

國立交通大學

電子物理系碩士班

碩士論文

陽極處理氧化鋁薄膜基板對液晶配向之研究

Study on Liquid Crystal Alignment by Anodic Porous Alumina
substrates

研究生：郭政穎

指導教授：趙如蘋 教授

中華民國九十六年七月

陽極處理氧化鋁薄膜基板對液晶配向之研究

Study on Liquid Crystal Alignment by Anodic Porous Alumina
substrates

研究生：郭政穎

Student: Cheng-Ying Kuo

指導教授：趙如蘋 教授

Advisor: Prof. Ru-Pin Pan

國立交通大學

電子物理系碩士班

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Electrophysics

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

陽極處理氧化鋁薄膜基板對液晶配向之 研究

研究生：郭政穎

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

本研究藉由使用陽極處理氧化鋁薄膜作為配向層，利用控制陽極處理電壓可產生直徑 10-65nm 的奈米孔洞，使得液晶分子產生垂直配向；極角錨定強度最強可達 $8 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ ，因此可作為非常好的垂直配向膜。

製作週期性氧化鋁溝槽部分，本研究初步可得到水平配向與垂直配向的結果，液晶 5CB 在小週期性(2 μm -4 μm)氧化鋁溝槽(300nm)上具有水平配向的結果。在大週期性(10 μm -80 μm)氧化鋁溝槽上，深(600nm)的溝槽具有水平配向的效果；而在淺溝槽(300nm)的基板上則得到垂直配向的結果。

Study on Liquid Crystal Alignment by Anodic Porous Alumina substrates

Student: Cheng-Ying Kuo

Advisor: Dr. Ru-Pin Pan

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

ABSTRACT

We use the anodic alumina oxide film as the alignment layer in the liquid crystal cell. By controlling anodizing voltage, pore arrays with diameters from 10 to 65 nm can be obtained. Nematic liquid crystal molecules can be vertically aligned. The maximum polar anchoring strength of the anodic alumina oxide film is $8 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$; therefore the anodic alumina oxide film is a good alignment layer for vertical alignment.

By constructing the anodic alumina oxide film with periodic groove structure, the homeotropic and homogenous aligned can be obtained with different period and depth. When the period of the structure is between $2\mu\text{m}$ and $4\mu\text{m}$ and the groove depth is 300 nm, the alignment of nematic liquid crystal 5CB is homogenous. However, when the period of the structure is between $10\mu\text{m}$ and $80\mu\text{m}$, and the groove depth is 600 nm, the alignment of nematic liquid crystal is homogenous. Moreover, if the larger period structure with groove depth of 300 nm, the alignment of nematic liquid crystal is homeotropic.

致謝

在修習碩士的這兩年，感謝趙如蘋老師細心的指導，趙老師敏銳的物理直覺與嚴謹的實驗態度，幫助我對科學的研究能有正確的方法與態度，不僅僅是對學術研究上有幫助，這種精神對日常生活也助益良多。

感謝阿達、信穎、雅峰、家任、卓帆、宇泰等學長們在實驗上的教導，當我實驗遇到問題時，學長們也很熱心的教導我實驗的原理以及應該注意的事項，感謝學長在實驗上給我的幫助。還有材料所陳智實驗室張詠湟學長的幫助，讓我可以順利完成實驗。

感謝實驗室的同儕，俊賢、小倩、誌佑，很開心有你們這些同學，在課業、生活上的問題可以一起討論，讓我兩年的研究生期間充滿了樂趣。

感謝實驗室的學弟妹，逸君、天昱、勝嵐、孟秋、昱智，有你們的幫忙讓我們無後顧之憂的衝刺實驗。

最後要感謝我的家人，有你們的支持讓我很放心的完成我的碩士學位，畢業之後就換我來好好孝敬你們了。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	iv
圖表目錄	vii
一、	緒論.....	1
二、	實驗原理.....	3
2-1	陽極氧化鋁原理.....	3
2-2	表面能理論分析.....	5
2-3	樣品間隙的量測原理.....	8
2-4	Conoscopy 原理.....	10
2-5	液晶盒樣品預傾角量測原理.....	13
2-6	極化錨定強度量測原理.....	17
三、	樣品製作與實驗方法.....	22
3-1	樣品製作.....	22
3-1-1	清洗玻璃.....	22
3-1-2	玻璃基板熱蒸鍍鋁膜.....	22
3-1-3	鋁膜玻璃基板陽極氧化處理.....	23
3-1-4	液晶樣品製作.....	23
3-2	週期性陽極氧化鋁溝槽樣品製作.....	24
3-2-1	樣品製程方法一.....	24
3-2-2	樣品製程方法二.....	24
3-3	陽極氧化鋁薄膜結構觀察.....	25

3-4	光譜儀量測.....	26
3-5	表面能量測系統.....	26
3-6	樣品間隙的量測系統.....	26
3-7	Conoscopy 觀察.....	27
3-8	預傾角量測系統.....	27
3-9	極化錨定強度量測.....	27
四、	實驗結果與討論.....	29
4-1	陽極氧化鋁處理反應過程.....	29
4-2	陽極氧化鋁薄膜結構.....	30
4-3	陽極氧化鋁薄膜孔洞大小與陽極處理電壓關係.....	30
4-4	陽極氧化鋁薄膜光譜儀量測結果.....	30
4-5	陽極氧化鋁薄膜水接觸角與陽極處理電壓關係.....	31
4-6	陽極氧化鋁薄膜甘油接觸角與陽極處理電壓關係.....	32
4-7	陽極氧化鋁薄膜表面能結果.....	32
4-8	液晶盒樣品在正交偏光鏡下配向結果.....	32
4-9	液晶盒樣品 Conoscopy 觀測結果.....	33
4-10	液晶盒樣品預傾角與陽極處理電壓關係.....	33
4-11	液晶盒樣品極化錨定強度與陽極處理電壓關係.....	34
4-12	週期性陽極氧化鋁溝槽液晶盒樣品配向結果.....	35
4-12-1	先製作週期性鋁溝槽再陽極處理.....	35
4-12-2	先陽極處理再製作週期性氧化鋁溝槽.....	36
五、	結論與未來展望.....	38
5-1	結論.....	38
5-2	未來展望.....	38

5-2-1	陽極氧化鋁薄膜.....	38
5-2-2	週期性陽極氧化鋁溝槽.....	39
參考文獻	41
附錄 A	85
附錄 B	86



圖 表 目 錄

圖 1-1	不同陽極處理條件所得陽極氧化鋁結構 SEM 影像.....	43
圖 1-2-1	T. Maeda et al. 陽極氧化鋁薄膜 SEM 影像.....	44
圖 1-2-2	T. Maeda et al. 液晶傾角與陽極處理電壓關係圖.....	44
圖 1-2-3	T. Maeda et al. 陽極氧化鋁薄膜孔洞大小與電壓關係圖....	44
圖 2-1-1	電解電壓大小與陽極氧化鋁的孔徑關係圖.....	45
圖 2-1-2	鋁在陽極氧化處理時擴張過程.....	45
圖 2-1-3	氧化鋁表面部分電場的過程.....	46
圖 2-2	氣、液、固三相力平衡示意圖.....	46
圖 2-3	光入射空樣品示意圖.....	47
圖 2-4-1	conoscopy 裝置示意圖.....	47
圖 2-4-2	當光穿過液晶樣品時的情況.....	47
圖 2-4-3	液晶分子平行玻璃基板與垂直玻璃基板的 conoscopy 的 圖形.....	48
圖 2-5-1	光徑示意圖.....	48
圖 2-5-2	穿透率 $I(\varphi)$ 對 φ 作圖，圖中顯示穿透率對稱點即為最大 相位延遲的入射角.....	49
圖 2-6	外加磁場時液晶的分佈情形.....	50
圖 3-1-1	陽極氧化鋁裝置圖.....	51
圖 3-1-2	一次陽極處理反應流程.....	51

圖 3-1-3	兩次陽極處理反應流程.....	52
圖 3-2-1	週期性陽極氧化鋁溝槽樣品，製程方法一.....	52
圖 3-2-2	週期性陽極氧化鋁溝槽樣品，製程方法二.....	53
圖 3-4	光譜儀量測系統示意圖.....	53
圖 3-5	接觸角量測系統示意圖.....	54
圖 3-6-1	厚度量測系統示意圖.....	54
圖 3-6-2	光強度及相對應的旋轉平台之旋轉角度.....	55
圖 3-7	Conoscopy 系統示意圖.....	55
圖 3-8	預傾角量測系統示意圖.....	56
圖 3-9-1	極化錨定強度量測系統示意圖.....	56
圖 3-9-2	外加磁場下，液晶樣品之穿透率變化數據圖.....	57
圖 3-9-3	將圖 3-9(b)數據轉換成相位延遲與理論式子做擬合.....	57
圖 4-1-1	一次陽極處理電流與時間關係圖.....	58
圖 4-1-2	兩次陽極處理電流與時間關係圖.....	58
圖 4-2-1	一次陽極處理不同電壓下的氧化鋁表面結構.....	59
圖 4-2-2	兩次陽極處理不同電壓下的氧化鋁表面結構.....	59
圖 4-3	陽極氧化鋁孔洞直徑與陽極處理電壓關係圖.....	60
圖 4-4-1	空氣當作參考，一次陽極處理的光譜結果.....	61
圖 4-4-2	空氣當作參考，兩次陽極處理的光譜結果.....	61

圖 4-4-3	ITO 玻璃當作參考，一次陽極處理的光譜結果.....	62
圖 4-4-4	ITO 玻璃當作參考，兩次陽極處理的光譜結果.....	62
圖 4-5	陽極氧化鋁水接觸角與陽極處理電壓關係圖.....	63
圖 4-6	陽極氧化鋁甘油接觸角與陽極處理電壓關係圖.....	63
圖 4-7	陽極氧化鋁表面能與陽極處理電壓關係圖.....	64
圖 4-8-1	正交偏光鏡中陽極氧化鋁液晶樣品配向結果.....	65
圖 4-8-2	正交偏光鏡中陽極氧化鋁液晶樣品旋轉 45°.....	65
圖 4-8-3	正交偏光鏡中陽極氧化鋁液晶樣品傾一角度.....	66
圖 4-9	陽極氧化鋁液晶樣品 conoscopy 結果.....	66
圖 4-10	陽極氧化鋁液晶傾角與陽極處理電壓關係圖.....	67
圖 4-11-1	陽極氧化鋁液晶樣品錨定強度與陽極處理電壓關係圖....	68
圖 4-11-2	陽極氧化鋁液晶樣品錨定強度與陽極處理電壓關係圖....	68
圖 4-11-3	陽極氧化鋁液晶樣品錨定強度與陽極處理電壓關係圖....	69
圖 4-11-4	陽極氧化鋁液晶樣品錨定強度與陽極處理電壓關係圖....	69
圖 4-12-1-1	光學顯微鏡觀察 2-4 μ m 週期性氧化鋁溝槽.....	70
圖 4-12-1-2	光學顯微鏡觀察 10-80 μ m 週期性鋁溝槽.....	71
圖 4-12-1-3	光學顯微鏡觀察 10-80 μ m 週期性氧化鋁溝槽.....	72
圖 4-12-1-4	FESEM 觀察 10-20 μ m 週期性氧化鋁溝槽.....	73
圖 4-12-1-5	FESEM 觀察 60-80 μ m 週期性氧化鋁溝槽.....	73

圖 4-12-1-6	正交偏光鏡中週期性氧化鋁溝槽液晶樣品配向結果.....	74
圖 4-12-1-7	正交偏光鏡中週期性氧化鋁溝槽液晶樣品配向結果.....	75
圖 4-12-1-8	正交偏光鏡中週期性氧化鋁溝槽液晶樣品配向結果.....	76
圖 4-12-1-9	正交偏光鏡中週期性氧化鋁溝槽液晶樣品配向結果.....	77
圖 4-12-1-10	週期性氧化鋁溝槽液晶樣品液晶傾角與溝槽間距關係圖	78
圖 4-12-1-11	週期性氧化鋁溝槽液晶樣品液晶傾角與溝槽間距關係圖	78
圖 4-12-2-1	光學顯微鏡觀察 20-80 μ m 週期性正光阻溝槽邊緣.....	79
圖 4-12-2-2	光學顯微鏡觀察 20-80 μ m 週期性正光阻溝槽.....	79
圖 4-12-2-3	光學顯微鏡觀察 20-80 μ m 週期性氧化鋁溝槽邊緣.....	80
圖 4-12-2-4	光學顯微鏡觀察 20-80 μ m 週期性氧化鋁溝槽.....	80
圖 4-12-2-5	FESEM 觀察 20-40 μ m 週期性氧化鋁溝槽.....	81
圖 4-12-2-6	FESEM 觀察 60-80 μ m 週期性氧化鋁溝槽.....	81
圖 4-12-2-7	FESEM 觀察 60 μ m 週期性氧化鋁溝槽側面.....	82
圖 4-12-2-8	正交偏光鏡中週期性氧化鋁溝槽液晶樣品配向結果.....	83
表 1	光譜儀各項參數設定.....	84

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摩刷聚亞醯胺薄膜[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[5-11](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]，如圖 1-1，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。

2004 年 T. Maeda 和 K. Hiroshima et al. 利用陽極氧化鋁薄膜當作配向層使液晶產生配向[12]，但其陽極氧化鋁孔洞結構並不規則且均勻如圖 1-2(a)(b)，配向效果與孔洞大小並無明顯的結果，如圖 1-3 及圖 1-4。本研究主題探討陽極氧化鋁薄膜的高密度多孔洞特性，包括表面結構、表面能和光譜分析；以及利用陽極氧化鋁薄膜作為配向層研究液晶的配向效果，如：液晶樣品的液晶傾角和液晶的表面定向強度討論。

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

第二章 實驗原理

2-1 陽極氧化鋁原理

陽極氧化鋁結構具有高密度多孔性此外還有大面積、高均勻性和穩定的化學特性等等優點，利用不同電解液和陽極處理電壓可控制孔洞的直徑與長度[7-8] [10]，如圖 2-1-1。因為這些優點，近年來陽極氧化鋁被廣泛地應用在奈米尺度領域的研究。

陽極氧化鋁的成長機制如圖 2-1-2 所示[7]，電場會使在氧化物和電解液介面的氧化物溶解；而在金屬與氧化物介面則造成氧化物向上生成。由於(O^{2-}/OH^-)離子從電解液游離至孔洞底部的氧化物層中；同時 Al^{3+} 離子會遷移到氧化物層中再進入到電解液中， Al^{3+} 離子漂流到電解液中是為了多孔氧化物生成的準備，當 Al^{3+} 離子漂流到氧化物與電解液的介面時，會和 O^{2-} 離子結合促成氧化物的生成，在金屬和氧化物的介面上會擴大形成氧化物。在孔洞底部的氧化反應的同時，氧化鋁會在垂直的方向延伸，因此孔洞的管壁會向上延伸。實驗上可以觀察到多孔氧化鋁與鋁的相對厚度會與外加電壓和電解液濃度有關[7]。

而在陽極處理的第一階段，孔洞剛形成的細節如圖 2-1-3 [11]，當外加電場逐漸增加時，會有部分電場集中在氧化鋁的表

面，而這些部分的面積會比其他區域有更高的反應速率(如氧化物與電解液的介面氧化物溶解的反應；底部金屬與氧化物介面氧化物生成的反應)。而這些反應較快的區域將是為第二階段所準備的預先孔洞，之後第二階段反應則與圖 2-1-2 相同。當 Al^{3+} 離子與 O^{2-} 離子在表面形成 Al_2O_3 的同時，這些離子也會因為預先孔洞區域的高集中電壓與高反應速率而溶解到電解液中，因此在完成二次陽極處理後我們便可得到垂直於表面的孔洞結構。



2-2 表面能理論分析

薄膜的親水(hydrophilic)、疏水(hydrophobic)性質受到很多因素的影響，主要是與薄膜表面的化學結構有關，同時也跟表面的粗糙程度有關係。當一基板的表面能(surface energy)較水分子的表面張力(surface tension)低，水分子間的作用力會大於水與基板之間的作用力，因此表現出疏水性，滴於基板上的水滴接觸角(contact angle)會很大[13]。若滴於基板上的液體並非水，也會有類似的親水、疏水性質，因此我們統一用 hydrophilic 和 hydrophobic 來表示之。

目前無法直接由儀器測量固體的表面能，只能用西元 1805 年 Young 提出的氣液固三相力平衡關係式間接來求得，如圖 2-2 所示：

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} \quad (2-2-1)$$

其中 γ_{SV} 為固氣界面的表面能， γ_{LV} 為液氣界面的表面能， γ_{SL} 為固液界面的表面能， θ 為接觸角。由於氣相的作用力遠小於液相和固相，因此固氣界面和液氣界面的表面能約等於固體及液體本身的表面能，力平衡關係式可改寫為：

$$\gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta = \gamma_S \quad (2-2-2)$$

表面能又可分為極性項(polar component)和分散項(或非極性項)(dispersive or non-polar component)兩項，如固體的表面能(γ_s)可分解為固體表面能極性項(γ_s^p)和分散項(γ_s^d)兩項：

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad (2-2-3)$$

極性項是表面的氫鍵(hydrogen bonds)、共價鍵(covalent bonds)及偶極偶極力(dipole-dipole interactions)，分散項是表面的凡得瓦力(van der Waals forces)，也就是電子圍繞著原子或分子的作用力。

Young 方程式中的 γ_L 可由文獻中取得， γ_s 為我們的未知數，但 γ_{SL} 則為一無法測量之值，為了消去 γ_{SL} 項，有許多不同的計算方程式，其中較常用的有兩個：

(1) 1969 年 Owens 與 Wendt 提出 geometric mean equation：

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} + \sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d}) \quad (2-2-4)$$

又稱為 Owens-Wendt equation。

(2) 1971 年 Wu 提出 acid-base equation：

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}) \quad (2-2-5)$$

其中 LW、(+)、(-)分別代表 Lifshitz-van der Waals 分量、路易士酸分量及路易士鹼分量。本實驗接觸角的量測系統採用 Owens-Wendt equation 來計算固體的表面能。Owens 與 Wendt 利用幾何平均法(geometric mean)將 γ_{SL} 代換，再結合 Young 方程式：

$$\begin{aligned}\gamma_{SL} &= \gamma_S + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} + \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d}) = \gamma_S - \gamma_L \cos \theta \\ \therefore \gamma_L (1 + \cos \theta) &= 2(\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} + \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d})\end{aligned}\quad (2-2-6)$$

式中的接觸角 θ 可由測量得知，液體的極性 γ_L^P 及分散項 γ_L^d 為已知，固體表面的極性 γ_S^P 及分散項 γ_S^d 為未知數，因此需有兩方程式方可求解，一般選用一極性液體(已知 γ_{L1} 、 γ_{L1}^P 與 γ_{L1}^d 值)及一非極性液體(已知 γ_{L2} 、 γ_{L2}^P 與 γ_{L2}^d 值)對基板測量接觸角[14][15]。但是文獻中常使用的非極性液體二碘甲苯(diiodomethane)具有毒性，因此我們實驗中採用水及甘油(glycerol, $C_3H_5(OH)_3$)兩種液體。將已知的表面能(水的極性項 $\gamma_{L1}^P=51.0$ mN/m、非極性項 $\gamma_{L1}^d=21.8$ mN/m，甘油的極性項 $\gamma_{L2}^P=26.4$ mN/m、非極性項 $\gamma_{L2}^d=37.0$ mN/m)與量得的接觸角 θ_1 、 θ_2 帶回(2-2-6)式，藉由兩個聯立方程式，即可求得固體的表面能。[16]

2-3 樣品間隙的量測原理[17]

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

入射的雷射光經過空樣品後形成部分反射及部分透射，假設兩道光分別為 Ray 1 與 Ray 2，由圖 2-3 可知 Ray 1 為兩次反射透光與 Ray 2 為一次透光相干涉，本量測方式就是利用改變 Ray 1 與 Ray 2 的入射角度 θ 來量測干涉條紋的強度變化，進而推導出液晶樣品間隙厚度。

由圖可知，Ray 1 兩次反射透光與 Ray 2 一次透光的光程差為：

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

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

$$\begin{aligned}2d \cos \theta_1 &= m\lambda \\ 2d \cos \theta_2 &= (m+n)\lambda\end{aligned}\quad m, n \text{ 均為整數}\tag{2-3-2}$$

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

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

利用（2-3-4）式， θ_1 與 θ_2 為兩極大值的角度， n 為 θ_1 與 θ_2 間的極小值個數，由此即可算出樣品的間隙厚度。



2-4 Conoscopy 原理

Conoscopy 是一種利用圖形觀察的方法來辨別液晶分子在樣品內所排列的情形，它是利用光的穿透度與光程差的關係而發展的一種檢驗樣品配向效果的技術。這種方法的好處就是可以很快就看出樣品製作的好壞，而且還不會破壞樣品構。其實驗原理可以圖2-4-1的裝置圖作解說， α_0 為光線在液晶裡面沿著光軸所行進的路線與 z 軸的夾角， α_{air} 為光線出射到空氣中所行進的路線與 z 軸的夾角。

考慮當光穿過液晶時之穿透度為


$$T = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\delta}{2} \quad (2-4-1)$$

其中 δ 為光程差，其表示式如下

$$\delta = \frac{2\pi \cdot d}{\lambda \cos \alpha} \sin^2(\alpha - \psi) \Delta n \quad (2-4-2)$$

其中 d 為液晶厚度， λ 為光線的波長， α 為光線在液晶中行進的路線與 z 軸的夾角， ψ 為光軸與 z 軸的夾角。如圖2-4(c)一般液晶分子的 $\Delta n \ll n_e, n_o$ ，即 $n_e \doteq n_o$ ，在圖2-4-2中， α 為光折射路徑與 z 軸的夾角， ψ 為光軸與 z 軸的夾角， θ 為光軸與 y 軸的夾角，則光程差 δ 可寫成：

$$\delta = kd \sec \alpha \cdot n_{eff} - kd \sec \alpha \cdot n_o = \frac{2\pi \cdot d}{\lambda \cos \alpha} (n_{eff} - n_o) \quad (2-4-3)$$

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

所以

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

$$\delta = \frac{2\pi \cdot d}{\lambda \cos \alpha} (n_{eff} - n_o) = \frac{2\pi \cdot d}{\lambda \cos \alpha} \sin^2(\alpha - \psi) \Delta n \quad (2-4-5)$$

所以光穿透強度為

$$T = \frac{1}{2} \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad (2-4-6)$$

$$\therefore T = \frac{1}{2} \sin^2 \left[\frac{\pi \cdot d}{\lambda \cos \alpha} \sin^2(\alpha - \psi) \Delta n \right] \quad (2-4-7)$$

因此我們得到光穿透度 T 的函數，由上式我們可知光穿透度 T 為 \sin^2 平方週期性循環的關係，所以我們在螢幕上可以看到由中心到外圍有明暗條紋變化。另外由光透度的式子中我們可以發現，若光線沿著 z 軸方向垂直入射($\alpha=0^\circ$)，液晶分子為垂直排列($\psi=0^\circ$)，則光穿透度為最小，因此圖形的中心即為暗紋。

圖 2-4-3 為液晶分子平行玻璃基板和垂直玻璃基板的 Conoscopy 圖形，左邊的圖形為液晶分子平行玻璃基板的 Conoscopy 的圖形，而右邊的圖形則為液晶分子垂直玻璃基板的 Conoscopy 的圖形。



2-5 液晶盒樣品預傾角量測原理[18]

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

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

首先推導這兩道光的相位延遲（phase retardation）。在考慮預傾角的情形下，圖 2-5-1 為單層液晶的光徑圖，其中，

$$\begin{aligned}\hat{n} &= (\cos \alpha, 0, \sin \alpha) \\ \hat{k} &= (\sin \varphi, 0, \cos \varphi) \\ \hat{k}_e &= (\sin \varphi_e, 0, \cos \varphi_e) \\ \hat{k}_o &= (\sin \varphi_o, 0, \cos \varphi_o)\end{aligned}\tag{2-5-1}$$

\hat{n} = 液晶分子的光軸單位向量

\hat{k} = 入射光的波數

\hat{k}_e = 非尋常光(e-ray)的波數

\hat{k}_o = 尋常光(o-ray)的波數

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

$$\cos \theta = \hat{n} \cdot \hat{k}_e = (\cos \alpha \sin \varphi_e + \sin \alpha \cos \varphi_e)\tag{2-5-2}$$

又在折射邊界，入射光與則射光需滿足 Snell's Law，則可得：

$$\cos \varphi = n_e \sin \varphi_e = n_o \sin \varphi_o \quad (2-5-3)$$

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

$$n_o = n_o$$

$$n_e(\theta) = \left(\frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} \right)^{-1/2} \quad (2-5-4)$$

由圖 2-5(a)，o-ray 由 A→B 的光程為：

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

e-ray 由 A→B' 的光程為：

$$OPL_{e-ray} = n_e(\theta) \frac{dz}{\cos \varphi_e} + \left(\frac{dz}{\tan \varphi_o} - \frac{dz}{\tan \varphi_e} \right) \sin \varphi \quad (2-5-6)$$

由 (2-4-5)、(2-4-6) 可知 o-ray 與 e-ray 的光程差為：

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

$$= dz \left[\frac{n_e(\theta)}{\cos \varphi_e} + \left(\frac{1}{\tan \varphi_o} - \frac{1}{\tan \varphi_e} \right) \sin \varphi - \frac{n_o}{\cos \varphi_o} \right] \quad (2-5-7)$$

由 (2-5-2)、(2-5-3)、(2-5-4) 將 $n_e(\theta)$ 以 n_e 、 n_o 、 α 、 φ 代換，則此兩道光的光程差 $\delta(\varphi)$ 為：

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

$$= \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d OPD_{o-ray} - OPD_{e-ray} \quad (2-5-8)$$

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

其中

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

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

$$- \frac{1}{b} (1 - b^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} \quad (2-5-9)$$

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

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

由 Jones matrix method 水平配向液晶樣品可得到[19]

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

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：

$$I(\varphi) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\delta(\varphi)}{2} \quad (2-5-10)$$

將所量測到的穿透率 $I(\varphi)$ 對 φ 作圖，其模擬圖如圖 2-5-2，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 $\delta(\varphi)$ 對 φ 微分：

$$\frac{d\delta(\varphi)}{d\varphi} = \frac{d}{d\varphi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} d \cdot f(\alpha, \varphi) \right) = \frac{df(\alpha, \varphi)}{d\varphi} = 0 \quad (2-5-11)$$

$$\begin{aligned} \frac{df(\alpha, \varphi)}{d\varphi} &= \frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \cos \varphi \\ &+ \frac{a^2 b^2}{c^3} \cos \varphi \sin \varphi \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &- b \cos \varphi \sin \varphi (1 - b^2 \sin^2 \varphi)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2-5-12)$$

當 $\varphi = \varphi_x$ 時：

$$\begin{aligned} &\frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \cos \varphi_x \\ &- \frac{a^2 b^2}{c^3} \cos \varphi_x \sin \varphi_x \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi_x \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &+ b \cos \varphi_x \sin \varphi_x (1 - b^2 \sin^2 \varphi_x)^{-\frac{1}{2}} = 0 \end{aligned} \quad (2-5-13)$$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha - \frac{a^2 b^2}{c^3} \sin \varphi_x \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi_x \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &+ b \sin \varphi_x (1 - b^2 \sin^2 \varphi_x)^{-\frac{1}{2}} = 0 \end{aligned} \quad (2-5-14)$$

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)， 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 代入 (2-5-14)，因 n_e 、 n_o 均已知，解此方程式即可得到預傾角 α 。



2-6 極化定向強度量測原理[20]

表面定向強度是指液晶分子與玻璃基板上的配向膜之間的作用力強度。一般會由於不同的配向方式，而有不同的定向強度。

考慮向列型液晶在直角座標系統下，在 $z=0$ 與 $z=d$ 平面之間向列型液晶厚度為 d ，當液晶層受沿著 x 軸方向外加磁場作用時，位於 x - z 平面上的液晶的方向子，會沿著磁場方向也就是 x 軸方向排列，如圖 2-6。液晶方向子與 z 軸之間所旋轉的角度寫為 $\theta(z)$ ，若兩基板的定向強度相同時，旋轉的角度會以 $z=d/2$ 平面為對稱。根據 Oseen 和 Frank 的 elastic continuum 理論，當液晶受到 x 軸方向磁場作用時，液晶分子的自由能 F 寫成

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

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

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

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

$f(z)$ 函數為

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

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

k_{33} 為彎曲彈性係數(bend elastic constant)

χ_a 為磁化率異方性(magnetic anisotropy)

A 為表面定向強度

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

θ_p 為液晶在基板表面的預傾角

根據 Euler-Lagrange Equation

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

此方程式表示在平衡時力矩為零

因此

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

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

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

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

由

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

可得到

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

假設

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left[\frac{1}{2} (k_{11} \sin^2 \theta(z) + k_{33} \cos^2 \theta(z)) \left(\frac{d\theta(z)}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} \chi_a H^2 \sin^2 \theta(z) \right] = \\ (k_{11} \sin \theta \cos \theta - k_{33} \cos \theta \sin \theta) \left(\frac{d\theta(z)}{dz} \right)^3 - \chi_a H^2 \sin \theta(z) \cos \theta(z) \left(\frac{d\theta(z)}{dz} \right) \end{aligned} \quad (2-6-12)$$

由微分為零可知

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

由邊界條件 $z=0$ 力矩平衡可得

$$\begin{aligned} (k_{11} \sin^2 \theta_o + k_{33} \cos^2 \theta_o) \left(\frac{d\theta}{dz} \right)_o \\ - A \sin(\theta_o - \alpha) \cos(\theta_o - \alpha) = 0 \end{aligned} \quad (2-6-14)$$

可改寫成

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

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

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

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

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

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

將式子 2-6-18 代入 2-6-17 式以消去 H ，再將 $z=0$ ，即 $\theta=\theta_o$ 時

之形式代入 2-6-15 式，取代 $\left(\frac{d\theta}{dz} \right)_o$ 便可導出 2-6-19 式

$$\chi_a \left\{ \frac{2}{d} \left(\frac{1}{\sqrt{\chi_a}} \right) \int_{\theta_o}^{\theta_m} \left(\frac{k_{11} \sin^2 \theta + k_{33} \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_m} \right)^{1/2} d\theta \right\}^2 \times \frac{\sin^2 \theta_o - \sin^2 \theta_m}{k_{11} \sin^2 \theta_o + k_{33} \cos^2 \theta_o} = \left[\frac{A \sin(\theta_o - \alpha) \cos(\theta_o - \alpha)}{k_{11} \sin^2 \theta_o + k_{33} \cos^2 \theta_o} \right]^2 \quad (2-6-19)$$

由此式，我們可由數值方法求得在任一特定 A 值下 $\theta_o(H)$ 與 $\theta_m(H)$ 的關係。

我們若將液晶元件置於 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° ，當磁場改變時則穿透強度隨磁場變化其強度關係為：

$$I(H) = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\delta(H)}{2} \quad (2-6-20)$$

其中相位延遲 $\delta(H)$ 為

$$\delta(H) = \frac{4\pi}{\lambda} \int_0^{d/2} [n_{eff}(\theta) - n_o] dz \quad (2-6-21)$$

$$\frac{1}{n_{eff}^2} = \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} \quad (2-6-22)$$

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

式子(2-6-17)可改寫成

$$dz = \frac{1}{\sqrt{\chi_a} H} \left(\frac{k_{11} \sin^2 \theta + k_{33} \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_m} \right)^{1/2} d\theta \quad (2-6-23)$$

所以將式子(2-6-23)、(2-6-22)代入式子(2-6-21)可得到

$$\delta(H) = \frac{4\pi \cdot n_o}{\lambda} \frac{1}{\sqrt{\chi_a} H} \int_{\theta_o}^{\theta_m} \left[\frac{n_e}{(n_o^2 \sin^2 \theta + n_e^2 \cos^2 \theta)^{1/2}} - 1 \right] \times \left(\frac{k_{11} \sin^2 \theta + k_{33} \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta - \sin^2 \theta_m} \right)^{1/2} d\theta \quad (2-6-24)$$

我們可以在實驗上量測穿透率與 H 之關係並轉換成相位延遲 $\delta(H)$ 將實驗數據與式子 (2-6-24) 做擬合而可得到定向強度 A 的大小，程式如附錄 A。

此外我們還可將實驗數據相位延遲 $\delta(H)$ 藉由 Labview 程式找出臨界磁場再代入式子(2-6-25)

$$\cot\left(\frac{\frac{\pi}{2} H_{th}}{\left(\frac{\pi}{d}\right) \sqrt{\frac{k_{33}}{\chi_a}}}\right) = \frac{\pi \cdot k_{33} H_{th}}{d \cdot A \left(\frac{\pi}{d}\right) \sqrt{\frac{k_{33}}{\chi_a}}} \quad (2-6-25)$$

便可以求得定向強度 A 。Labview 程式計算臨界磁場程式如附錄 B。

第三章 樣品製作與實驗方法

3-1 樣品製作

3-1-1 清洗玻璃

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

3-1-2 玻璃基板熱蒸鍍鋁膜

1. 將清潔乾淨的玻璃基板以真空膠帶貼在包覆鋁箔紙的晶片（wafer）上，ITO 面貼在晶片上，無 ITO 面朝上。
2. 我們使用高純度的鋁錠(99.99%)，利用交大奈米中心的熱阻絲

蒸鍍機(Thermal coater)在玻璃基板上蒸鍍鋁薄膜。

3-1-3 鋁膜玻璃基板陽極氧化處理

1. 將鍍上鋁的玻璃基板當作陽極，並使用鉑當作陰極，進行陽極處理。裝置如圖 3-1(a)。
2. 陽極處理製程使用 10°C 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)濃度 3wt%當作電解液，並以磁石以 200rpm轉速作均勻攪拌，使用KEITHLEY 2410 電源電錶(Source meter)給一固定外加電壓並同時紀錄電流-時間曲線，直至電流趨近於零，表示鋁薄膜均電解成不導電之氧化鋁薄膜。
3. 在進行兩次陽極處理前，先紀錄一次陽極處理的時間為 t 如圖 3-1(b)，兩次陽極處理製程即將陽極處理時間分成兩部分 t_1 與 t_2 ：
 - I. 設定 t_1 為第一次反應時間，進行第一次陽極處理。
 - II. 將第一次陽極處理的氧化鋁置入 60°C 鉻酸 1.5wt%與磷酸 6wt%混合液 40 分鐘，完整移除第一次陽極處理產生的氧化鋁。
 - III. 設定第二次陽極處理的時間 t_2 ，進行第二次陽極處理來控制氧化鋁的厚度。兩次陽極處理流程如圖 3-1(c)。

3-1-4 液晶樣品製作

1. 將陽極處理完的基板以 3-1-1 的標準流程再次清洗基板，將清洗完的基板對切成兩片 $10 \times 20 \text{ mm}^2$ 。

2. 將兩片陽極氧化鋁薄膜基板夾一間隙物 Mylar(spacer) 23 μ m 形成一空樣品，並測量其厚度。
3. 測量完空樣品厚度後便灌入液晶(5CB, $T_c=36.5^{\circ}\text{C}$)，置入烤箱加熱到isotropic state (60°C)，再關烤箱自然回到室溫。

3-2 週期性陽極氧化鋁溝槽樣品製作

3-2-1 樣品製程方法一：先做鋁溝槽再做陽極處理，圖 3-2-1。

1. 如同 3-1-1 步驟標準清洗流程清洗玻璃基板。
2. 如同 3-1-2 步驟交大奈米中心熱阻絲蒸鍍鋁薄膜。
3. 在鋁薄膜玻璃基板上以旋轉塗佈機(spin-coater)鍍上正光阻，第一階段 1000rpm 10 秒將光阻甩均勻，第二階段 5000rpm 20 秒將光阻甩薄，上光阻後以 100°C 軟烤 4 分鐘。
4. 基板在軟烤完後使用曝光機將光阻曝光，再以顯影液顯影去除光阻，接著以 120°C 硬烤 4 分鐘，硬烤完後將基板置入鋁蝕刻液 45°C 鋁蝕刻液(CH_3COOH 、 H_3PO_4 、 HNO_3 和 H_2O)蝕刻出所要的週期性鋁溝槽。
5. 以丙酮去除鋁溝槽上的光阻。
6. 如同 3-1-3 步驟製作陽極氧化鋁溝槽。
7. 在光學顯微鏡下對準兩片陽極氧化鋁溝槽樣品，如同 3-1-4 製作液晶樣品。

3-2-2 樣品製程方法二：先做陽極氧化鋁再做溝槽，圖 3-2-2。

1. 如同 3-1-1 步驟標準清洗流程清洗玻璃基板。
2. 如同 3-1-2 步驟交大奈米中心熱阻絲蒸鍍鋁薄膜。
3. 如同 3-1-3 做鋁膜玻璃基板陽極氧化處理。
4. 在陽極氧化鋁薄膜玻璃基板上以旋轉塗佈機(spin-coater)鍍上正光阻，第一階段 1000rpm 10 秒將光阻甩均勻，第二階段 5000rpm 20 秒將光阻甩薄，上光阻後以 100°C 軟烤 4 分鐘。
5. 基板在軟烤完後使用曝光機將光阻曝光，再以顯影液顯影去除光阻，接著以 120°C 硬烤 4 分鐘。
6. 硬烤完後將基板置入 60°C 鉻酸 1.5wt%與磷酸 6wt%混合液 10 分鐘蝕刻出所要的週期性鋁溝槽。
7. 以丙酮去除陽極氧化鋁溝槽上的光阻。
8. 在光學顯微鏡下對準兩片陽極氧化鋁溝槽樣品，如同 3-1-4 步驟製作液晶樣品。



3-3 陽極氧化鋁薄膜結構觀察

製作完成的陽極氧化鋁薄膜為透明的，且由於所產生的孔洞大小非常小，所以使用交大奈米中心高解析度場射掃描電子顯微鏡 (High-Resolution Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4700i) 觀察。在陽極處理結束之後將陽極氧化鋁薄膜基板使用丙酮、甲醇、去離子水以超音波震盪器清洗，100°C 烤乾水氣，把基板切一小塊 $3 \times 8 \text{ mm}^2$ 貼在載台上，由於陽極氧化鋁是絕緣的金屬氧化物，而所使用的玻璃基板也是絕緣體，所以在觀察場發射掃描式電子顯微鏡

(FESEM)前，必須先鍍一層白金以提供導電性。

3-4 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3-4，實驗前先將光源打開暖機15-20分鐘。暖機完打開電腦設定各項參數，參數如表1。使用檔光板將光源的光擋住設定為Dark；再將木板移除將空氣設定為參考光(Reference)，接著將樣品放入樣品置放台上，便可紀錄下陽極氧化鋁薄膜樣品的穿透光譜。



3-5 表面能量測系統

圖 3-5 為接觸角(Contact angle)量測系統之示意圖，將陽極處理後的試片，由滴管控制等量的去離子水(D.I. water)和甘油(glycerol, $C_3H_5(OH)_3$)滴於試片上，用CCD擷取影像，經由電腦利用照光後的液滴與週遭環境的高對比來判斷接觸角的大小。

3-6 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。將未灌液晶的空樣品，置於旋轉平台上，其入射光與液晶樣

品的關係示意圖如圖 3-6-1。記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 3-6-2 的數據圖，從圖中任意選取兩穿透極大值，讀取對應之角度 θ_1 、 θ_2 ，並計算此二極大值間的波谷數目 Δm ，代入式子(2-3-4)中即可得到空樣品的間隙值大小。

3-7 Conoscopy 觀察

圖 3-7 為 Conoscopy 系統示意圖，平行光源經過透鏡後產生聚焦光源，使入射光具有很大的入射角度，光經過一對偏振片與樣品後在屏幕(CCD)成像，再經由軟體擷取影像。

3-8 預傾角量測系統

預傾角的量測方法有多種，本實驗中使用 Crystal rotation method，量測裝置系統如圖 3-8，將空樣品灌入向列型液晶，利用旋轉液晶元件，改變入射光與液晶元件的角度，利用最大相位延遲時之入射角與穿透率曲線的關係，再經過計算即可以得到預傾角 α 。

3-9 極化定向強度量測

將液晶元件置於一對正交的偏振片之間，系統如圖 3-9-1，並使第一片偏極片之偏極方向與第一層液晶分子夾 45° ，利用步進馬達使磁鐵靠近液晶樣品，也就是改變磁場大小量測穿透率之變化，如圖 3-9-2，再將實驗上量測到的穿透率之數據轉換成相位

延遲 δ 數據與理論式子(2-6-24)做擬合，如圖 3-9-3 而得到定向強度 A 的大小。



第四章 實驗結果與討論

4-1 陽極氧化鋁處理反應過程

將電源電錶(sorce meter)陽極處理的數據以 Origin 軟體做圖，如圖 4-1-1、圖 4-1-2。圖 4-1-1 為一次陽極處理電流與時間關係圖，可以發現隨著陽極處理電壓增大，電流也隨之增大，而反應時間則縮短。但從圖 4-1-1 中可以發現當陽極處理電壓從大於 50V 開始，電流會維持在 21mA，反應時間也保持固定。也就是目前所使用的系統，陽極處理電壓在超過 50V 之後，電流會被限制在 21mA，如欲將反應的電流增大，必須選擇功率較大的電源電錶。

圖 4-1-2 為兩次陽極處理，圖中虛線為第一次陽極處理反應，第二次陽極處理前使用 60°C 鉻酸與磷酸混合液將第一次陽極處理的氧化鋁移除，移除時間為 40 分鐘。第二次陽極處理反應為圖 4-1-2 中實線部份，可以發現兩次陽極處理的總反應過程與一次陽極處理的反應是相同的，一樣有陽極處理電壓變大，反應電流變大，反應時間縮短的結果，而在電壓大於 50V 之後的陽極處理反應過程也與一次陽極處理得到相同的結果，再次驗證了儀器的限制。

4-2 陽極氧化鋁薄膜結構

以交大奈米中心的鍍金機鍍完白金後，將陽極氧化鋁薄膜基板載入 FESEM 真空腔體中，紀錄一次陽極處理與兩次陽極處理樣品的表面結構如圖 4-2-1、圖 4-2-2。由圖 4-2-1 可以明顯觀察到一次陽極處理所產生的氧化鋁薄膜並不會產生均勻分佈的孔洞，而只會在表面產生一些龜裂的結構；但圖 4-2-2 顯示兩次陽極處理的氧化鋁薄膜卻可以產生均勻的奈米孔洞，此些孔洞大致上會以六角形的分佈排列。

4-3 陽極氧化鋁薄膜孔洞大小與陽極處理電壓關係

圖 4-3 為測量圖 4-2-1 與圖 4-2-2 陽極氧化鋁孔洞直徑與陽極處理電壓關係圖。由圖可以明顯觀察出兩次陽極處理電壓越大時，所產生的氧化鋁孔洞也越大；而一次陽極處理的電壓孔洞變化並不明顯。而在兩次陽極處理電壓大於 50V 後，孔洞便保持固定，此結果與 4-1 結果相吻合。因此在本實驗中，陽極處理電壓在 50V 以下時，陽極氧化鋁薄膜的孔洞大小可以藉由陽極處理電壓來控制。

4-4 陽極氧化鋁薄膜光譜儀量測結果

第一部分光譜系統以空氣當作參考，先將清潔乾淨的 ITO 玻璃置入光譜系統中紀錄穿透率，接著紀錄陽極氧化鋁薄膜基板的光譜穿透

率結果。圖 4-4-1、圖 4-4-2 分別為一次陽極處理與兩次陽極處理，不同電壓處理下的光譜分析結果，可以發現在波長大於 350nm 之後，陽極氧化鋁薄膜不論一次或是兩次陽極處理的穿透率都大於 40%；且可以發現低電壓處理產生的小孔洞薄膜具有較高的穿透率。而圖中氧化鋁薄膜所產生的干涉現象，使得曲線產生震盪，兩次陽極處理所留下的薄膜厚度約為一次陽極處理薄膜厚度的一半，所以得到圖 4-4-2 的曲線震盪數目比圖 4-4-1 少一半的結果。

第二部分光譜系統以 ITO 玻璃當作參考光，結果如圖 4-4-3 與圖 4-4-4，以 ITO 玻璃當作基準，在可見光範圍內陽極氧化鋁薄膜則有大於 56.6% 的穿透率結果。



4-5 陽極氧化鋁薄膜接觸角與陽極處理電壓關係

將不同陽極處理電壓製作的氧化鋁薄膜進行接觸角的量測，不同液體所量測出來的接觸角也都不同，本實驗中所使用測量液體分別為純水與甘油(Glycerol, $C_3H_5(OH)_3$)。實驗上每片陽極氧化鋁基板分別以滴管控制等量的五滴純水在不同位置，用 CCD 擷取影像，經由電腦利用照光後的水滴與週遭環境的高對比來判定接觸角大小。陽極氧化鋁薄膜的水接觸角實驗結果如圖 4-5，由圖可以發現一次陽極處理不同電壓的氧化鋁薄膜，與水接觸角並沒有明顯的變化；而兩次陽極處

理就可以觀察出當氧化鋁薄膜孔洞增大時，水接觸角也隨之變大。

4-6 陽極氧化鋁薄膜甘油接觸角與陽極處理電壓關係

同樣地，每片陽極氧化鋁基板分別以滴管控制等量的五滴甘油在不同位置觀察其接觸角結果。陽極氧化鋁薄膜的甘油接觸角實驗結果如圖 4-6，由圖可以發現甘油的接觸角並不像純水的結果有明顯變化，不論一次陽極處理或是兩次陽極處理的甘油接觸角與孔洞大小都沒有明顯的變化。

4-7 陽極氧化鋁薄膜表面能結果

將已知的表面能與量得的純水與甘油接觸角 θ_1 、 θ_2 帶回(3-6)式，藉由兩個聯立方程式，即可求得陽極氧化鋁薄膜的表面能。將不同陽極處理電壓與表面能作圖可以得到圖 4-7 結果，由關係圖可以發現一次陽極處理不同電壓下的表面能差異不明顯；而兩次陽極處理的氧化鋁薄膜孔洞越大表面能越小，且在電壓大於 50V 後的數值差異不大，與 4-1 結果相吻合。

4-8 液晶盒樣品在正交偏光鏡下配向結果

將清潔完的陽極氧化鋁薄膜基板切成 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 兩片，兩片基板再

以 $23\mu\text{m}$ 薄墊片夾成空樣品，量測空樣品的厚度後灌入液晶 5CB(Merck.co.)，加熱到 60°C 後再自然回溫到室溫。將液晶樣品放置於正交的偏光鏡之間觀察，用相機紀錄液晶樣品配向結果。結果如圖 4-8-1、圖 4-8-2 與圖 4-8-3，圖 4-8-1 為樣品基板長軸與一片偏光鏡方向相同，圖 4-8-2 為樣品旋轉 45° 之結果，圖 4-8-3 為將樣品傾斜一角度。比較圖 4-8-1 與圖 4-8-2 可以發現液晶樣品沒有明暗的變化；而當樣品傾斜一角度時如圖 4-8-3 所示，便有明顯的明暗的變化。由公式可知當液晶樣品為垂直配向時，可觀察到圖 4-8-1、圖 4-8-2 與圖 4-8-3 的結果。



4-9 液晶盒樣品 Conoscopy 觀測結果

圖 4-9 為不同陽極處理電壓製作的液晶樣品在偏光顯微鏡下的 conoscopy 影像，由理論圖 2-4-3 相比對可知本實驗的液晶樣品得到均勻垂直配向的 conoscopy 結果。

4-10 液晶盒樣品傾角與陽極處理電壓關係

不同陽極處理電壓製作的液晶樣品所得到的液晶配向傾角結果如圖 4-10，由關係圖可以發現不論一次陽極處理或是兩次陽極處理的液晶樣品液晶傾角在 90° 左右，因此在本實驗中液晶 5CB 在不同的氧

化鋁孔洞大小(7nm-65nm)均可產生垂直配向結果。

4-11 液晶盒樣品極化定向強度與陽極處理電壓關係

在進行陽極氧化鋁液晶樣品極化定向強度量測前，先量測DMOAP垂直配向膜的液晶樣品定向強度，製作四個DMOAP液晶樣品，每個液晶樣品量測三個點，將數據取平均值與平均標準差，可得到DMOAP的定向強度大小為 $3.81(\pm 0.61) \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ 。接著量測陽極氧化鋁液晶樣品，我們前後製作了兩組樣品，第一組液晶樣品的電壓從20V到60V，第二組的電壓從20V到70V。第一組樣品又分兩次量測，實驗結果如圖4-11-1，由圖可以發現第一次量測結果與第二次量測結果不一樣，第一次的定向強度較大，最大值為 $8 \times 10^{-5} \text{ J/m}^2$ 且定向強度會隨電壓變大而減小；第二次量測的定向強度較小，且定向強度與氧化鋁孔洞大小無明顯的關係。第二組樣品定向強度結果如圖4-11-2，第二組液晶樣品的定向強度大小與第一組樣品第二次量測的結果相近，定向強度也與氧化鋁孔洞大小無明顯關係。

藉由臨界磁場計算定向強度求得實驗結果如圖4-11-3與圖4-11-4。結果與上述討論結果相近，不同的地方是第一組樣品與第二組樣品的定向強度大小差距較小，且第一組樣品第一次與第二次量測定向強度差距也較小。

4-12 週期性陽極氧化鋁溝槽液晶盒樣品配向結果

4-12-1 先製作週期性鋁溝槽再陽極處理

本實驗製作 2、3、4、10、20、40、60 及 80 μm 週期性鋁溝槽，利用光學顯微鏡紀錄其結果，如圖 4-12-1-1、圖 4-12-1-2 和圖 4-12-1-3。圖 4-12-1-2 為週期性鋁溝槽未陽極處理前，黑色部分為不透光的鋁線；圖 4-12-1-3 為週期性鋁溝槽陽極處理後，可以發現灰色的部分為透光的氧化鋁，而白色部分為玻璃基板。再利用 FESEM 觀察其表面結構，如圖 4-12-1-4 及圖 4-12-1-5，可以發現利用此製程方式所製作出的週期性氧化鋁溝槽並不如預期中產生完全的垂直孔洞，而是得到梯形的結構，氧化鋁孔洞會垂直於梯形結構表面而產生。

將液晶 5CB 灌入兩片週期性氧化鋁溝槽基板中，將液晶樣品置入正交的偏光鏡中，用相機紀錄影像如圖 4-12-1-6、圖 4-12-1-7、圖 4-12-1-8 和圖 4-12-1-9。圖 4-12-1-6 為 2-4 μm 週期性氧化鋁溝槽基板灌入液晶後，液晶樣品加熱到 40°C 後自然回溫到室溫，可以發現樣品為水平配向的結果，量測液晶預傾角的結果如圖 4-12-1-10，液晶預傾角在 1°左右。但將 2-4 μm 週期性氧化鋁溝槽液晶樣品加熱到 60°C 自然回溫，大部分樣品則變成垂直配向的結

果，如圖 4-12-1-7。

10、20、40、60 及 80 μm 週期性氧化鋁溝槽基板灌入液晶後的配向結果如圖 4-12-1-8 和圖 4-12-1-9。圖 4-12-1-8 和圖 4-12-1-9 分別為深度 600nm 及 300nm 的週期性氧化鋁溝槽基板。由圖可以發現在這些線寬的條件下，當氧化鋁溝槽較深時，可以得到水平配向的結果；而溝槽較淺時，得到的則是垂直配向結果。水平配向的液晶樣品量測預傾角可以得到圖 4-12-1-11，液晶的預傾角也是在 1° 左右。

4-12-2 先陽極處理再製作週期性氧化鋁溝槽

由 4-12-1 的結果可知製程方法一會得到非單一方向的孔洞週期性氧化鋁溝槽結構。製程方法二先製作氧化鋁孔洞再製作週期性溝槽目的在於得到單一方向的孔洞氧化鋁溝槽結構。在製程方法二的部分我們製作四種寬度的週期性氧化鋁溝槽，分別為 20、40、60 及 80 μm ，利用光學顯微鏡紀錄其結果，如圖 4-12-2-1、圖 4-12-2-2、圖 4-12-2-3 和圖 4-12-2-4。圖 4-12-2-1 為陽極處理完在氧化鋁上製作光阻溝槽，圖為光阻溝槽邊緣的影像，本實驗所使用的是正光阻，正光阻在紫外光照射後，其鍵結被打斷，在顯影時即被溶掉，未曝光部分則存留，形成耐酸性腐蝕之保護膜，由正光阻的特性可知圖中顏色較深的區域為光阻:而顏色較淺的區域為未被光阻保護

的氧化鋁。圖 4-12-2-3 和圖 4-12-2-4 為基板置入鉻酸中蝕刻未被光阻保護的氧化鋁，再用丙酮去光阻後光學顯微鏡的影像結果。顏色較深的區域為留下來的週期性氧化鋁溝槽；而顏色較淺的區域則為玻璃基板。

圖 4-12-2-5、圖 4-12-2-6 及圖 4-12-2-7 為基板在 FESEM 下觀察到的影像，由 FESEM 的影像可以明顯觀察到此製程方式的週期性氧化鋁溝槽的孔洞的確具有單一方向的結果。

將液晶 5CB 灌入兩片基板中，於正交偏光鏡下觀察配向結果，如圖 4-12-2-8。結果發現此條件下的液晶樣品未如預期達到配向的效果，推測是氧化鋁溝槽的深度只有 210nm，溝槽深度不夠深無法達到配向的效果。



第五章 結論與未來展望

5-1 結論

由以上結果可以得知陽極氧化鋁薄膜的確可以使得液晶產生均勻垂直配向效果，孔洞越小，樣品穿透率越高，孔洞密度越大，垂直配向的能力越佳。利用控制陽極處理電壓的大小即可控制孔洞大小，進而控制氧化鋁薄膜垂直配向的能力，且氧化鋁薄膜的穩定性比有機薄膜佳，可以提升垂直配向的穩定性。

製作週期性氧化鋁溝槽部分，本實驗可得到水平配向與垂直配向的結果，液晶 5CB 在小週期性($2\mu\text{m}$ - $4\mu\text{m}$)氧化鋁溝槽(300nm)上具有水平配向的結果。在大週期性($10\mu\text{m}$ - $80\mu\text{m}$)氧化鋁溝槽上，需要有較深(600nm)的溝槽才具有水平配向的效果；而在淺溝槽(300nm)的基板上則得到垂直配向的結果。

最後我們也成功製作出單一方向孔洞的氧化鋁溝槽薄膜，但液晶在淺溝槽(210nm)陽極氧化鋁薄膜上未得到配向效果。

5-2 未來展望

5-2-1 陽極氧化鋁薄膜特性與液晶樣品有以下幾項可改進的部分

- 1.在製作陽極氧化鋁薄膜部分，目前受限於儀器的限制，電壓大於 50V 之後，電流被限制在 21mA ，所以欲得到更大的孔洞必須

克服儀器的限制。

2.在陽極氧化鋁薄膜的製作上，許多研究指出磷酸可優化陽極氧化鋁孔洞，使得孔洞結構更完整。

3.製作不同深度的陽極氧化鋁，研究不同孔洞深度的薄膜特性與液晶樣品特性研究。

4.在製作陽極氧化鋁薄膜可以使用不同電解液，例如硫酸、磷酸[7-8][10]等等，所獲得的陽極氧化鋁薄膜特性也是值得探討的部分。

5.目前本實驗在 ITO 玻璃上製作陽極氧化鋁會有產生氣泡而使基板製作失敗的結果，但 ITO 玻璃上製作陽極氧化鋁可使此液晶樣品有更好的科技應用，因此在 ITO 玻璃上製作陽極氧化鋁為一重要課題[21][22]。

5-2-2 在週期性陽極氧化鋁溝槽部分，還有許多值得研究的方向

1.本實驗已製作出週期為 2、3、4、10、20、40、60 及 80 μm 的週期性氧化鋁溝槽結構，其中 4-10 μm 的部分值得再進一步確認。

2.在週期性(10-80 μm)氧化鋁溝槽目前已得到深度 300-600nm 的液晶配向結果，在 300nm 與 600nm 之間的深度也是值得研究的區域。

3.本實驗目前使用槽寬與槽距為 1 比 1 的溝槽光罩製作樣品，未

來可嘗試不同比例的光罩來製作非等比例的週期性氧化鋁溝槽，研究液晶在不同結構下的配向特性。



參考資料

- [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] T. Maeda and K. Hiroshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1004 (2004).
- [13] Linda T. Greagh and Allan R. Kmetz, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **24**, 59 (1973).
- [14] Robert J. Good, *J. Adhesion Sci. Technol.* **6**, 1269 (1992).
- [15] P. K. Sharma and K. Hanumantha Rao, *Advances in Colloid and Interface Science* **98**, 341 (2002).
- [16] G. J. Wan, P. Yang, Ricky K. Y. Fu, Y. F. Mei, T. Qiu, S. C. H. Kwok, Joan P. Y. Ho, N. Huang, X. L. Wu, and Paul K. Chu, *Diamond and Related Materials* **15**, 1276 (2005).
- [17] K. H. Yang, *J. Appl. Phys.* **64**, 4780 (1988).
- [18] T. J. Scheffer and J. Nehring, *J. Appl. Phys.* **48**, 1783 (1977).
- [19] Pochi Yeh and Claire Gu, *Optics of Liquid Crystal Displays*, A Wiley Interscience Publication, New York (1999)
- [20] K. H. Yang and Charles Rosenblatt, *Appl. Phys. Lett.* **43(1)**, 62 (1983).
- [21] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, and S. Todoroki, *J. Electrochem. Soc.*

- 149**, B321 (2002).
- [22] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta, and A. Yasumori,
J. Electrochem. Soc. **153**, B384 (2006).



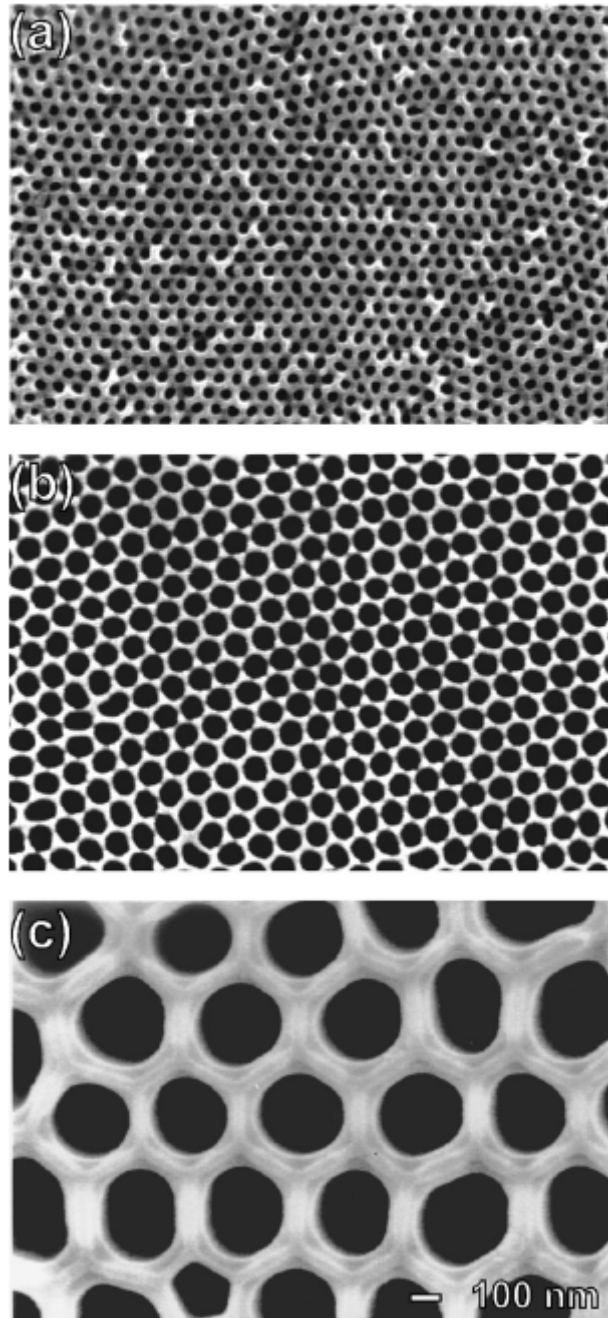


圖 1-1 (a)陽極處理條件:溫度 10°C 濃度 1.7wt% 電壓 25V 硫酸電解液, 30°C 磷酸擴孔 30 分鐘。(b)陽極處理條件:溫度 1°C 濃度 2.7wt% 電壓 40V 草酸電解液, 35°C 磷酸擴孔 30 分鐘。(c)陽極處理條件:溫度 3°C 濃度 10wt% 電壓 160V 磷酸電解液, 45°C 磷酸擴孔 30 分鐘。

[8]

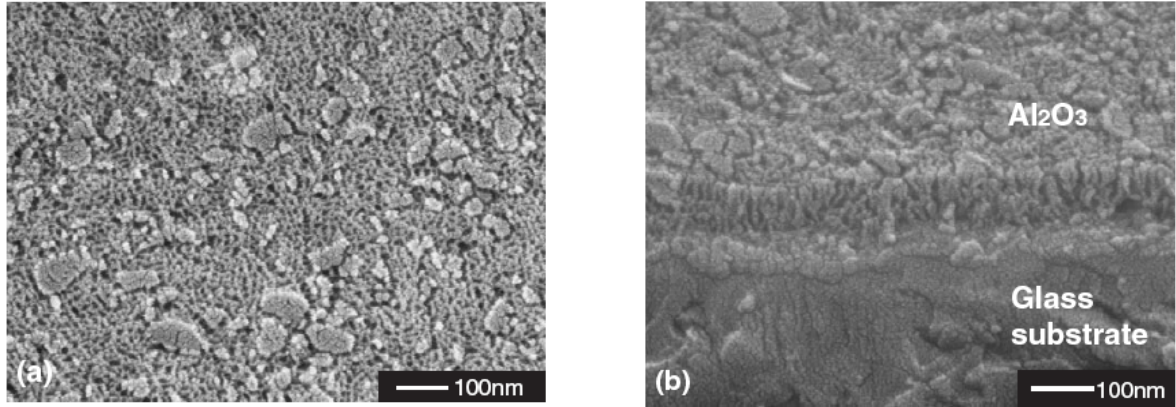


圖 1-2(a)(b) T. Maeda et al. 陽極氧化鋁薄膜 SEM 影像[12]，圖 1-2(a)為正面影像；圖 1-2(b)為側面影像。

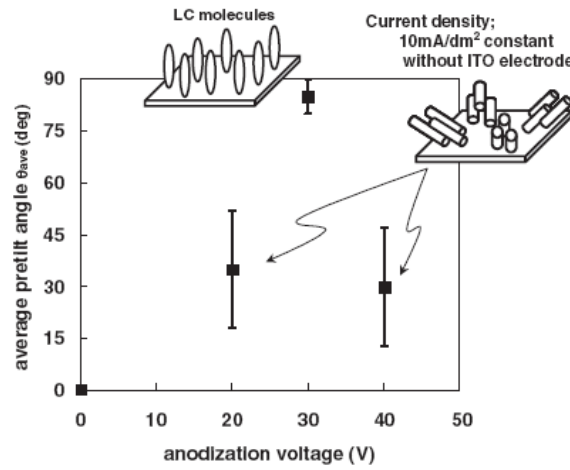


圖 1-3 T. Maeda et al. 液晶傾角與陽極處理電壓關係圖[12]

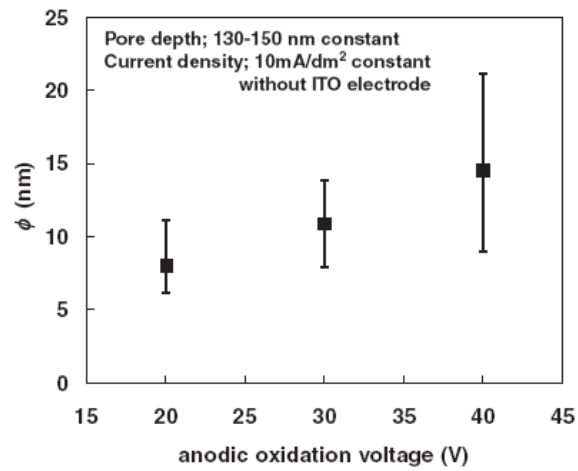


圖 1-4 T. Maeda et al. 陽極氧化鋁薄膜孔洞大小與電壓關係圖[12]

+

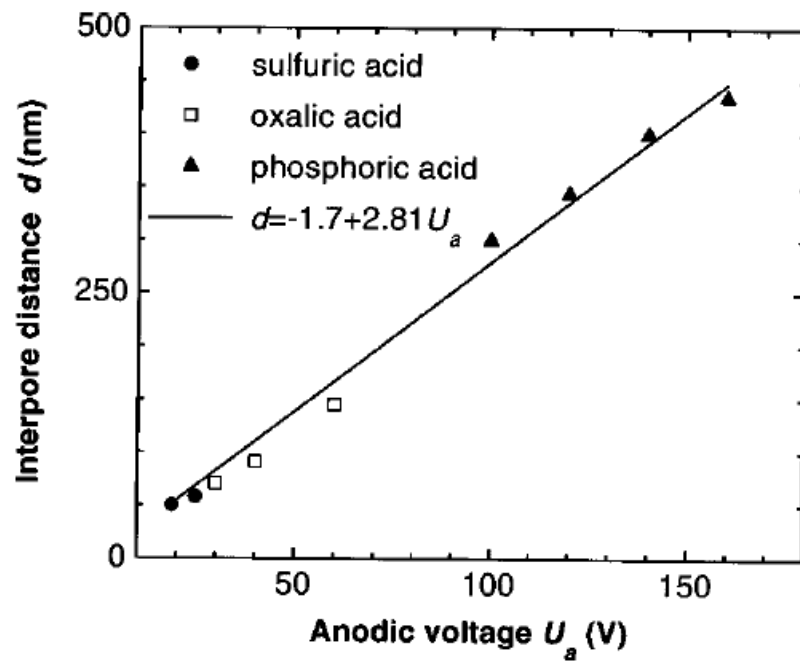


圖 2-1-1 電解電壓大小與陽極氧化鋁的孔徑關係圖[8]

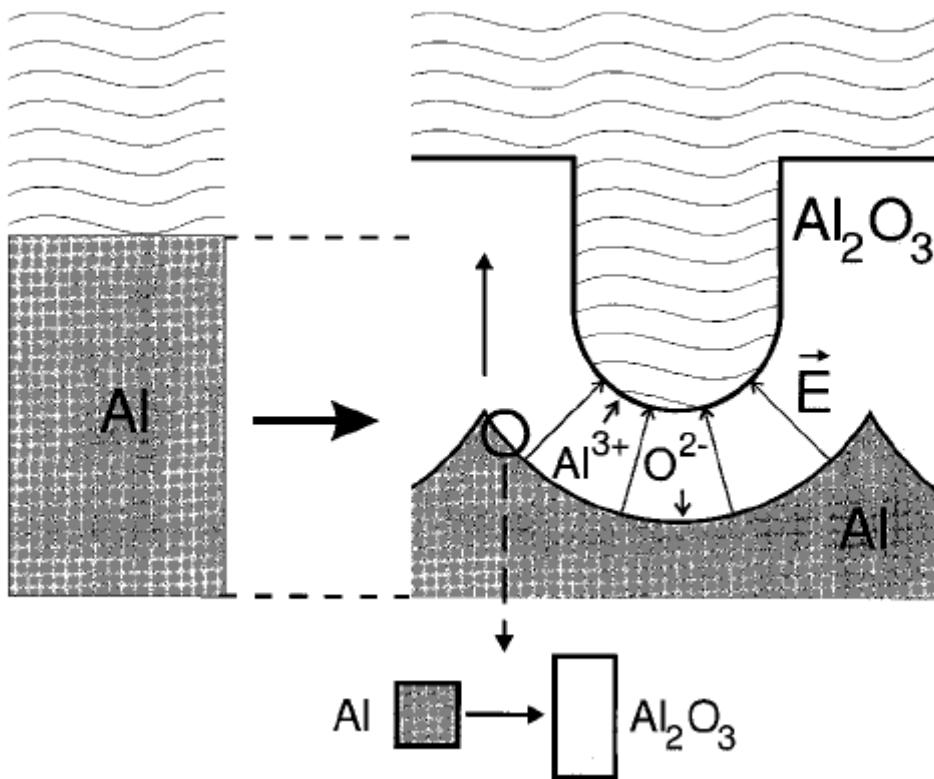


圖 2-1-2 鋁在陽極氧化處理時擴張過程[7]

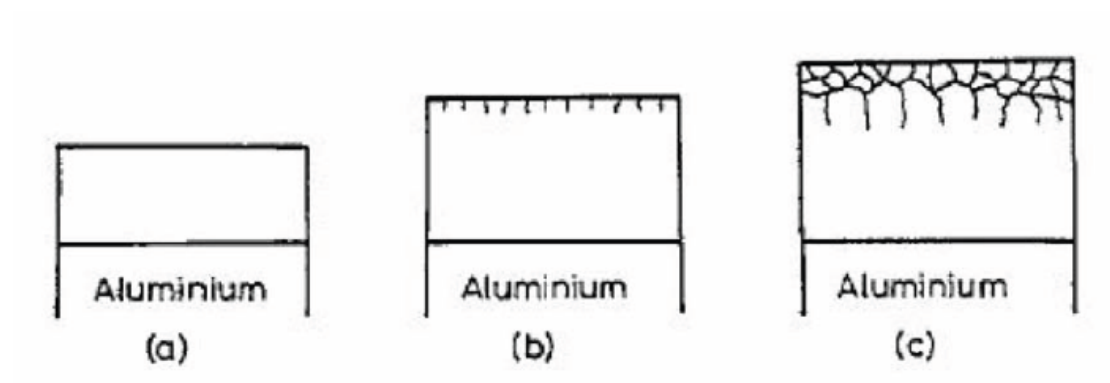


圖 2-1-3 氧化鋁表面部分電場的過程[11]

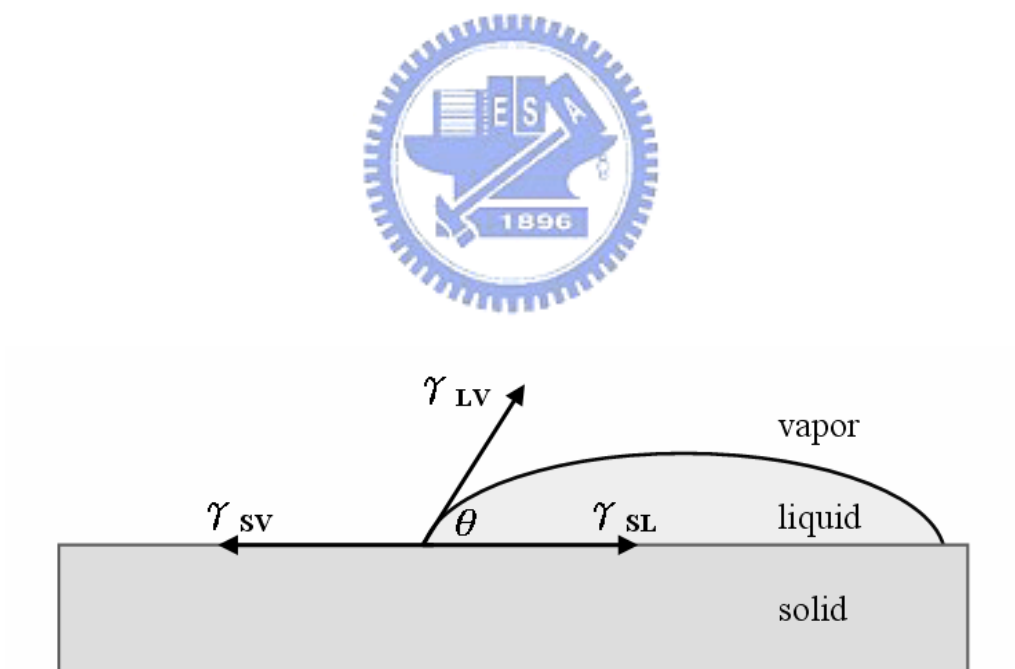


圖 2-2 氣、液、固三相張力平衡示意圖

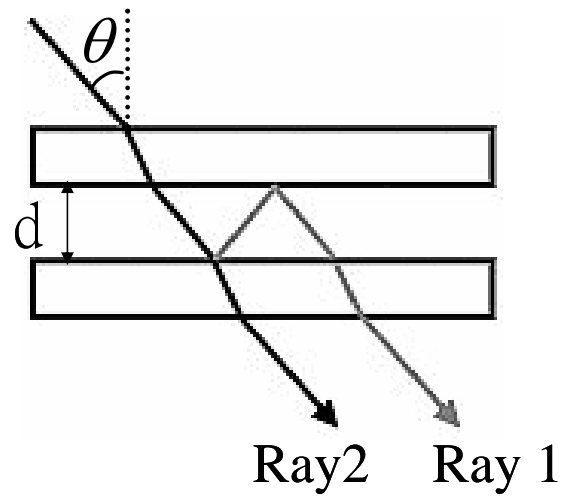


圖 2-3 光入射空樣品示意圖

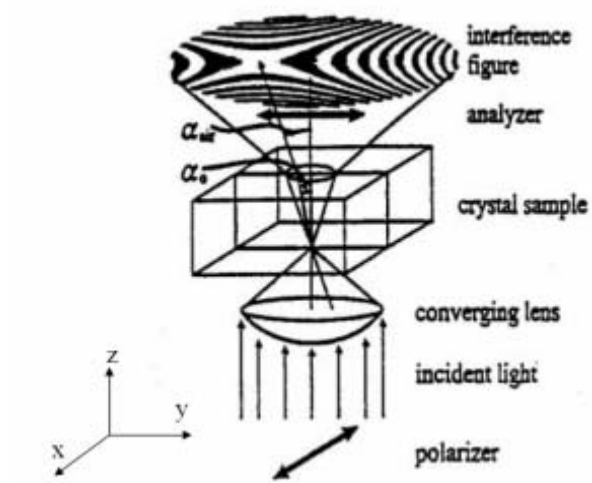


圖 2-4-1 conoscopy 裝置示意圖

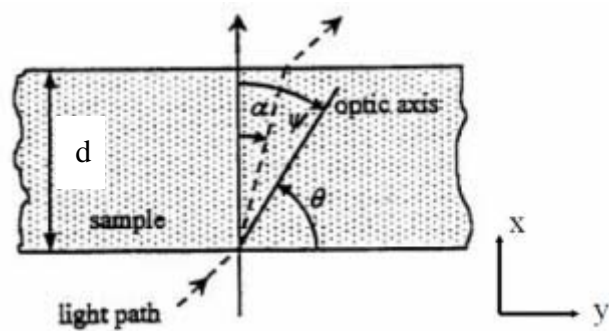


圖 2-4-2 當光穿過液晶樣品時的情況

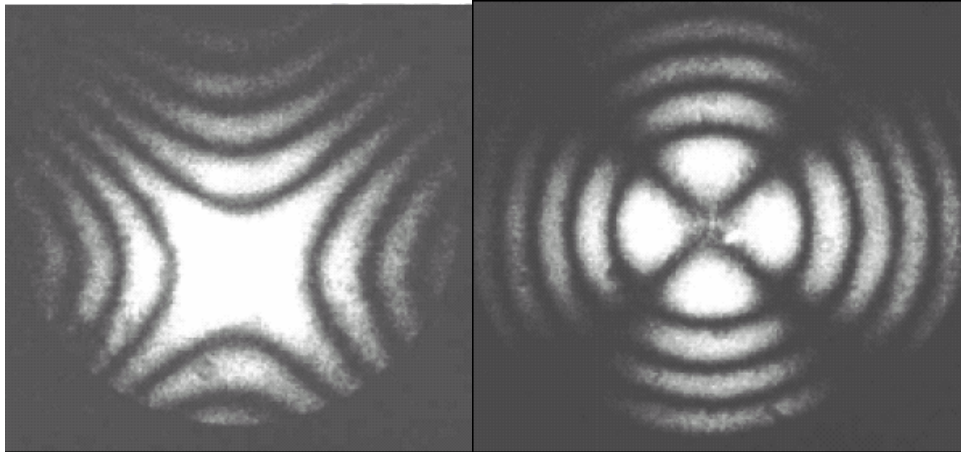


圖2-4-3 左邊的圖形為液晶分子平行玻璃基板的 Conoscopy 的圖形；而右邊的圖形則為液晶分子垂直玻璃基板的Conoscopy 的圖形。

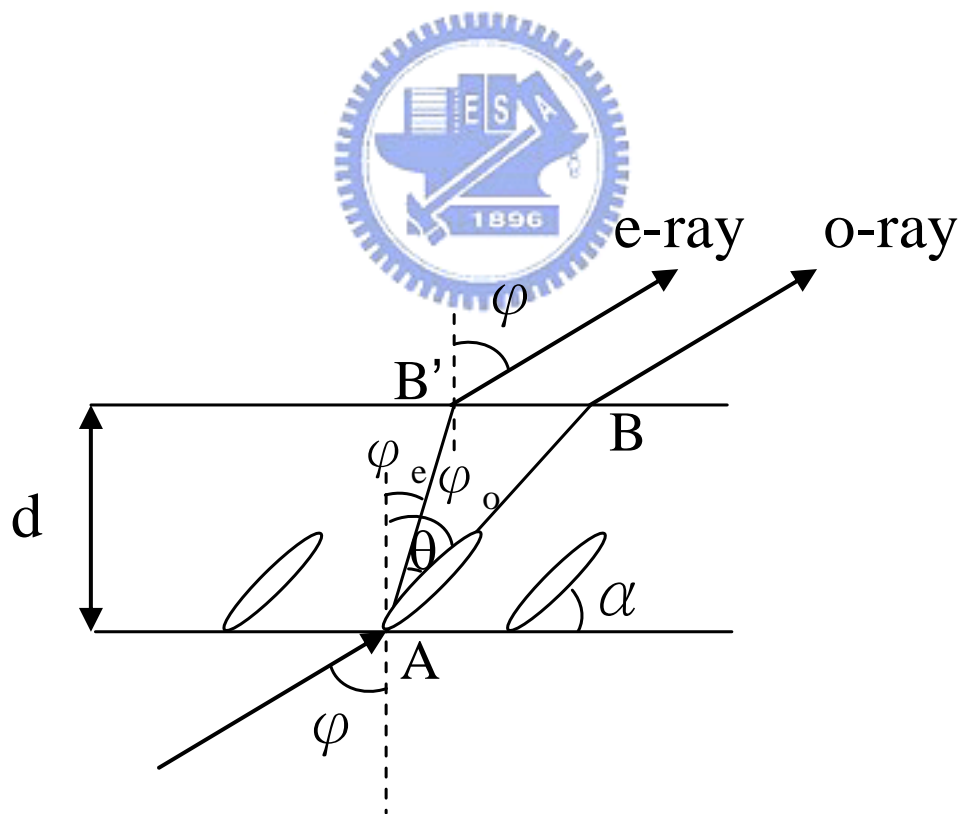


圖 2-5-1 光徑示意圖

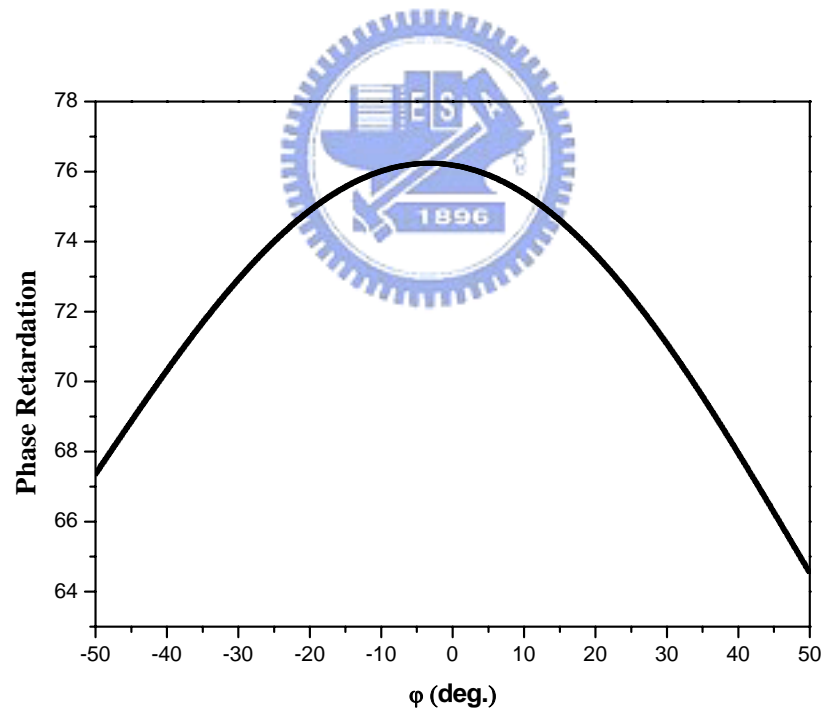
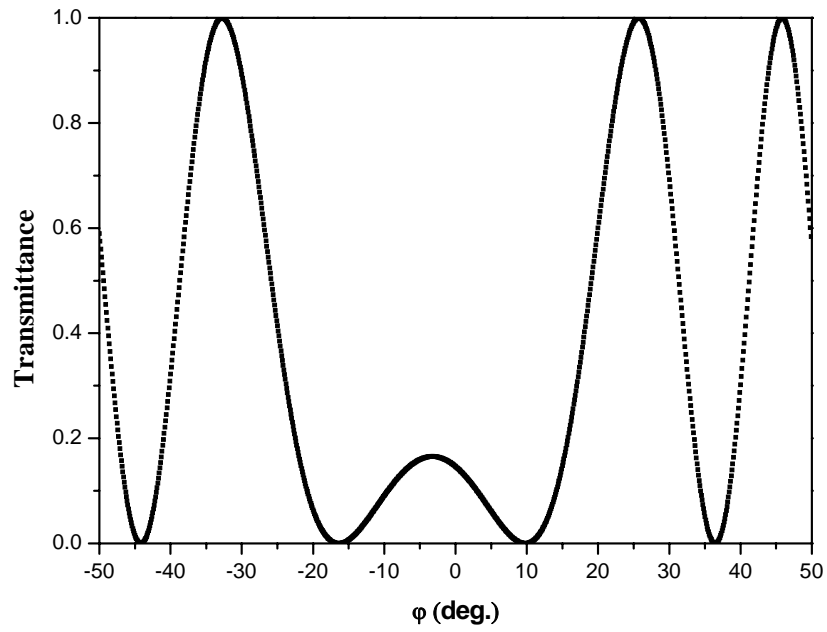


圖 2-5-2 穿透率 $I(\phi)$ 對 ϕ 作圖，圖中顯示穿透率對稱點即為最大相位延遲的入射角。

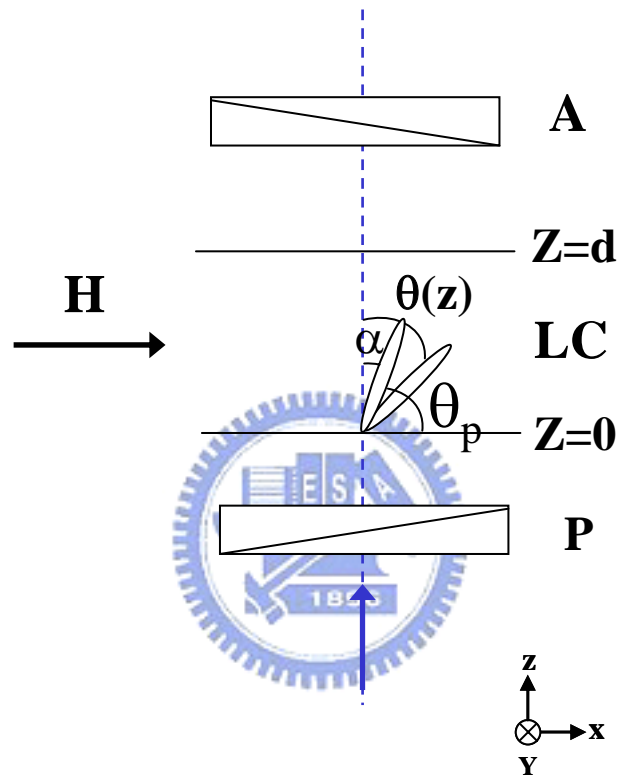


圖 2-6 外加磁場時液晶的分佈情形

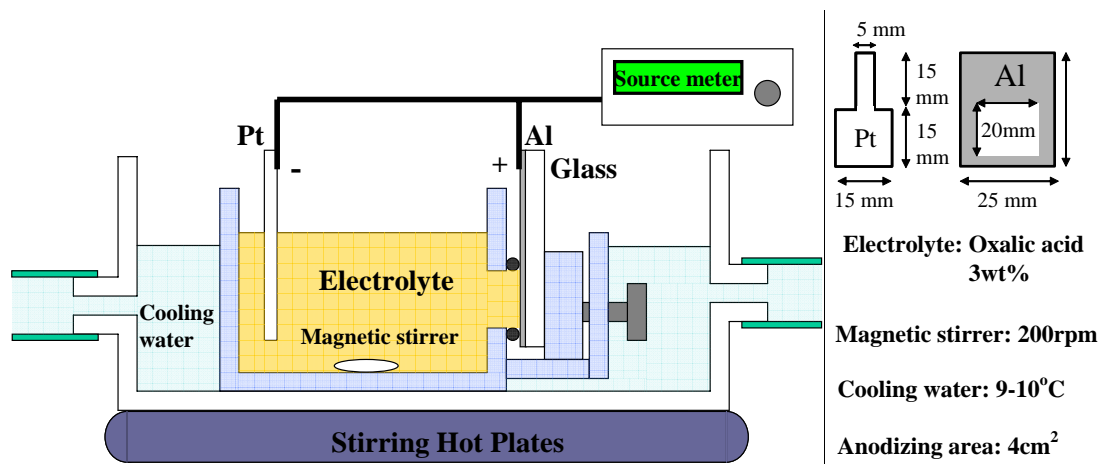


圖 3-1-1 陽極氧化鋁裝置圖

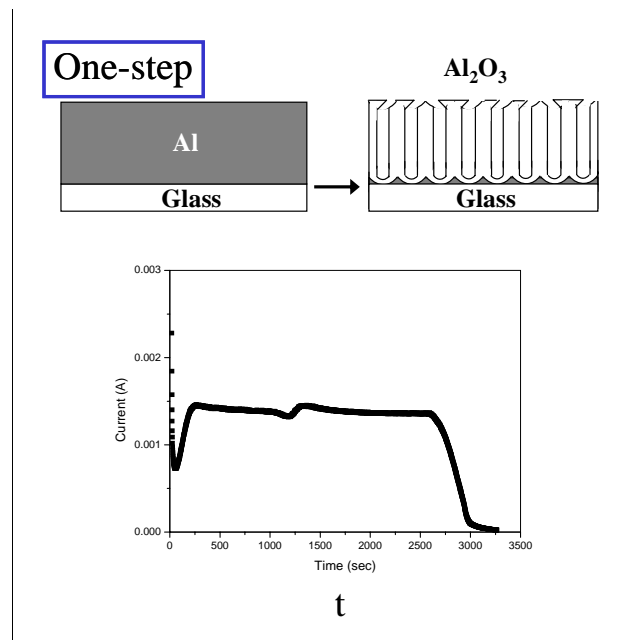


圖 3-1-2 一次陽極處理反應流程

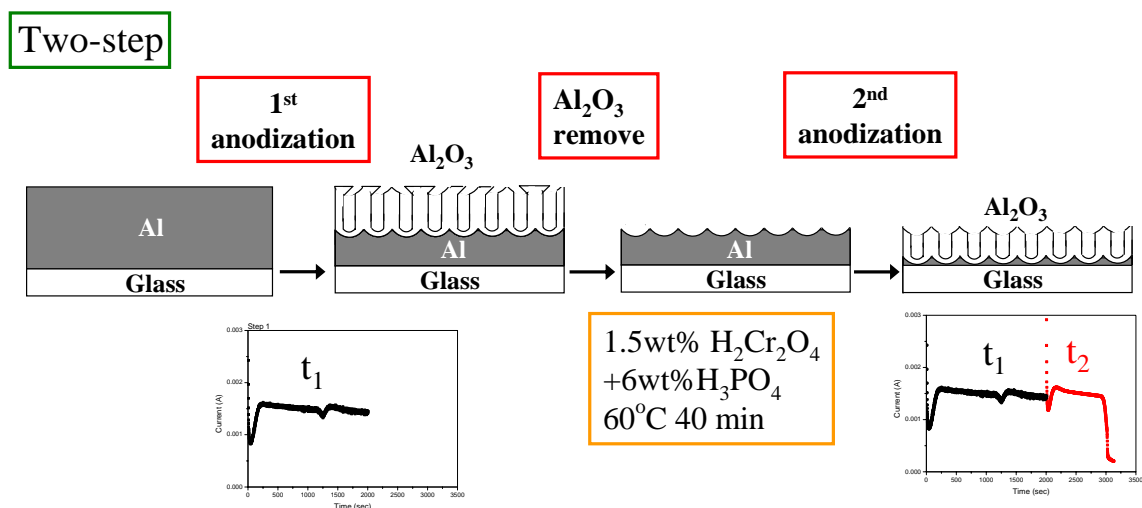


圖 3-1-3 兩次陽極處理反應流程

Process Sequence 1 先做Grating 再AAO

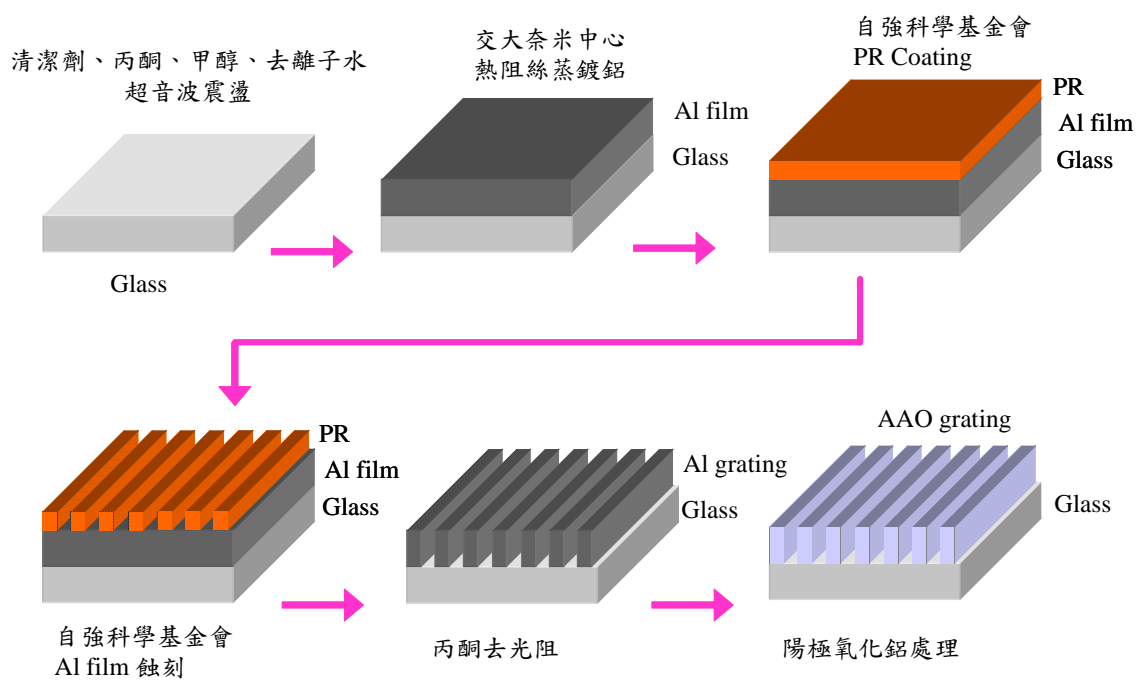


圖 3-2-1 週期性陽極氧化鋁溝槽樣品，製程方法一

Process Sequence 2 先AAO 再做Grating

清潔劑、丙酮、甲醇、去離子水
超音波震盪

交大奈米中心
熱阻絲蒸鍍鋁

陽極氧化鋁處理

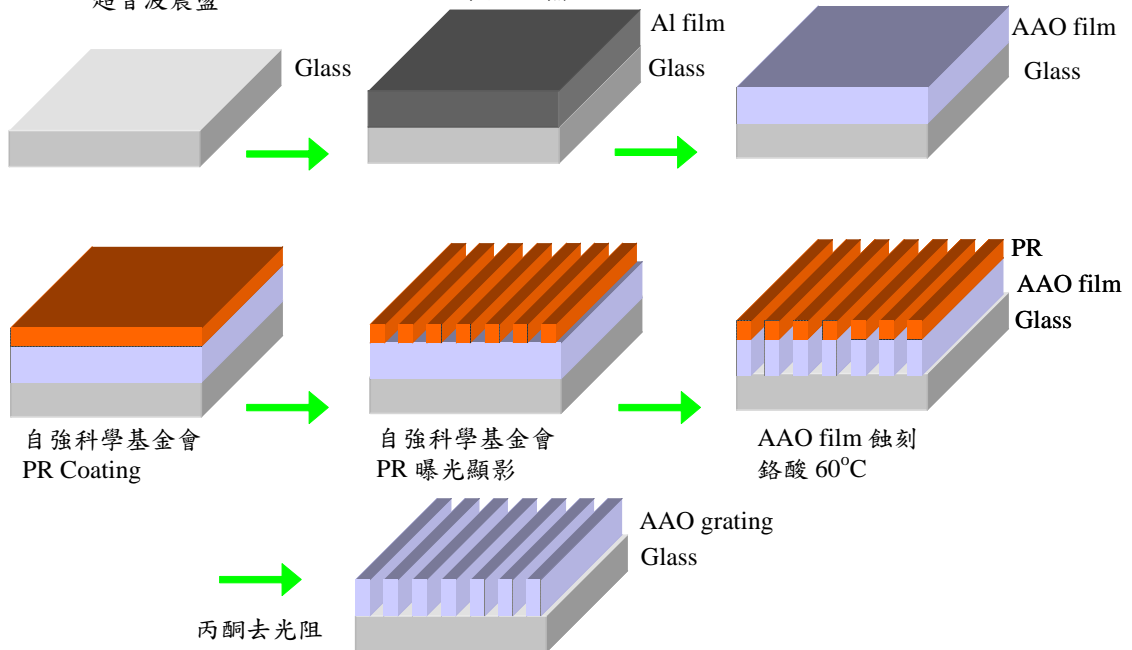


圖 3-2-2 週期性陽極氧化鋁溝槽樣品，製程方法二

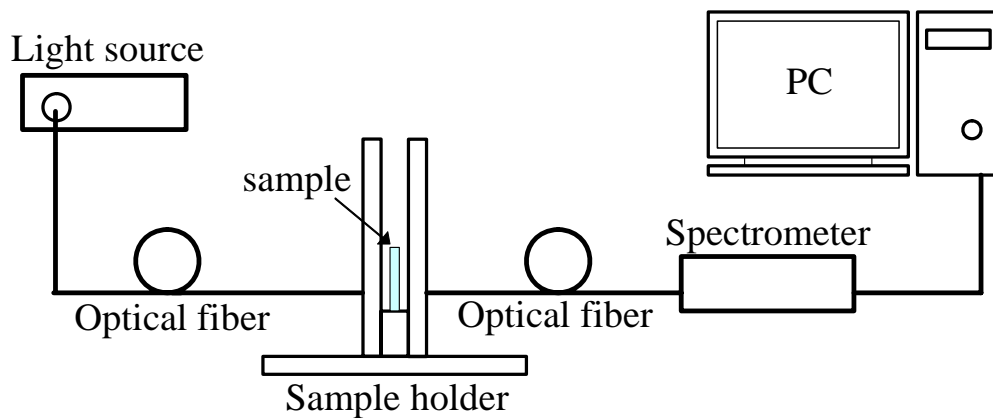


圖 3-4 光譜儀量測系統示意圖

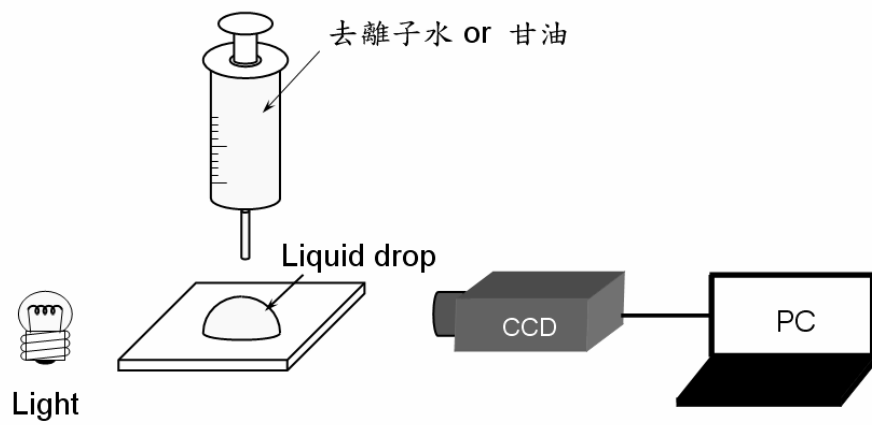


圖 3-5 接觸角量測系統示意圖

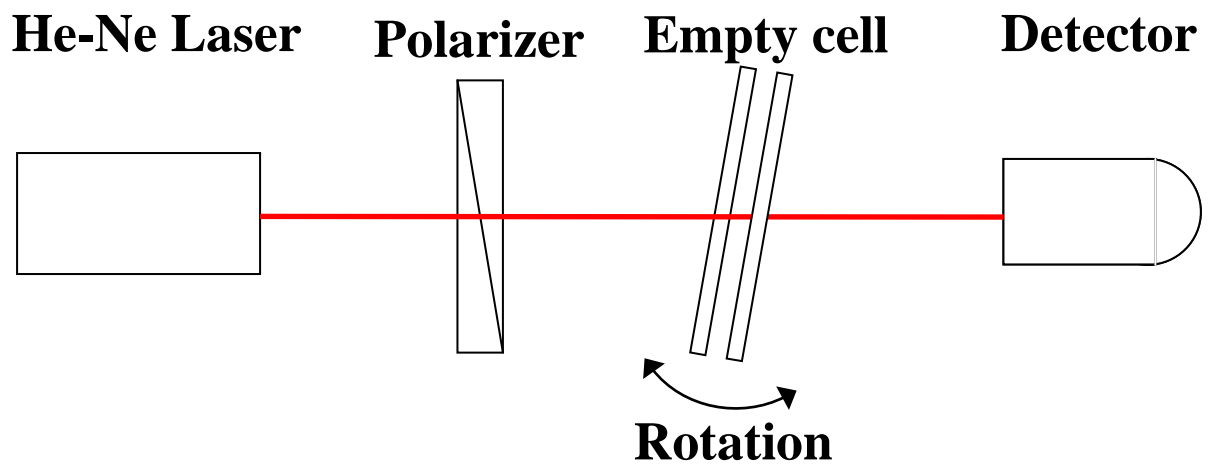


圖 3-6-1 厚度量測系統示意圖

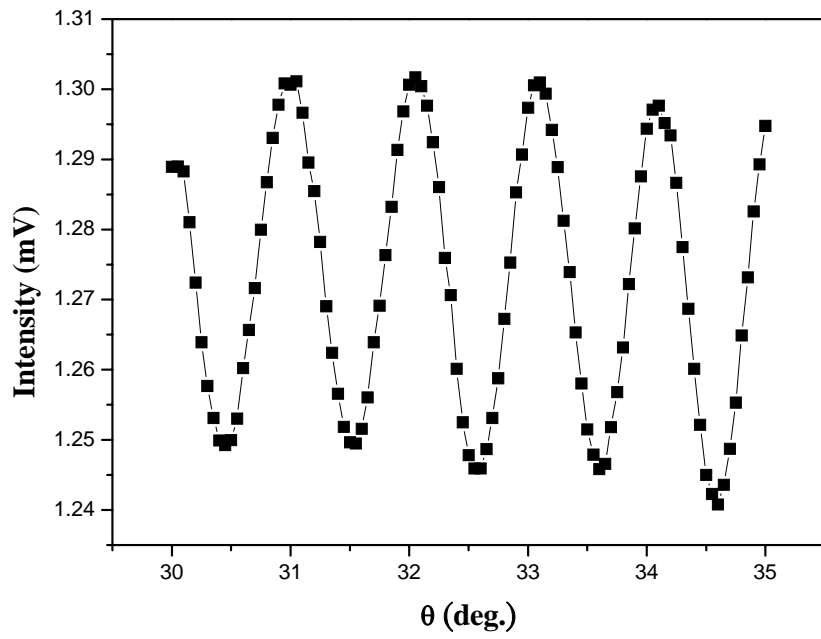


圖 3-6-2 光強度及相對應的旋轉平台之旋轉角度

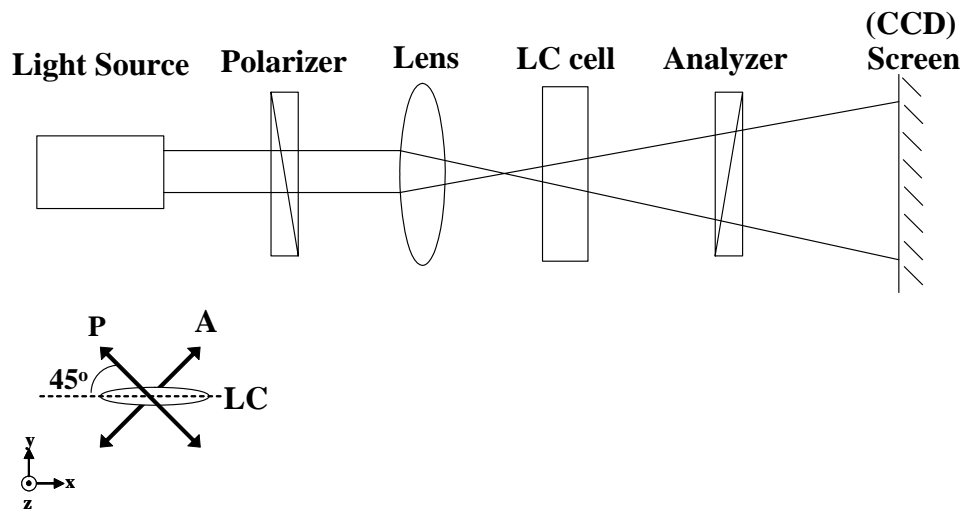


圖 3-7 Conoscopy 系統示意圖

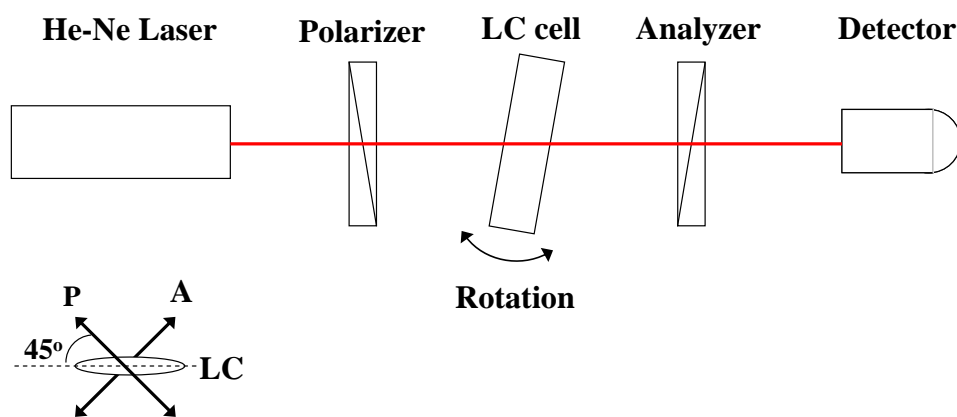


圖 3-8 預傾角量測系統示意圖

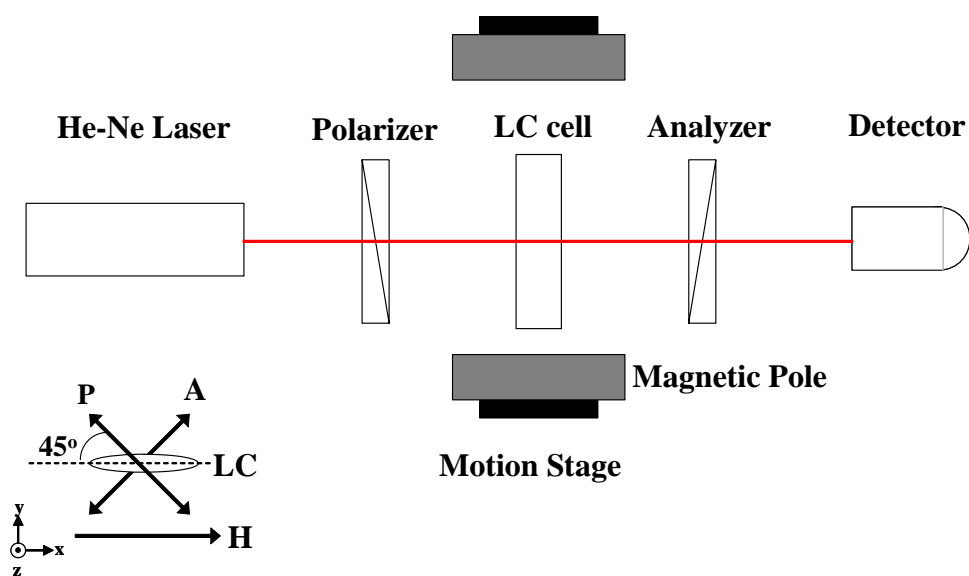


圖 3-9-1 極化定向強度量測系統示意圖

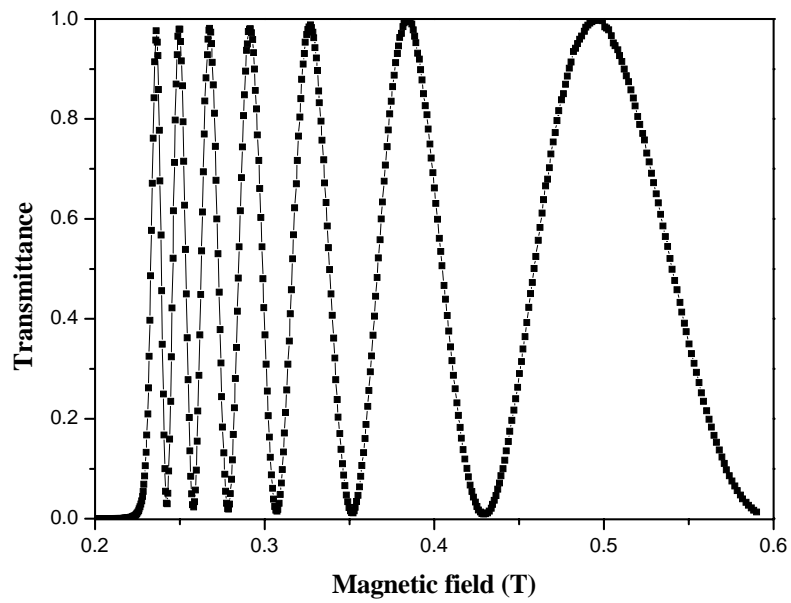


圖 3-9-2 外加磁場下，液晶樣品之穿透率變化數據圖

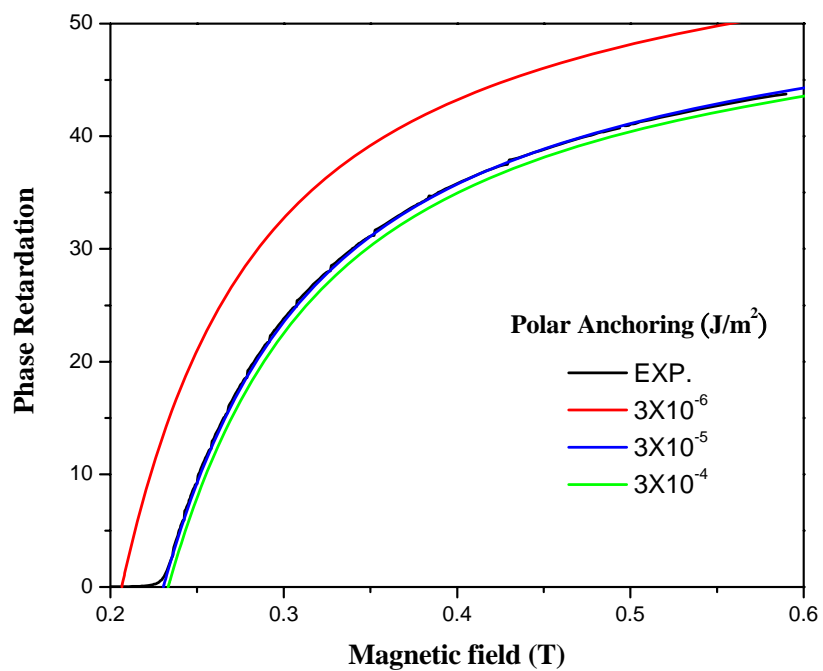


圖 3-9-3 將圖 3-9-2 數據轉換成相位延遲與理論式子做擬合

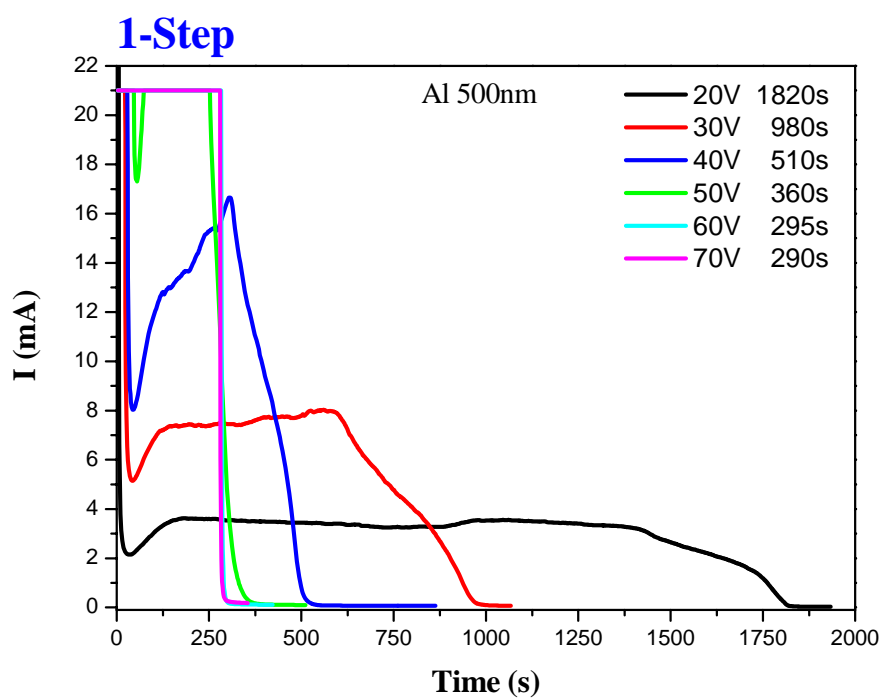


圖 4-1-1 一次陽極處理電流與時間關係圖

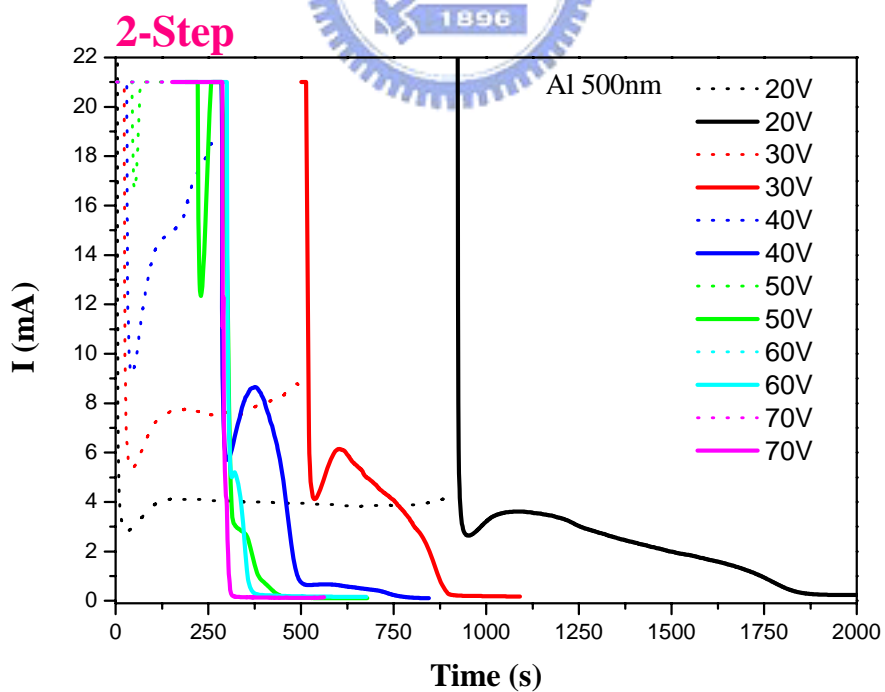


圖 4-1-2 兩次陽極處理電流與時間關係圖

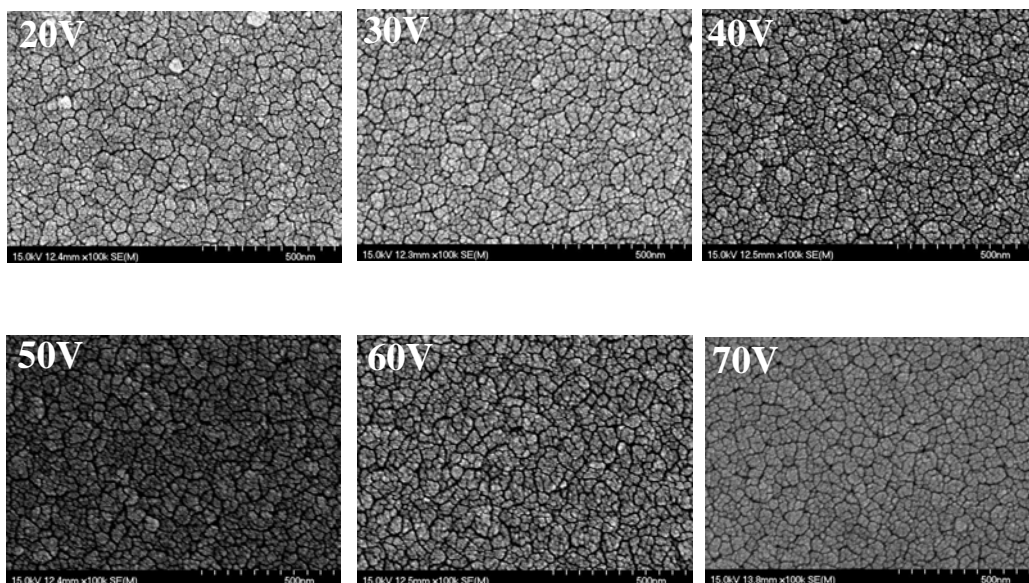


圖 4-2-1

FESEM 10 萬倍率下，一次陽極處理不同電壓下的氧化鋁表面結構

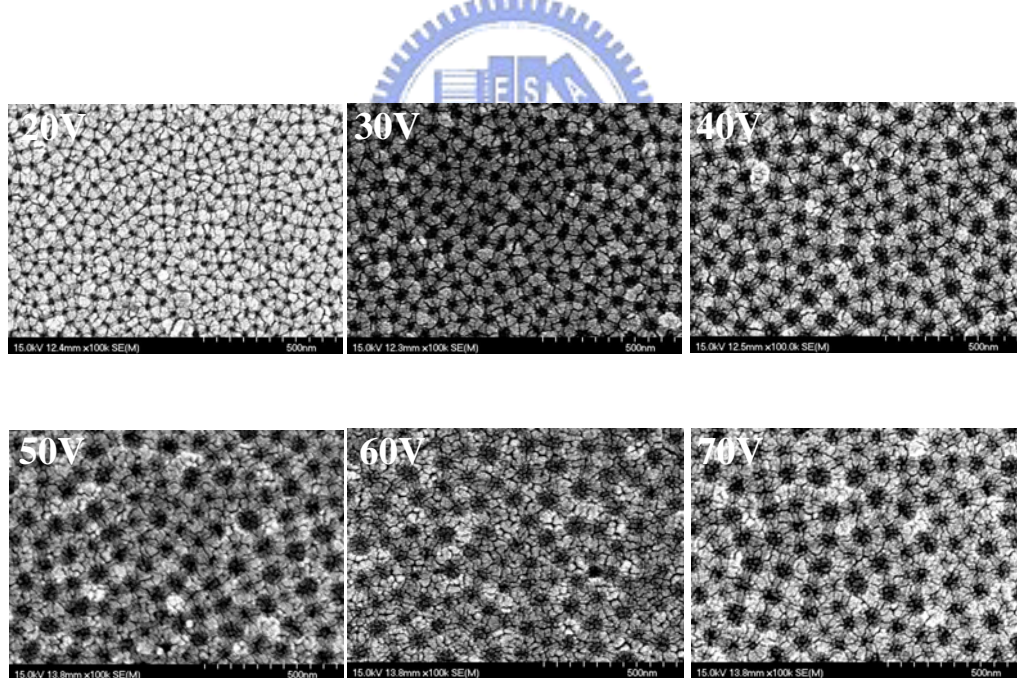


圖 4-2-2

FESEM 10 萬倍率下，兩次陽極處理不同電壓下的氧化鋁表面結構

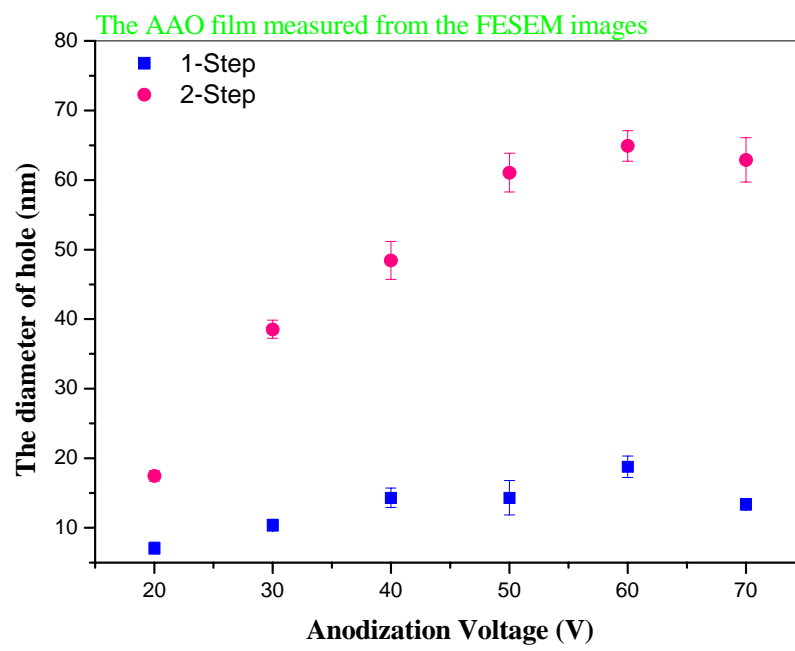


圖 4-3

以圖 4-2-1 及圖 4-2-2 數據

可得陽極氧化鋁孔洞直徑與陽極處理電壓關係圖

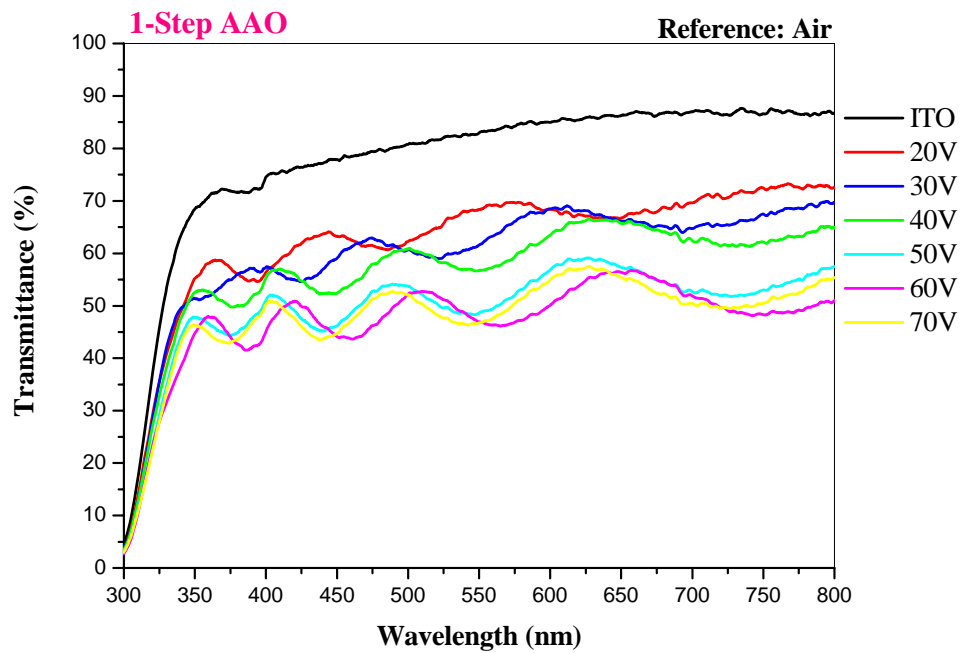


圖 4-4-1 空氣當作參考，一次陽極處理的光譜結果

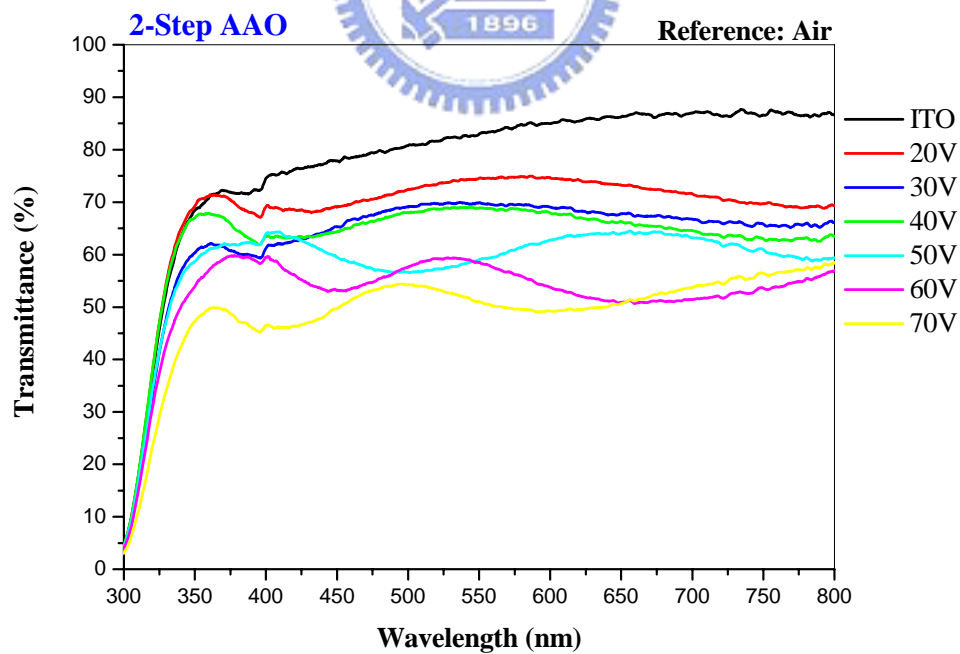


圖 4-4-2 空氣當作參考，兩次陽極處理的光譜結果

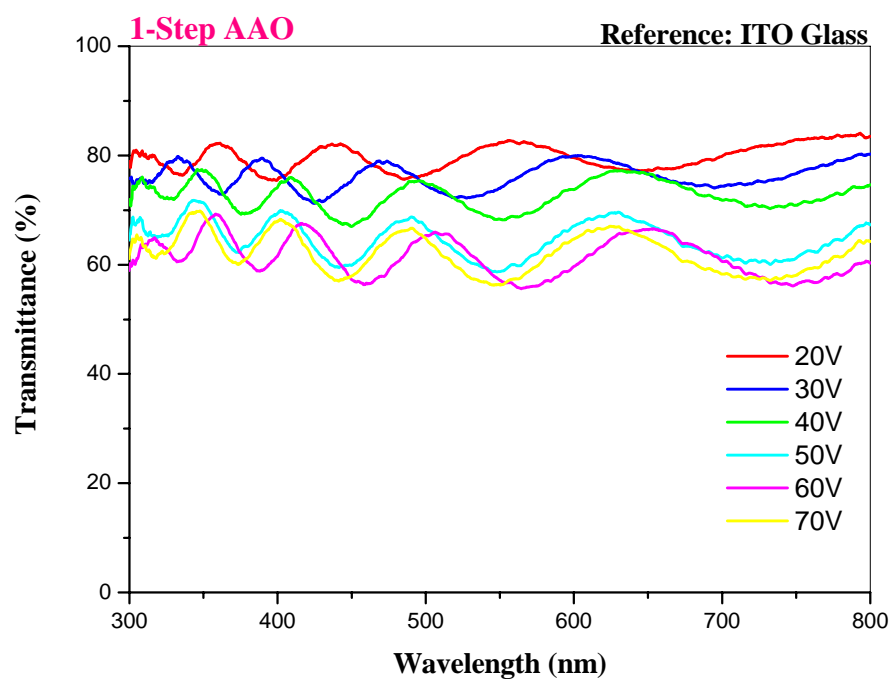


圖 4-4-3 ITO 玻璃當作參考，一次陽極處理的光譜結果

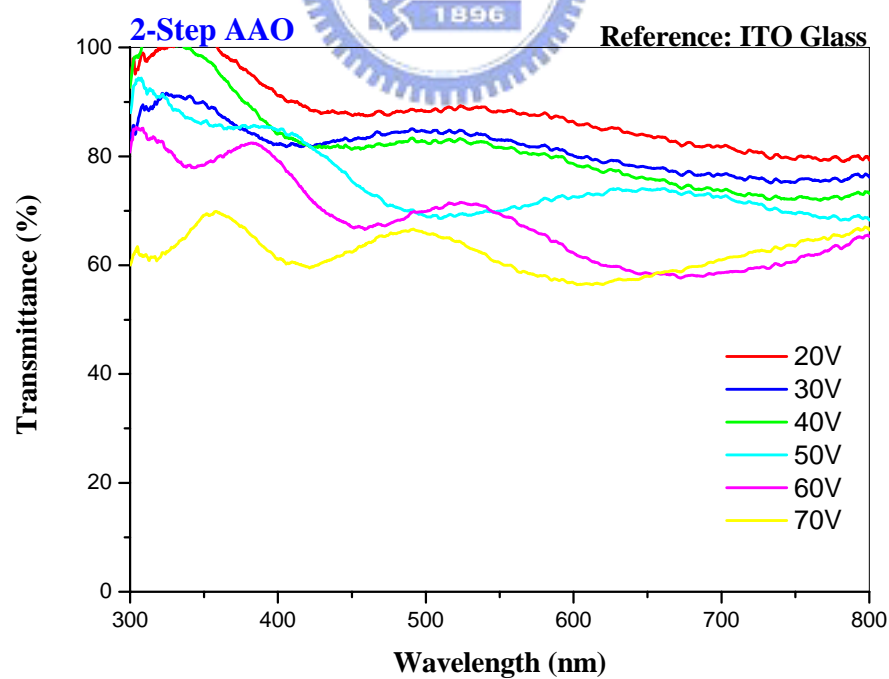


圖 4-4-4 ITO 玻璃當作參考，兩次陽極處理的光譜結果

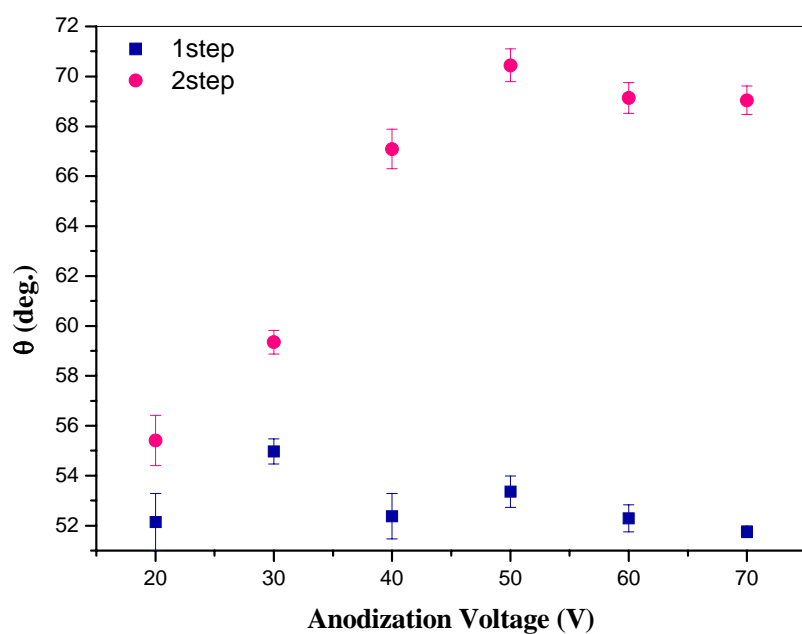


圖 4-5 陽極氧化鋁水接觸角與陽極處理電壓關係圖

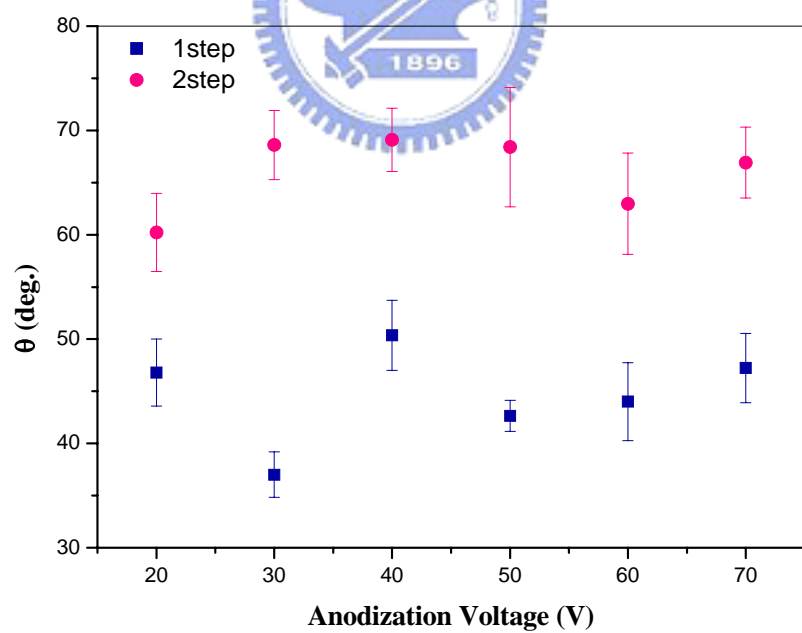


圖 4-6 陽極氧化鋁甘油接觸角與陽極處理電壓關係圖

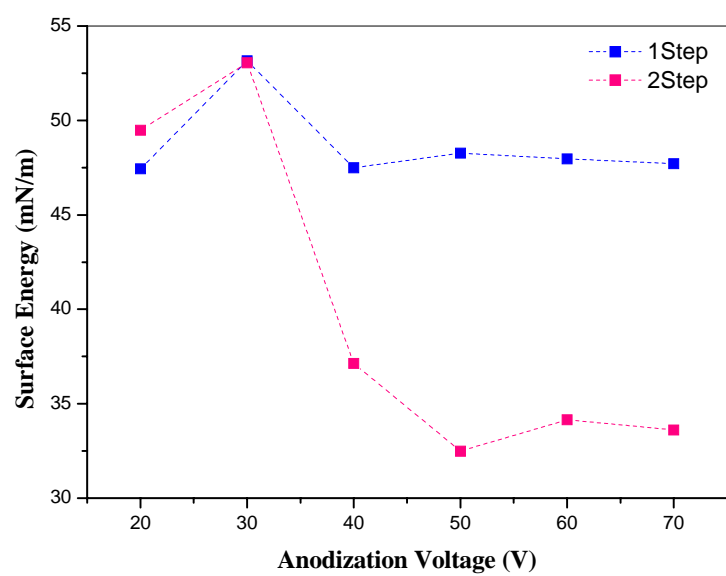
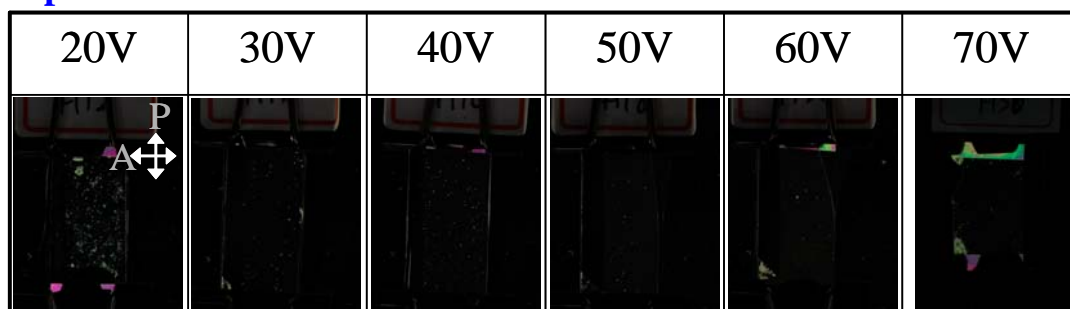


圖 4-7 陽極氧化鋁表面能與陽極處理電壓關係圖



1 Step



2 Step

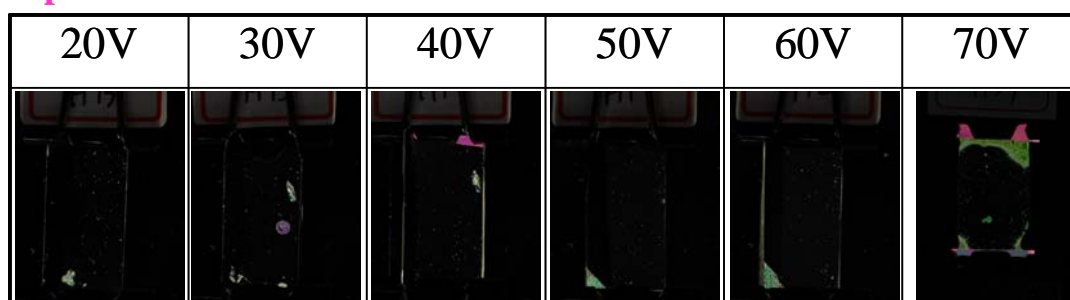
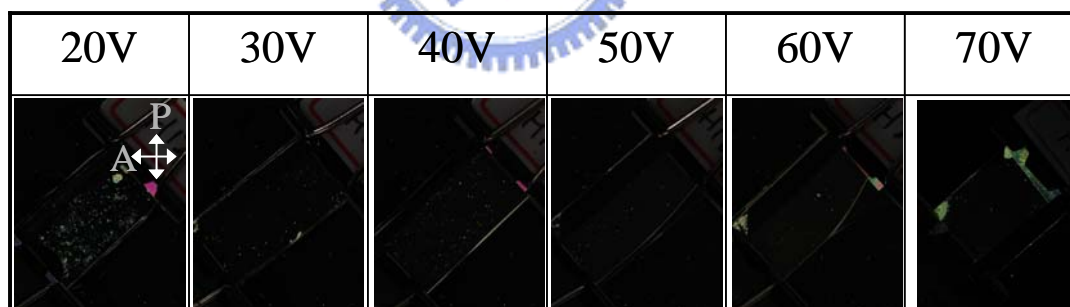


圖 4-8-1 正交偏光鏡中陽極氧化鋁液晶樣品配向結果



2 Step

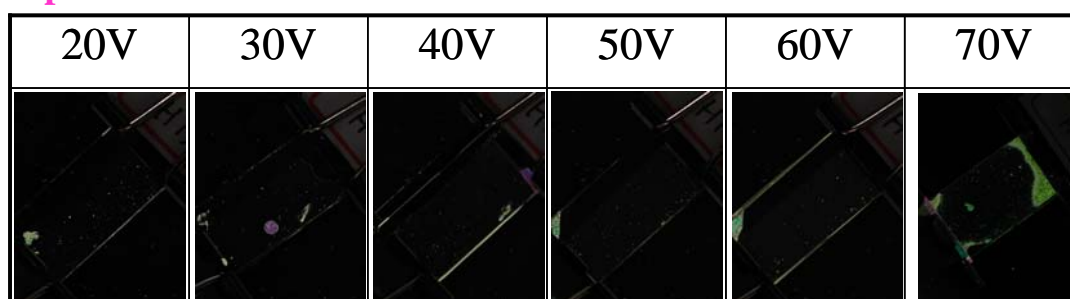
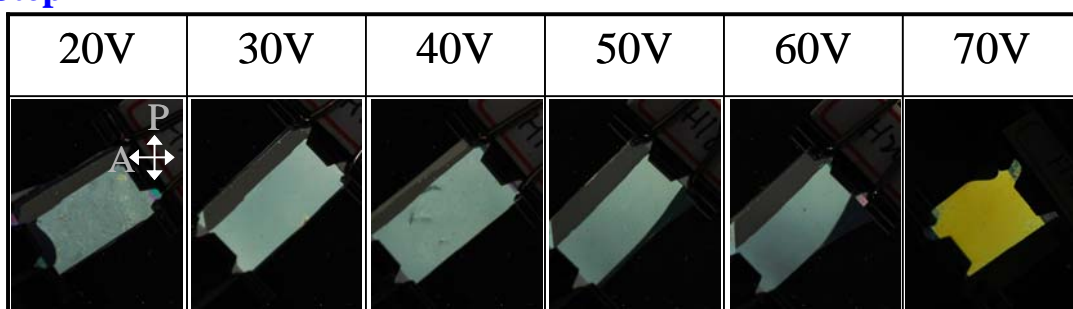


圖 4-8-2 正交偏光鏡中陽極氧化鋁液晶樣品旋轉 45°

1 Step



2 Step

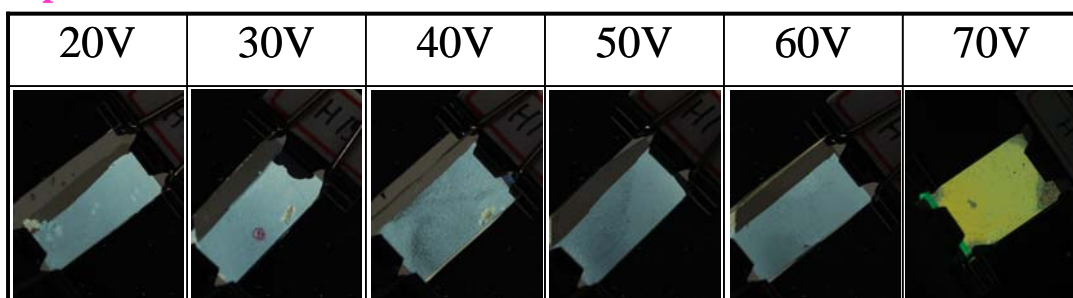
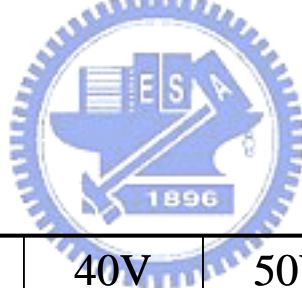
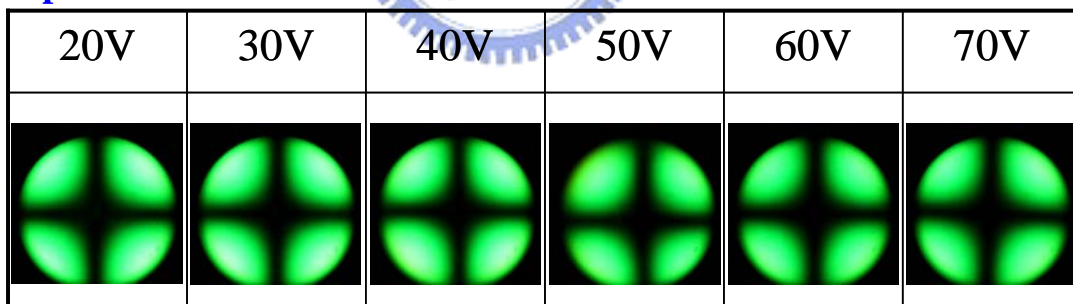


圖 4-8-3 正交偏光鏡中陽極氧化鋁液晶樣品傾一角度



1 Step



2 Step

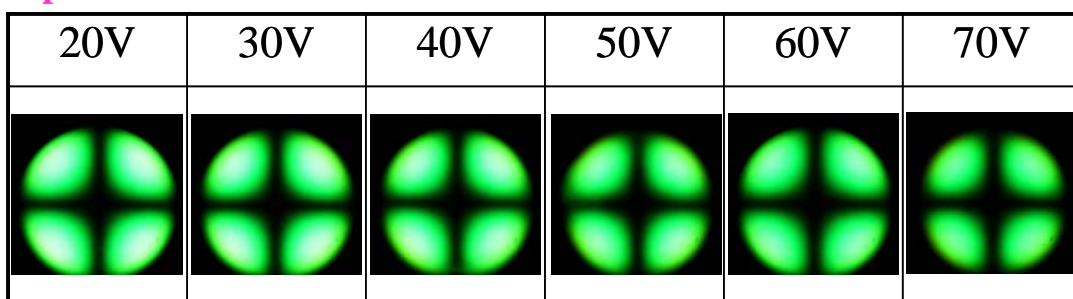


圖 4-9 陽極氧化鋁液晶樣品 conoscopy 結果

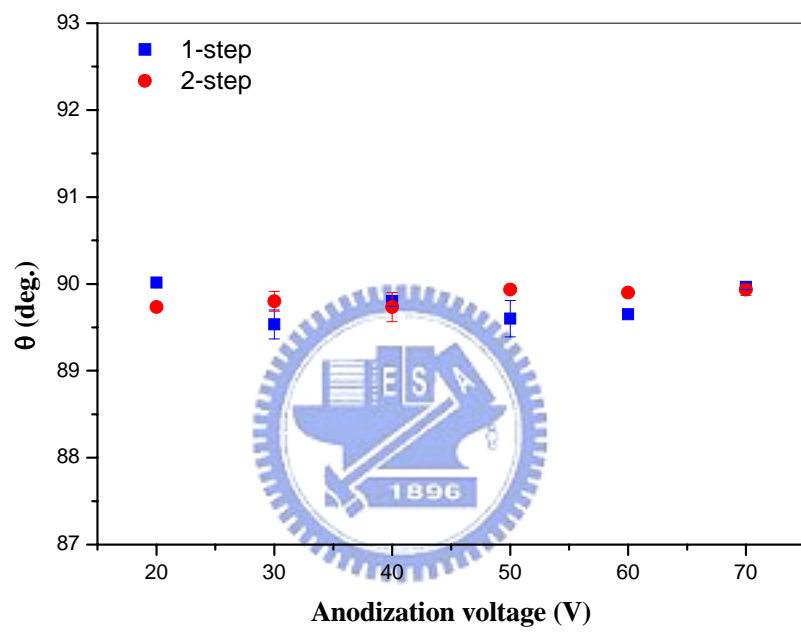


圖 4-10 陽極氧化鋁液晶傾角與陽極處理電壓關係圖

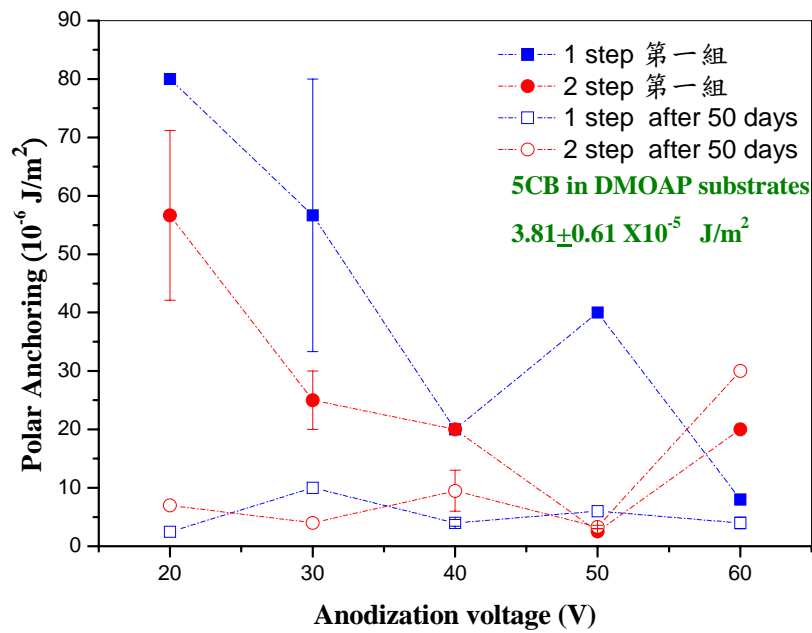


圖 4-11-1 陽極氧化鋁液晶樣品定向強度與陽極處理電壓關係圖

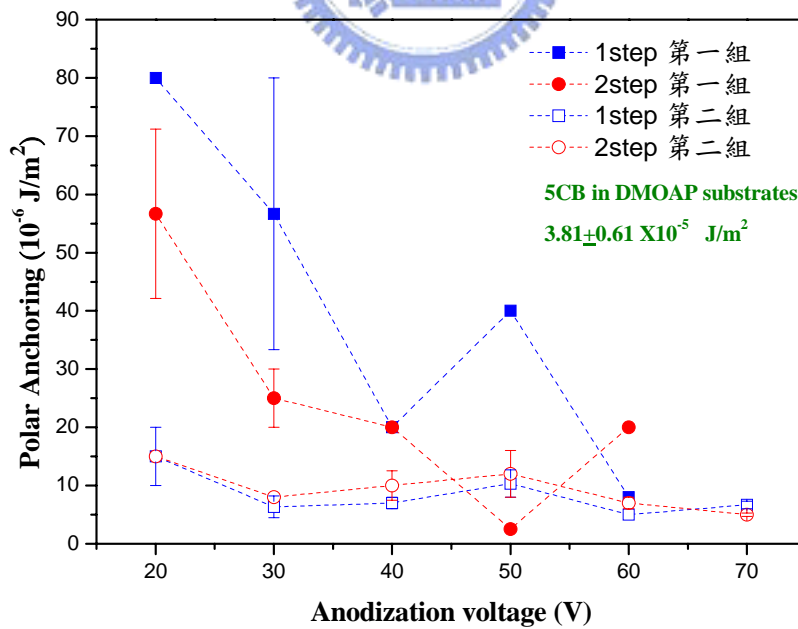


圖 4-11-2 陽極氧化鋁液晶樣品定向強度與陽極處理電壓關係圖

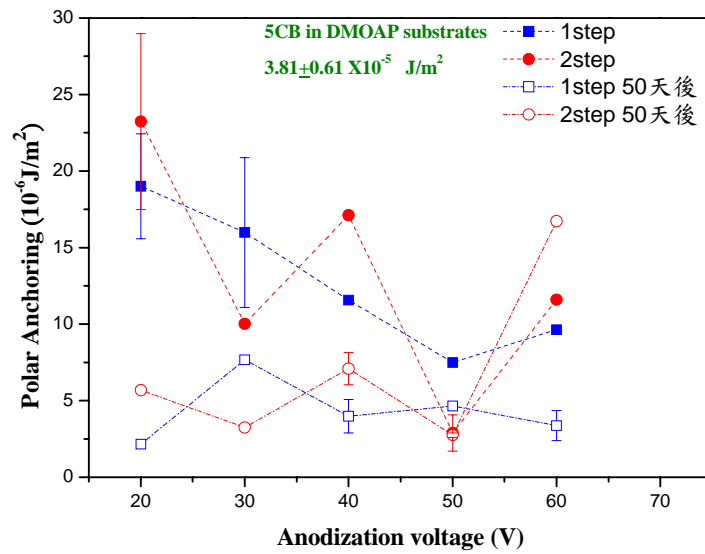


圖 4-11-3 陽極氧化鋁液晶樣品定向強度與陽極處理電壓關係圖，由

臨界磁場方法求得

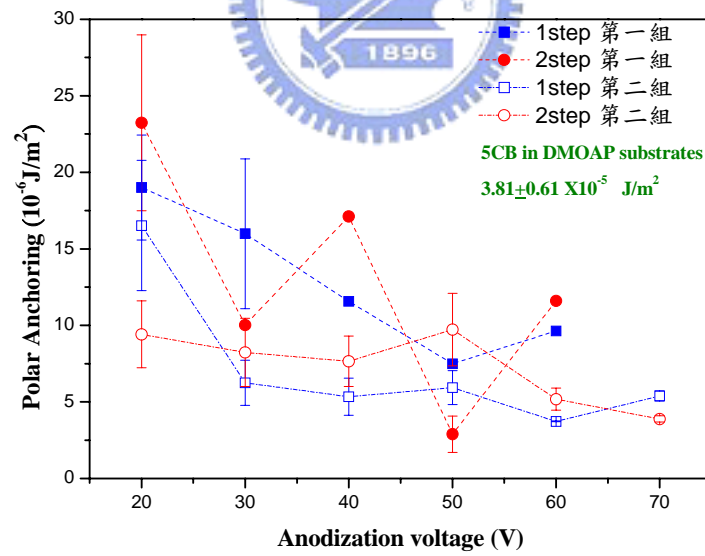


圖 4-11-4 陽極氧化鋁液晶樣品定向強度與陽極處理電壓關係圖，由

臨界磁場方法求得

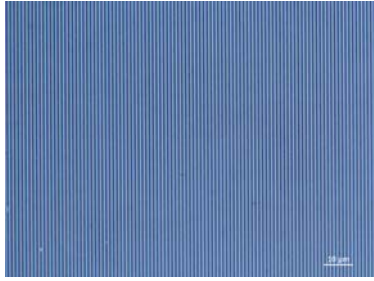
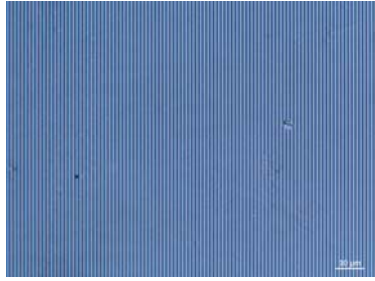
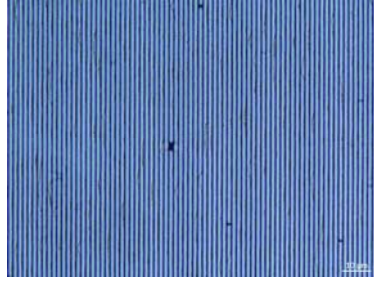
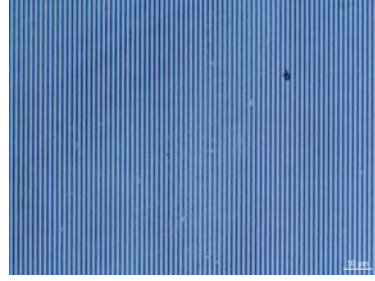
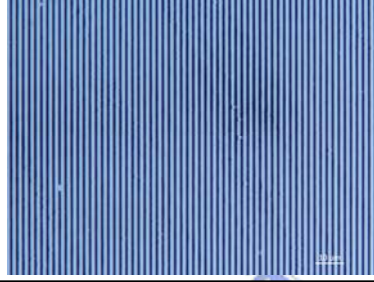
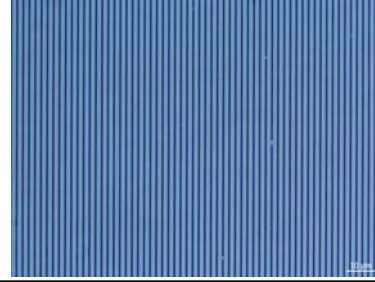
週期	陽極處理前	週期	陽極處理前
2 μm		2 μm	
3 μm		3 μm	
4 μm		4 μm	

圖 4-12-1-1 光學顯微鏡觀察 2-4 μm 週期性氧化鋁溝槽

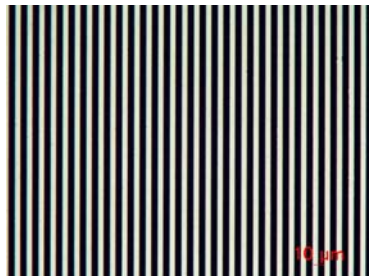
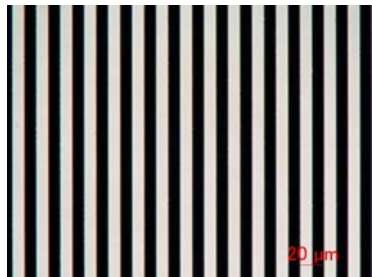
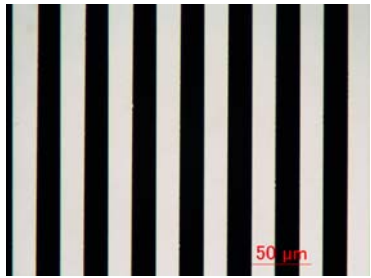
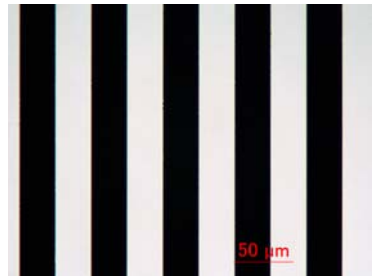
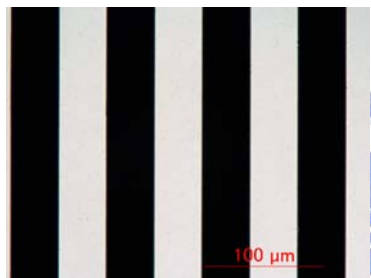
週期	陽極處理前	週期	陽極處理前
10 μm		20 μm	
40 μm		60 μm	
80 μm			

圖 4-12-1-2 光學顯微鏡觀察 10-80 μm 週期性鋁溝槽

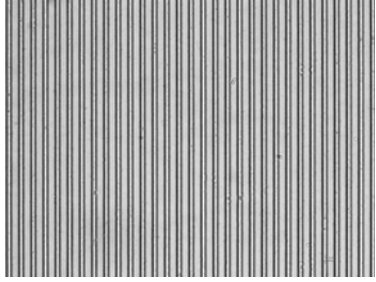
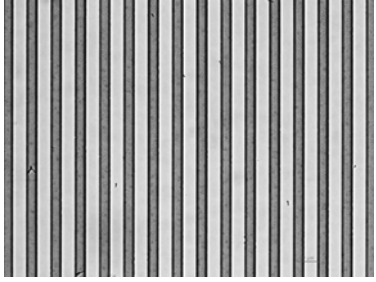
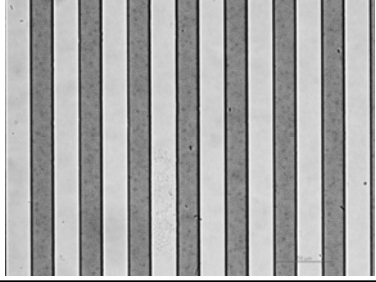
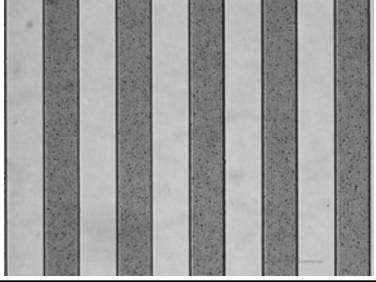
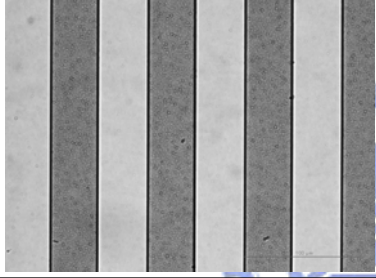
週期	陽極處理後	週期	陽極處理後
10 μm		20 μm	
40 μm		60 μm	
80 μm			

圖 4-12-1-3 光學顯微鏡觀察 10-80 μm 週期性氧化鋁溝槽

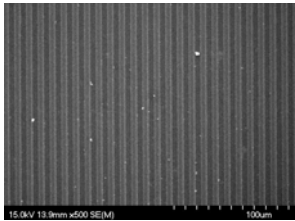
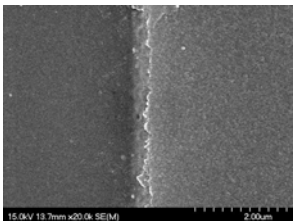
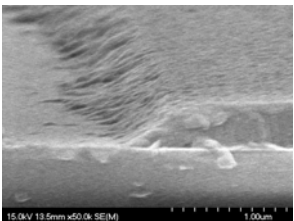
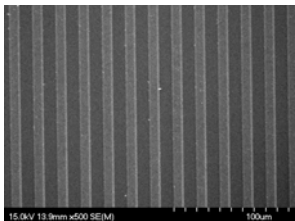
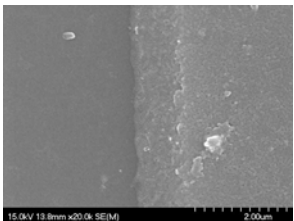
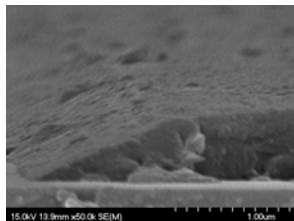
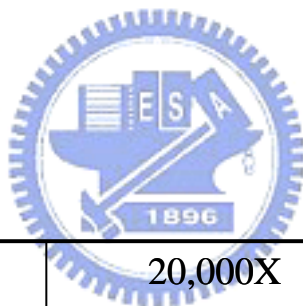
週 期	500X	20,000X	Cross section 50,000X
10 μm			
20 μm			

圖 4-12-1-4 FESEM 觀察 10-20 μm 週期性氧化鋁溝槽



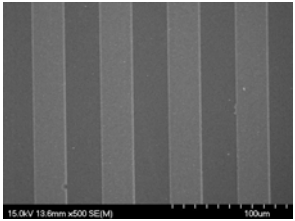
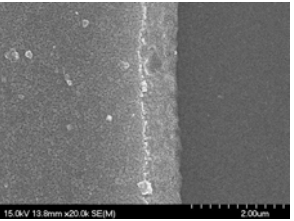
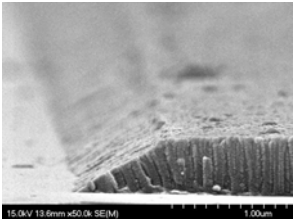
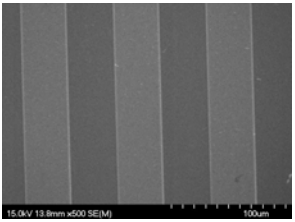
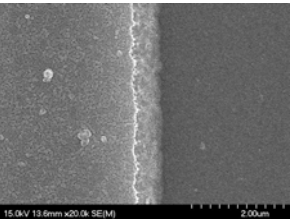
週 期	500X	20,000X	Cross section 50,000X
60 μm			
80 μm			

圖 4-12-1-5 FESEM 觀察 60-80 μm 週期性氧化鋁溝槽


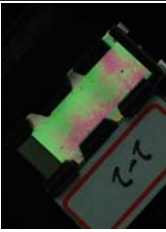
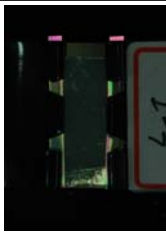
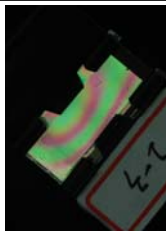

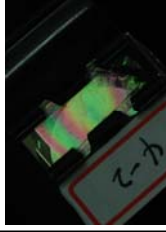

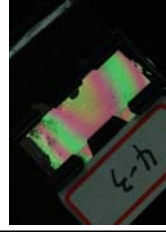

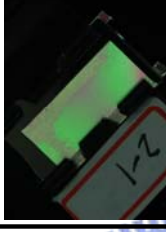

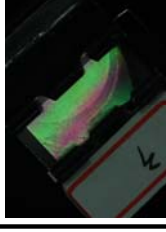
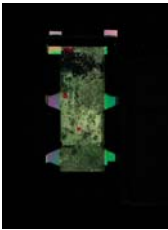
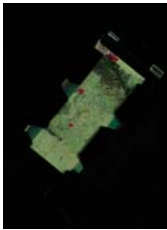
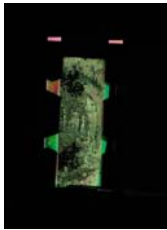
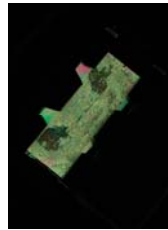
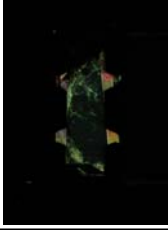
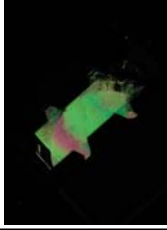
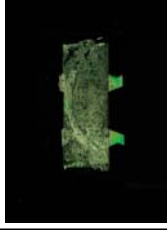
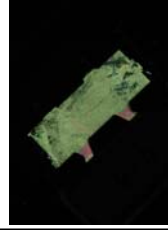

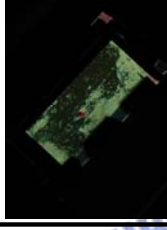

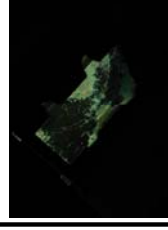
週期	配向結果		週期	配向結果	
2 μm			2 μm		
3 μm			3 μm		
4 μm			4 μm		

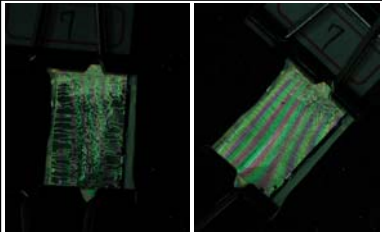

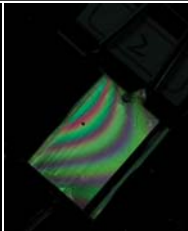
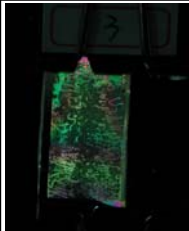
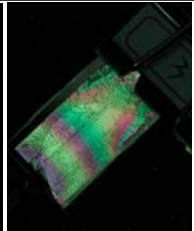

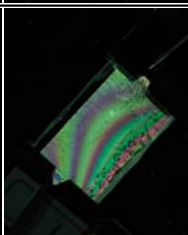
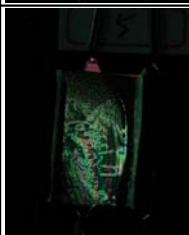
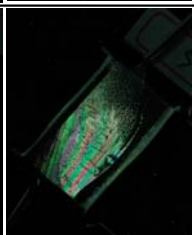
圖 4-12-1-6

正交偏光鏡中週期性氧化鋁溝槽液晶樣品配向結果，液晶灌入 5CB 加熱到 40°C 態後自然回溫到室溫，溝槽深度 300nm，可得水平配向效果。

週期	配向結果		週期	配向結果	
2 μm			2 μm		
3 μm			3 μm		
4 μm			4 μm		

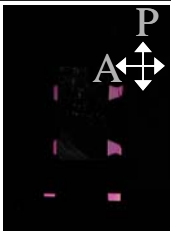






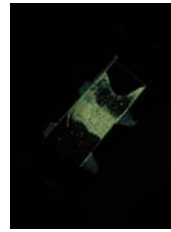


4-12-1-7

正交偏光鏡中週期性氧化鋁溝槽液晶樣品配向結果，液晶灌入 5CB
加熱到 60°C 後自然回溫到室溫，溝槽深度 300nm，可得垂直配向效
果。

週期	配向結果		週期	配向結果	
			40 μm		
10 μm			60 μm		
20 μm			80 μm		

4-12-1-8

正交偏光鏡中週期性氧化鋁溝槽液晶樣品配向結果，液晶灌入 5CB
 加熱到 40°C 後自然回溫到室溫，溝槽深度 600nm，可得水平配向效
 果。

週期	配向結果		週期	配向結果	
10 μm			20 μm		
40 μm			60 μm		
80 μm					

4-12-1-9

正交偏光鏡中週期性氧化鋁溝槽液晶樣品配向結果，液晶灌入 5CB

加熱到 40°C 後自然回溫到室溫，溝槽深度 300nm，無配向效果。加

熱到 60°C 後自然回溫到室溫則可得到垂直配向效果。

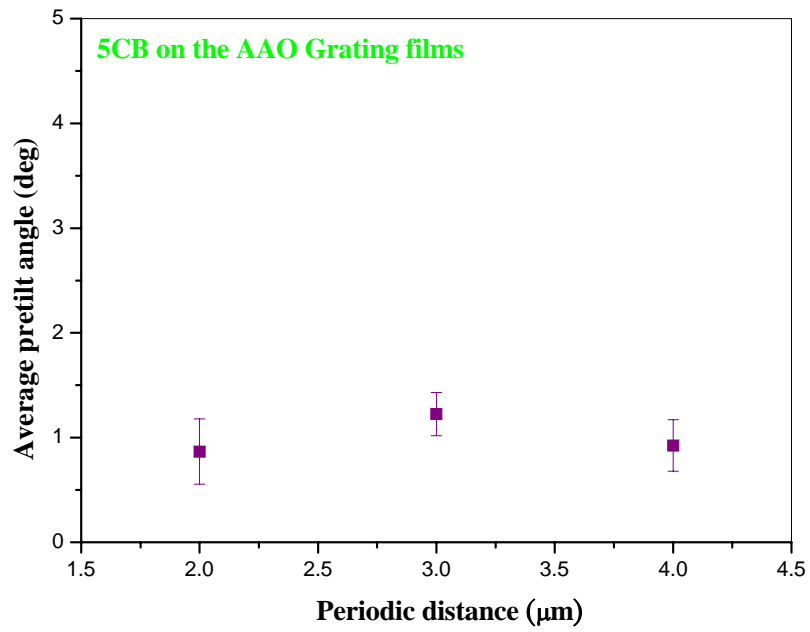


圖 4-12-1-10 週期性氧化鋁溝槽液晶樣品液晶傾角與溝槽間距關係圖

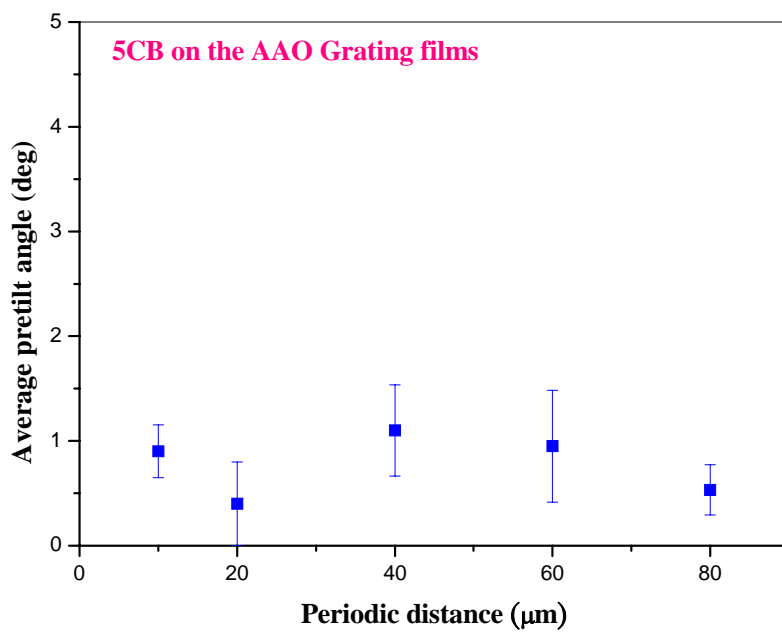


圖 4-12-1-11 週期性氧化鋁溝槽液晶樣品液晶傾角與溝槽間距關係圖

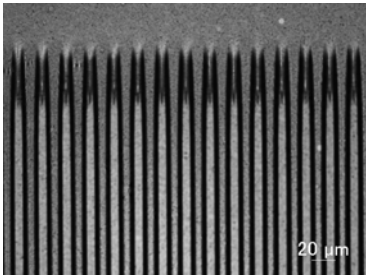
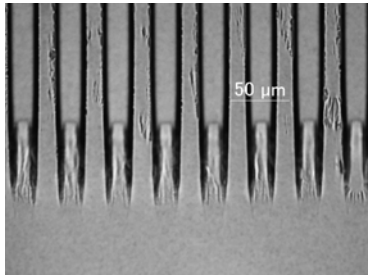
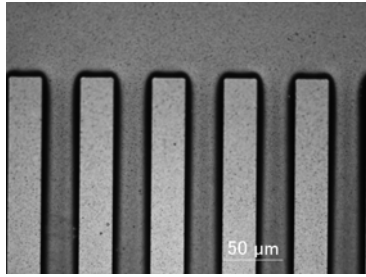
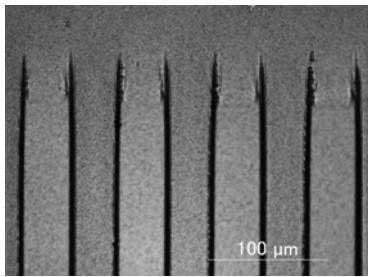
週期	蝕刻前	週期	蝕刻前
20 μm		40 μm	
60 μm		80 μm	

圖 4-12-2-1 光學顯微鏡觀察 20-80 μm 週期性正光阻溝槽邊緣

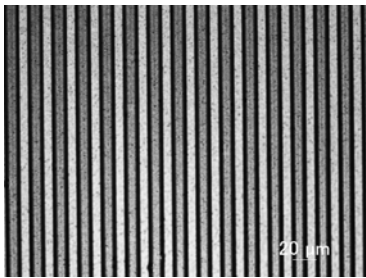
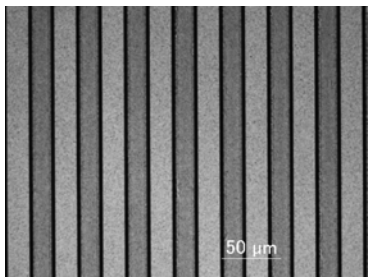
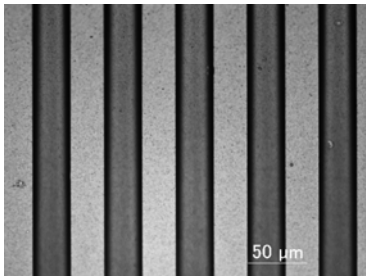
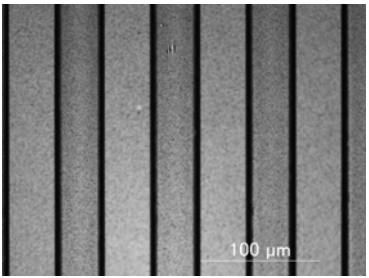
週期	蝕刻前	週期	蝕刻前
20 μm		40 μm	
60 μm		80 μm	

圖 4-12-2-2 光學顯微鏡觀察 20-80 μm 週期性正光阻溝槽

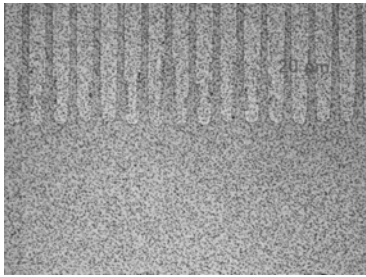
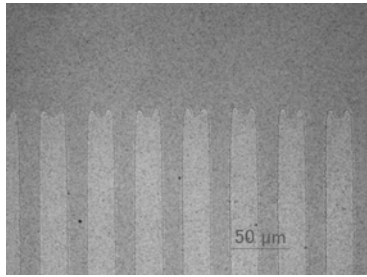
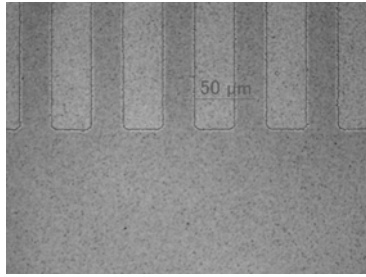
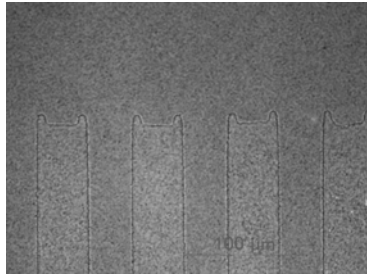
週期	蝕刻後	週期	蝕刻後
20 μm		40 μm	
60 μm		80 μm	

圖 4-12-2-3 光學顯微鏡觀察 20-80 μm 週期性氧化鋁溝槽邊緣

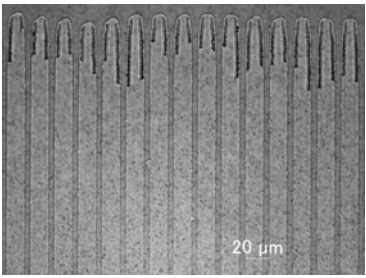
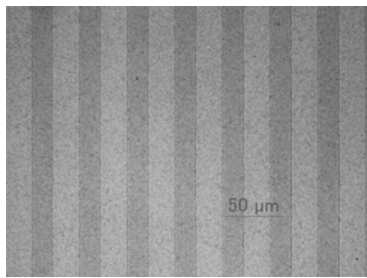
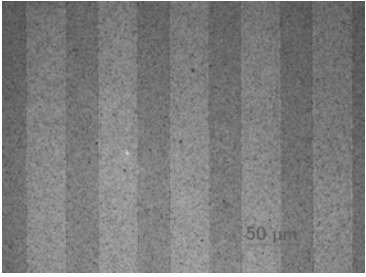
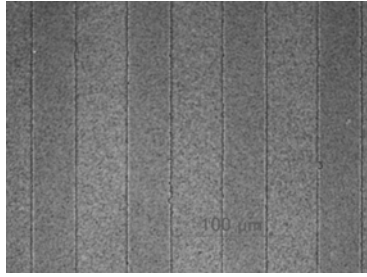
週期	蝕刻後	週期	蝕刻後
20 μm		40 μm	
60 μm		80 μm	

圖 4-12-2-4 光學顯微鏡觀察 20-80 μm 週期性氧化鋁溝槽

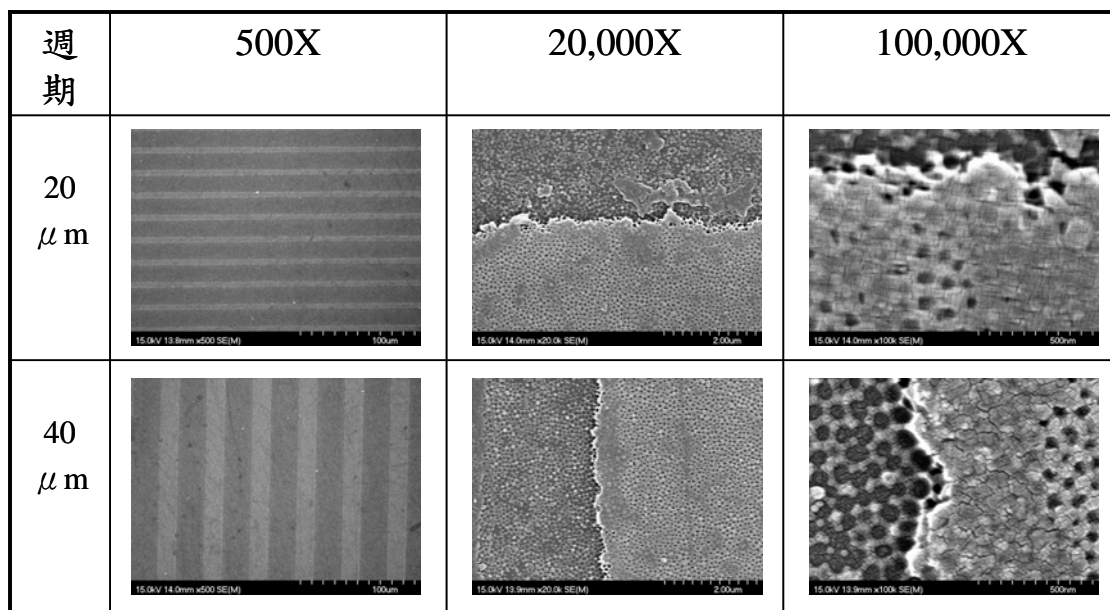


圖 4-12-2-5 FESEM 觀察 20-40 μ m 週期性氧化鋁溝槽

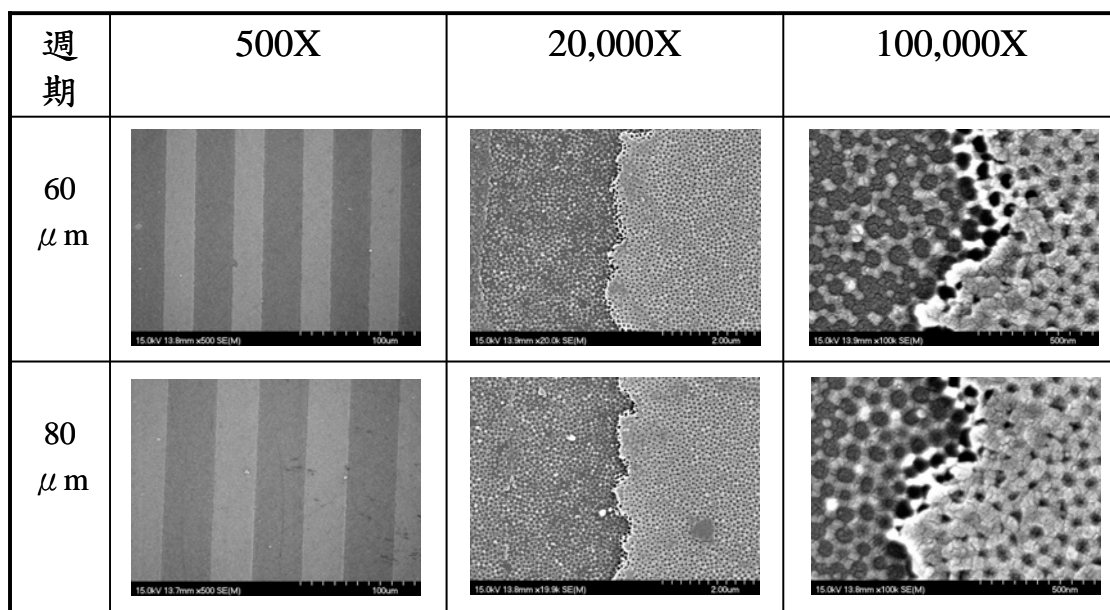


圖 4-12-2-6 FESEM 觀察 60-80 μ m 週期性氧化鋁溝槽

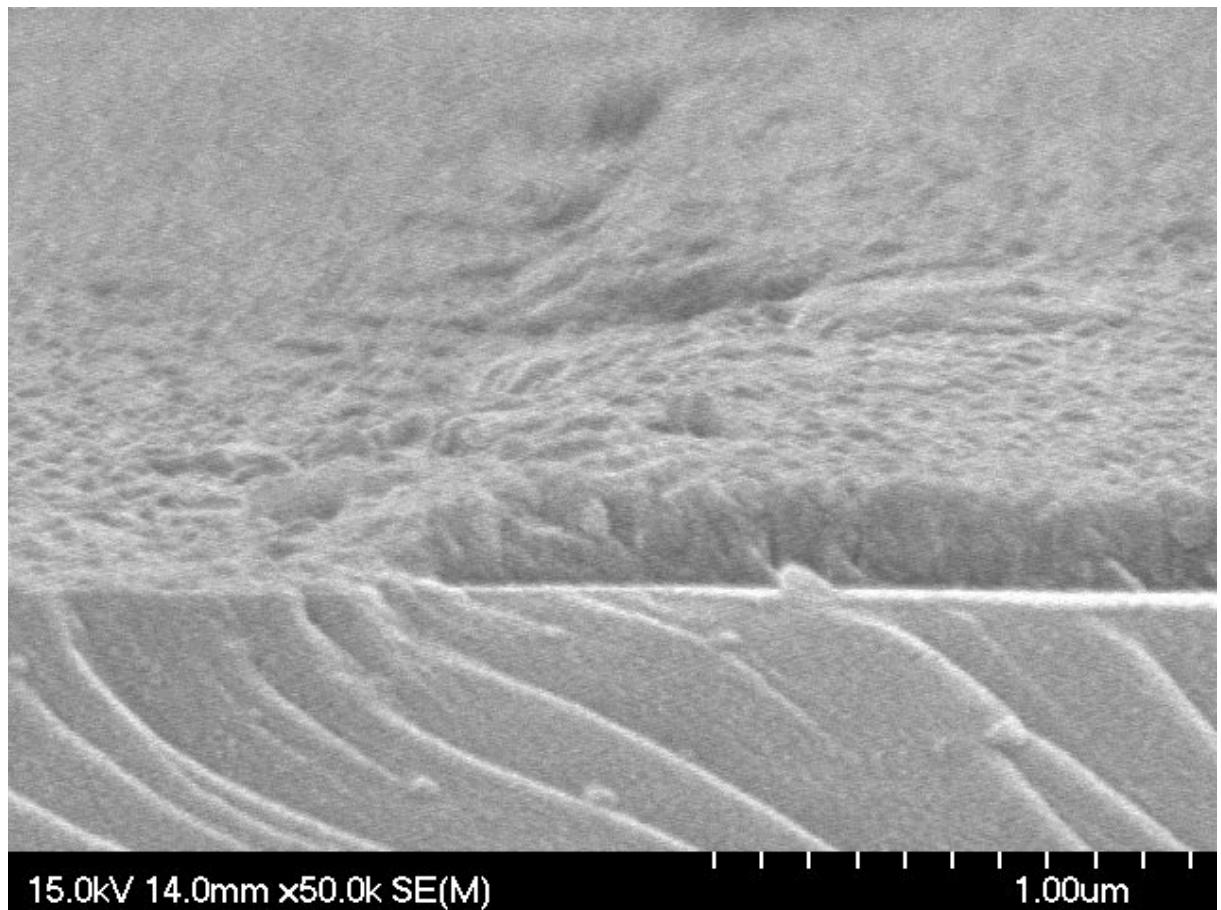
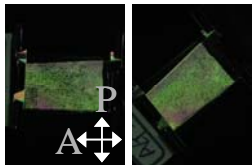
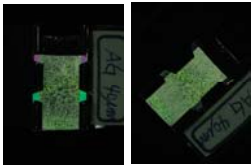
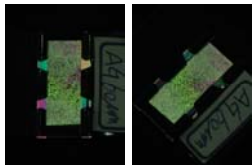
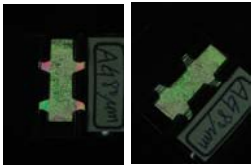


圖 4-12-2-7 FESEM 觀察 60μm 週期性氧化鋁溝槽側面

週期	配向結果	週期	配向結果
20 μm		40 μm	
60 μm		80 μm	

4-12-2-8

正交偏光鏡中週期性氧化鋁溝槽液晶樣品配向結果，液晶灌入 5CB

加熱到 60°C 後自然回溫到室溫，溝槽深度 300nm，無垂直配向效果。

	Spectrometer parameter
Integral time (ms)	100
Average	10
Boxcar	5
Flash Delay	100
Conect for Electrial Dark	√

表 1 光譜儀各項參數設定



附錄 A

Polar anchoring mathcad 程式

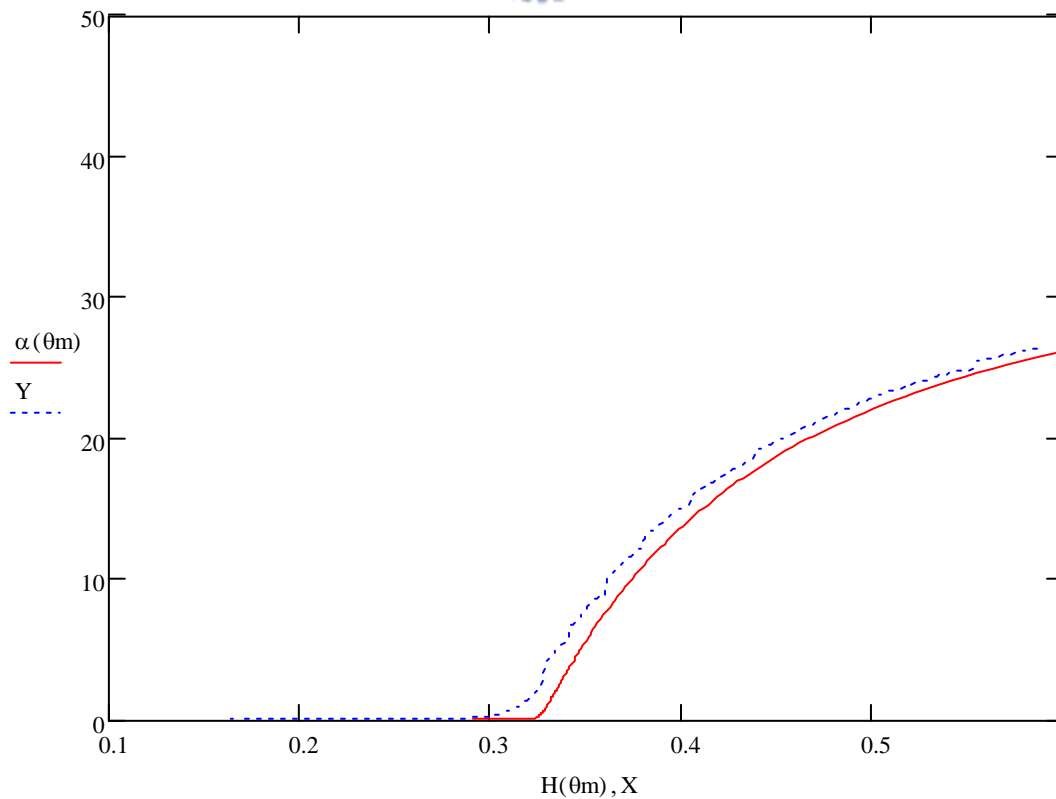
$$\begin{aligned}
 k1 &:= 5.293 \cdot 10^{-12} & k3 &:= 6.824 \cdot 10^{-12} & \chi_a &:= 1.047 & \lambda &:= 632.8 \cdot 10^{-9} & \theta_p &:= (90.1 - 90) \cdot \frac{\pi}{180} \\
 n_o &:= 1.530 & n_e &:= 1.702 \\
 \Gamma_{\text{ww}} &:= \frac{n_e^2 - n_o^2}{n_e^2} & \theta_m &:= 0.01, 0.02, \frac{\pi}{2} & d &:= 22.85 \cdot 10^{-6} & c_{\text{aa}} &:= 1 \cdot 10^{-5}
 \end{aligned}$$

$$f(\theta_o, \theta_m) := \frac{c \cdot \sin(\theta_o - \theta_p) \cdot \cos(\theta_o - \theta_p)}{\sqrt{(k3 \cdot \cos(\theta_o)^2 + k1 \cdot \sin(\theta_o)^2) \cdot (\sin(\theta_m)^2 - \sin(\theta_o)^2)}} - \frac{2}{d} \cdot \int_{\theta_o}^{\theta_m} \left(\frac{k3 \cdot \cos(\theta)^2 + k1 \cdot \sin(\theta)^2}{\sin(\theta_m)^2 - \sin(\theta)^2} \right)^{0.5} d\theta$$

$$\Theta(\theta_m) := \text{root}\left(f(\theta_o, \theta_m), \theta_o, 0, \frac{\pi}{4}\right)$$

$$H_{\text{ww}}(\theta_m) := \frac{2}{d \cdot \sqrt{\chi_a}} \cdot \int_{\Theta(\theta_m)}^{\theta_m} \left(\frac{k3 \cdot \cos(\theta)^2 + k1 \cdot \sin(\theta)^2}{\sin(\theta_m)^2 - \sin(\theta)^2} \right)^{0.5} d\theta$$

$$\alpha(\theta_m) := \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\chi_a}} \right) \cdot n_o \cdot \frac{1}{H(\theta_m)} \cdot \int_{\Theta(\theta_m)}^{\theta_m} \left[\left(1 - \Gamma \cdot \sin(\theta)^2 \right)^{-0.5} - 1 \right] \cdot \left[\left(\frac{k3 \cdot \cos(\theta)^2 + k1 \cdot \sin(\theta)^2}{\sin(\theta_m)^2 - \sin(\theta)^2} \right)^{0.5} \right] d\theta$$



附錄 B

Labview 程式計算臨界磁場

