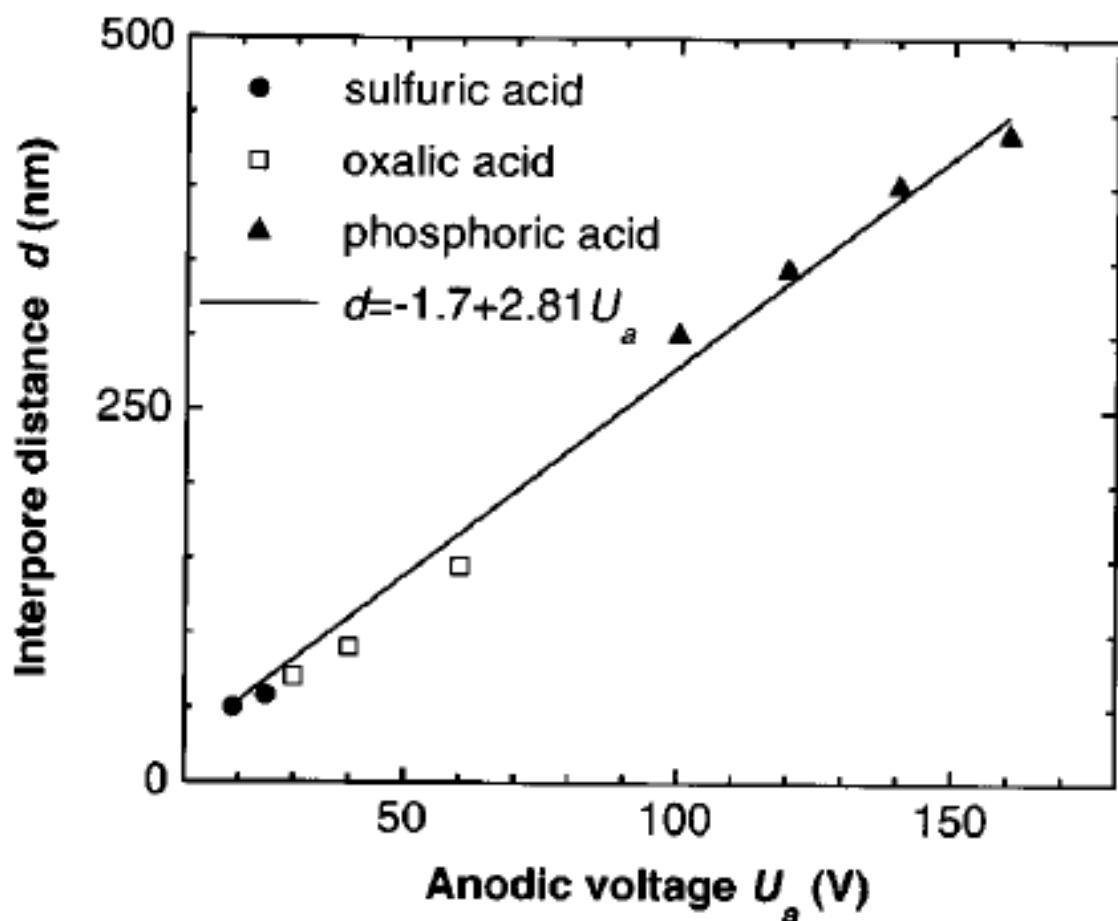


圖 2-1-3 施加電壓與孔洞間距關係圖。[8]

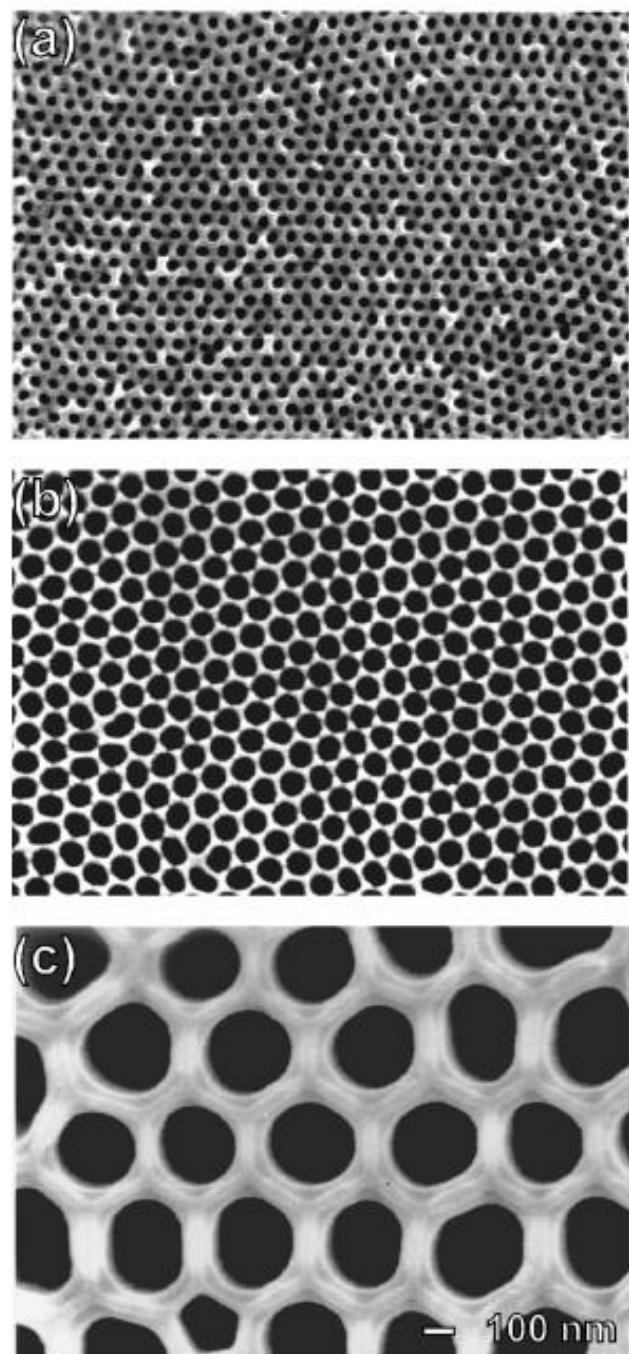


圖 2-1-4 不同電解液在最佳電壓下所形成的陽極氧化鋁。(a)電解液：硫酸( $0.3\text{ M}$ ； $1.7\text{ wt \%}$ )；溫度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；電壓 $25\text{ V}$ 。(b)電解液：草酸( $0.3\text{ M}$ ； $2.7\text{ wt \%}$ )；溫度 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；電壓 $40\text{ V}$ 。(c)電解液：磷酸( $10\text{ wt \%}$ )；溫度 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；電壓 $160\text{ V}$ 。[8]

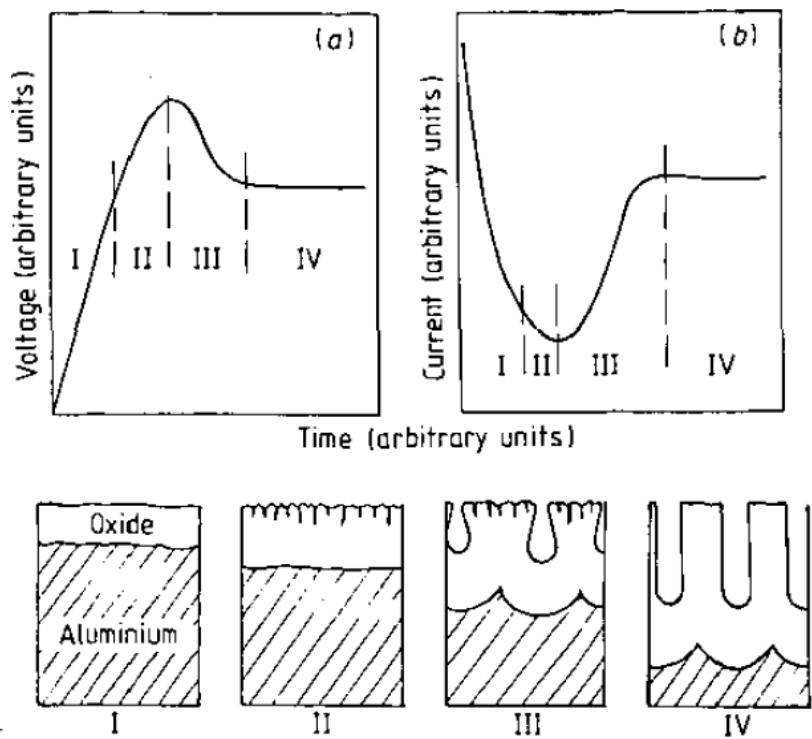


圖 2-1-5 (a)定電流源、(b)定電壓源下對時間關係圖，和各階段對應之氧化  
鋁生成示意圖。[16]

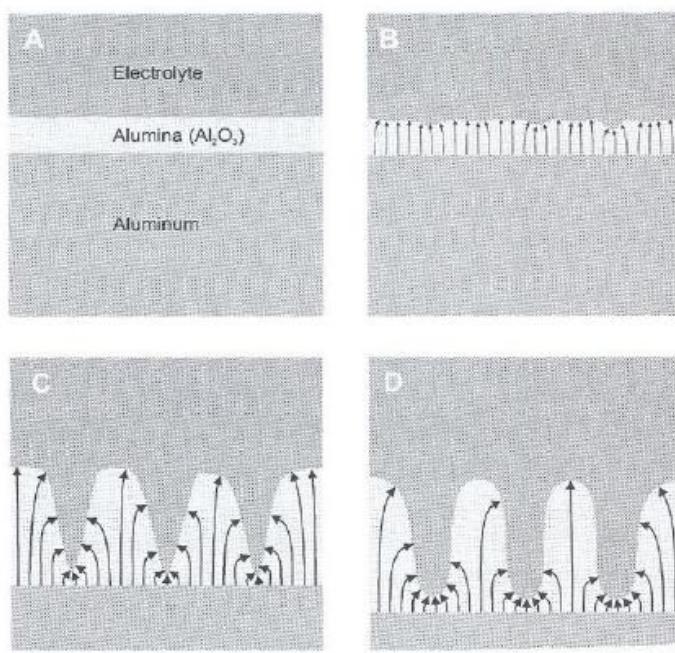


圖 2-1-6 陽極氧化過程電場分布示意圖。[12]

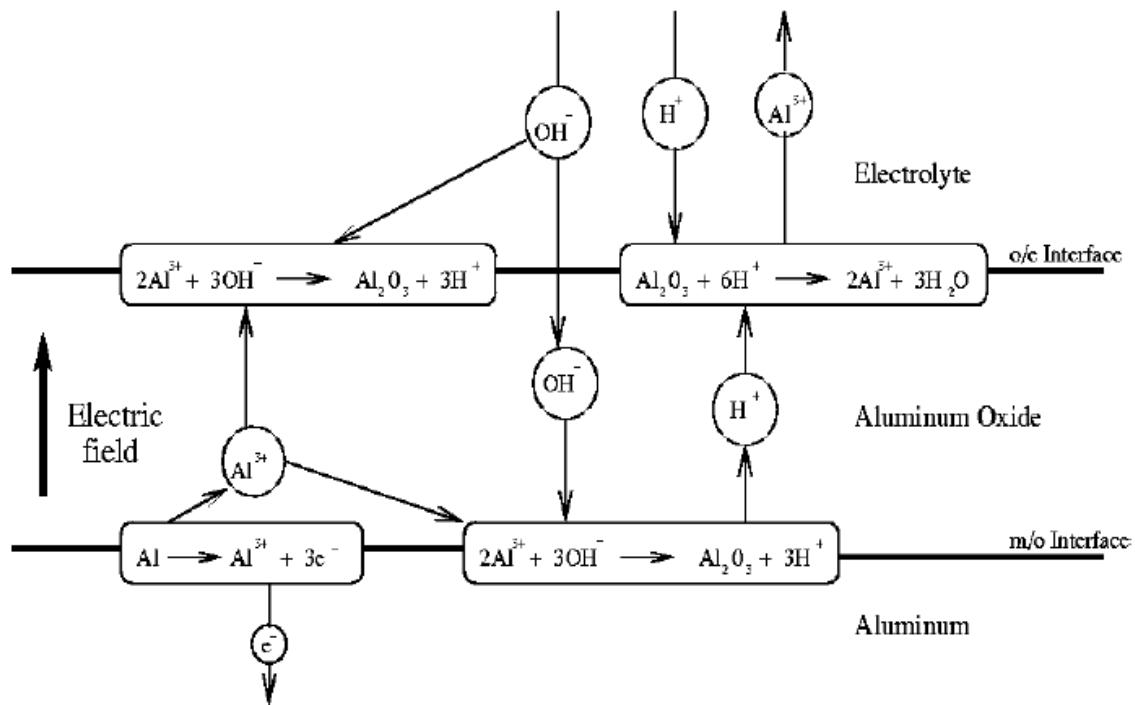


圖 2-1-7 陽極氧化過程中，各層薄膜反應示意圖。[17]

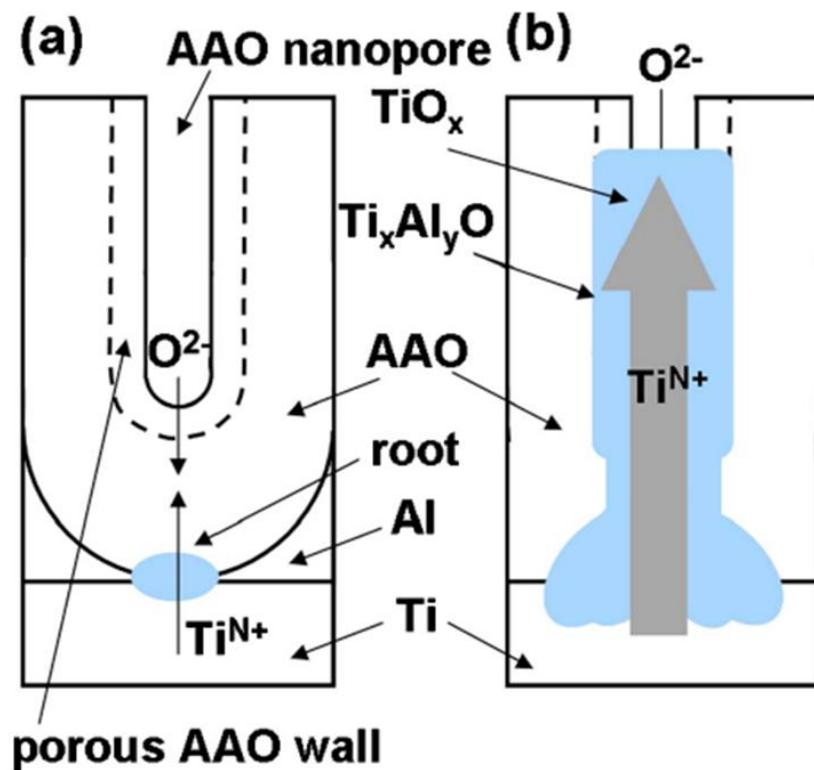


圖 2-1-8 氧化鈦結構形成示意圖。(a)離子交換圖。(b)成分結構圖。[18]

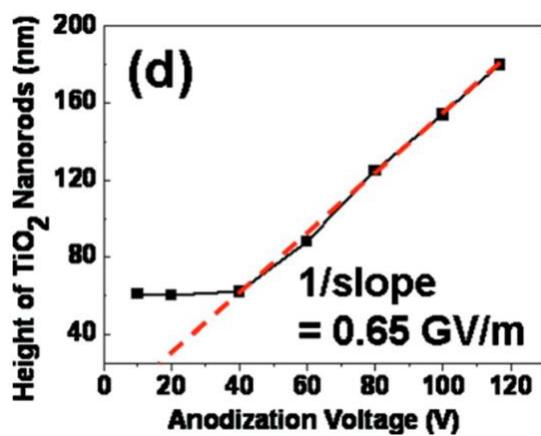


圖 2-1-9 陽極氧化電壓與氧化鈦高度關係圖。[18]

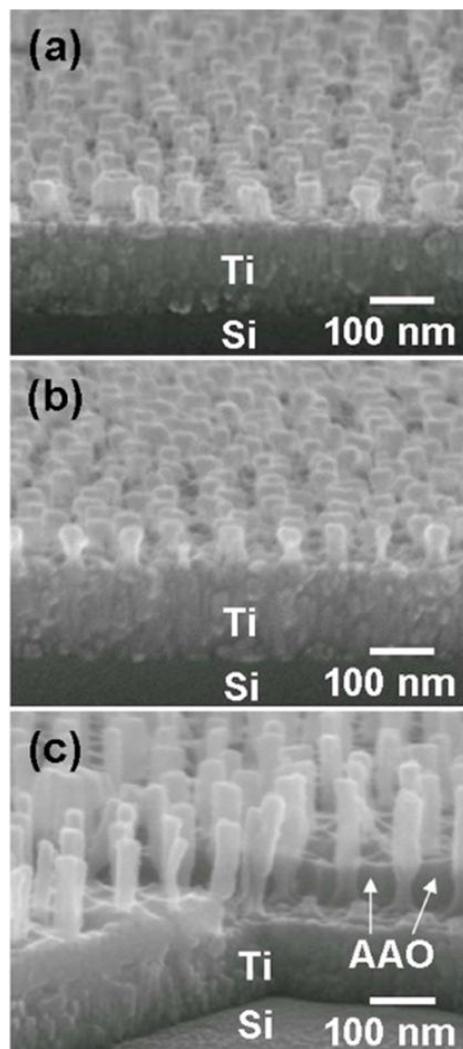


圖 2-1-10 使用草酸當電解液(0.3 M；室溫)，在不同陽極氧化電壓下所形成的氧化鈦。(a)電壓10 V。(b)電壓40 V。(c)電壓117 V。[18]

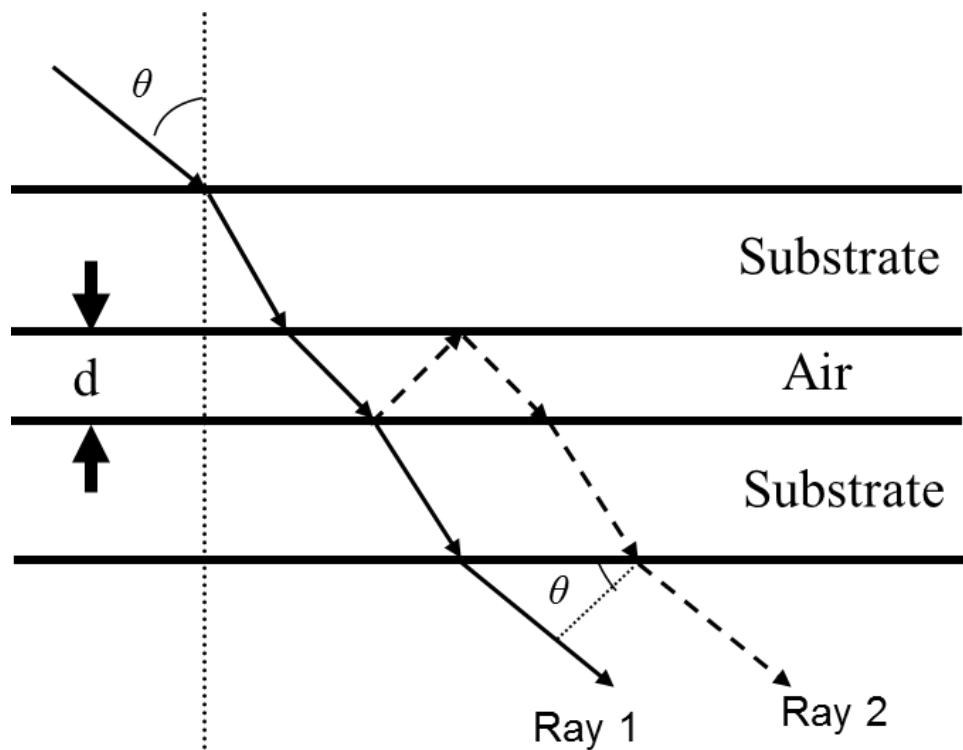


圖 2-2-1 雷射光入射空樣品的路徑示意圖，Ray 1 為一次穿透光(實線)，

Ray 2 為兩次反射穿透光(虛線)。

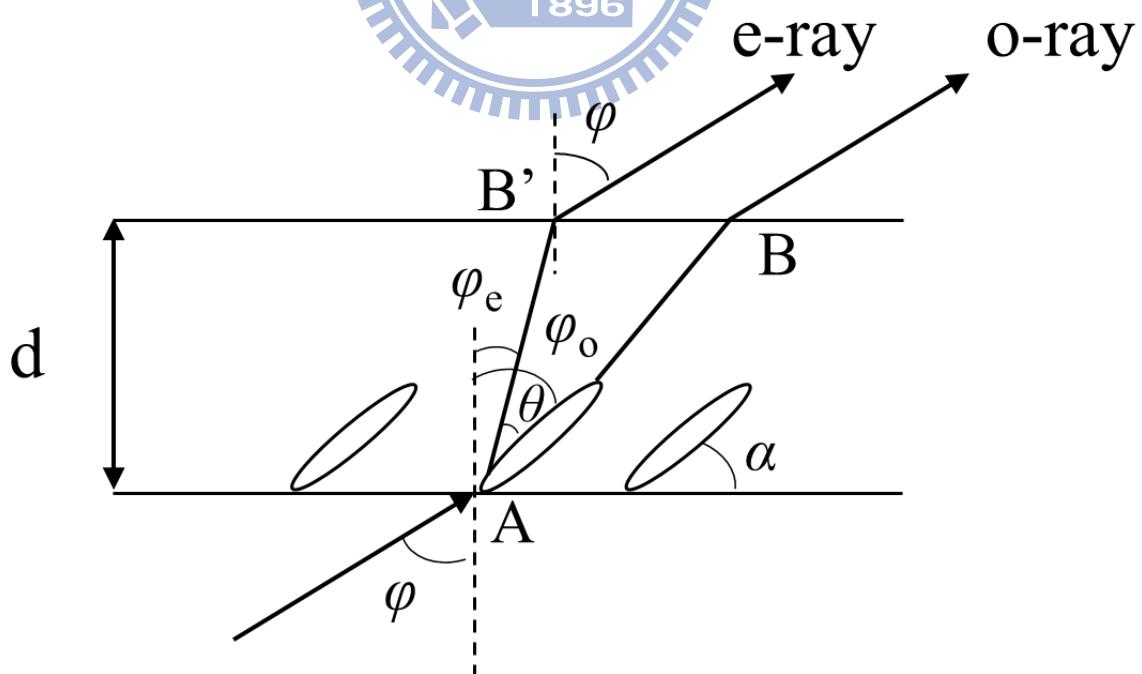


圖 2-3-1 雷射光路徑示意圖。

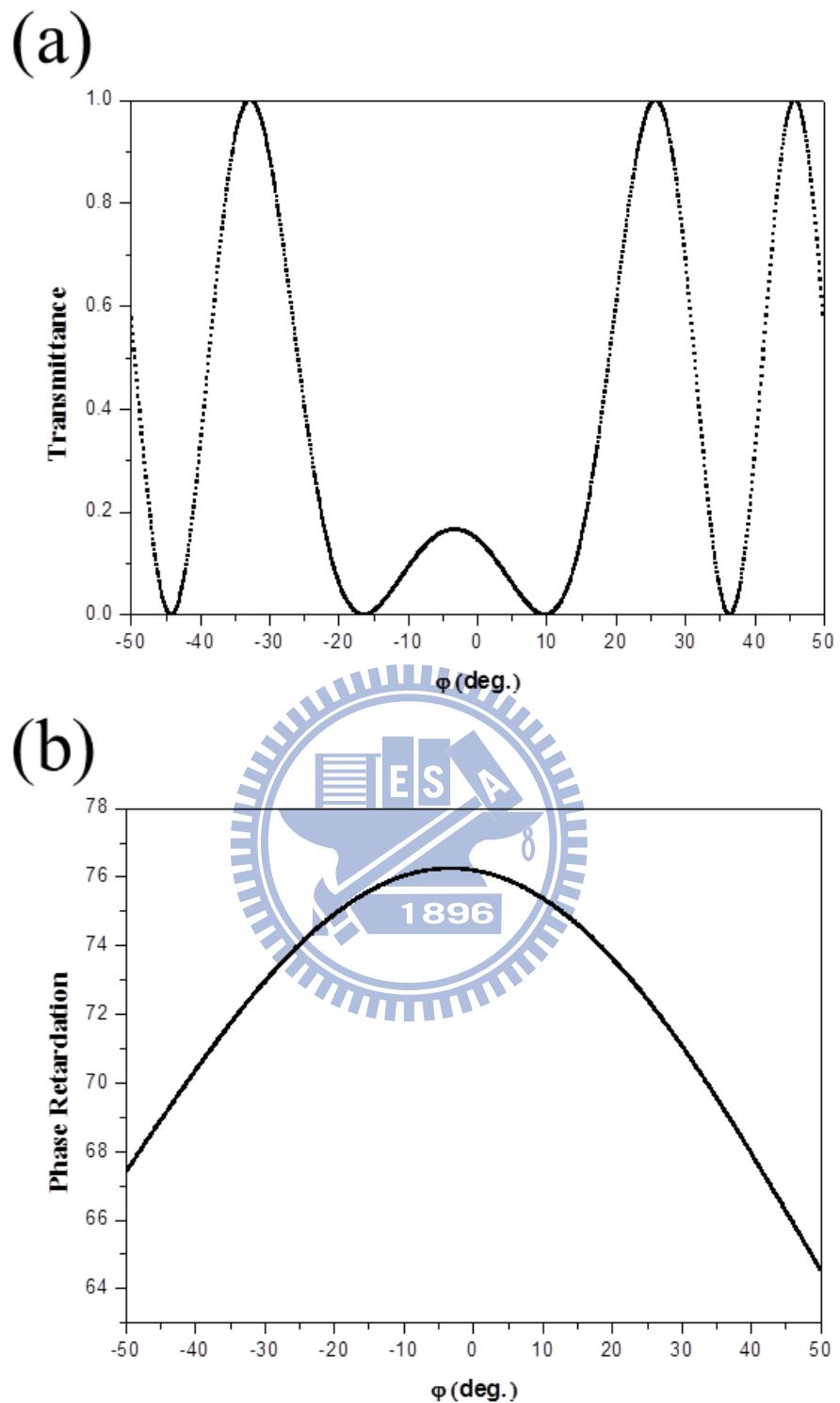


圖 2-3-2 入射角  $\phi$  對穿透率模擬圖，圖中顯示穿透率對稱點即為最大相位延遲的入射角。(a)入射角  $\phi$  對穿透率作圖。(b)入射角  $\phi$  對相位延遲作圖。

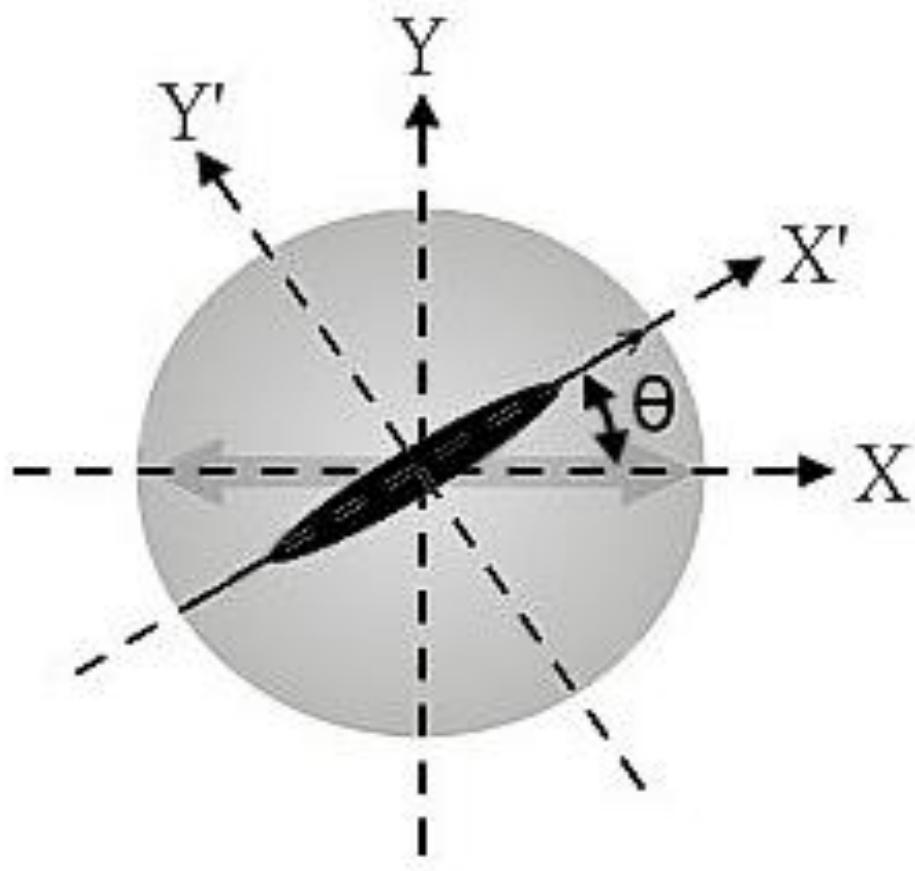


圖 2-4-1 座標系定義參考圖。

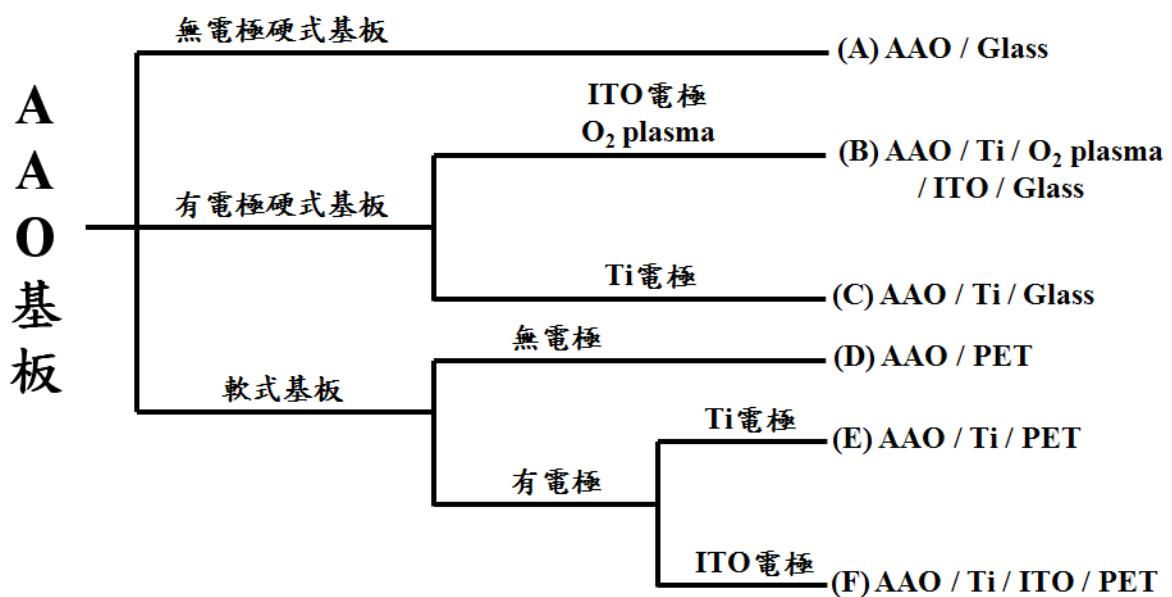


圖 3-1-1 AAO 基板分類圖。

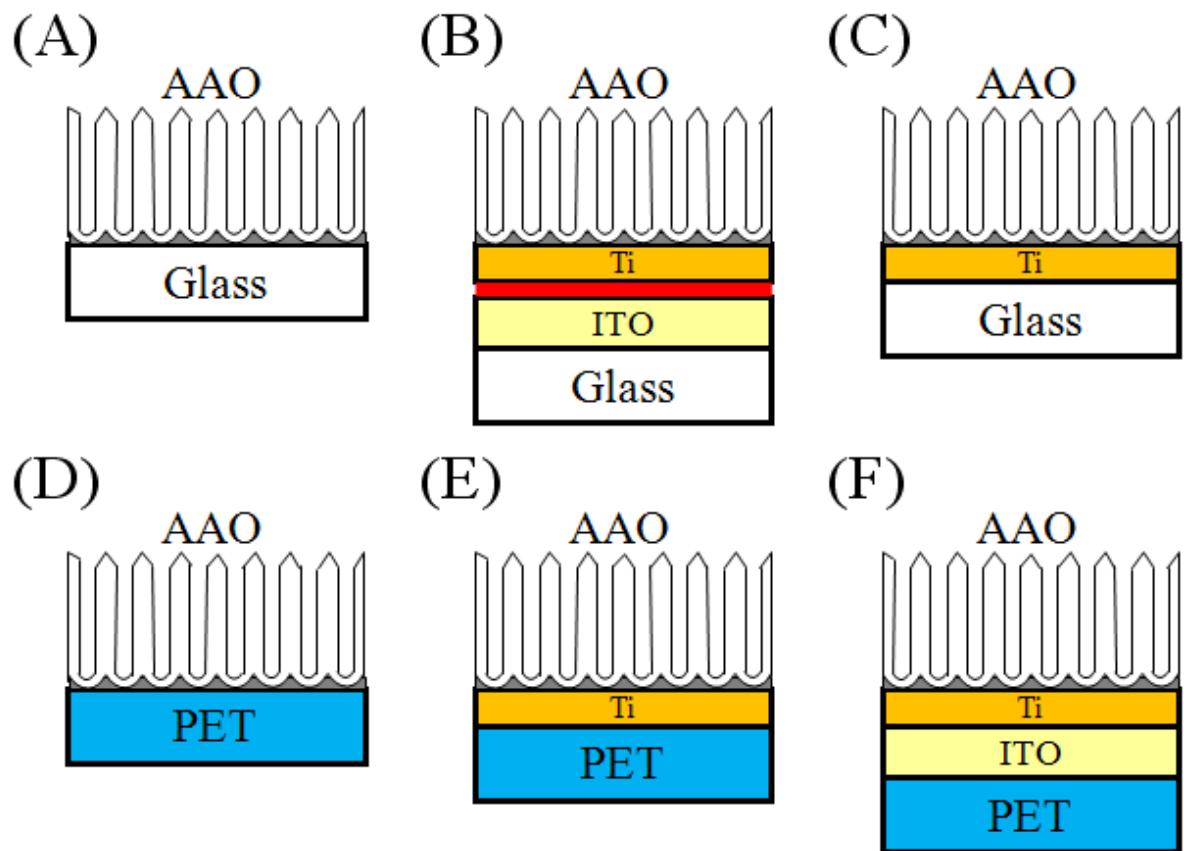


圖 3-1-2 基板側面結構圖， $O_2$  plasma 處理以紅線標示。

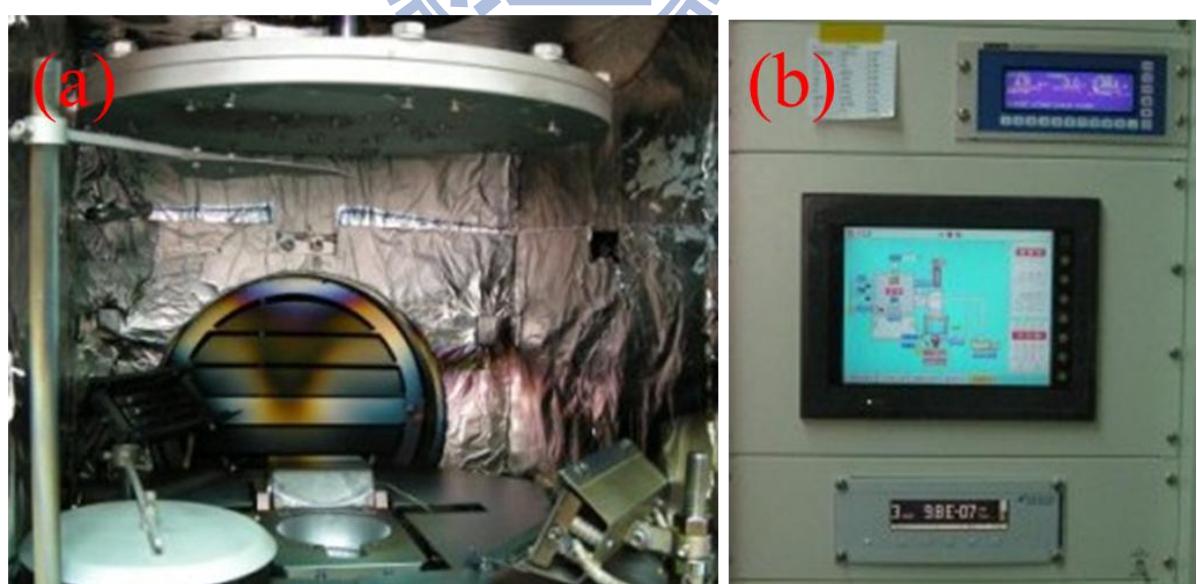


圖 3-1-3 電子槍蒸鍍機台照片。(a)腔體內部照片。(b)外部硬體控制台。

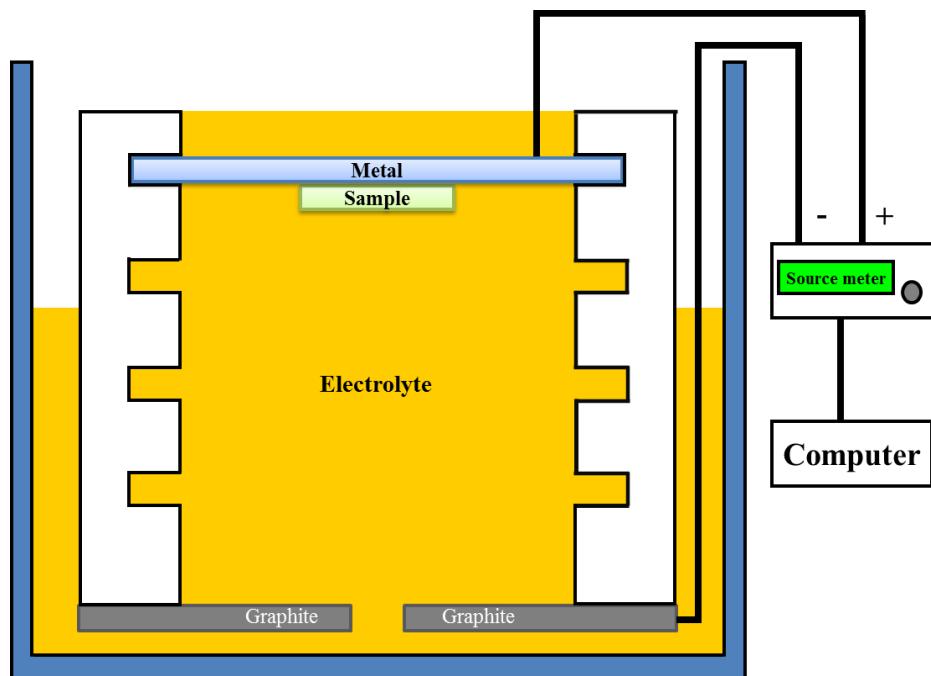


圖 3-1-4 陽極氧化處理裝置示意圖。

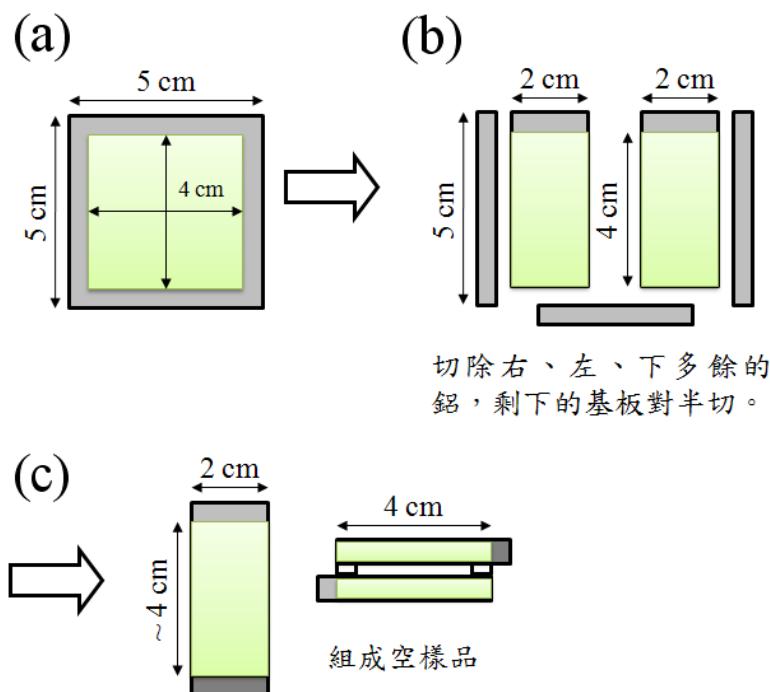


圖 3-1-5 樣品製作流程示意圖。(a)使用陽極氧化處理且蝕刻過後的基板。(b)切除右、左、下多餘的鋁，剩下的基板對半切。(c)對半切後，將其中一塊上下顛倒，前後翻轉組成空樣品。

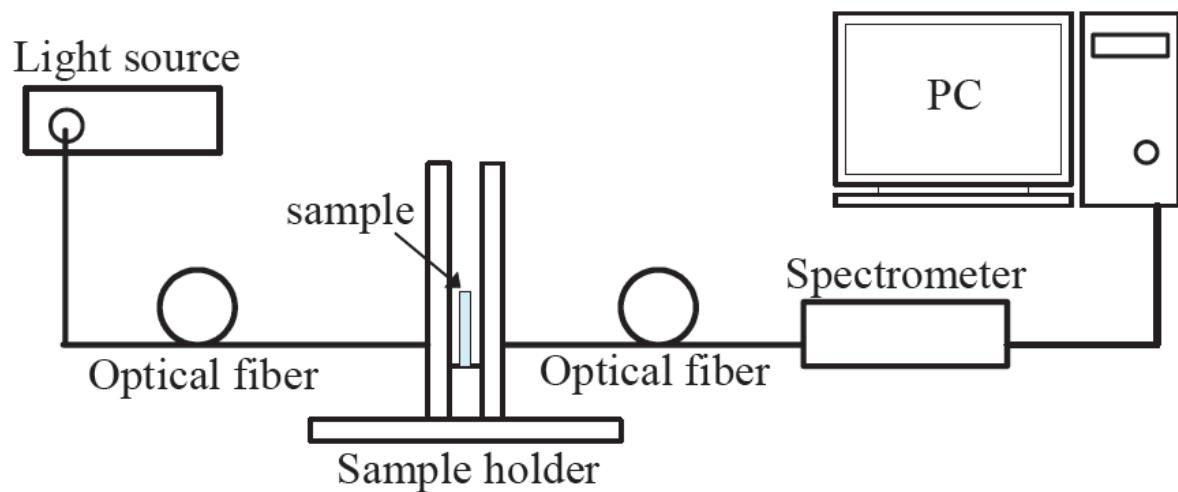


圖 3-2-1 光譜儀量測系統示意圖。

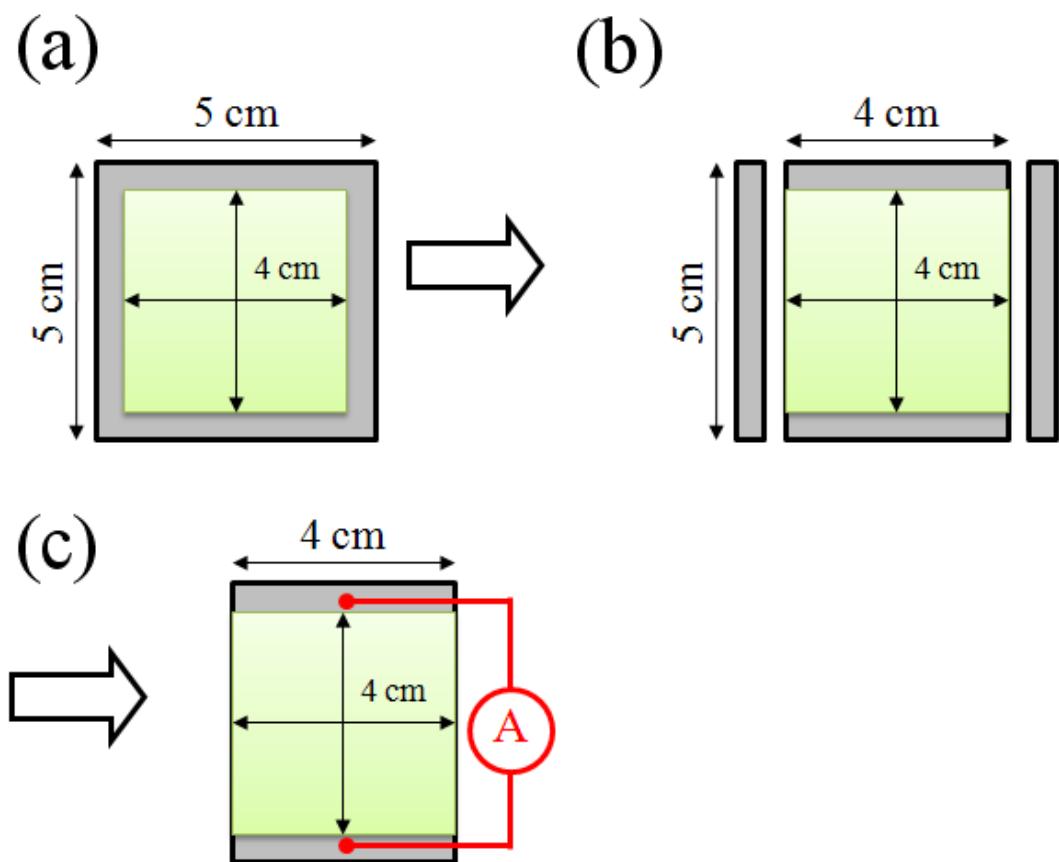
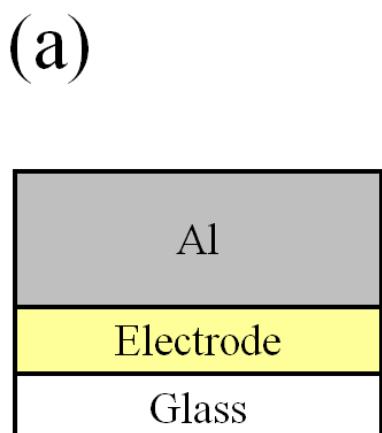
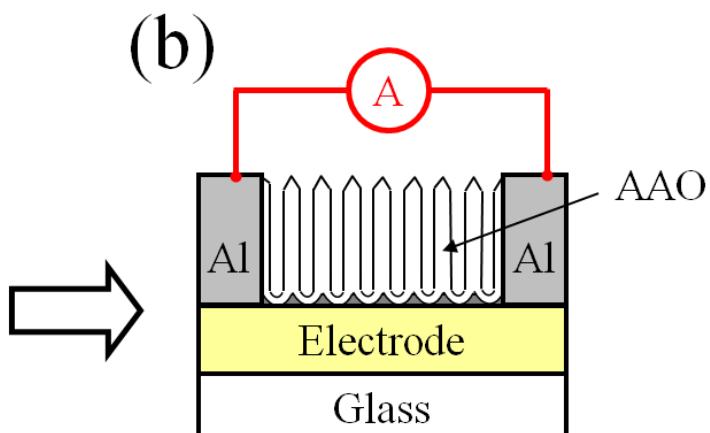


圖 3-2-2 電極量測示意圖。(a)陽極氧化處理後的基板。(b)切除左、右多餘的基板。(c)使用三用電錶量測上下兩端基板的電阻值。



鋁膜基板示意圖



AAO膜基板示意圖

圖 3-2-3 電極量測示意圖。(a)鋁膜基板截面示意圖。(b)陽極氧化處理後的基板截面示意圖。

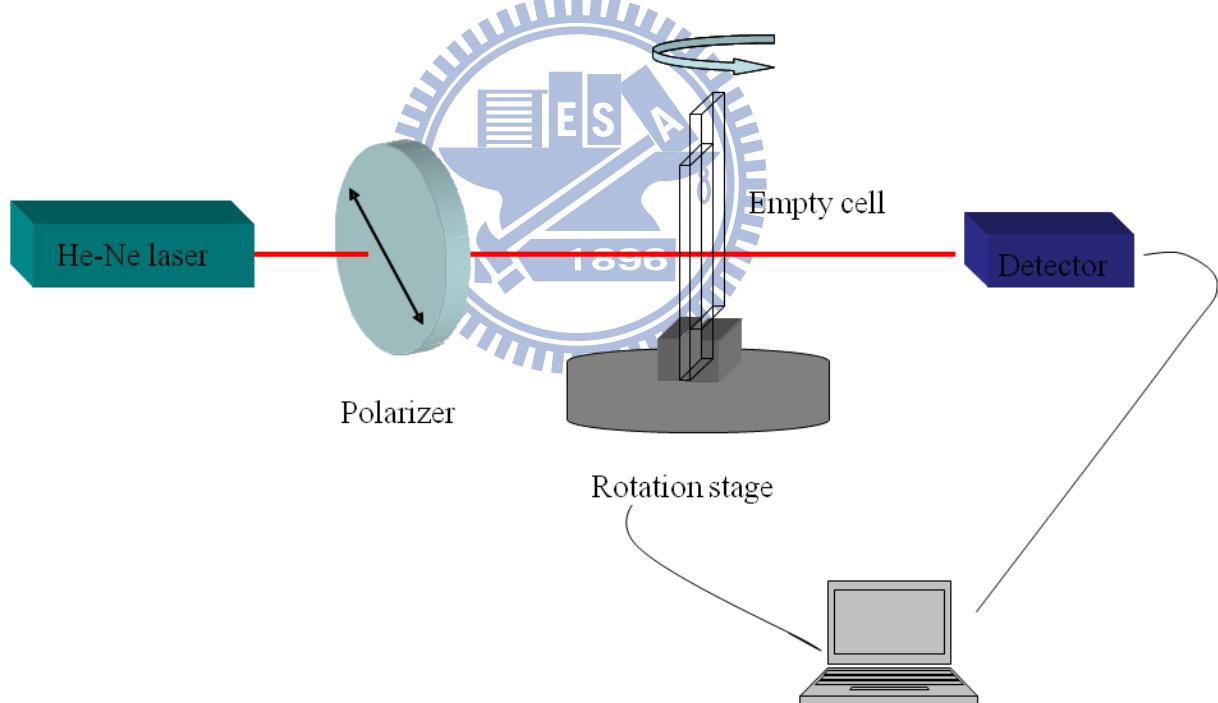


圖 3-3-1 厚度量測系統裝置示意圖。

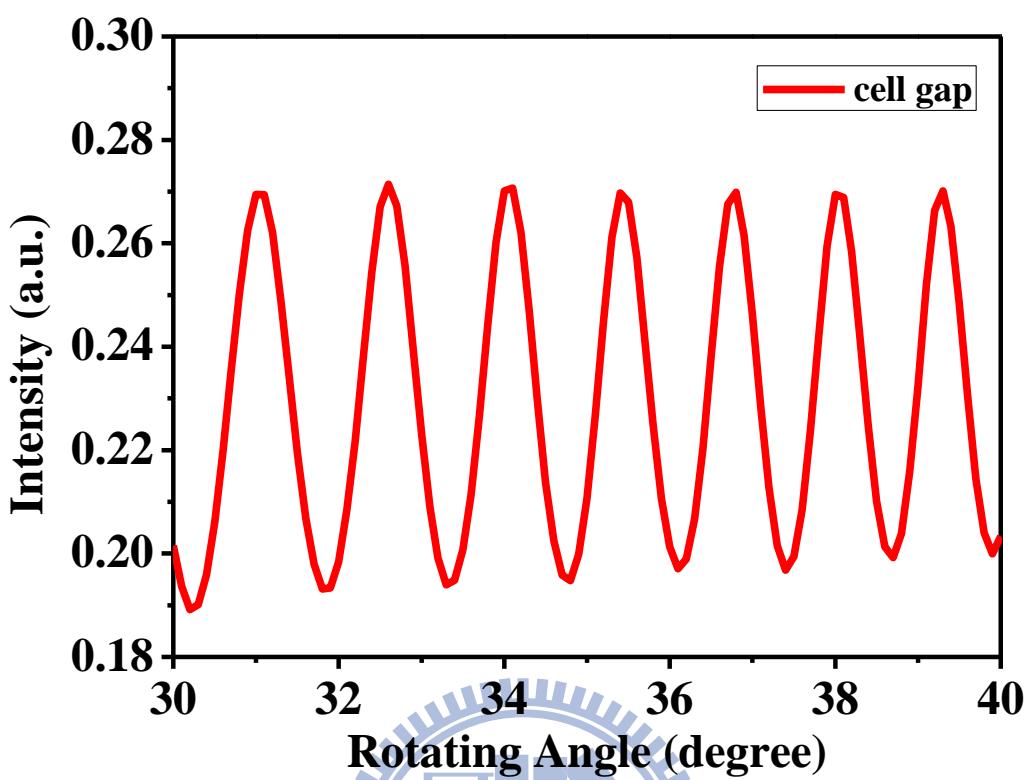


圖 3-3-2 空樣品厚度量測圖，光強度及相對應的旋轉平台之旋轉角度。

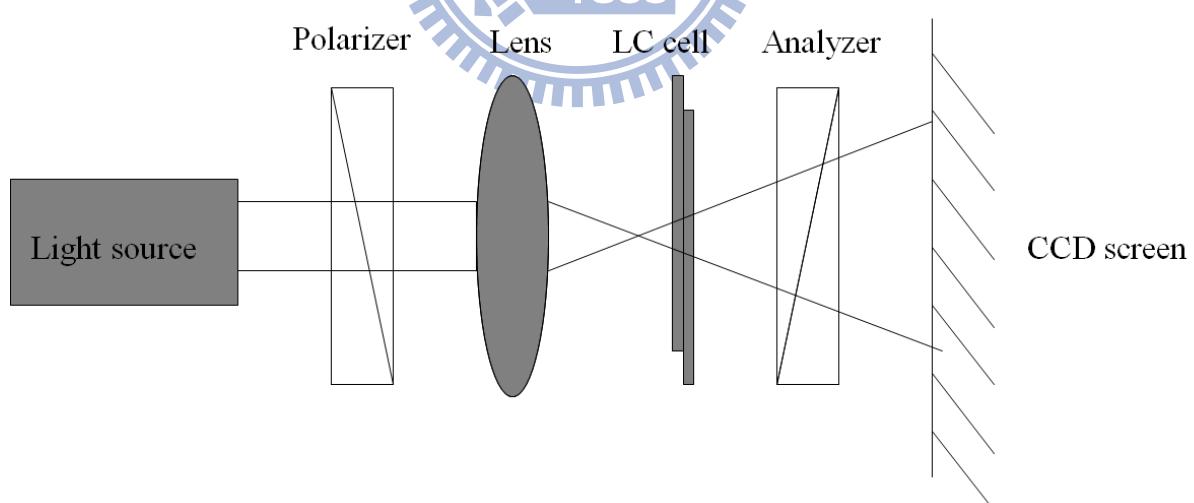


圖 3-3-3 Conoscopy 系統示意圖。

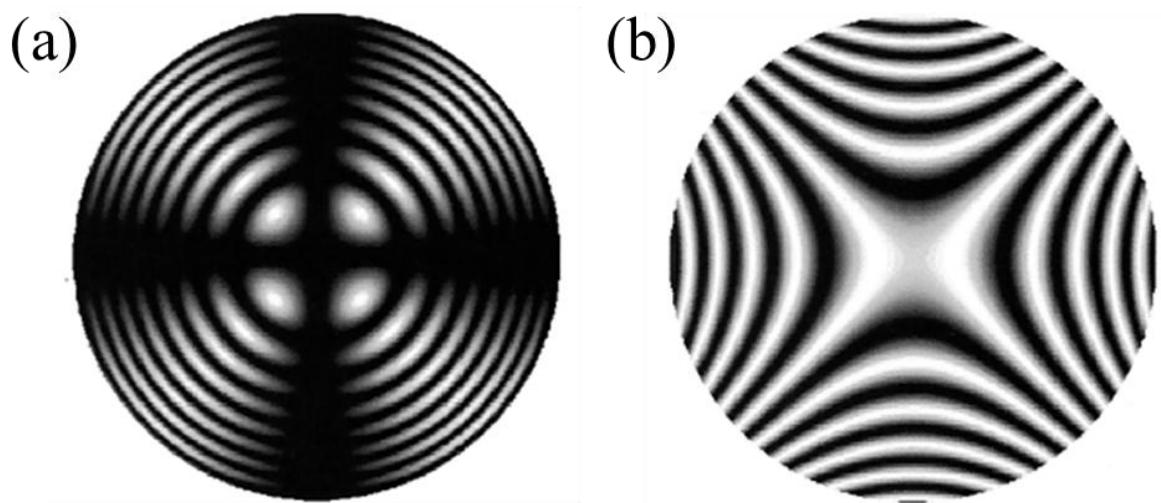


圖 3-3-4 Conoscopy 顯微鏡下水平樣品和垂直樣品之圖形。(a)液晶分子垂直玻璃基板。(b)液晶分子平行玻璃基板。[22]

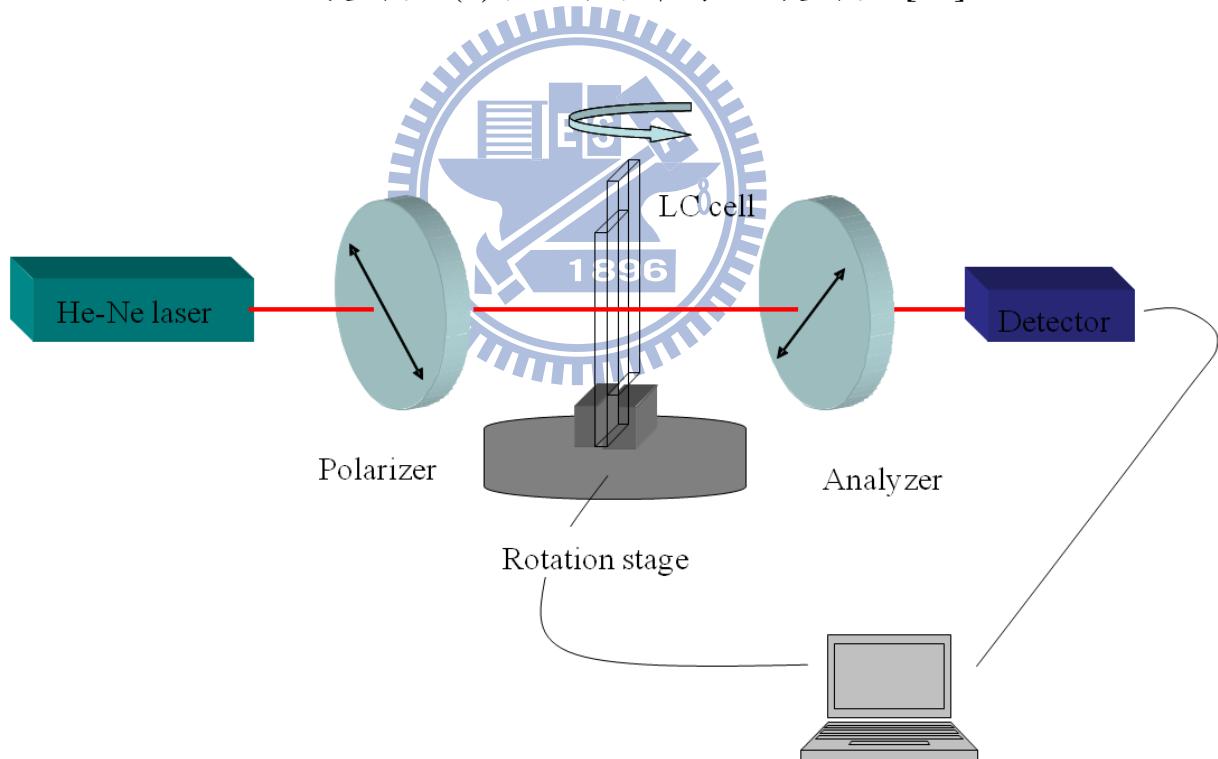


圖 3-3-5 預傾角量測系統示意圖。

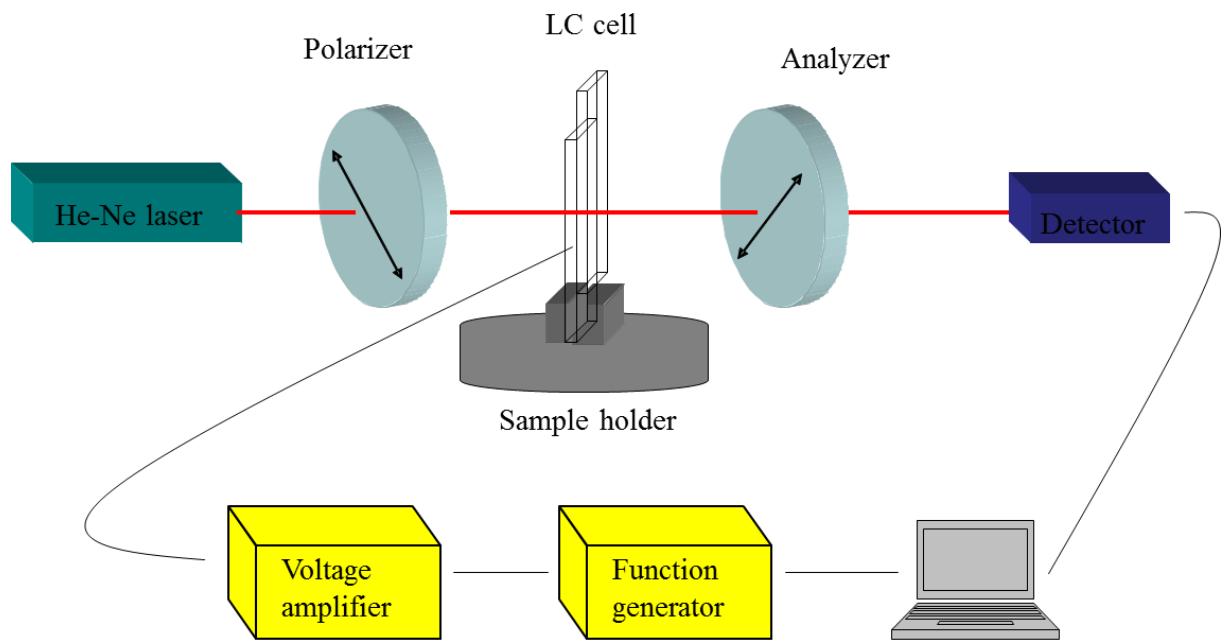


圖 3-3-6 加電壓之穿透率量測系統示意圖。

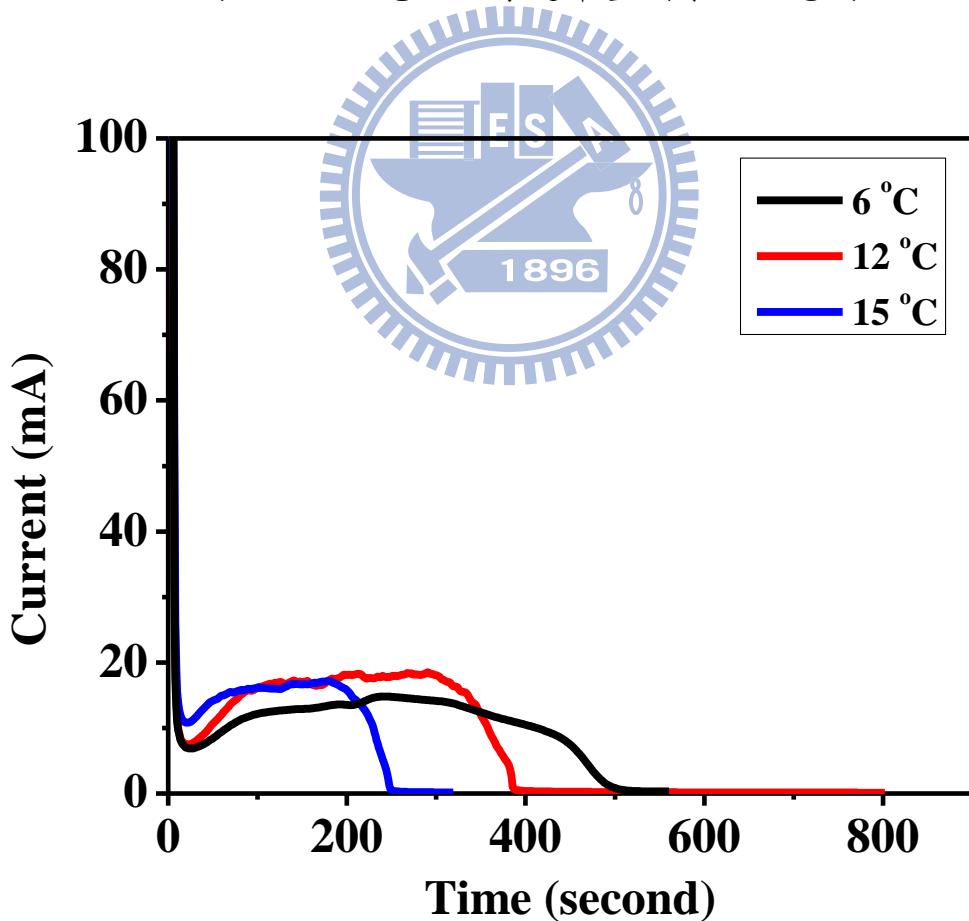
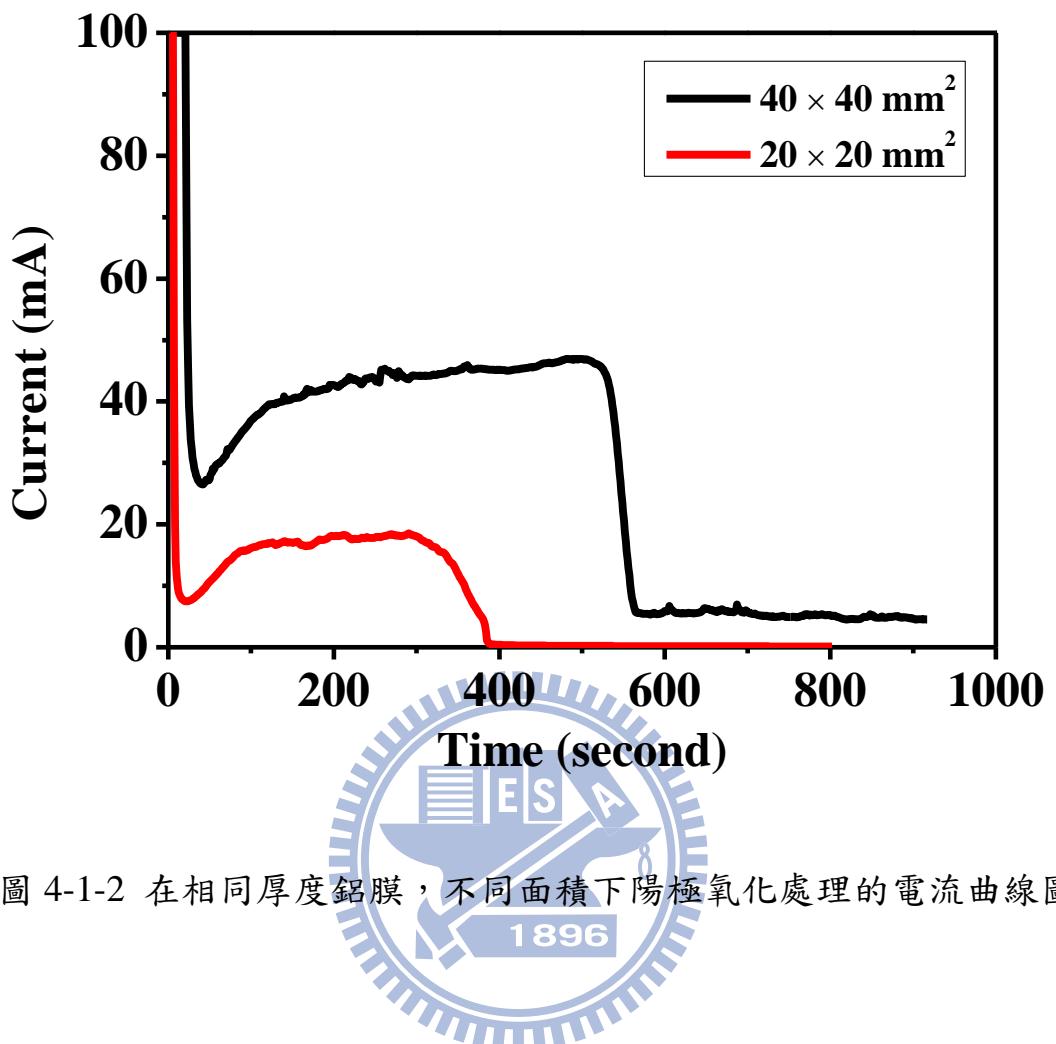


圖 4-1-1 在相同厚度鋁膜，不同溫度之陽極氧化處理的電流曲線圖。[15]



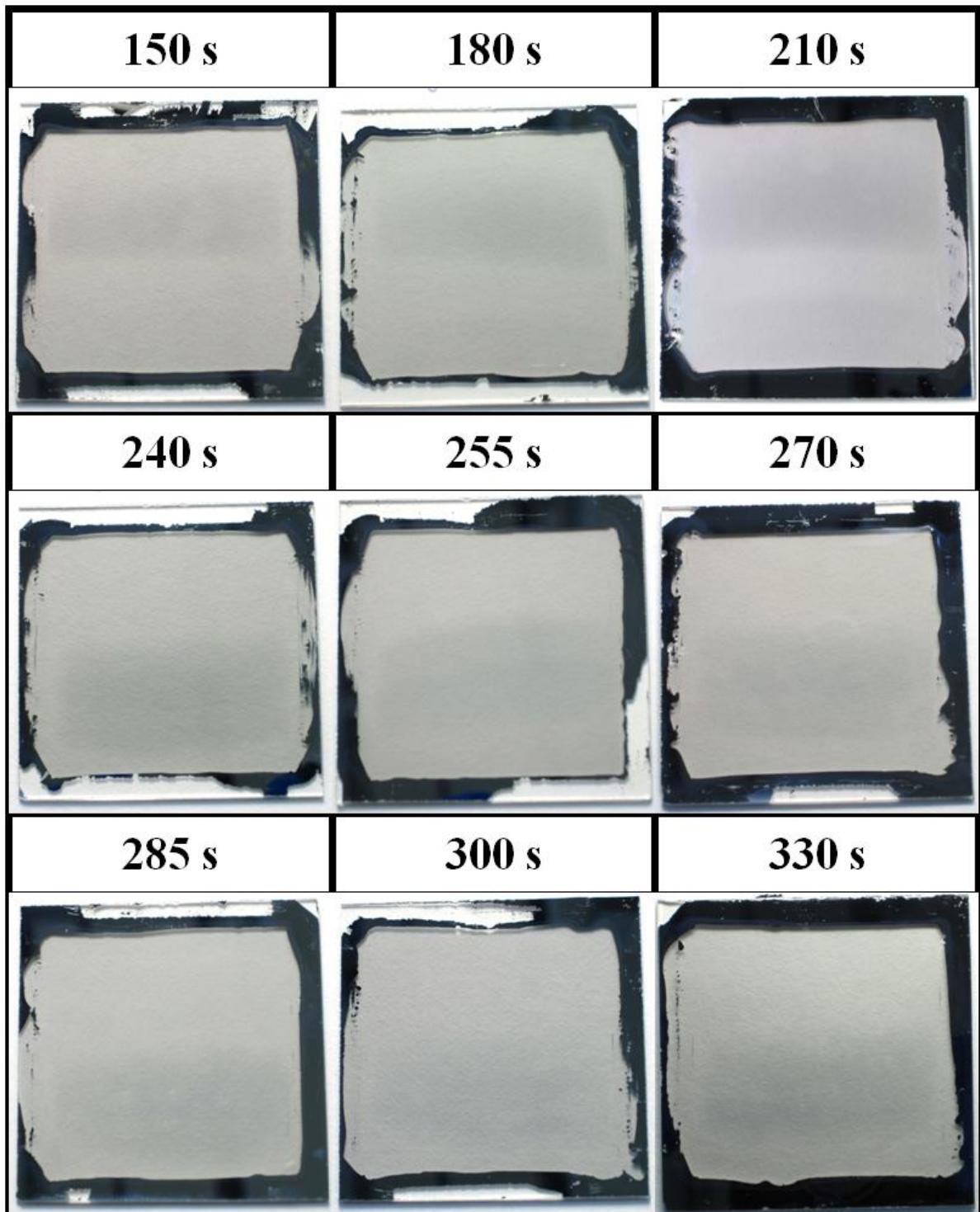


圖 4-1-3 蝕刻不同時間之大尺寸無電極 AAO 基板照片。

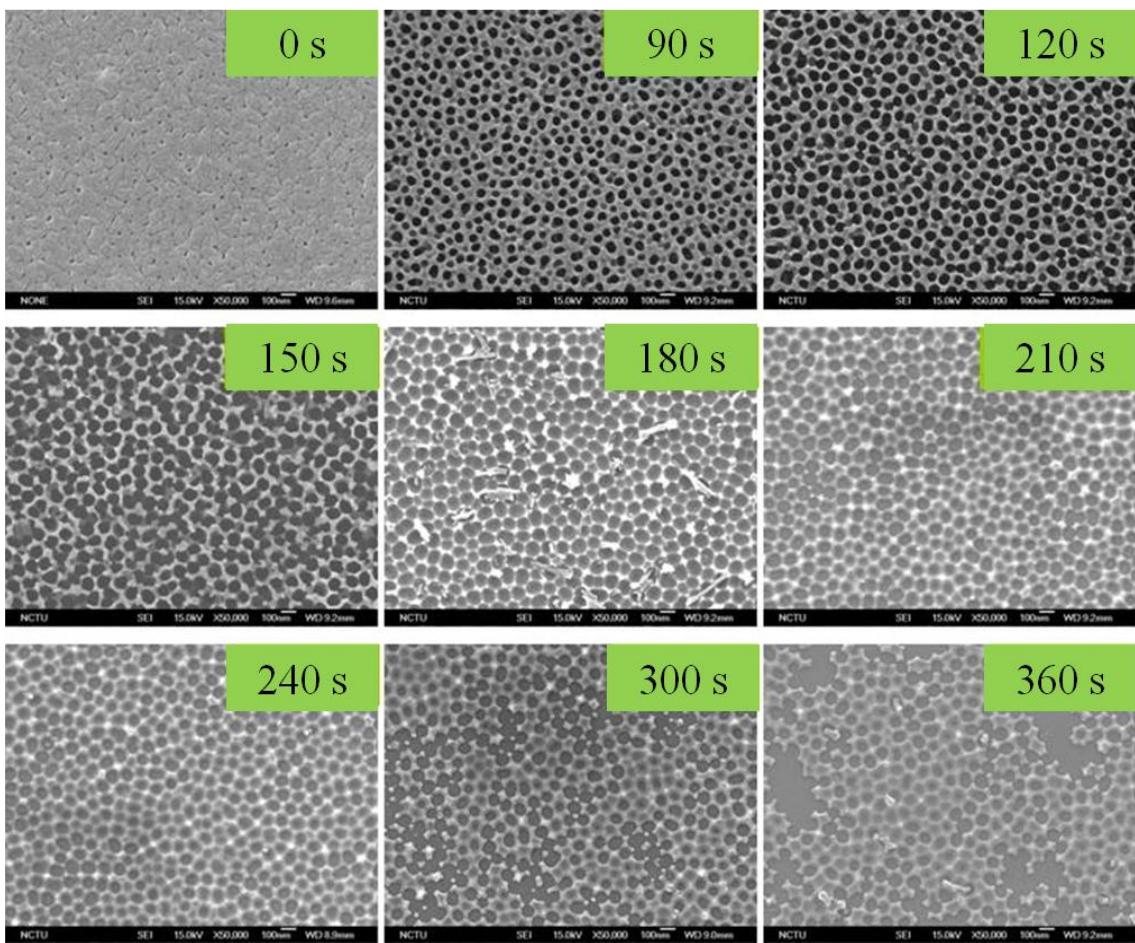


圖 4-1-4 回顧學長蝕刻不同時間之小尺寸無電極 AAO 基板，表面結構圖。

[15]

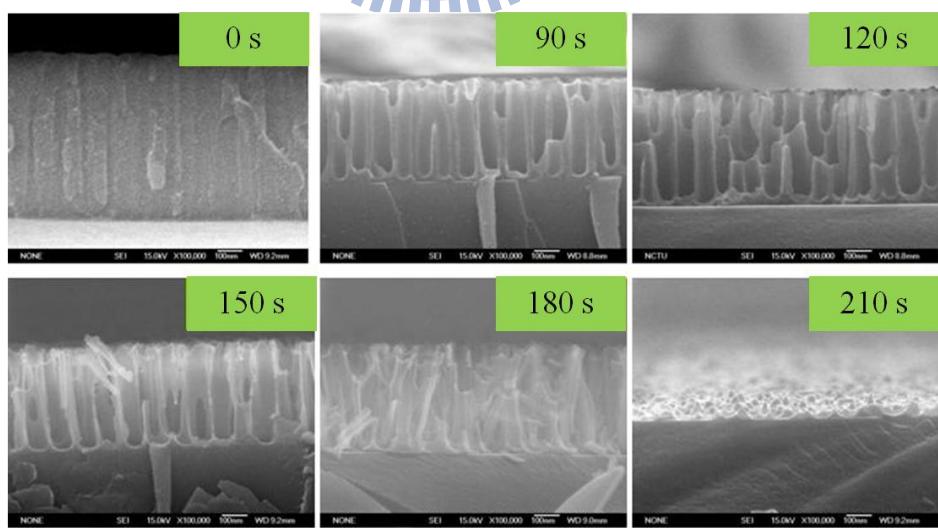


圖 4-1-5 回顧學長蝕刻不同時間之小尺寸無電極 AAO 基板，側面結構圖。

[15]

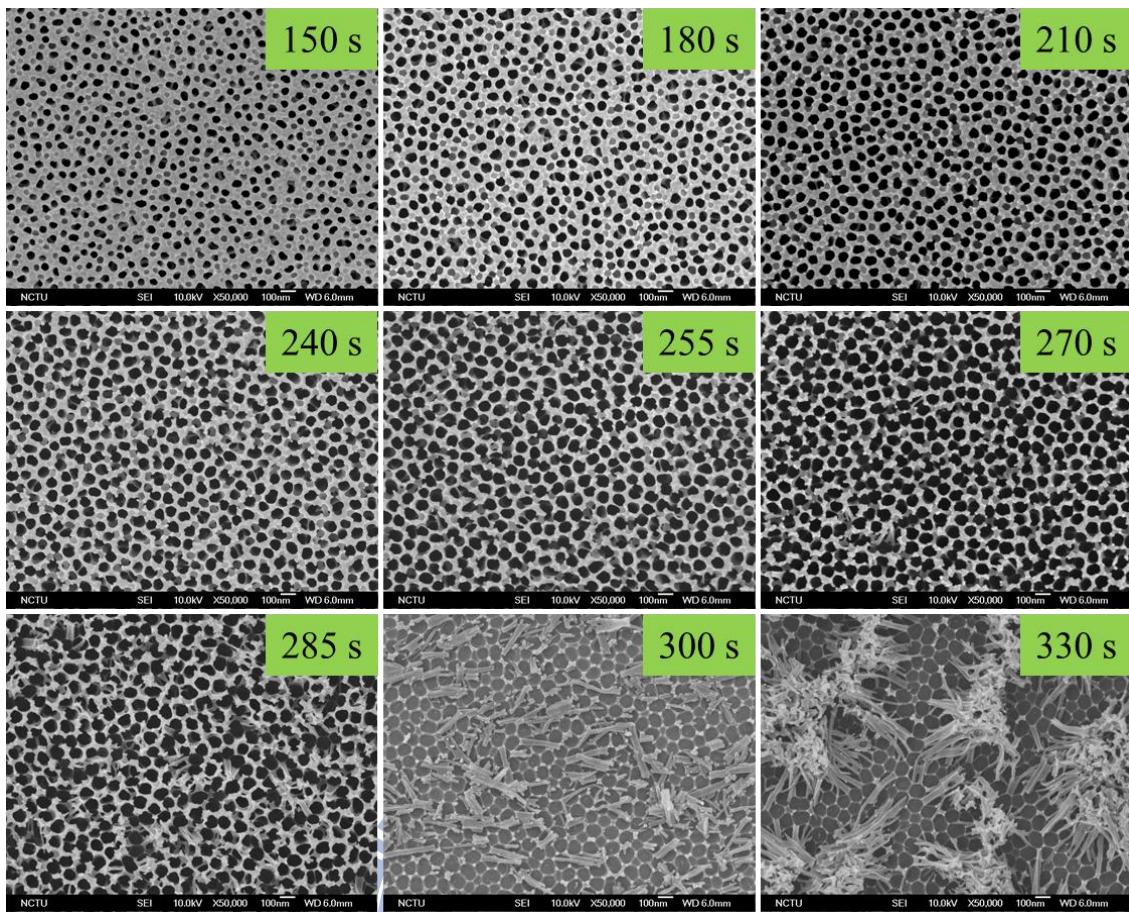


圖 4-1-6 蝕刻不同時間之大尺寸無電極 AAO 基板，表面結構圖。

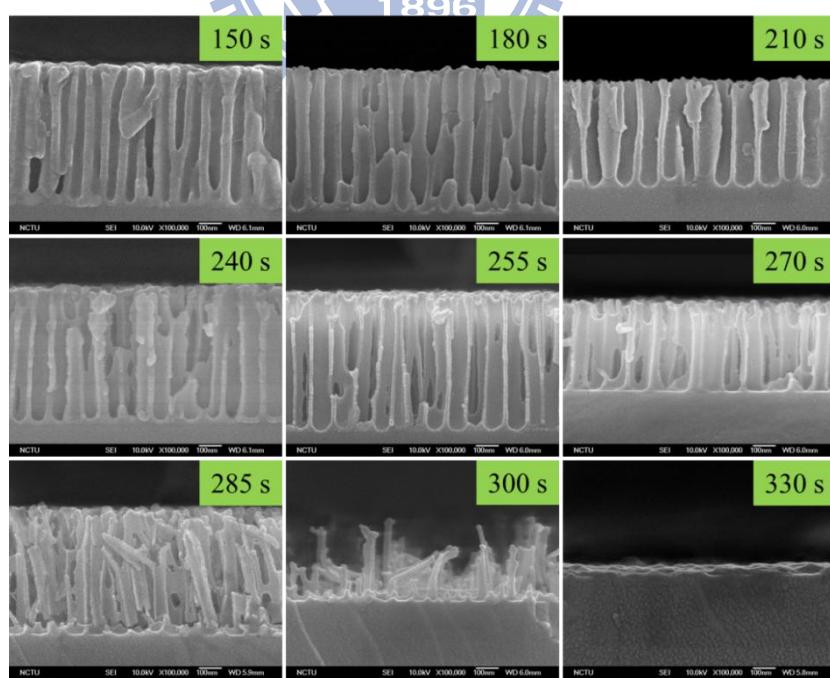


圖 4-1-7 蝕刻不同時間之大尺寸無電極 AAO 基板，側面結構圖。

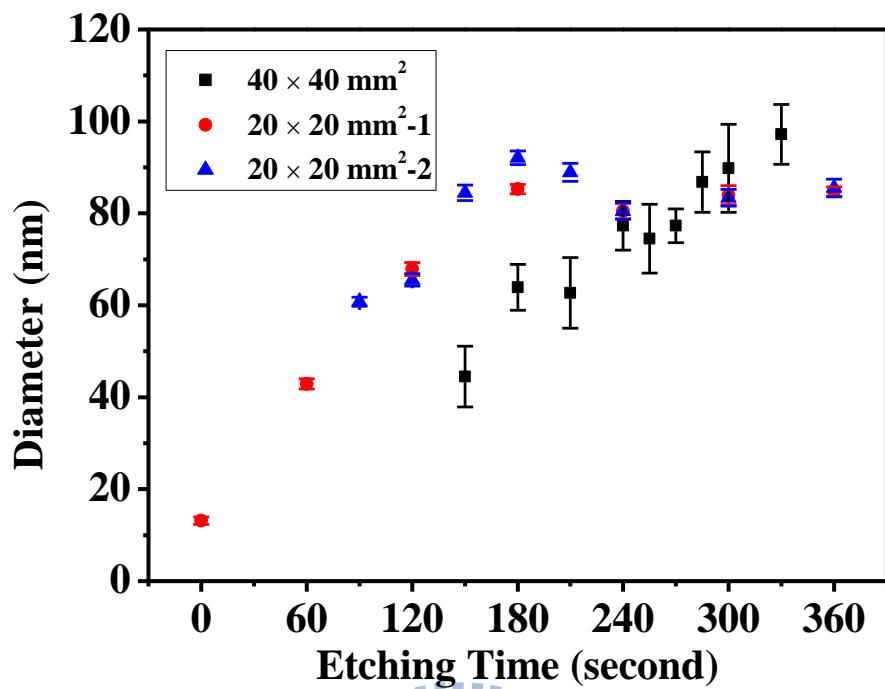


圖 4-1-8 由 SEM 結果得到，不同面積之 AAO 孔洞大小與蝕刻時間的關係

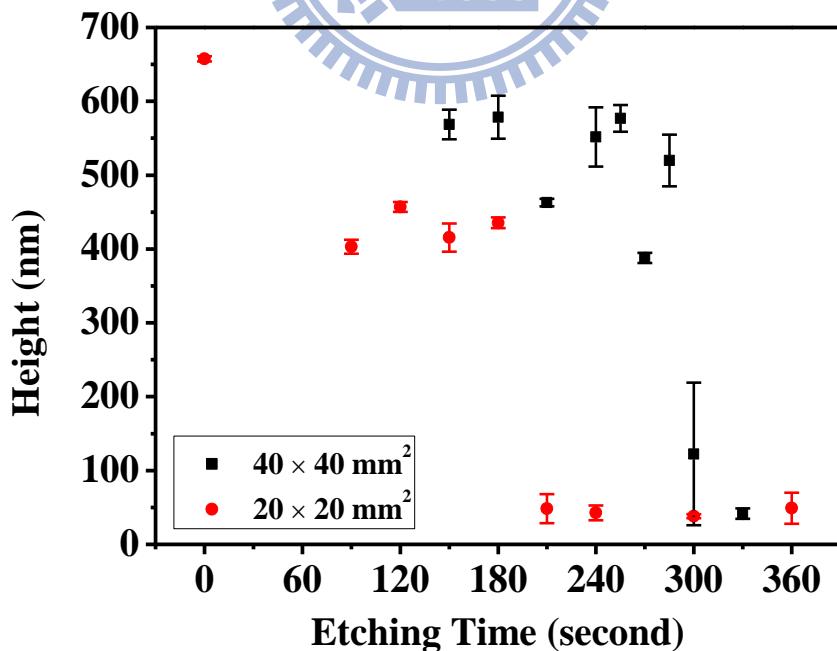


圖 4-1-9 由 SEM 結果得到，不同面積之 AAO 高度與蝕刻時間的關係圖。

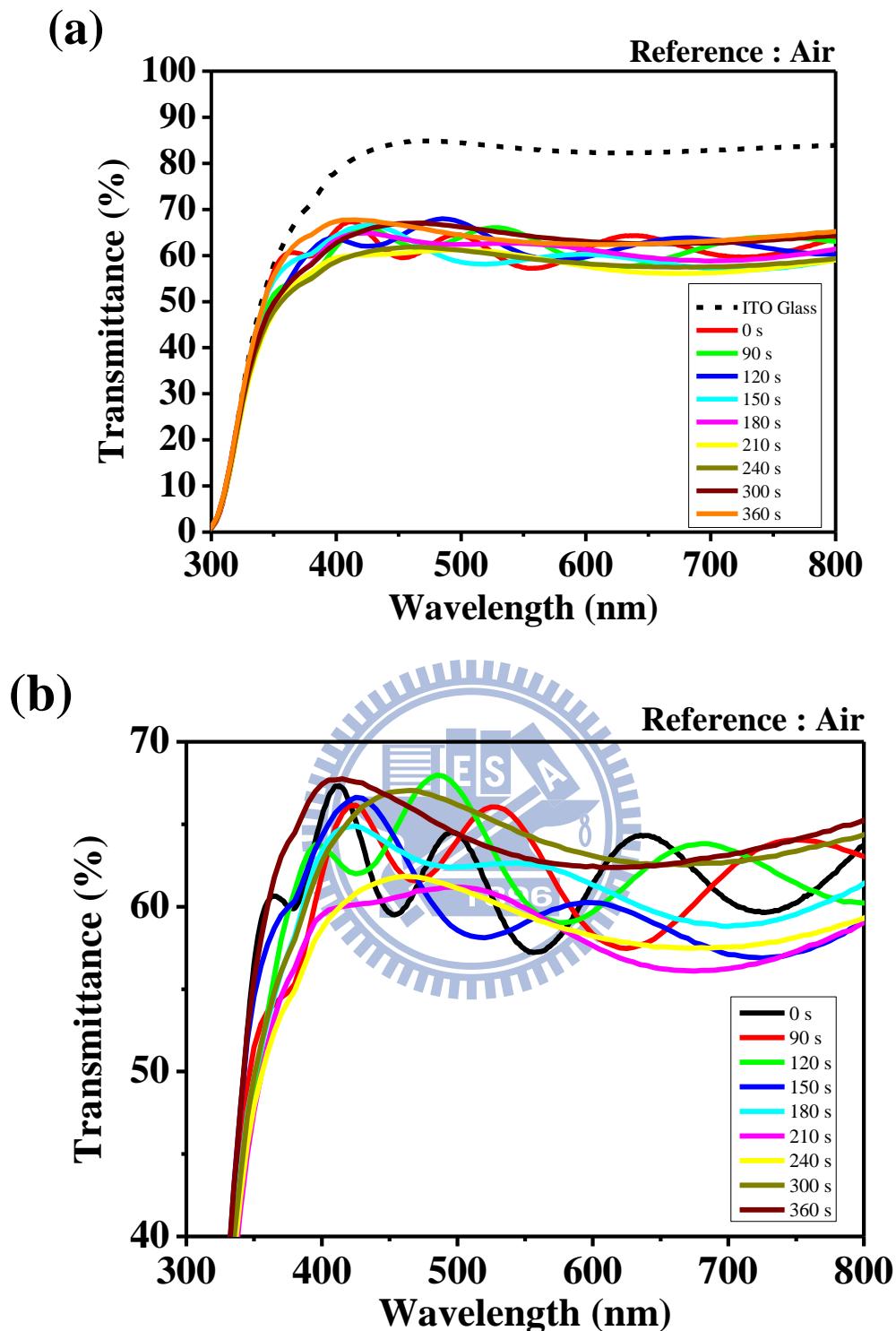


圖 4-1-10 回顧學長小尺寸無電極的 AAO 基板，蝕刻不同時間的光譜儀量測結果。(a)波長對穿透率 0 ~ 100% 作圖。(b)波長對穿透率 40 ~ 70% 作圖。

[15]

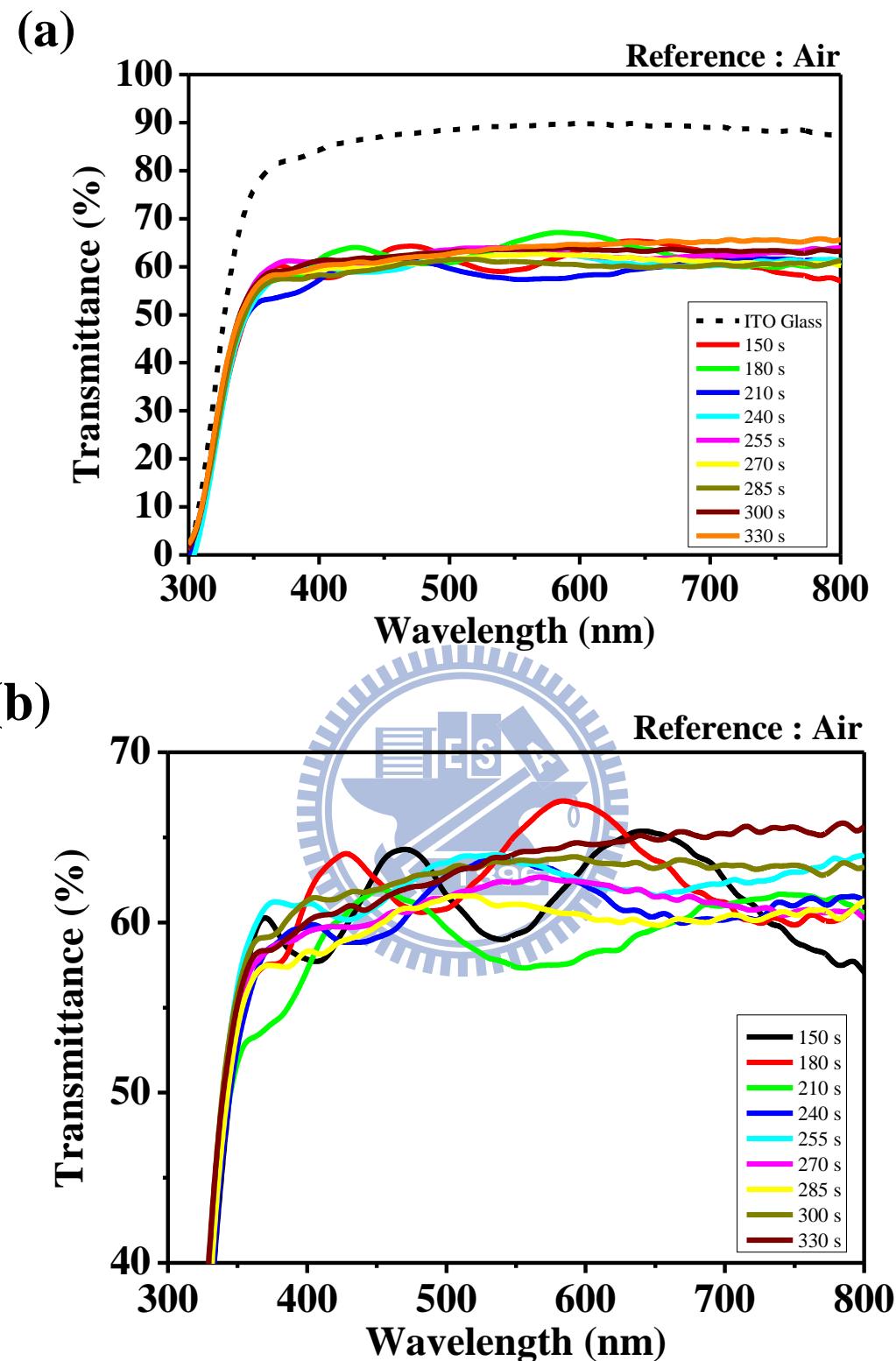


圖 4-1-11 蝕刻不同時間之大尺寸無電極 AAO 基板，光譜儀量測結果。(a)

波長對穿透率 0~100% 作圖。(b) 波長對穿透率 40~70% 作圖。

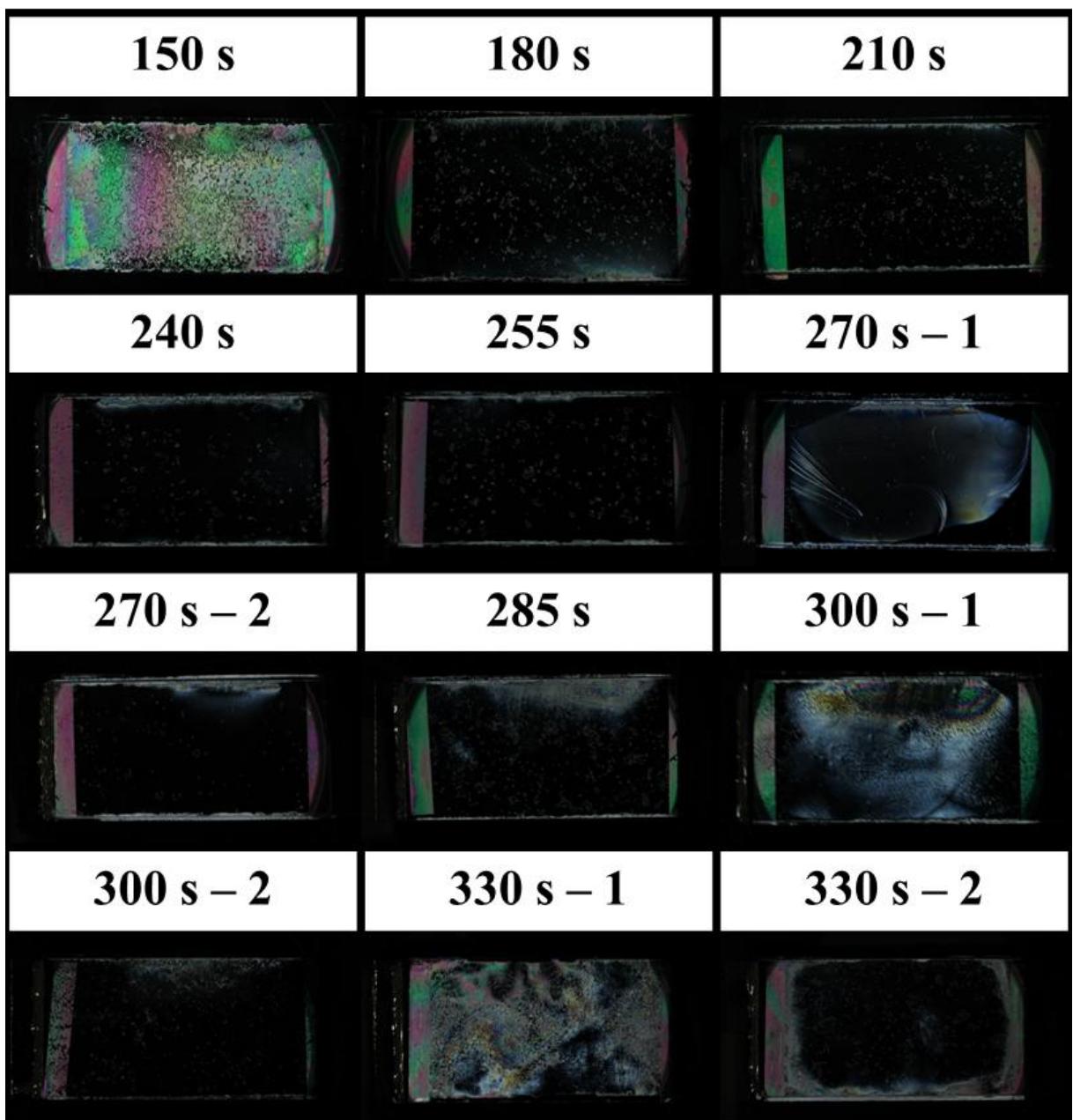


圖 4-1-12 蝕刻不同時間之大尺寸無電極液晶樣品置於正交偏振片下，且液晶樣品長軸方向與其中一片偏振片平行。

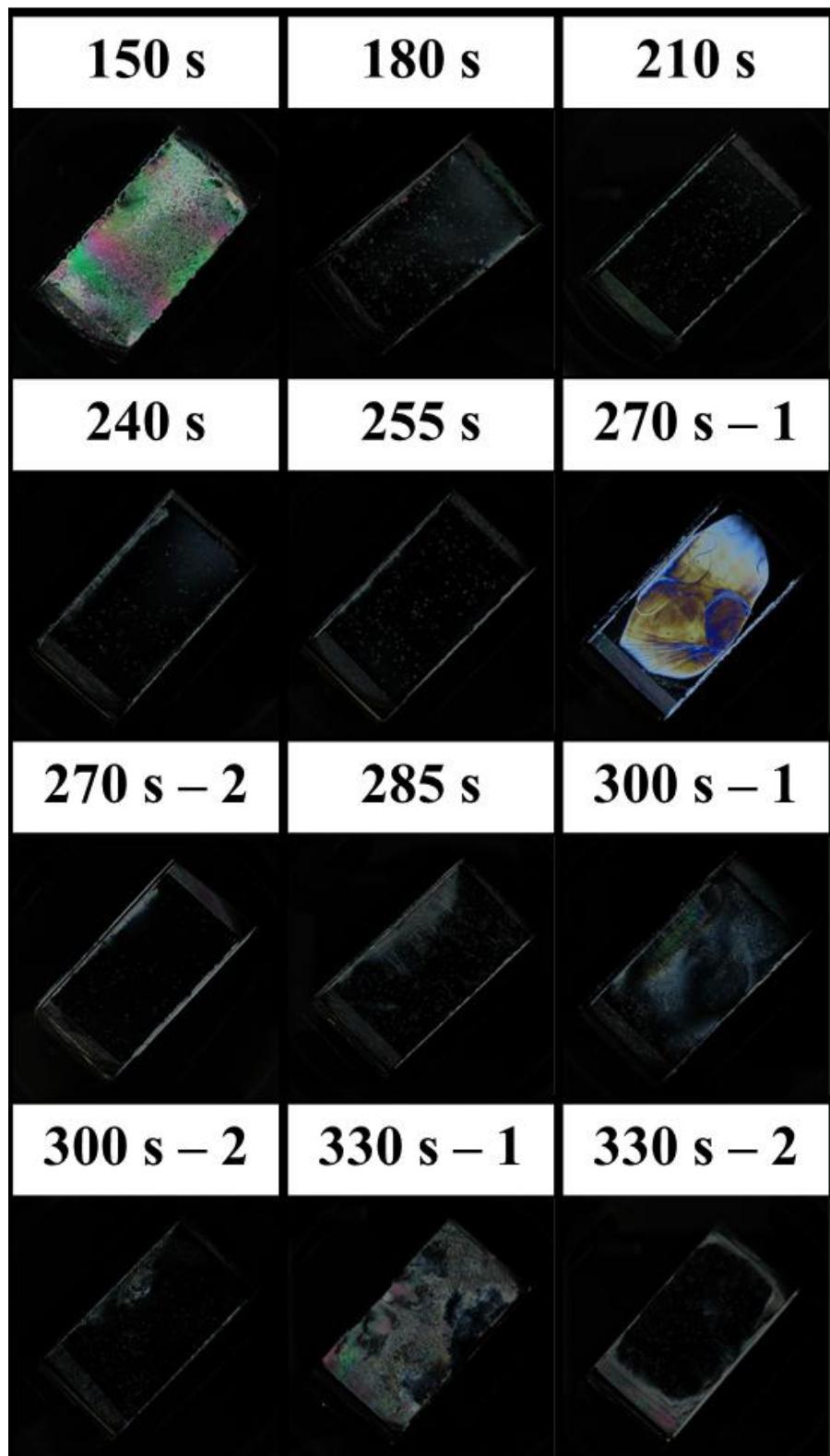


圖 4-1-13 蝕刻不同時間之大尺寸無電極液晶樣品置於正交偏振片下，且液晶樣品長軸與其中一片偏振片夾 45 度。

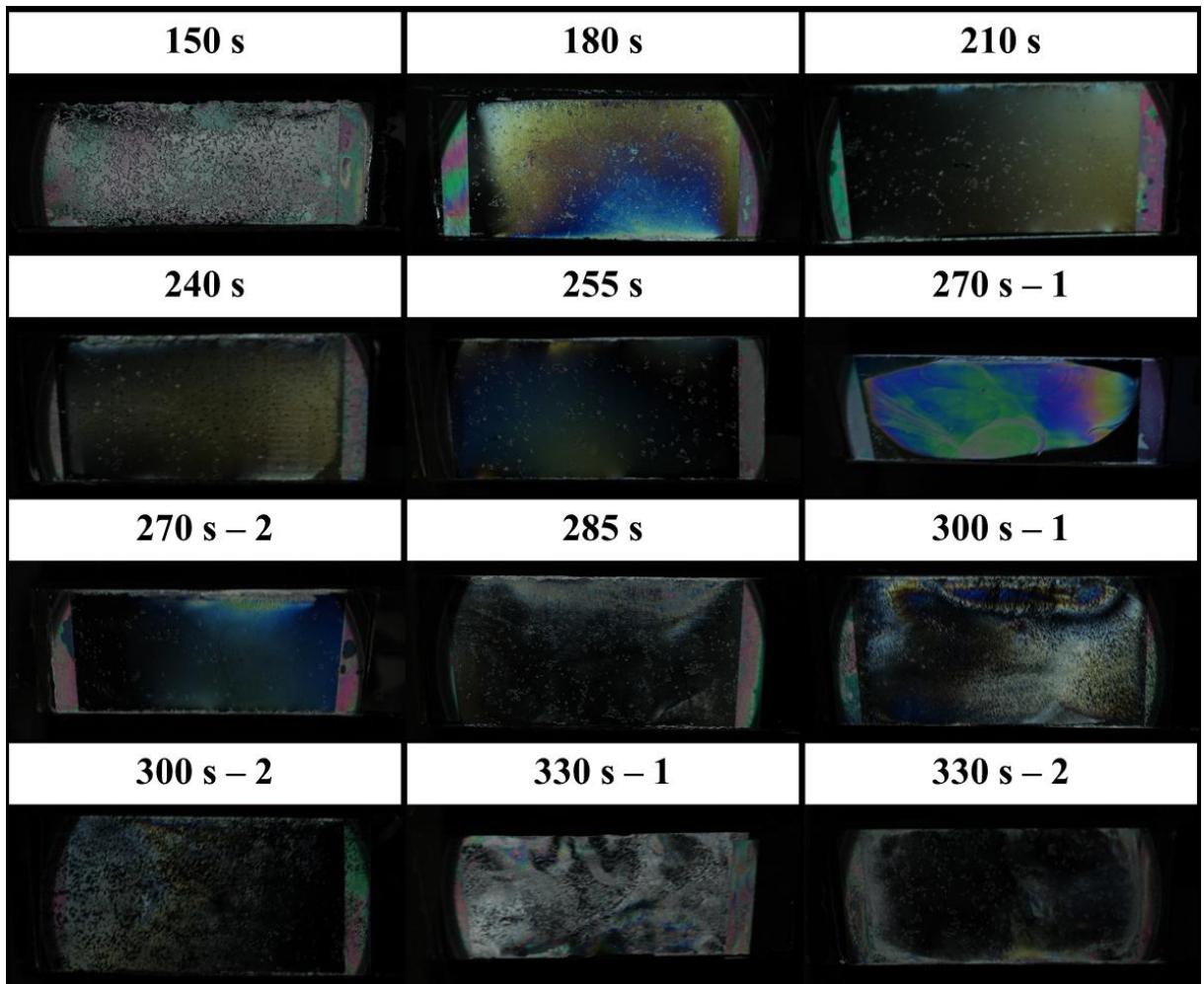


圖 4-1-14 蝕刻不同時間之大尺寸無電極液晶樣品置於正交偏振片下，且液晶樣品傾斜一個角度。

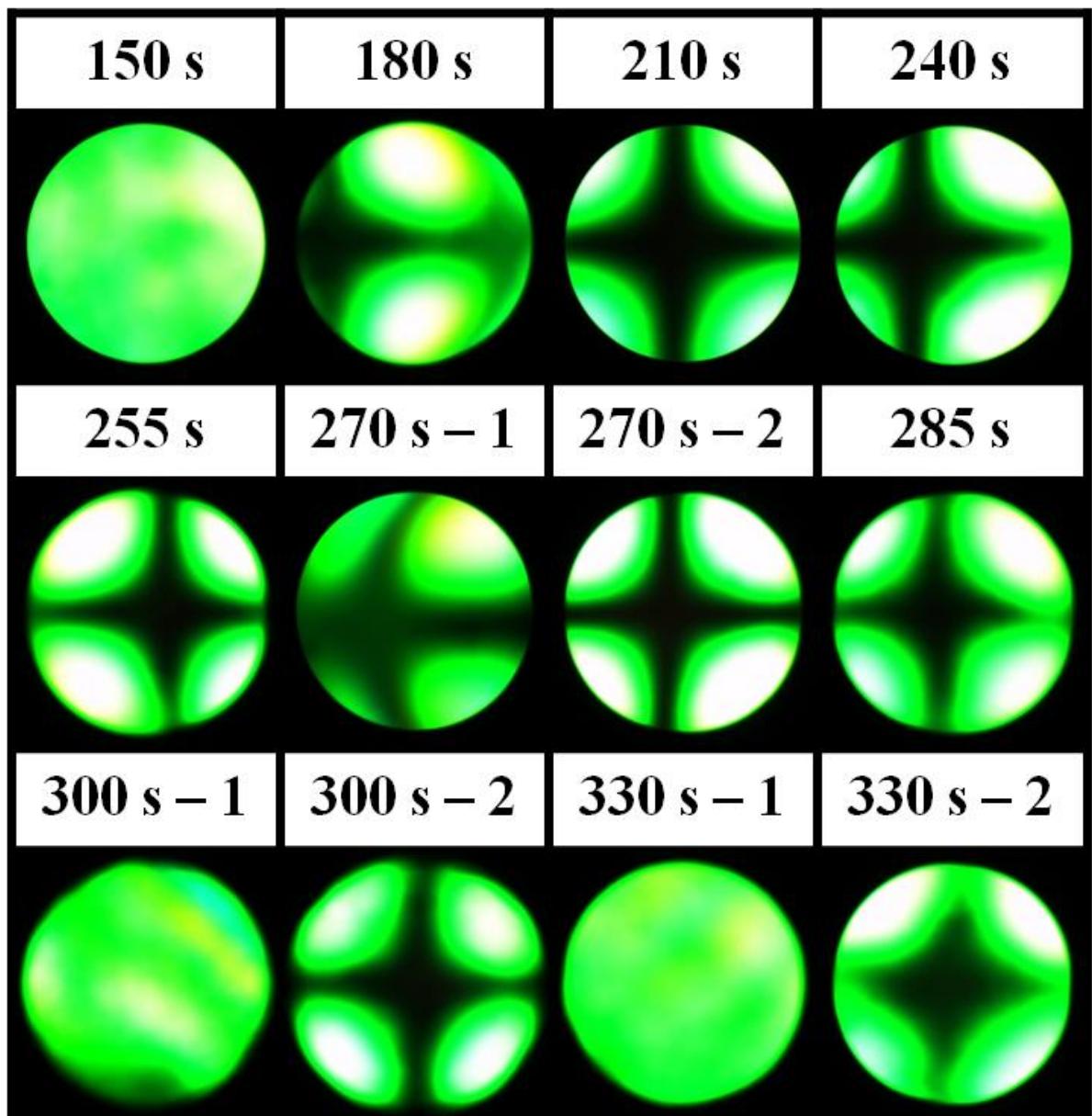


圖 4-1-15 蝕刻不同時間之大尺寸無電極液晶樣品置於正交偏光顯微鏡下，且液晶樣品長軸方向與其中一片偏振片平行，Conoscopy 觀測結果。

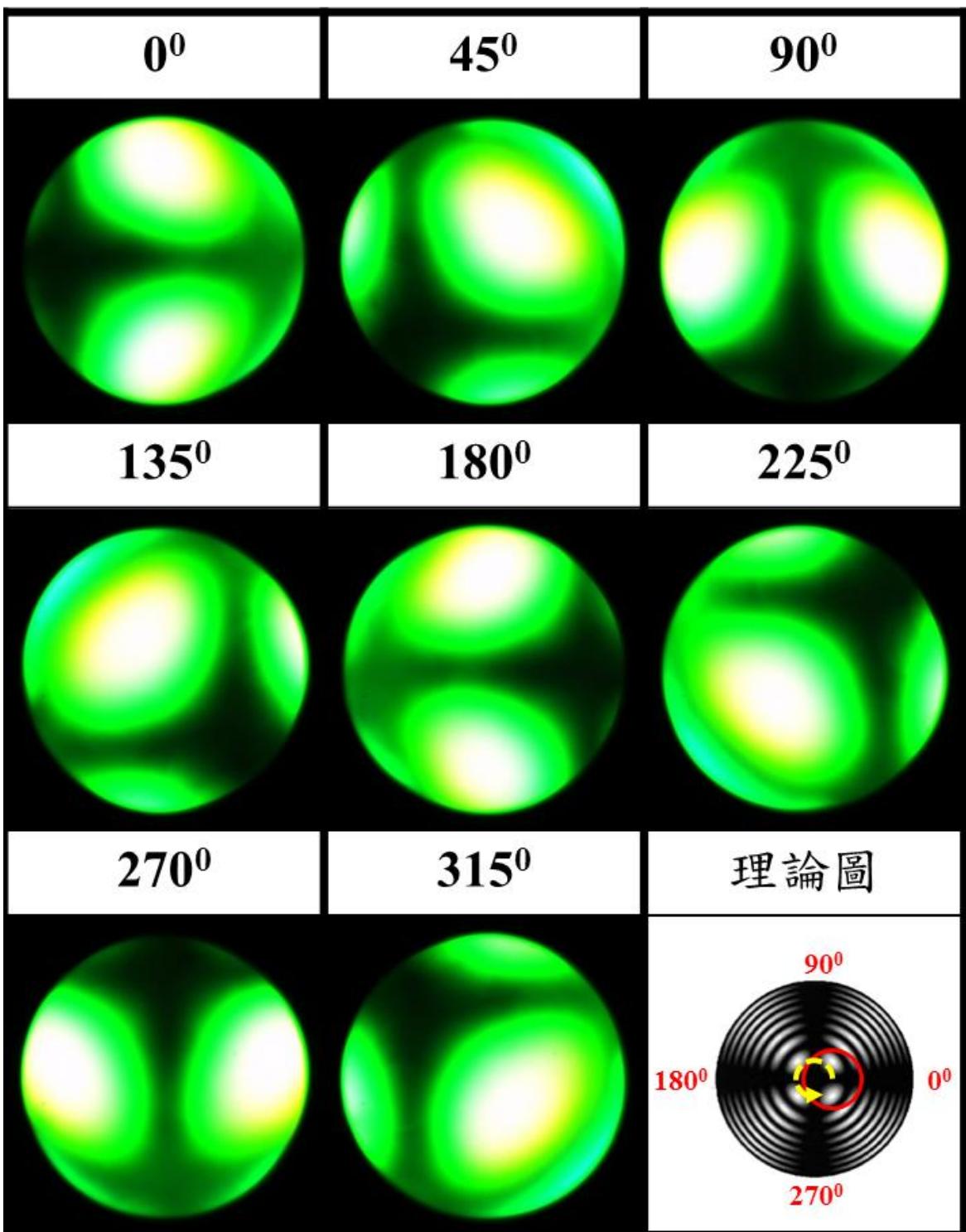


圖 4-1-16 蝕刻 180 秒之大尺寸無電極液晶樣品，Conoscopy 觀測結果。理論圖中紅色圓圈為 Conoscopy 觀測視野，以中央黑色十字條紋為轉軸，沿著黃色虛線繞中央黑色十字條紋旋轉。

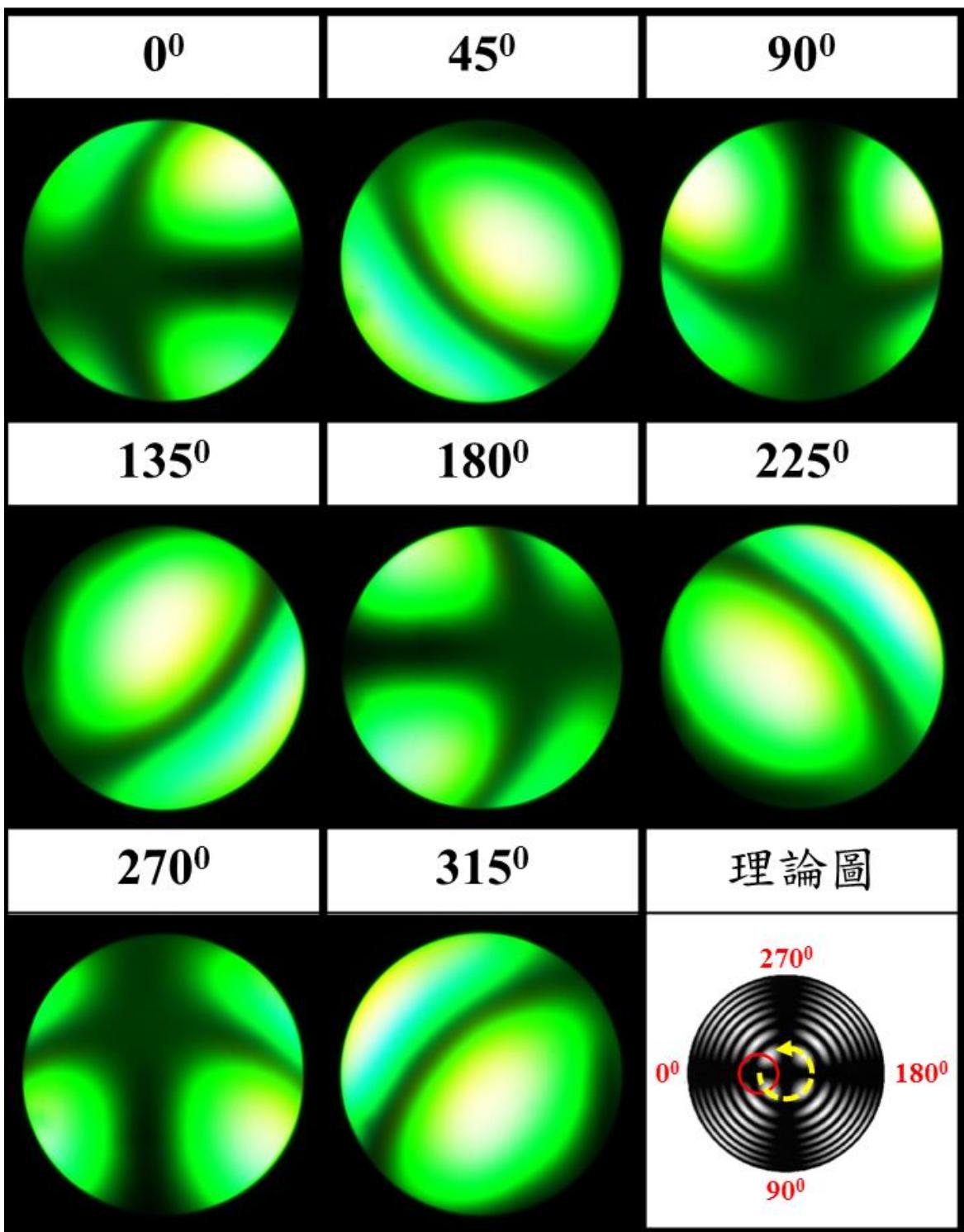


圖 4-1-17 蝕刻 270 秒之大尺寸無電極液晶樣品，Conoscopy 觀測結果。理論圖中紅色圓圈為 Conoscopy 觀測視野，以中央黑色十字條紋為轉軸，沿著黃色虛線繞中央黑色十字條紋旋轉。

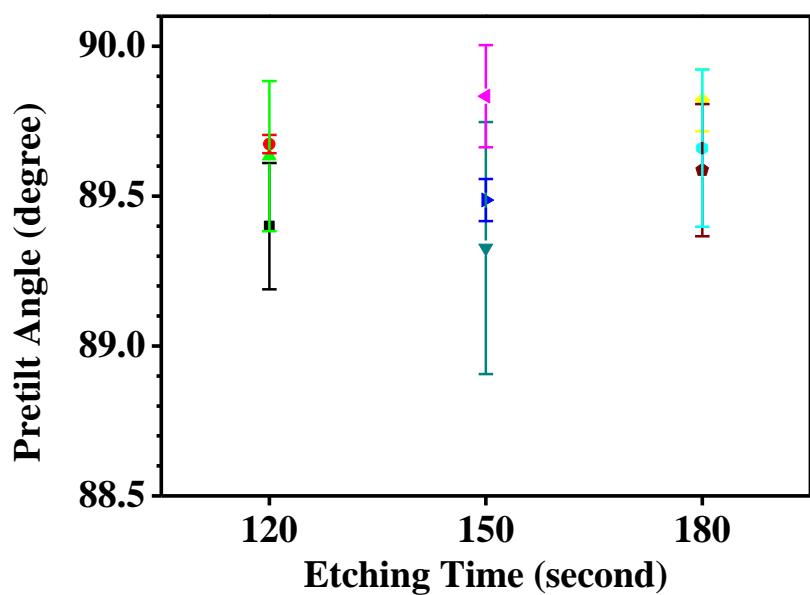


圖 4-1-18 回顧學長蝕刻不同時間之小尺寸無電極液晶樣品，液晶預傾角量



蝕刻時間 (s)	AAO孔洞大小 (nm)	AAO高度 (nm)	寬深比 (厚度/直徑)	液晶分子排列方式
0	13	657	50.54	未配向
90	60	403	6.72	類似水平配向
120	65	456	7.02	垂直配向
150	84	415	4.94	垂直配向
180	92	435	4.73	垂直配向
210	88	48	0.55	少部分垂直
240	80	42	0.53	未配向
300	83	37	0.45	未配向
360	85	48	0.56	未配向

圖 4-1-19 回顧學長蝕刻不同時間之小尺寸無電極 AAO 樣品，特性與配向

結果整理。[15]

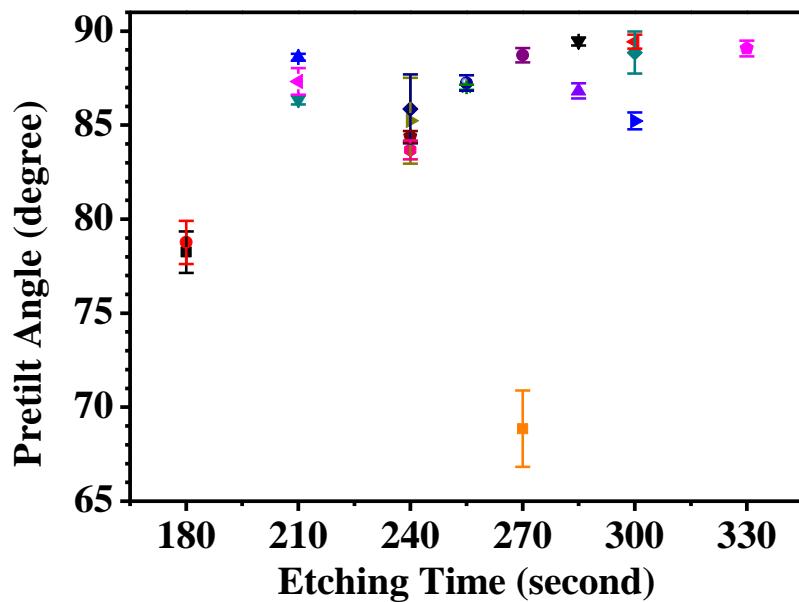


圖 4-1-20 蝕刻不同時間之大尺寸無電極液晶樣品，液晶預傾角量測結果。

蝕刻時間 (s)	AAO孔洞大小 (nm)	AAO高度 (nm)	液晶分子排列方式	液晶預傾角 (度)
150	35 ~ 50	550 ~ 600	未配向	
180	60 ~ 70	550 ~ 600	高預傾角配向	77 ~ 80
210	55 ~ 70	450 ~ 500	垂直配向	86 ~ 89
240	70 ~ 85	500 ~ 600	垂直配向	83 ~ 88
255	65 ~ 85	550 ~ 600	垂直配向	86 ~ 88
270	75 ~ 80	350 ~ 400	部分樣品垂直 部分樣品高預傾角	88 ~ 89 66 ~ 71
285	80 ~ 95	450 ~ 550	樣品部分區域垂直 樣品部分區域未配向	86 ~ 90
300	80 ~ 100	50 ~ 200	部分樣品垂直 部分樣品未配向	84 ~ 90
330	90 ~ 105	40 ~ 50	部分樣品垂直 部分樣品未配向	88 ~ 90

圖 4-1-21 蝏刻不同時間之大尺寸無電極 AAO 樣品，特性與配向結果整理。

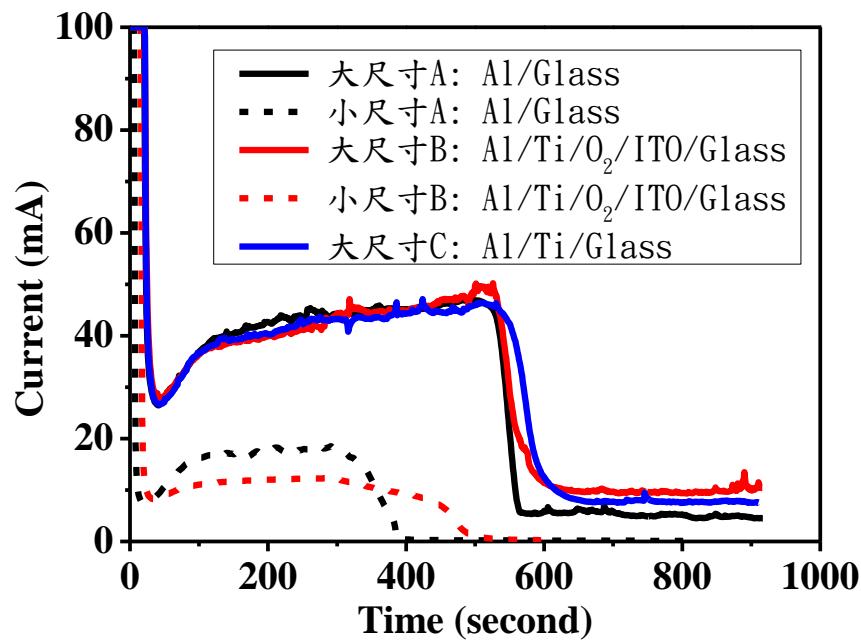


圖 4-2-1 在相同厚度鋁膜，不同面積、AAO 基板下陽極氧化處理的電流曲

線圖。

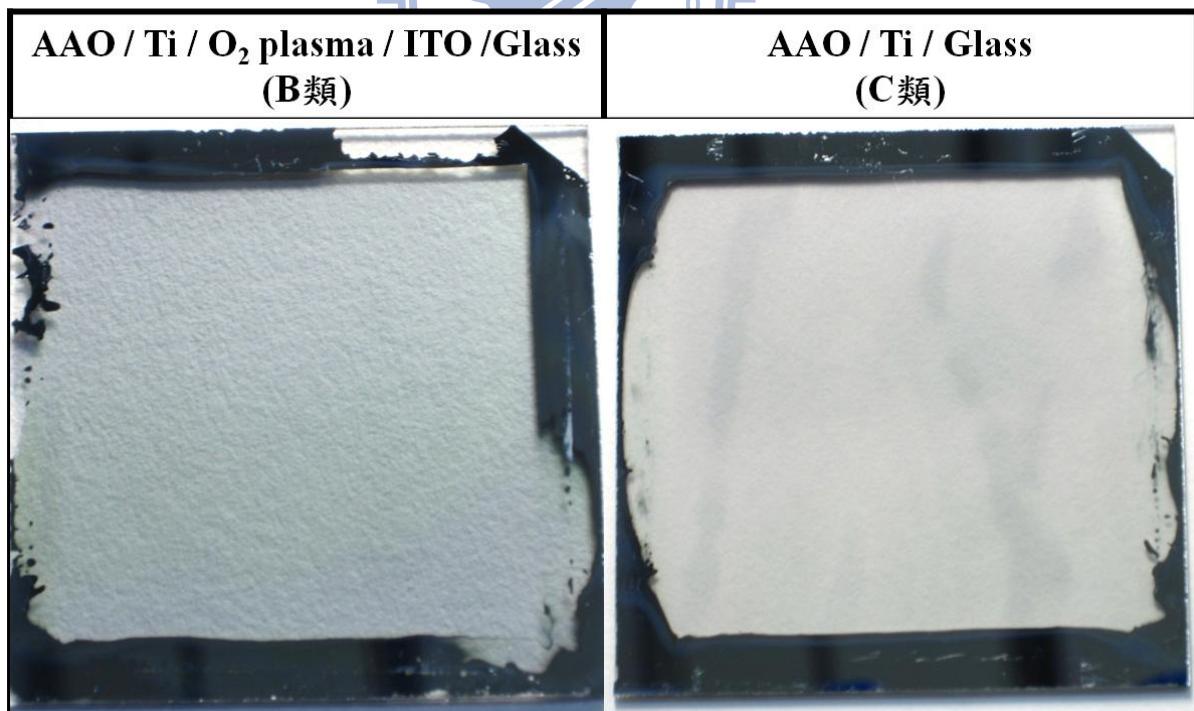


圖 4-2-2 類別 B 及 C 之大尺寸 AAO 基板照片。

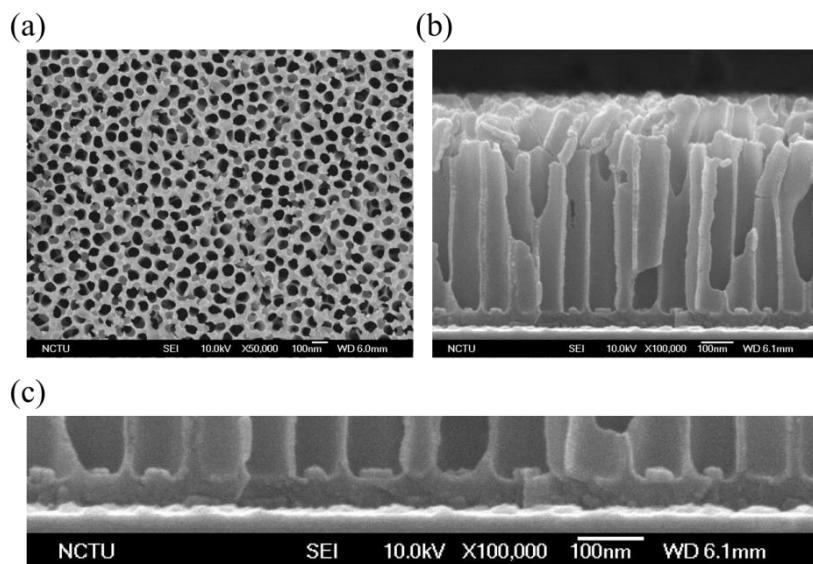


圖 4-2-3 蝕刻 210 秒之第一種大尺寸具有電極 AAO 基板(AAO/Ti/O<sub>2</sub> plasma/ITO/Glass，B 類)，表面結構圖和側面結構圖。(a)表面結構圖。(b)

側面結構圖。(c)將側面結構底部放大圖。

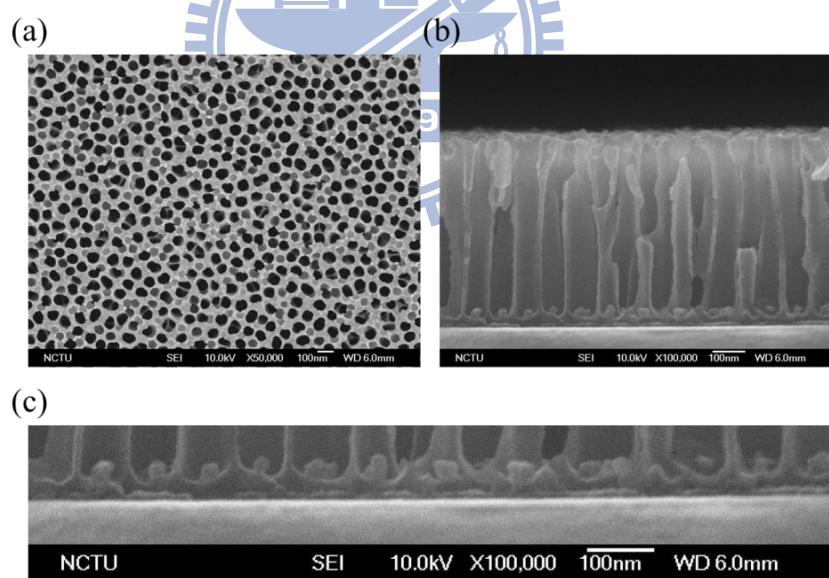


圖 4-2-4 蝕刻 210 秒之第二種大尺寸具有電極 AAO 基板(AAO/Ti/Glass，C 類)，表面結構圖和側面結構圖。(a)表面結構圖。(b)側面結構圖。(c)將側面結構底部放大圖。

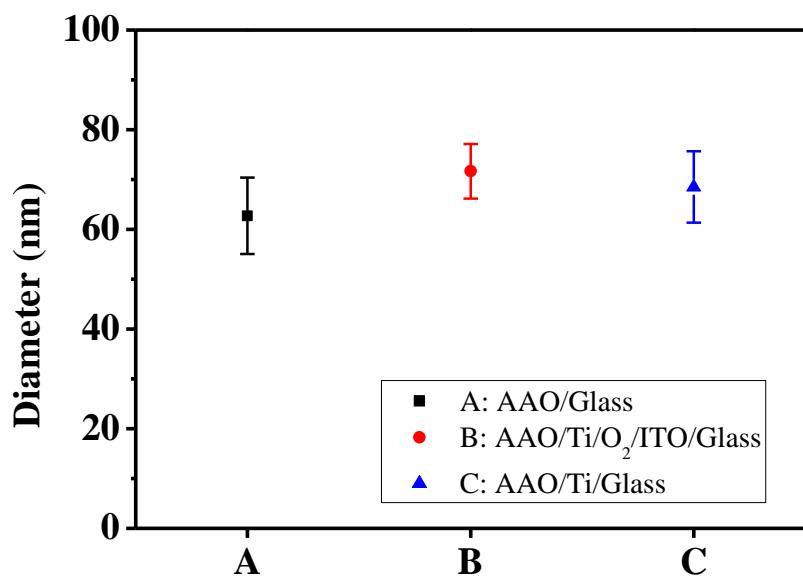


圖 4-2-5 由 SEM 結果得到，蝕刻 210 秒之 AAO 孔洞大小與不同大尺寸 AAO

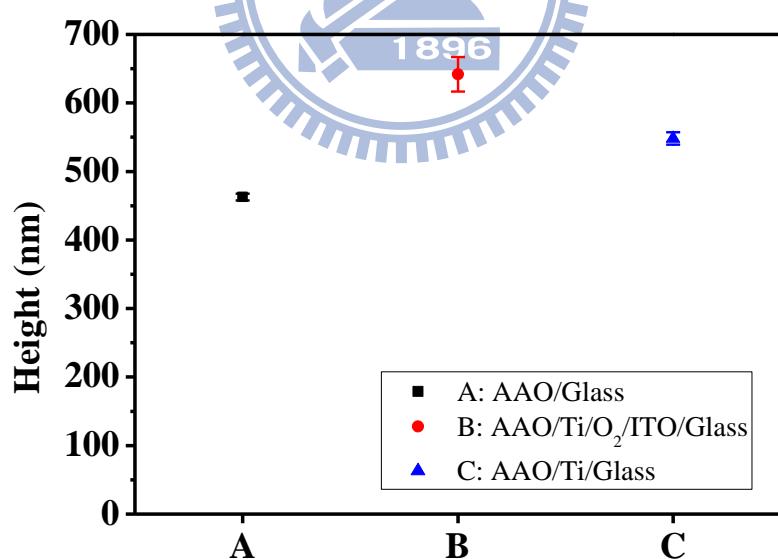
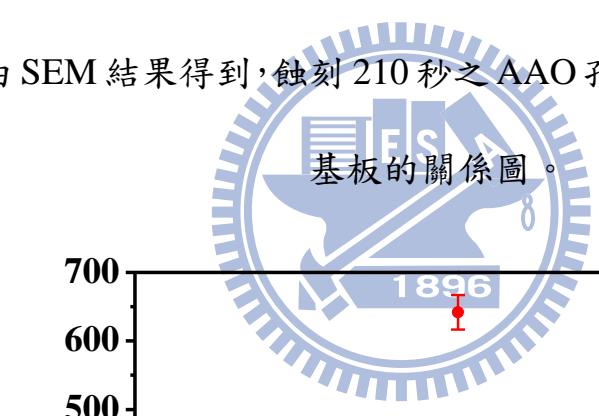
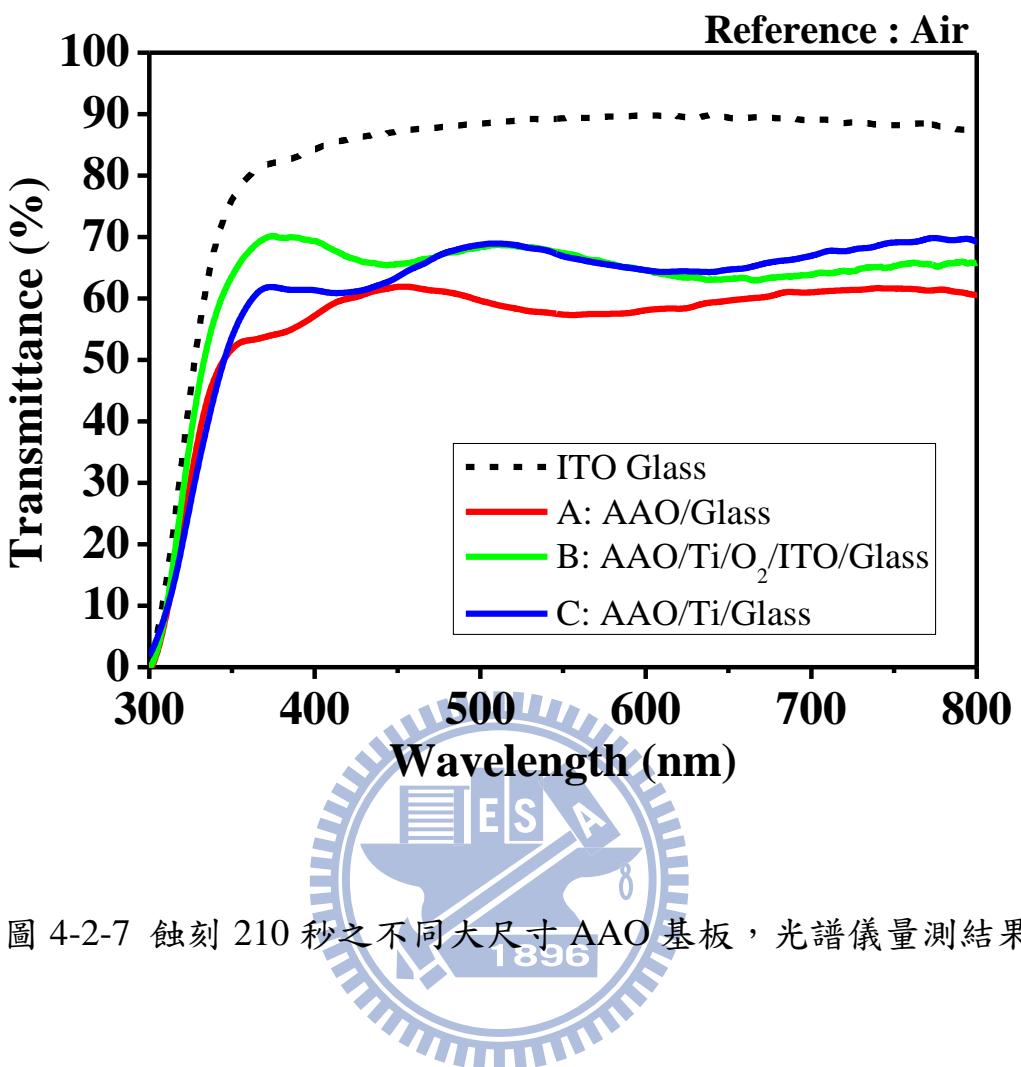


圖 4-2-6 由 SEM 結果得到，蝕刻 210 秒之 AAO 高度與不同大尺寸 AAO 基

板的關係圖。



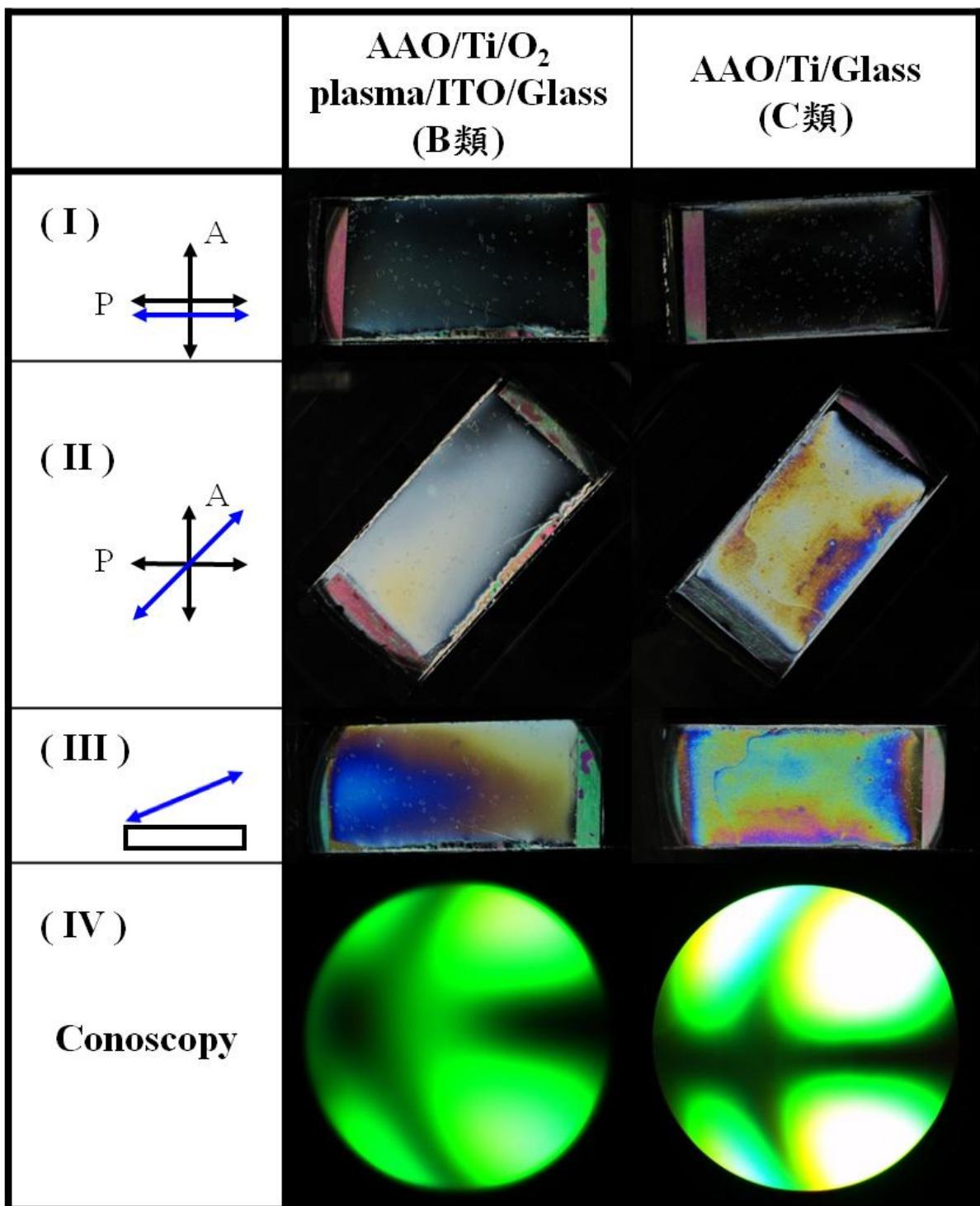


圖 4-2-8 大尺寸具有電極液晶樣品的配向結果。(I)液晶樣品長軸方向與其中一片偏振片平行。(II)液晶樣品長軸與其中一片偏振片夾 45 度。(III)液晶樣品傾斜一個角度。(IV)Conoscopy 觀測結果。

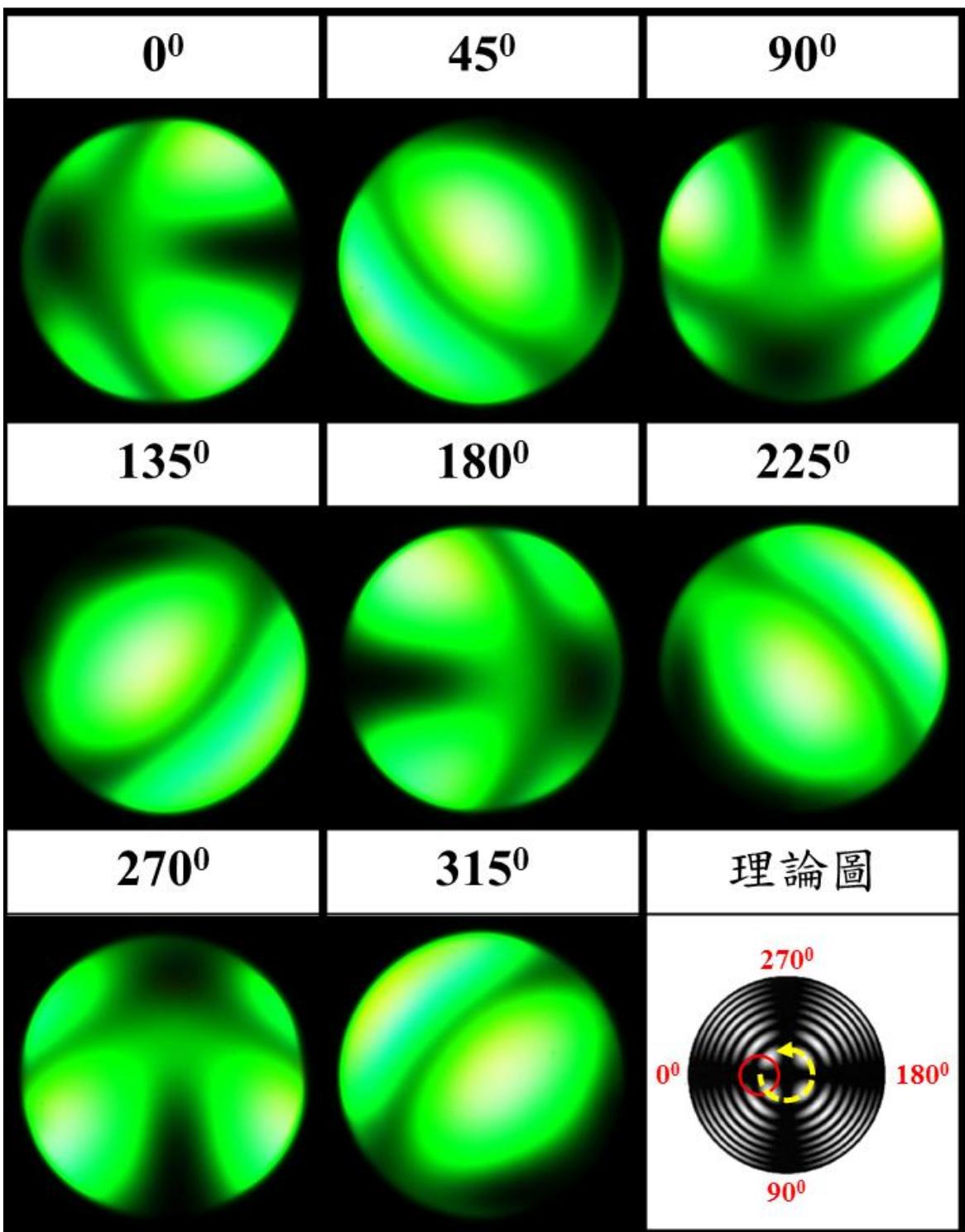


圖 4-2-9 第一種大尺寸具有電極液晶樣品(AAO/Ti/O<sub>2</sub> plasma/ITO/Glass，B類)，Conoscopy 觀測結果。理論圖中紅色圓圈為 Conoscopy 觀測視野，以中央黑色十字條紋為轉軸，沿著黃色虛線繞中央黑色十字條紋旋轉。

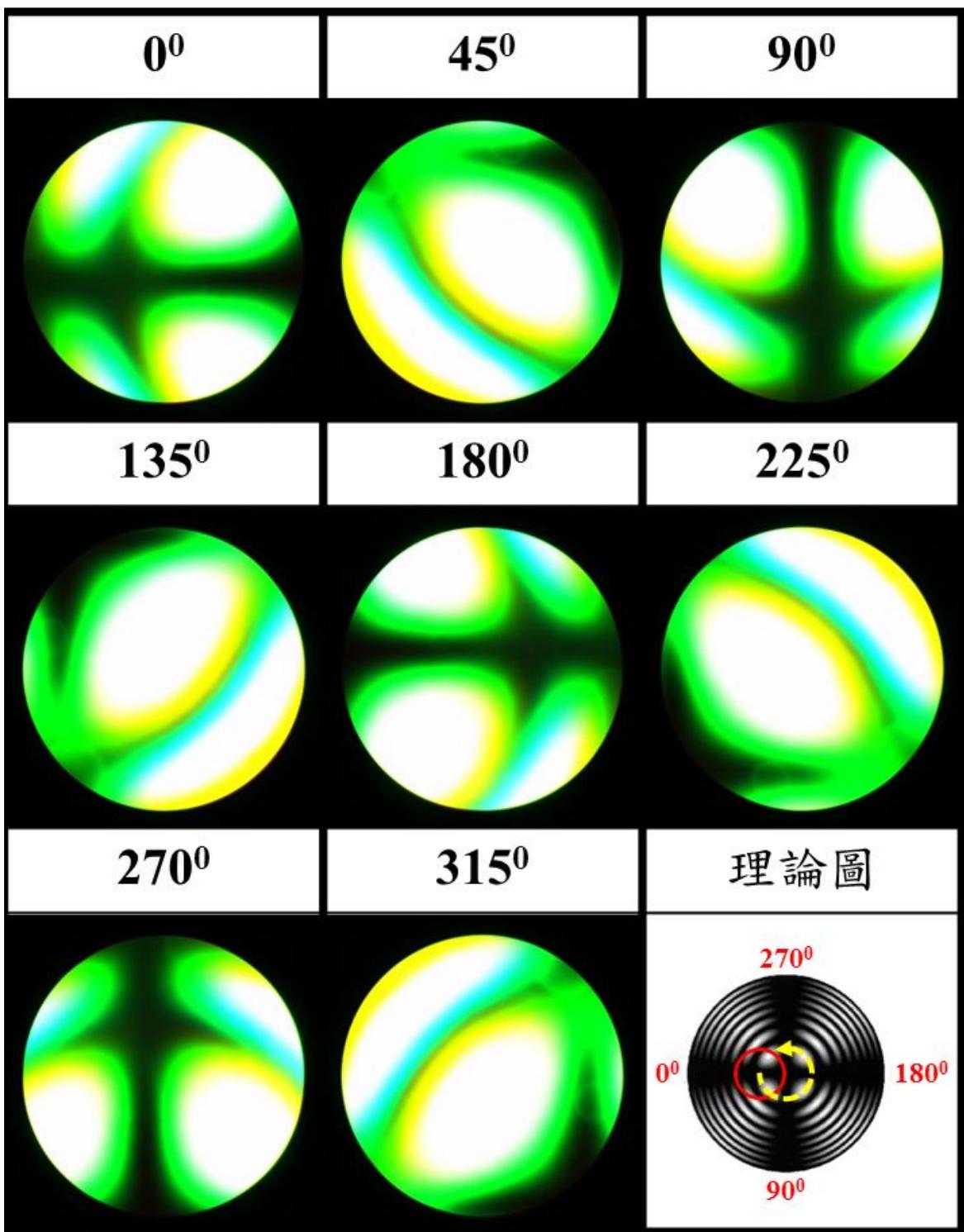


圖 4-2-10 第二種大尺寸具有電極液晶樣品(AAO/Ti/Glass,C 類), Conoscopy 觀測結果。理論圖中紅色圓圈為 Conoscopy 觀測視野，以中央黑色十字條紋為轉軸，沿著黃色虛線繞中央黑色十字條紋旋轉。

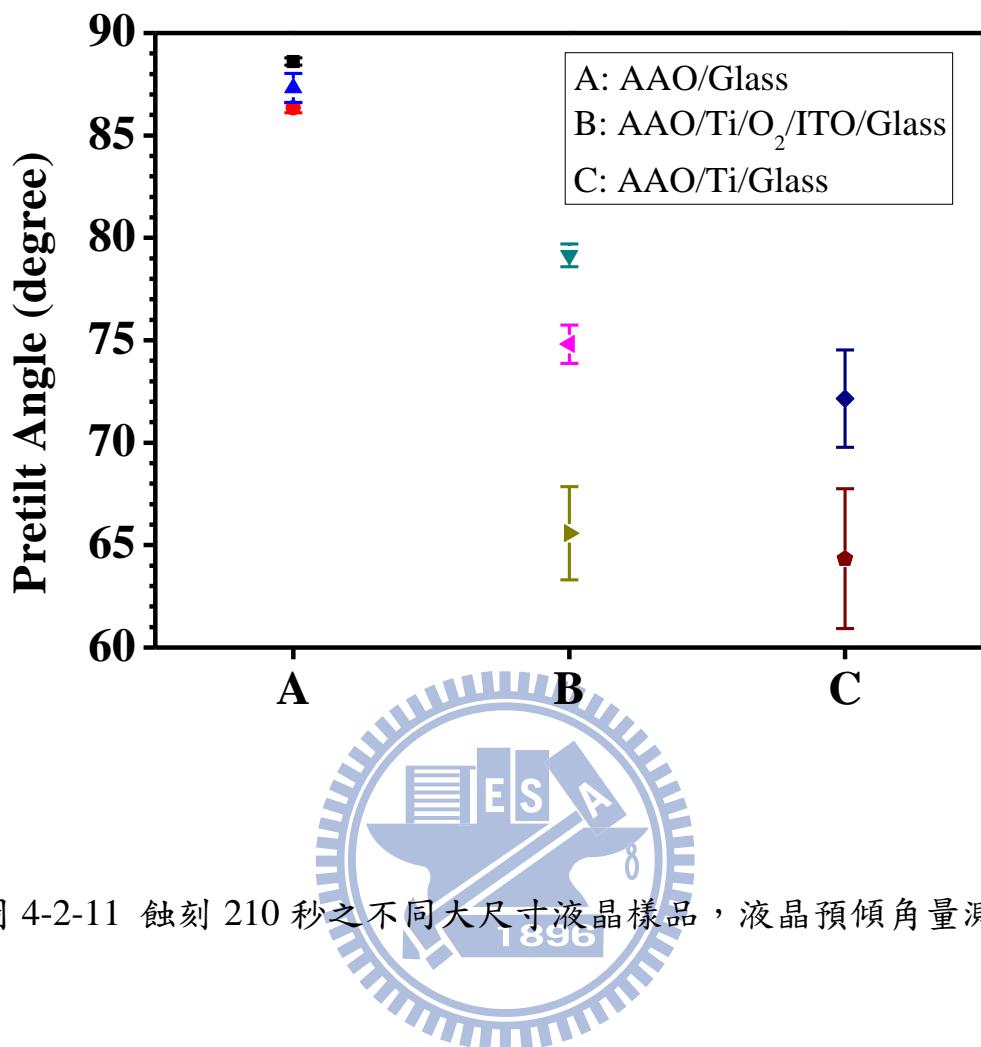
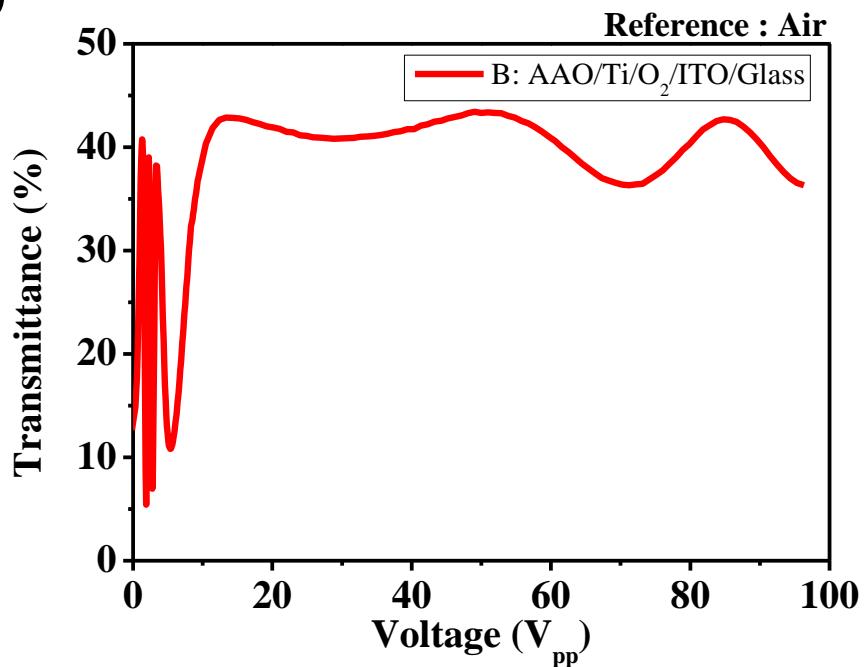


圖 4-2-11 蝕刻 210 秒之不同大尺寸液晶樣品，液晶預傾角量測結果。

(I)



(II)

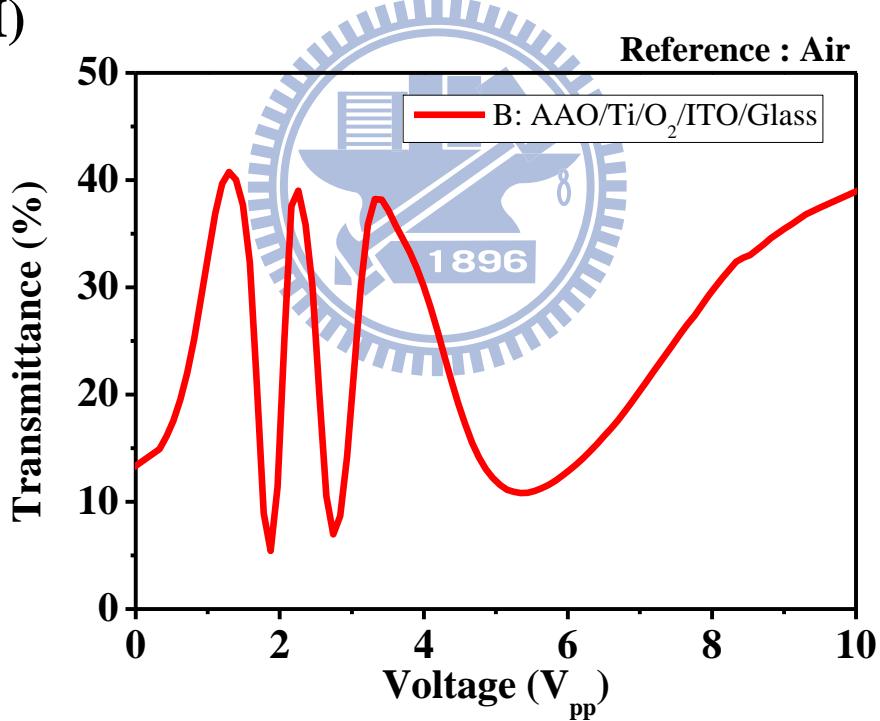


圖 4-2-12 第一種大尺寸具有電極的液晶樣品(AAO/Ti/O<sub>2</sub> plasma/ITO/Glass, B 類)加電壓之穿透率量測圖。(I)電壓 0~100 V<sub>pp</sub> 對穿透率作圖。(II)電壓 0~10 V<sub>pp</sub> 對穿透率作圖。

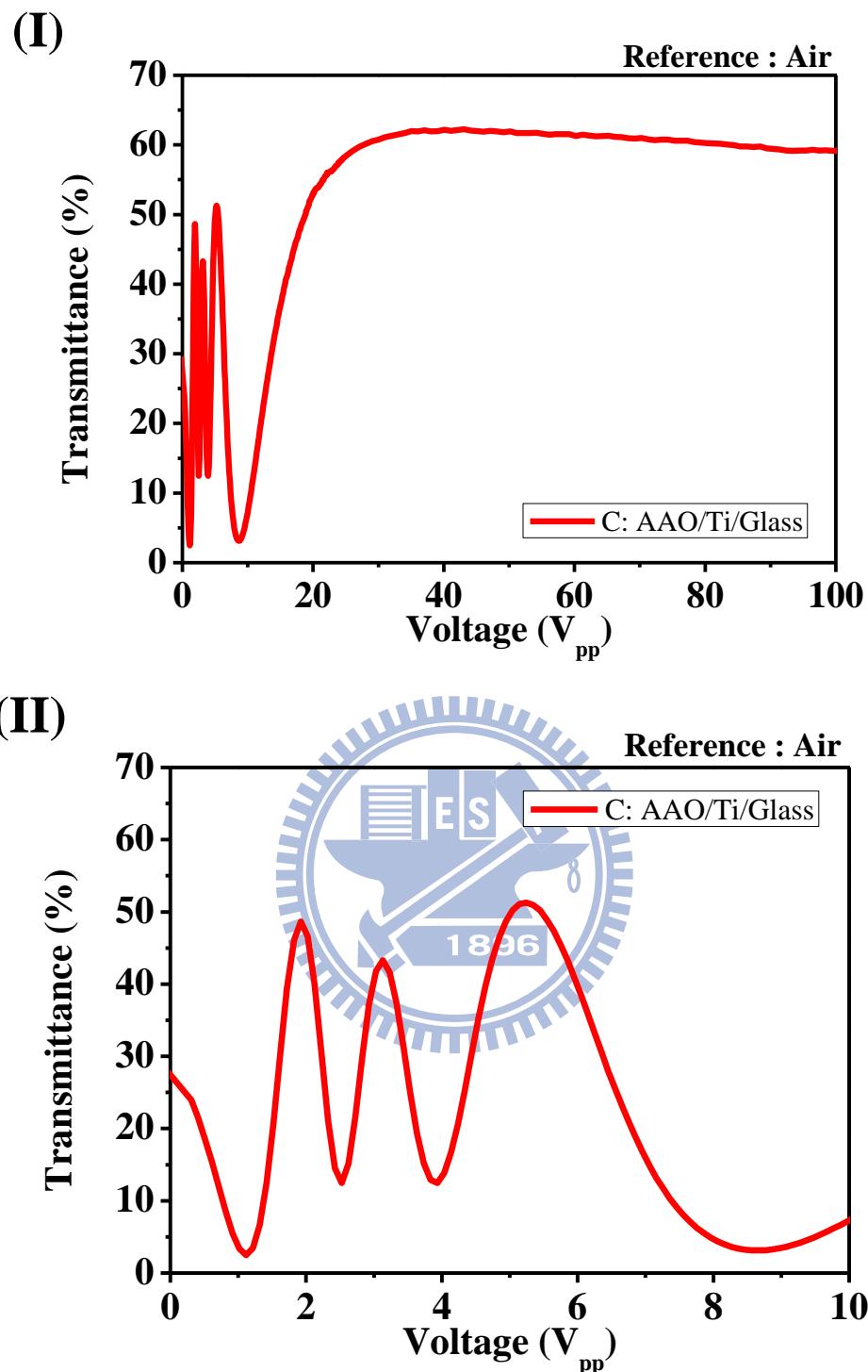


圖 4-2-13 第二種大尺寸具有電極的液晶樣品(AAO/Ti/Glass, C 類)加電壓之穿透率量測圖。(I)電壓  $0 \sim 100 V_{pp}$  對穿透率作圖。(II)電壓  $0 \sim 10 V_{pp}$  對穿透率作圖。

樣品種類	AAO孔洞大小 (nm)	AAO高度 (nm)	液晶分子排列方式	液晶預傾角 (度)
AAO / Glass (A類)	55 ~ 70	450 ~ 500	垂直配向	86 ~ 89
AAO / Ti / O <sub>2</sub> / ITO / Glass (B類)	65 ~ 80	600 ~ 650	高預傾角配向	63 ~ 80
AAO / Ti / Glass (C類)	60 ~ 80	500 ~ 550	高預傾角配向	61 ~ 75

圖 4-2-14 蝕刻 210 秒之不同大尺寸 AAO 樣品，特性與配向結果整理。

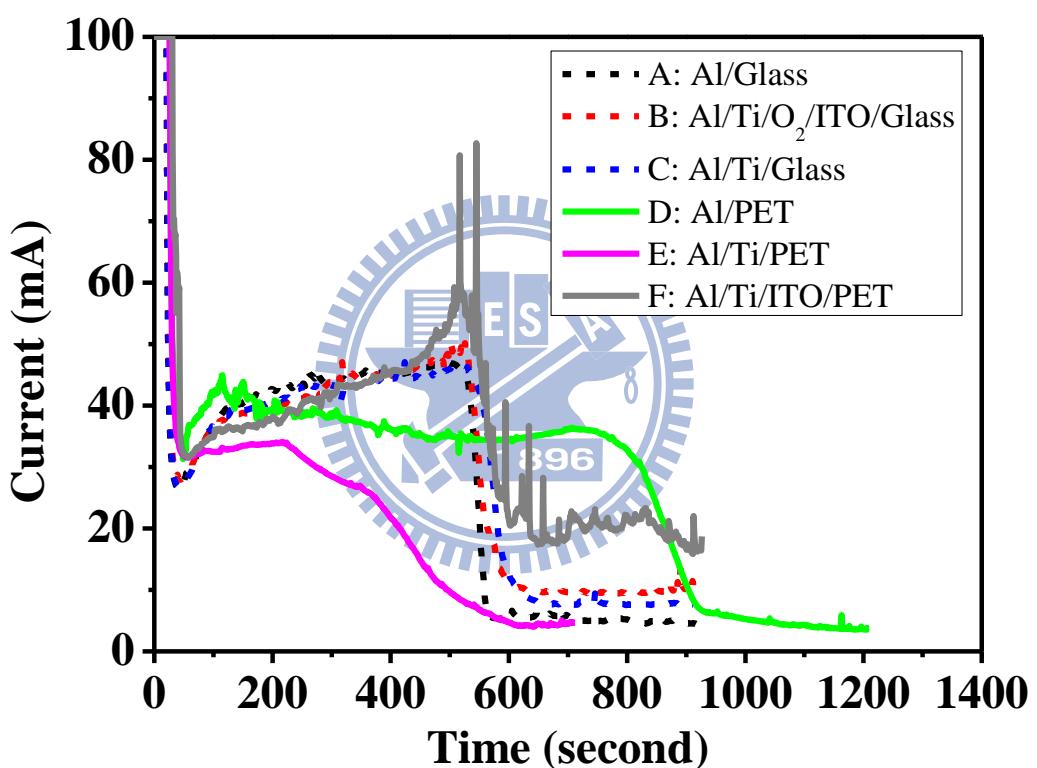


圖 4-3-1 在相同厚度鋁膜，不同 AAO 基板下陽極氧化處理的電流曲線圖。

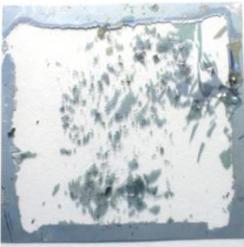
AAO / PET (D類)	AAO / Ti / PET (E類)	AAO / Ti / ITO / PET (F類)
		

圖 4-3-2 類別 D、E 及 F 之大尺寸 AAO 基板照片。

