

國立交通大學

電子物理系碩士班

畢業論文

經紫外光照射及離子束轟擊

配向膜之配向特性及表面分析

Study on alignment characteristic and surface analysis
on polyimide treated by UV irradiation and Ion Beam
Bombardment

指導教授：趙如蘋 教授

研究生：王誌佑

中華民國九十六年七月

經紫外光照射及離子束轟擊
配向膜之配向特性及表面分析

Study on alignment characteristic and surface analysis
on polyimide treated by UV irradiation and Ion Beam Bombardment

研究生：王誌佑

Student：Chih Yu Wang

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 Fullfillment 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

經紫外光照射及離子束轟擊 配向膜之配向特性及表面分析

研究生：王誌佑

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

為了研究非接觸式的配向方式，本實驗室除了使用紫外光配向外，亦採用離子束轟擊的方式來取代摩刷配向，在得到不錯配向效果的同時，更希望能產生可調變的預傾角。

我們使用工研院材化所提供的配向劑 S46-F8，經由紫外光照射，可以達到調變預傾角的效果，但離子束轟擊則無此現象。我們也利用表面分析方法，如原子力顯微鏡(AFM)、表面能分析方法、電子能譜儀(XPS)分析等，觀察經由紫外光或是離子束轟擊 S46-F8 所產生的變化，以更進一步了解其配向機制。

調變離子鍍膜機的參數，也可以對 SE-130B 膜達到調變預傾角的效果，因在轟擊中會有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 覆蓋，我們可以藉此在 420V 的 Coat mode 下得到不錯的配向與調變預傾角的效果。

Study on alignment characteristic and surface analysis on polyimide treated by UV irradiation and Ion Beam Bombardment

Student : Chih Yu Wang

Advisor : Prof. Ru-Pin Pan

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

Abstract

In this work, two non-contact alignment method using Ion Beam Bombardment and UV irradiation are investigated. The surface treated by these two method are studied by using S46-F8 film.

A series of surface analysis, such as AFM, surface energy measurement, and XPS, are carried out. The results suggest that the pretilt angle is related to the amount of CF_2 in S46-F8 film.

We also demonstrate that the tunable pretilt angle is also achieved by using the Ion Beam Bombardment SE-130B polyimide film with different ion condition.

致 謝

兩年的碩士生活很快就過了，感謝 趙如蘋教授的啟蒙與耐心的教導，讓原本對研究懵懵懂懂的我，可以在這兩年中學習到做研究應有的態度與觀念，謝謝老師。

特別感謝信穎學長，謝謝你在實驗上給我的指導與幫助，與你共識，讓我受益良多；謝謝雅峰學長，在我們對任何事情有疑惑的時候，總是不吝惜的給我們意見；謝謝宗達、卓帆、家任、宇泰，與你們相處讓我學到不少事情，你們也讓實驗室多了不少歡樂與笑聲；謝謝俊賢、玉倩、政穎，一路走來，有你們的相伴，讓研究生活更加多采多姿；謝謝孟秋、逸君、勝嵐、昱智、天昱，新血的加入讓實驗室增添不一樣的色彩，讓我得到不同的刺激。



感謝我的家人、親友與女友，在我忙碌的時候，你們仍給我最大的支持、給我力量，能讓我這兩年順利的畫下句點，很高興能與你們分享這份喜悅。

誌佑

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	iv
圖目錄	vii
一、	緒論.....	1
1-1	液晶的發現與液晶配向的重要性.....	1
1-2	配項技術發展.....	2
1-3	研究目的及方向.....	4
	參考文獻.....	5
二、	實驗系統及原理介紹.....	7
2-1	配向方式.....	7
2-1-1	離子轟擊配向.....	7
2-1-2	光配向.....	9
2-2	液晶參數量測.....	11
2-2-1	樣品厚度的量測.....	11
2-2-2	旋轉樣品量穿透率.....	12
2-2-3	加電壓量穿透率.....	14
2-2-4	預傾角量測.....	15
2-2-5	表面定向強度量測原理.....	17
2-3	表面分析量測.....	20
2-3-1	AFM 量測.....	20

2-3-2	表面能量測	20
2-3-3	XPS 量測	22
	參考文獻	23
三、	樣品製作與實驗量測	24
3-1	液晶樣品製作	24
3-1-1	玻璃清洗	24
3-1-2	配向膜塗佈	24
3-2	配向方法及樣品組合	25
3-2-1	離子束配向	25
3-2-2	紫外光配向	25
3-3	量測方法	27
3-3-1	AFM 樣品製作及量測	27
3-3-2	樣品厚度量測	27
3-3-3	預傾角量測 (小角度及大角度)	27
3-3-4	表面定向強度量測	27
3-3-5	對比度量測	27
3-3-6	表面能量測	28
3-3-7	ESCA 樣品製作與量測	28
四、	實驗結果分析與討論	30
4-1	長時間離子束轟擊表面粗糙度對於預傾角影響	30
4-2	S46 中添加不同比例之 F8 對液晶排列之預傾角的影響	31
4-2-1	正交偏光片下樣品之觀察與對比度	31
4-2-2	預傾角	32
4-2-3	表面能對預傾角的關係	33

4-2-4	XPS 分析表面各元素成分及鍵結.....	34
1.	元素成分與預傾角.....	34
2.	Survey 分析.....	36
3.	Multiplex 中氟鍵結的改變.....	37
4.	Multiplex 分析表面各元素鍵結.....	38
4-2-5	XPS 深度分析.....	40
4-2-6	穩定度觀察.....	41
4-3	離子束轟擊調變預傾角.....	42
	參考文獻.....	44
五、	結論與未來展望.....	45
5-1	離子束轟擊中預傾角與表面粗操度.....	45
5-2	S46-F8.....	45
5-3	離子束轟擊調變預傾角.....	45



圖 表 目 錄

圖 1-3-1	S46-F8 化學結構式.....	46
圖 1-3-2	SE-130B 化學結構式.....	46
圖 2-1-1	摩刷配向與離子束配向示意圖.....	47
圖 2-1-2	摩刷配向與離子束轟擊後,AFM 表面圖像.....	47
圖 2-1-3	IB2 離子束轟擊,離子分布示意圖.....	48
圖 2-1-4	離子鍍膜機系統示意圖.....	48
圖 2-1-5	離子鍍膜機相片.....	49
圖 2-1-6	cis 與 trans 變換圖.....	9
圖 2-1-7	cross-link 示意圖.....	9
圖 2-1-8	光聚合示意圖.....	10
圖 2-1-9	紫外光光譜(Newport xenon arc lamp, model6269).....	49
圖 2-1-10	紫外光系統示意圖.....	50
圖 2-1-11	紫外光未消除簡併經非偏振光照射後消除簡併示意圖.....	50
圖 2-2-1	光經空樣品示意圖.....	51
圖 2-2-2	cell gap 量測系統示意圖.....	51
圖 2-2-3	cell gap 量測結果.....	52
圖 2-2-4	液晶座標轉換示意圖.....	52

圖 2-2-5	旋轉樣品量穿透率示意圖.....	53
圖 2-2-6	光強度隨樣品旋轉角度量測圖形.....	53
圖 2-2-7	液晶樣品上下玻璃擺置示意圖.....	54
圖 2-2-8	加電壓量穿透率系統示意圖.....	54
圖 2-2-9	加電壓量穿透率量測圖形.....	55
圖 2-2-10	光經過液晶樣品後雙折射現象示意圖.....	55
圖 2-2-11	預傾角量測系統示意圖.....	56
圖 2-2-12	預傾角系統量測圖形.....	56
圖 2-2-13	double cell 製作示意圖.....	57
圖 2-2-14	起偏器、檢偏器與液晶元件的關係圖.....	57
圖 2-2-15	表面定向強度量測系統示意圖.....	58
圖 2-3-1	水滴角表面能作用力示意圖.....	58
圖 2-3-2	接觸角量測系統示意圖.....	59
圖 3-2-1	液晶樣品示意圖.....	59
圖 3-3-1	偏振光穿透液晶分子示意圖.....	60
圖 4-1-1	130B 隨轟擊時間的預傾角變化.....	61
圖 4-1-2	130B 隨離子束轟擊表面粗糙度變化.....	61
圖 4-1-3	130B 表面粗糙度與預傾角關係.....	62
圖 4-1-4	130B 隨轟擊時間 AFM 之圖形.....	63

圖 4-2-1	S46 在正交片下之相片(5CB)	65
圖 4-2-2	S46-F8 各比例的對比度隨處理時間變化 (5CB)	66
圖 4-2-3	S46-F8 各比例的預傾角隨曝照時間變化.....	67
圖 4-2-4	S46-F8 表面能量測方向示意圖.....	64
圖 4-2-5	S46-F8 a 方向上表面能.....	68
圖 4-2-6	S46-F8 b 方向上表面能.....	68
圖 4-2-7	S46-F8 表面能與預傾角關係.....	69
圖 4-2-8	S46-F8 表面能之綜合圖.....	70
圖 4-2-8(a)	各項表面能與預傾角關係.....	70
圖 4-2-8(b)	氟比例與表面能關係.....	70
表 4-2-1	S46-F8 各比例的各元素成分.....	34
圖 4-2-9	S46-F8 經離子束轟擊表面元素變化情形.....	70
圖 4-2-10	S46-F8 經紫外光照射表面元素變化情形.....	72
圖 4-2-11	S46-F8 氟比例與預傾角關係.....	73
圖 4-2-12	S46-F8 氧比例與預傾角關係.....	73
圖 4-2-13	S46-F8 經離子束轟擊後 XPS 中 survey 圖形未處理 (0min)與處理後(10min)對照圖.....	74
圖 4-2-14	S46-F8 經離子束轟擊後 XPS 中 survey 圖形.....	75
圖 4-2-15	S46-F8 經紫外光照射後 XPS 中 survey 圖形.....	78

圖 4-2-16	S46-F8 經表面處理後 XPS 中氟鍵結變化情形.....	81
圖 4-2-17	氟鍵結中 C-F(687.6eV)	84
圖 4-2-18	S46-F8 離子束轟擊 F2 XPS multiplex 分析，分別為 C、 F、O、Fe、N.....	85
圖 4-2-19	S46-F8 離子束轟擊 F0 XPS multiplex 分析，分別為 C、 F、O、Fe、N.....	87
圖 4-2-20	S46-F8 紫外光照射 F2 XPS multiplex 分析，分別為 C、 F、O、N.....	89
圖 4-2-21	S46-F8 紫外光照射 F0 XPS multiplex 分析，分別為 C、 F、O、N.....	91
圖 4-2-22	S46-F8 中 F2 的 XPS 深度分析.....	93
圖 4-2-23	S46-F8 離子束轟擊下預傾角的穩定性.....	94
圖 4-2-24	S46-F8 離子束轟擊下預傾角的穩定性.....	94
圖 4-3-1	Coat mode 正交片下觀察.....	95
圖 4-3-2	不同電壓對於預傾角的影響.....	95
圖 4-3-3	420V 下不同 Coat time 對於預傾角影響.....	96
圖 4-3-4	420V 下不同 Coat time 對於表面定向強度影響.....	96

第一章、緒論

1-1 液晶的發現與配向的重要性

1888年，奧地利植物學家 Friedrich Reinitzer 發現了液晶，他發現這種材料在固態跟液態之間有個中間態，在 145°C 時會溶化，變成雲白色且有點黏滯，而在 179°C 時則會變成無方向性(isotropic)且清亮(clear)。1889年3月14日，他寫信給德國 Technical University Karlsruhe 的教授 Otto Lehmann，而 Lehmann 發現這個材料在中間態時具有雙折射性質(Birefringence)。因其包含液體跟固體的特性，故將其命名為”fliessende krystalle”，因此，「液晶」(liquid crystal)這個名稱便誕生了。

液晶，顧名思義，兼具了液體與固體的性質，其分子像液體一樣地零散分佈，但卻又朝著某一方向排列，就像結晶一樣，在光學上有很大用處，因為液晶有晶體般的特性、穩定的結構，又擁有液體的自由度，更能在外加電場或是磁場下改變排列狀態，所以它才能在今日大放異彩。生活上，我們很容易就能察覺四周充斥著許多液晶顯示裝置的產品，例如：筆記型電腦、小型電視機、行動電話、手錶……等等。

在電子顯示器中，液晶顯示器誕生在1960年後期，其簡單構造就是在兩片玻璃板中間需要間隔，約幾個微米(μm)，再將液晶填入其中，並採用向列型液晶，此種液晶為棒狀分子，可以一起朝某一方向排列，但在平滑玻璃表面上的液晶，因不會自動排列整齊且會造成光散射現象，故需要配向材料塗佈於玻璃基板上，因此邊界上材料的表面特性即成為液晶配向好壞的主要因素，所以「配向技術的發展」與「配向膜的開發」都成為重要研究課題。

1-2 配向技術發展

配向現象早在 1911 年由 Maugin 發現[1]，但其配向機制至今仍困惑著研究者，儘管如此，這現象目前已被廣泛的應用在顯示器上。在 ITO 玻璃上塗佈配向膜，薄膜的種類包括聚亞醯胺(Polyimide，簡稱 PI)、聚乙烯醇(PVA)與聚醯胺(Polyamide) ……等，在這些材料中，聚亞醯胺仍是最佳配向膜。聚亞醯胺高分子是由雙酸酐單體(dianhydride)及雙胺單體(diamine)聚合而成的一種聚合物，因其化學與熱穩定性佳，已經被廣泛使用。

1943年，Chatelain發表了利用機械磨刷的方式，可使液晶分子朝某一特定方向排列[5]，一直到現在，主流仍以磨刷配向(Rubbing Alignment)為中心。磨刷配向機制目前有兩種講法，第一種是1972年由Berreman所提出的溝槽配向(Groove Alignment)[2]，因為磨刷時的絨毛會使PI表面形成微溝槽，而棒狀分子的液晶，因為要滿足最低的自由能，所以會傾向順著溝槽方向排列；第二種在1987年由 Geary等人提出，此機制稱為高分子長鏈配向(Polymer Chain Aignment)[3]，在磨刷過程中，因為定向摩擦而產生的作用力會使配向膜產生變化，似朝一方向延伸，而液晶為了讓形變自由能最低，也就會順著長鏈分子方向排列。

磨刷配向雖是配向方式中的主流，但在磨刷過程中所產生的微塵污染與靜電仍需克服，其產生主因正是磨刷過程的接觸，所以非接觸式的方式便成為解決此問題方法。目前已有很多方法陸續被研究提出[4]，如斜向蒸鍍(Oblique Evaporation)[6]-[8]、拉伸一聚合物薄膜[9]、微凹槽配向(Micro Embossing) [10]-[14]、溶劑鍍膜(Solvent Coating)[15]-[18]、LB薄膜 [19]-[22]、光配向(Photo Alignment)、離子束配向(Ion Beam Alignment)、電漿束配向(Plasma Beam Alignment)[23],[24] ……等。然而，即使配向技術已研發許久，且也有相當成果，但在實際考量上，如大尺寸的均一性、顯示品質、設備製程、價格……等，都未能有效取代磨刷配向，因此仍有很多

努力發展的空間，而本實驗使用的是光配向與離子束配向，將於本文第二章介紹。

摩擦配向中，溝槽理論與高分子長鏈配向，在眾多的配向技術中，其配向機制其實也是各有不同，當然有一些其他的模型與解釋，如以下：

1.表面能配向(Surface Energy Alignment)於本文2-3節中介紹

2.體積排斥效應(excluded volume effect)

簡單來說，就是棒狀分子會傾向一個方向排列，使得整體的體積達到最小。最早Onsager的模型假設液晶是棒狀分子中[25]，不考慮液晶與液晶中的內聚力，只考慮體積排斥效應，成功解釋液向性液晶(lyotropic LCs)與液晶脂質濃度(lipid concentration)的關係。但此模型仍不實用，其關係只建構於脂質濃度，由於未考慮溫度、只考慮棒狀分子，體積排斥效應未能被運用。

3.凡得瓦耳力的異向性(Anisotropic Van der Waals Alignment)

分散力(dispersive force)與極性力(polar force)作用皆會影響表面配向，而此一模型仍是需要被研究的課題。

4.預傾角的產生

預傾角與表面關係也息息相關，目前為止，預傾角的產生原因仍很難了解，疑似與其相關的有：表面能的異方性、分散力、極性力、空間立體障礙(steric interaction)、表面地形(surface topology) ……等。

要了解配向膜的好壞，需要的分析技術有：原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)、接觸角量測(Contact Angle)、預傾角(Pretilt Angle)、表面定向強度(Surface Anchoring Energy)、化學分析電子儀(ESCA)、Second Harmonic Generation(SHG)、殘餘電壓(Residual DC-Voltage) ……等。

1-3 研究目的及方向

本實驗室擁有紫外光(Newport xenon arc lamp, model6269)以及離子鍍膜機 IB2, EIKO)。在這兩方面研究中：光配向研究已歷時許久，但卻未能有效應用，主要是因為其表面定向強度不夠強，而離子束轟擊技術則可由 IBM 團隊發表的文章中洞悉[chap2, 1-4]，這部份將會在本論文第二章介紹。

預傾角的產生與表面很有關係，更深入探討可發現，有機聚合物上的長鏈烷基末端鏈(long chain alkyl end chains)[26]、側鏈(side-chains)[27]、[28]與主鏈(main-chains)[29]，或是加入氟原子[30]-[34]、denatured diamines[35]，以上這些都跟預傾角的改變息息相關，這些文章可以看到當側鏈越長時，預傾角會呈指數上升；而預傾角非只單純隨氟原子的量而增大，而會與表面的高分子鏈有關；而表面微結構的非對稱性(側鏈)也與之息息相關。

我們將採用工研院材化所提供的配向劑 S46-F8，結構如圖 1-3-1，將原本沒有氟原子的 S46，接上不同比例的氟原子，也就是多加了一個側鏈 F8，以增加預傾角，而採用的 S46 與 F8 比例為 1:0、1:1、1:2，預期來調變預傾角。S46-F8 原是光配向材料，但我們發現若將其用於實驗室的離子鍍膜機，竟然也能有不錯的配向效果，故在本文中會就預傾角與氟的關係，以及其他表面處理完之後的參數做比較。而在離子束轟擊中也有採用 E-130B(from Nissan)，其結構如圖 1-3-2，其結構穩定，用來做摩擦配向，或是光配向都有不錯效果。

參考文獻

- [1] C. Mauguin, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **34**, 71 ~1911.
- [2] D. W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1683 (1972).
- [3] J. M. Geary, J.W. Goodby, A. R. Kmetz, and J. S. Patel, *J. Appl. Phys.* **62**, 4100 (1987).
- [4] Shoichi Ishihara, *IEEE/OSA JOURNAL OF DISPLAY TECHNOLOGY*. **1**, 1 (2005).
- [5] P. Chatelain, *Bull. Soc. Fr. Min.* Vol. **66**, 105 (1943).
- [6] J. L. Janning, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 173 (1972).
- [7] T. Uchida, M. Ohgawara, and Y. Shibata, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **98**, 149 (1983).
- [8] E. Guyon, P. Pieranski, and M. Boix, *Lett. Appl. Eng. Sci.* **1**, 19, (1973).
- [9] H. Aoyama, Y. Yamazaki, N. Matsuura, H. Mada, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **72**, 127 (1981).
- [10] D. C. Flanders, D. C. Shaver, and H. I. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 597 (1978).
- [11] A. Sugimura, N. Yamamoto, and T. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 1343 (1981).
- [12] M. Nakamura and M. Ura, *J. Appl. Phys.*, **52**, 210 (1981).
- [13] E. S. Lee, T. Uchida, M. Kano, M. Abe, and K. Sugawara, in *Dig. SID93*, 957 (1993).
- [14] Y. F. Lin, M. C. Tsou, R. P. Pan, *Chinese J. Phys.* **43(6)**, 1066 (2005).
- [15] L. T. Creagh and A. R. Kmetz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **24**, 59 (1973).
- [16] J. E. Proust, L. Ter-Minassian-Saraga, and E. Guyon, *Solid State Commun.* **11**, 1227 (1972).
- [17] K. Hiltop and H. Stegemeyer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **49**, 61 (1979).
- [18] S. Naemura, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 1 (1978).
- [19] M. Murata, H. Awaji, M. Isurugi, M. Uekita, and Y. Tawada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L189 (1992).
- [20] M. Oh-e, M. Isogai, and T. Kitamura, *Liq. Cryst.* **11**, 101 (1992).
- [21] E. Itoh and M. Iwamoto, *Appl. Phys.* **81**, 1790 (1997).
- [22] H. Ikeno, A. Ohsaki, M. Nitta, N. Ozaki, Y. Yokoyama, K. Nakaya, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L475 (1988).
- [23] O. Yaroshchuk, Yu. Zakrevsky, A. Dobrovolsky, and S. Pavlov, *Proc. SPIE*. **4418**, 49 (2001).
- [24] K. Y. Wu, C. H. Chen, C. M. Yeh, J. Hwang, P. C. Liu, C. Y. Lee, C. W. Chen, H. K.

- Wei, C. S. Kou, and C. D. Lee, *J. Appl. Phys.* **98**, 083518 (2005).
- [25] L. Onsager, *Phys. Rev.* **62**, 558 (1942).
- [26] H. Fukuro and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **163**, 157 (1988).
- [27] H. Yokokura, K. Kondo, T. Kitamura, and S. Numata, *Proc. 16th Jpn. Liq. Cryst. Conf.* **16**, 308 (1990),
- [28] Y. Abe, S. Murata, M. Nakayama, K. Hara, and M. Seki, in *Proc. 38th Jpn. Appl. Phys. Conf.* **38**, 103 (1991).
- [29] Y. Abe, M. Hayakawa, S. Murata, M. Takahashi, K. Arakawa, and K. Furukawa, "Surface analysis of polyimide alignment film," in *Proc. 18th Jpn. Liq. Cryst. Conf.* **18**, 14 (1992).
- [30] S. Ishibashi, M. Hirayama, and T. Matsuura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **225**, 99 (1993).
- [31] C. Nozaki, N. Imamura, and Y. Sano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4352 (1993).
- [32] M. Nishikawa, T. Miyamoto, S. Kawamura, Y. Tsuda, N. Bessho, D.-S. Seo, Y. Iimura, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **258**, 185 (1995).
- [33] M. Nishikawa, K. Sano, T. Miyamoto, Y. Yokoyama, N. Bessho, D.-S. Seo, Y. Limura, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **259**, 47 (1995).
- [34] D.-S. Seo, M. Nishikawa, Y. Yabe, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1214 (1995).
- [35] M. Nishikawa, T. Miyamoto, S. Kawamura, Y. Tsuda, and N. Bessho, *Dig. IDRC.* **92**, 819 (1992).

第二章、實驗系統原理介紹

本章中會介紹實驗中所使用的系統原理及其量測方法，以及會介紹配向膜的配向方式、液晶樣品的參數量測與表面分析方法。

2-1 配向方式

要液晶在配向膜上有方向性的排列，在第一章已介紹過，我們將探討實驗中使用的非接觸式的方式離子轟擊與紫外光配向。

2-1-1 離子轟擊配向

最早 IBM 團隊針對離子束無機類鑽碳膜(Diamond-Like Carbon, DLC)的研究[1]-[4]，其中在 Science 那篇文章[3]，利用精細結構軟 X 光吸收光譜儀(Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, NEXAFS)，來分析表面結構，圖 2-1-1(a)表示出經過表面處理後不同偏振角度的吸收。因為我們使用的配向膜大部分都有大量的碳鍵結，特別是有苯環的 π 鍵，圖 2-1-1(b)中顯示出 C=C 鍵結不同偏振角度的吸收，在圖 2-1-1(c)可以看出摩刷配向苯環是延著摩刷方向，而離子束配向則會破壞垂直入射方向的鍵結，與摩刷方向有明顯差異；而除了苯環之外， σ 鍵也會影響，其中 Sp³ 的 σ 鍵屬於等向性(isotropic)，Sp² 的 σ 鍵是屬於平面(planar)，Sp 的 σ 鍵則是軸向的(axial)，但 σ 鍵中未飽和鍵的影響不如苯環的 π 鍵。所以即使是非結晶形的材料(amorphous material)，只要這些含碳膜(Carbonaceous Surfaces)，能產生足夠的方向秩序性(Orientational order)，即可讓液晶有方向性的排列。

藉由原子力顯微鏡來觀察表面，如圖 2-1-2 所示，可以看出離子束轟擊的表面沒有像摩刷配向般的溝槽，因為離子束配向與摩刷配向是完全不同的[16]。

離子束配向的優點是：

1. 為非接觸式。
2. 低能量離子束僅影響配向膜表面，斷裂鍵結所產生的自由基數目最少，可避免液晶面板在電壓操作下於表層累積電荷。
3. 可以輕易得到大面積均勻性及準直平行離子束。
4. 設備為大家所熟悉，也不難取得，但是真空系統卻是價格昂貴的來源，故目前仍未被大家接受。

而本實驗室系統，是用日本 Eiko 公司的離子覆膜機(Ion Coater Model IB-2)，如圖 2-1-3。系統中所加的電壓為直流高電壓，可使真空腔體裡面稀薄氣體產生直流放電，其中電漿區域包含輝光區域(Glow discharge region)及陰極暗區(Cathode dark space)，IB-2 可以任意切換兩種模式：Coat mode 與 Etch mode。如果是 Coat mode 的話，則下面電極為正(陽極)，上面為負(陰極)，如此，我們可以將靶材置於上電極位置，離子則撞擊靶材以達到鍍膜(Coating)效果；Etch mode 則以上面電極為正，下面為負，在 Etch mode 中就是將樣品浸漬於陰極暗區，讓正電離子轟擊，以達蝕刻(Etching)效果。實驗中，樣品則都置於下方，將其玻璃放於角座上面，玻璃的面積需要全部蓋過角座，這樣才不會讓角座去污染到腔體與樣品。

如圖 2-1-4 與圖 2-1-5，為系統的示意圖與照片，其上下電極間距為 25 mm 或 30 mm，上電極與下電極的直徑分別為 50 mm 及 52 mm。極限真空為 1×10^{-2} torr。轟擊中可以控制的參數如：電壓 0~1400V、電流 0~10mA、入射角度、轟擊時間、可使用的氣體為氬氣與氮氣。控制這些參數我們可以來調整與達成配向效果。

2-1-2 光配向

雖然目前光配向仍有許多需要克服的問題，如需要光敏感度更強的材料、更高的穩定性、更大錨定能與預傾角的產生……等，但是其光配向的未來展望仍有許多願景，如軟性材料的顯示器、多重區域做顯示器 (multi-domain LCDs)、大區域配向……等。

以下簡單介紹三種機制：

1. 光致異構化(Photo-isomerization)[5]

1991 由 Gibbons 等人提出，如圖 2-1-6，主要機制為 cis-trans 使 azo-type 分子(有 N=N 與 C₆H₅ 的連結)產生異構物，cis-trans 為可逆的光化學反應。

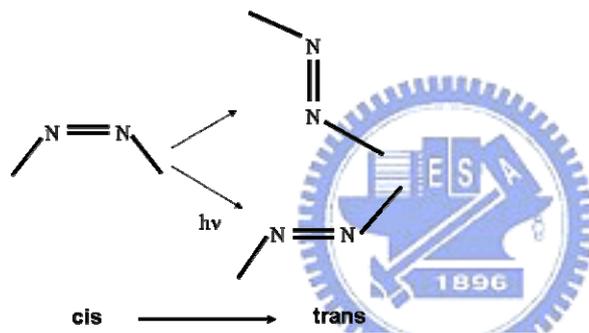


圖 2-1-6 cis 與 trans 變換圖

2. 光可聚合反應(Linear Photo-polymerization, LPP)[6]

1992 年由 Schabt 等人提出，如圖 2-1-7 紫外光會使其 cross-link 鍵結，而反映在大範圍鍵結上，如圖 2-1-8，長鏈分子照過光後而連接在一起。

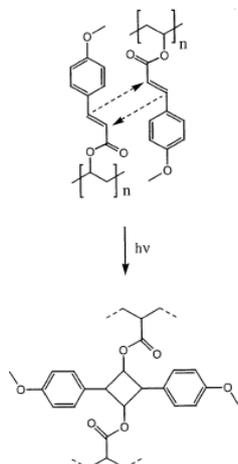


圖 2-1-7 cross-link 示意圖

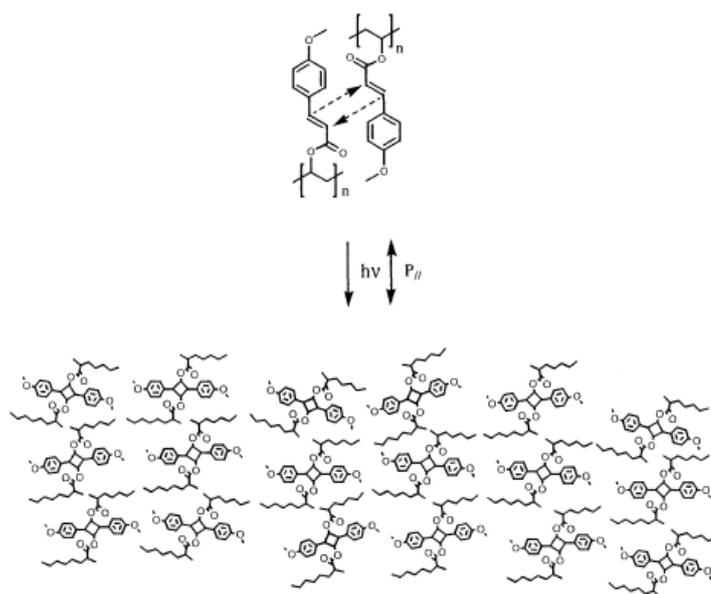


圖 2-1-8 光聚合示意圖

3. 光裂解反應(Photodecomposition)[7]

1995年由Hasegawa等人提出，此種材料必須要高能量的紫外光來達到光裂解效果，也因此，其穩定性也較好。

本實驗室的紫外光源為氙燈(Newport xenon arc lamp, model6269)，實驗中以全波段光源照射，其光譜如圖2-1-9。圖2-1-10為系統示意圖，紫外光可以經由偏振片，產生偏振光(polarized light)來照射樣品。因為使用偏振光會使預傾角產生簡併(pretilt angle degeneracy)，液晶可能在兩個方向上排列，如圖2-1-11，因此需要再使用非偏振光(unpolarized light)照射來消除之。

2-2 液晶參數量測

在實驗過程中液晶樣品的參數當然是需要知道的，如此才能知道實驗樣品的品質、如樣品厚度、預傾角、穿透率……等，以及了解液晶目前的排列狀況。

2-2-1 樣品厚度的量測[8]

如圖 2-2-1 所示，上下玻璃板間，有個厚度(cell gap)，這厚度 d 可以利用干涉現象來量測，其中 θ 為入射角。從第二道光與第一道光的光程差，可推得

$$\left| \frac{2d}{\cos\theta} - 2d \tan\theta \sin\theta \right| = m\lambda, m=0,1,2,\dots \quad (2-1)$$

$$\frac{2d}{\cos\theta} (1 - \sin^2\theta) = m\lambda, m=0,1,2,\dots \quad (2-2)$$

$$2d \cos\theta = m\lambda, m=0,1,2,\dots \quad (2-3)$$

每個入射角度會對照一個 m 值，量測會取兩個點

$$2d \cos\theta_1 = m_1\lambda \quad (2-4)$$

$$2d \cos\theta_2 = m_2\lambda$$

$$\Rightarrow d = \frac{(m_2 - m_1)\lambda}{\cos\theta_2 - \cos\theta_1} \quad (2-5)$$

如上式，取兩個 θ ，與其對照的 m ，即可求得厚度 d 。

實驗架構如圖 2-2-2

系統使用氬氙雷射且放置偏振片使其入射光為偏振光，pinhole 可控制入射光點的大小及過濾不需要的光、最後透過聚焦鏡使光源聚集，在旋轉平台上放上樣品，可量到在不同角度的干涉強度變化，從量取的光強度變化，如圖 2-2-3 然後取兩個峰值的 θ 與 $m_2 - m_1$ 值，可算出厚度，此方法的精準度可以到 $0.1\mu\text{m}$ [9]。

2-2-2 旋轉樣品量穿透率

首先必須要知道光經過液晶分子後，光強度變化為如何，從瓊斯矩陣 (Jones matrix)，定義光經過起偏器其偏振方向與 xy 平面夾角為 ϕ ，將液晶長軸方向定義一新座標系 $x'y'$ ，當光通過偏振片後，電場狀態為

$$E_p = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_{xy} \quad (2-6)$$

再將其座標轉換至液晶座標上

$$E_{LC'} = E_0 \begin{pmatrix} e^{in_e kd} & 0 \\ 0 & e^{in_o kd} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi \\ -\sin \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{in_e kd} \cos \phi \\ -e^{in_o kd} \sin \phi \end{pmatrix} \quad (2-7)$$

光繼續經過液晶後，其電場變化為

$$E_{p'} = R E_p = E_0 \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} \cos \phi \\ -\sin \phi \end{pmatrix}_{x'y'} \quad (2-8)$$

再將其轉換成原本座標系上

$$E_{LC} = R^{-1} E_{LC'} = E_0 \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{in_e kd} \cos \phi \\ -e^{in_o kd} \sin \phi \end{pmatrix} \quad (2-9)$$

最後經過檢偏器後

$$E_A = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} E_{LC} = E_0 \begin{pmatrix} 0 \\ e^{in_e kd} \sin \phi \cos \phi - e^{in_o kd} \cos \phi \sin \phi \end{pmatrix}_{xy} \quad (2-10)$$

剩下 y 方向至光檢器 (Photo detector)

$$\begin{aligned} \bar{E}_A &= E_0 e^{in_e kd} \sin \phi \cos \phi - e^{in_o kd} \sin \phi \cos \phi \hat{y} \quad \text{其中 } \bar{n} = \frac{n_{//} + n_{\perp}}{2}, \Delta n = n_{//} - n_{\perp} \\ &= E_0 e^{i\bar{n}kd} \sin \phi \cos \phi \left(e^{i\frac{\Delta n}{2}kd} - e^{-i\frac{\Delta n}{2}kd} \right) \hat{y} \end{aligned} \quad (2-11)$$

$$= E_0 e^{i\bar{n}kd} \sin \phi \cos \phi \left(2i \sin \frac{\Delta n kd}{2} \right) \hat{y}$$

$$I = |\bar{E}_A|^2 = I_0 \sin^2(2\phi) \sin^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) \quad (2-12)$$

其中 I_0 為入射光強度、 ϕ 為偏振片方向與液晶配向方向的夾角、 $\Delta\Phi$ 為相位延遲 ($\Delta\Phi = \Delta n kd$)，而相位延遲並不會因為水平旋轉樣品而改變，所以光強度為：

$$I = I_0 \sin^2(2\phi) \quad (2-13)$$

實驗系統與量出圖形如圖 2-2-5 所示，其中前後的偏振片需要正交，旋轉樣品來量測光強度，量到的如圖 2-2-6，光強度隨旋轉角度的變化，如式(2-12)。



2-2-3 加電壓量穿透率

在 ITO 玻璃上加上交流電壓，可以使正型液晶逐漸的朝電場方向排列，而負型液晶則會垂直電場方向排列。實驗中使偏振方向與液晶配向方向夾 45 度，在(2-1)式中 $\sin^2(2\phi)$ 為 1，因為在加電壓過程中液晶會逐漸站立，使得與液晶與玻璃平面的夾角為 θ 產生變化，結果會影響到 n_{eff} 的改變，最後反映在在光強度的變化上，其關係如下式：

$$I = I_0 \sin^2(2\phi) \sin^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) = I_0 \sin^2\left(\frac{\Delta\Phi}{2}\right) \quad \phi = 45^\circ \quad (2-14)$$

其中 I_0 為入射光強度、 ϕ 為偏振片方向與液晶配向方向夾角

、 $\Delta\Phi$ 為相位延遲。

$$\Delta\Phi = \Delta nkd = (n_{eff} - n_o)(2\pi/\lambda)d \quad (2-15)$$

$$n_{eff} = \left(\frac{\sin^2\theta}{n_e^2} + \frac{\cos^2\theta}{n_o^2}\right)^{-1/2} \quad (2-16)$$

其中 θ 為液晶與玻璃平面的夾角、 n_o 與 n_e 分別是尋常光與非尋常光的折射率。

實驗時，我們將液晶配向方向與前後正交偏振片(cross polarizer)夾 45 度，如圖 2-2-6。而為了可以外加電壓，上下玻璃基板需要錯開對夾，如圖 2-2-7 所示，以方便外加電壓。系統架設如圖 2-2-8 所示，在樣品兩板之間加上電壓，但訊號產生器(function generator, HP33210A)產生電壓最大可到 10 伏，不過已經足夠判斷其臨界電壓(V_{th})與最大相位延遲(R_{max})。量測圖形如圖 2-2-9 所示，臨界電壓為圖形開始震盪的電壓值，而最大相位延遲可從最後一個峰值算回來，第一個峰值為 π 、第二個為 3π以此類推至臨界電壓，可以得到最大相位延遲。

2-2-4 預傾角的量測

預傾角是指液晶的方向矢(director)與水平面的夾角，其在液晶樣品或是顯示器中都扮演著重要角色，而由於液晶可以朝某方向傾斜，可以避免缺陷的產生，大預傾角也能使液晶的反應時間變快.....等。而知道預傾角也是了解配向機制的重點之一。

而預傾角的量測方法有許多，如 crystal rotation[9]、capacitive method、magnetic null method，其中不需要外加場為 crystal rotation，實驗過程也採用此方法最為簡便，方法為旋轉樣品，其量到的光強度明暗變化下會有個對稱點，找出對稱點即可算出預傾角。

由下圖 2-2-10，入射光經過雙折性的液晶後會分成兩道光，分別是尋常光(Ordinary ray, o-ray)與非尋常光(Extraordinary ray, e-ray)， d 為液晶樣品厚度、 α 為液晶的預傾角、 φ 為光的入射角。

定義 Z 軸為垂直於玻璃方向，液晶分子的指向矢 \hat{n} (director) 及光路徑以直角座標系，單位方向向量 \hat{k} 、 \hat{k}_e 、 \hat{k}_o 便可分別定義成：

$$\hat{n} = (0, \cos \alpha, \sin \alpha) \quad (2-17)$$

$$\hat{k} = (0, \sin \varphi, \cos \varphi) \quad (2-18)$$

$$\hat{k}_e = (0, \sin \varphi_e, \cos \varphi_e) \quad (2-19)$$

$$\hat{k}_o = (0, \sin \varphi_o, \cos \varphi_o) \quad (2-20)$$

其光程差為：

$$OPD = (OPL_{e\text{-ray}}) - (OPL_{o\text{-ray}}) = \left[n_{eff}(\theta_{eff}) \left(\frac{d}{\cos \varphi_e} \right) + (\tan \varphi_o - \tan \varphi_e) d \sin \varphi \right] - n_o \left(\frac{d}{\cos \varphi_o} \right) \quad (2-21)$$

其中

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

$$\theta_{eff} = \frac{\pi}{2} - \varphi_e - \alpha \quad (2-23)$$

$$\text{且 Snell's Law } \sin \varphi = n_o \sin \varphi_o = n_e \sin \varphi_e \quad (2-24)$$

將上面三個式子代入 OPD 式子中運算簡化後可得到：

$$OPD = d \left[\frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \sin \varphi + \frac{1}{c} \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi \right)^{1/2} - \frac{1}{b} (1 - b^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} \right] \quad (2-25)$$

$$\text{其中 } a = \frac{1}{n_e}, b = \frac{1}{n_o}, c^2 = a^2 \cos^2 \alpha + b^2 \sin^2 \alpha \quad (2-26)$$

由(2-14)與(2-15)式，光強度在液晶的配向方向與偏振片夾 45 度如下式：

$$I = I_0 \sin^2 \left(\frac{\Delta\Phi}{2} \right)$$

其中 $\Delta\Phi = \Delta n k d = k * OPD$

在光強度中可以找到對稱點 φ_x ，此為 $\Delta\Phi$ 最大時候(因為 Δn 最大)，因此

$$\left. \frac{d(\Delta\Phi)}{d\varphi} \right|_{\varphi_x} = 0 \Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda} d \left[\frac{1}{c^2} (a^2 - b^2) \sin \alpha \cos \alpha \cos \varphi_x - \frac{a^2 b^2}{c^3} \left(1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \sin^2 \varphi_x \right)^{-\frac{1}{2}} \sin \varphi_x \cos \varphi_x + b (1 - b^2 \sin^2 \varphi_x)^{-\frac{1}{2}} \sin \varphi_x \cos \varphi_x \right] = 0 \quad (2-27)$$

所以只要找出對稱點 φ_x ，即可代入上式求得預傾角 α 。實驗光學系統架構如圖 2-2-11 所示，液晶配向方向為虛線箭頭，因為旋轉時候是水平旋轉，所以將配向方向擺此方向，旋轉樣品一般採用 -40° 至 40° ，每 1° 為間格，量出圖形會有個對稱點，如圖 2-2-12，此圖對稱點約在 8.03° ，預傾角則為 2.48° 。

2-2-5 表面定向強度(Azimuthal anchoring strength)量測原理

要量測表面定向強度，需要製作 double cell，如圖 2-2-13，如此可以消除因為樣品製作的錯誤配向(miss alignment)，而將 double cell 樣品中，分別灌入以 pitch 為左旋與右旋液晶，再來在計算表面定向強度前，必須先量取這兩個樣品的扭轉角，而其各角度關係如圖 2-2-14 所示，扭轉角計算理論如下[11]：

$$T = \left[\frac{1}{\sqrt{1+u^2}} \sin\left(\sqrt{1+u^2}\phi\right) \sin\left(\phi - \psi_{pol}\right) + \cos\left(\sqrt{1+u^2}\phi\right) \cos\left(\phi - \psi_{pol}\right) \right]^2 + \frac{u^2}{1+u^2} \sin^2\left(\sqrt{1+u^2}\phi\right) \cos^2\left(\phi + 2\psi_0 - \psi_{pol}\right) \quad (2-28)$$

其中

ϕ = 液晶分子的旋轉角度(twist angle)

ψ_0 = 偏極片偏極方向與第一層液晶的夾角

ψ_{pol} = 偏極片偏極方向與檢偏片偏極方向的夾角

$$u = \frac{\pi d}{\lambda \theta} (n_e - n_o) \quad (2-29)$$

d = 液晶元件的兩片玻璃基板間距(cell gap)

n_e = extraordinary index of refraction

n_o = ordinary index of refraction

λ = 入射光的波長

當穿透率 T 最小時，由 (2-28) 式得下列兩式：

$$\phi + 2\psi_0 - \psi_{pol} = \pm \frac{\pi}{2} \quad (\text{for anti parallel cells}) \quad (2-30)$$

$$\frac{1}{\sqrt{1+u^2}} \sin\left(\sqrt{1+u^2}\phi\right) \sin\left(\phi - \psi_{pol}\right) + \cos\left(\sqrt{1+u^2}\phi\right) \cos\left(\phi - \psi_{pol}\right) = 0 \quad (2-31)$$

若液晶元件旋轉 $\Delta\theta$ ，為了符合 (2-30) 式，則：

$$\phi + 2(\psi_0 + \Delta\psi) - (\psi_{pol} + 2\Delta\psi) = \pm \frac{\pi}{2} \quad (2-32)$$

由上式，所以令檢偏片(analyzer)旋轉的角度為液晶

元件旋轉角度的兩倍，而此量測系統如圖 2-2-15 所示。

量測時，先旋轉液晶元件量測其穿透率的變化，找到穿透率的最小值，此時條件符合式(2-30)式。再以 1:2 的角度變化同時旋轉液晶元件與檢偏片，量測其穿透率變化，找出穿透率 T 最小時的 ψ_{pol} ，將 ψ_{pol} 代入 (2-31) 式，解出即可得到液晶分子的扭轉角 (twist angle)，而如果不製作 double cell，此角度則會不準。

得到扭轉角後，由以下理論[12]可以計算表面定向強度，因為在平行樣品上灌入的液晶是有加旋性的，所以此樣品會類似 TN 型的液晶樣品。這裡需考慮液晶在單位面積上的自由能，其中包含液晶因為扭轉而造成的形變能(distortion energy, F_d)與液晶與配向膜表面的表面自由能(surface anchoring energy, F_s)。

其中只考慮純扭轉情形所以的 \hat{n} 可以表成

$$n_x = \cos \theta(z); n_y = \sin \theta(z); n_z = 0 \quad (2-33)$$

$$F = F_d + 2F_s \quad (2-34)$$

$$= \int_0^d \left[\frac{1}{2} K_1 (\bar{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\hat{n} \cdot \bar{\nabla} \times \hat{n} + q_o)^2 + \frac{1}{2} K_3 (\hat{n} \times \bar{\nabla} \times \hat{n})^2 \right] dz + 2 \times \frac{1}{2} A \sin^2 \phi_s$$

$$= \frac{1}{2} K_2 \int_0^d \left(-\frac{\partial \theta}{\partial z} + q_o \right)^2 dz + A \sin^2 \phi_s$$

$$= \frac{1}{2d} K_2 \left(-\phi + \frac{2\pi d}{P_0} \right)^2 + A \sin^2 \phi_s$$

K_2 = 旋轉彈性係數 (twist elastic constant)

P_0 = 自旋螺距 (natural pitch)

d = 液晶元件玻璃基板間距 (cell gap)

ϕ = 液晶分子的旋轉角度 (twist angle)

A = 表面定向強度 (surface anchoring strength)

ϕ_s = 表面液晶分子方向與配向方向的夾角

ϕ_o = 錯誤配向造成的偏移角 (deviation angle)

液晶在自然排列下，自由能最小，且其中 $\phi = m\pi + 2\phi_s$ (m 為整數)，再由(2-34)

式可推得以下式子：

$$\frac{\partial F}{\partial \phi_s} = \frac{\partial}{\partial \phi_s} \left(\frac{1}{2} K_2 \left(\frac{2\pi}{P_0} - \frac{m\pi + 2\phi_s}{d} \right)^2 \cdot d + A \cdot \sin^2 \phi_s \right) = 0 \quad (2-35)$$

$$\Rightarrow K_2 \left(\frac{2\pi}{P_0} - \frac{m\pi + 2\phi_s}{d} \right) = A \cos \phi_s \sin \phi_s$$

$$\Rightarrow K_2 \left(\frac{2\pi}{P_0} - \frac{\phi}{d} \right) = \frac{1}{2} A \sin 2\phi_s$$

$$A = \frac{2K_2}{\sin 2\phi_s} \left(\frac{2\pi}{P_0} - \frac{\phi}{d} \right) \quad (2-36)$$

而灌入不同旋性液晶，因為 double cell，所以表面定向強度相同

而將錯誤配向考慮進去，則 $\phi_s = \frac{\phi - \phi_0}{2}$ 如此可以得到下式

$$\frac{1}{\sin(\phi_1 - \phi_0)} \left(\frac{2\pi}{P_1} - \frac{\phi_1}{d_1} \right) = \frac{1}{\sin(\phi_2 - \phi_0)} \left(\frac{2\pi}{P_2} - \frac{\phi_2}{d_2} \right) \quad (2-37)$$

解得 ϕ_0 後，代入(2-36)式，可以得到 A 值。



2-3 表面分析量測

藉由許多方式可以了解經過表面處理的表面變化，因此需要表面分析的技術。

2-3-1 AFM 量測

原子力顯微鏡(Atomic force microscopy, AFM)，AFM 是利用懸臂拖曳著或輕敲物體表面，因表面的高低不平，所以針尖會隨之起伏，如此就可以掃描出表面圖形(surface morphology)，除了能直接影像顯示出來外，還可使用程式 SPI3800N 中計算出表面粗糙度。

2-3-2 表面能的量測

水滴在固體表面上的接觸角，如圖 2-3-1，

由 **Young's equation**： $\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$ (2-39)

其中 γ_{sv} 、 γ_{sl} 、 γ_{lv} 分別表示固體與氣體、固體與液體、液體與氣體間的分子作用力。一般液體間的分子作用力會比氣體大，所以介面會呈球狀，也因此與固體表面會有接觸角。

而實驗中會使用去離子水(DI Water)以及甘油(Glycerol)來量測兩種液體的水滴角，可以計算表面能的方法有很多，本實驗採用 Owens-Wendt method 來計算表面能，式子如以下：

$$(1 + \cos \theta)\gamma_l = 2\sqrt{\gamma_l^D \gamma_s^D} + 2\sqrt{\gamma_l^P \gamma_s^P} \quad (2-40)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P; \gamma_l = \gamma_l^D + \gamma_l^P \quad (2-41)$$

其中 γ_s 為固體表面能(surface energy)可以分成非極性項與極性項， γ_s^D 為固體的非極性力(dispersive force)包含凡德瓦爾力、非極性力……等， γ_s^P 為固體極性力(polar force)包含極性力、氫鍵……等，而液體的表面能(γ_l 、 γ_l^D 、 γ_l^P)可查詢得知，固體的表面能(γ_s 、 γ_s^D 、 γ_s^P)可由(2-26)式與(2-27)

聯立解方程式求得。

最早研究液晶與表面能關係，由 Creagh 等人提出 [13]，發現液晶若水平配向，表面能會比液晶本身的表面能大；垂直配向的話，表面能會比液晶本身的表面能小，也就是：

$$\gamma_s < \gamma_l \quad \text{Homeotropic alignment}$$

$$\gamma_s > \gamma_l \quad \text{Homogeneous alignment}$$

在這篇文章中，其以 MBBA 為例，液晶的表面能是固定的，固體表面能如果較液晶大，則為水平配向，反之，則為垂直配向。但是以上理論只適用於大部分狀況，有些狀況下不成立[14]。

如圖 2-3-2，實驗系統中可以更換不同的液體來做接觸角量測，藉由 CCD 鏡頭拍下來，再用程式擬合算出其水滴角。



2-3-3 XPS 量測

X-ray 光電子能譜術(X-ray photoemission spectroscopy, XPS)可以對試片表面做元素定性與定量分析：如表面化學組成、鍵結情況、深度分析，為實用的表面分析工具。

其基本的原理為光電效應，利用 X 光撞擊試片表面，可以將原本束縛於原子能階中的電子，轉換成光電子而射出，而因為不同元素的光電子，其光電子的動能也會不同，由此可判定表面的元素成分與鍵結。Einstein 的光電效應方程式為：

$$E_B = h\nu - KE \quad (2-42)$$

E_B 為原子該電子在原子內的束縛能

$h\nu$ 為 X 光能量

KE 為該電子光電子動能

真實量測下，並不會完全遵守以上式子，必須考慮儀器的

功函數 ϕ_{sp} ，修正如下：

$$E_B = h\nu - KE - \phi_{sp} \quad (2-43)$$

本實驗中是使用國立清華大學貴儀中心的 XPS，型號為 ESCA PHI1600，其 X-ray 是搭配 Al/Mg 可變換雙陽極靶，靶材放出的能量為 1486.6/1253.6 eV。儀器採用 10-360 半球型能量分析儀搭配 Multi-channel detector， $\Delta E/E$ 為 0.1~0.8%，其分析試片表面(< 5nm)的元素，其束縛能 (Binding energy) 會因為表面鍵結的狀況不同，而產生化學位移 (Chemical Shift)，化學位移在分析中是需要被考慮的，除了使用 multipak 外，本實驗則搭配 Peak fit 程式來做分析。

參考文獻

- [1] Praveen CHAUDHARI, James A. LACEY, Shui-Chih Alan LIEN and James L. SPEIDELL *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L 55 (1998).
- [2] P. Chaudhari et al., *Nature*. **411**, 56 (2001).
- [3] J. Stöhr., *SCIENCE*. **292**, 22 (2001).
- [4] J.P. Doyle et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **206**, 467 (2003).
- [5] W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S.-T. Sun, and B. J. Swetlin, **351**, 49 (1991).
- [6] M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2155 (1992).
- [7] M. Hasegawa and Y. Taira, *J. Photopolymer. Sci. Technol.* **8**, 241 (1995).
- [8] K.H. Yang, *J. Appl. Phys.* **64**, 4780 (1988).
- [9] Henian Zhu, Qiang Lin, Baizhe Zhang, *Displays*. **21**, 121 (2000).
- [10] G. Baur, V. Wittwer and D. W. Berreman, *Phys. Lett.* **56A**, 142 (1976).
- [11] Yumiko Sato, Kazutoshi Sato, and Tatsuo Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L579 (1992).
- [12] Yukito Saitoh, and Alan Lien, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 1743 (2000).
- [13] L. T. Creagh and A. R. Kmetz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **24**, 59 (1973).
- [14] TATSUO UCHIDA, KIYOSHI ISHIKAWA and MASANOBU WADA, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **60**, 37 (1980).
- [15] 張紹儒, 含氫非晶碳薄膜的氫氣電漿浸沒處理及其液晶配向的研究, 國立清華大學材料工程系碩士畢業論文 (2006).
- [16] J. S. Gwag, K. H. Park, D. J. Kang, C. G. Jhun, H. Kim, S. J. Cho, T. H. Yoon, and J. C. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L468 (2003).

第三章、樣品製作與實驗量測

3-1 液晶樣品的製作

3-1-1 玻璃清洗

- 1.切玻璃：將 ITO(Indium Tin Oxide)玻璃切成需要的大小(1cm x 2cm)，以適合離子束轟擊與紫外光照射的有效區域。
- 2.利用超音波震盪，先將玻璃放置在燒杯中的鐵氟龍座上，使玻璃可以一片片的立著，且讓每片玻璃都能與清洗劑接觸。
- 3.倒入清潔劑，超音波震盪 5 分鐘，結束後先用水將玻璃洗淨，再把玻璃夾至燒杯(丙酮用)。
- 4.倒入丙酮(Acetone, or ACE)，震盪 5 分鐘，將玻璃夾到燒杯(甲醇用)，再將丙酮倒入廢液瓶。
- 5.倒入甲醇(methanol)，震盪 5 分鐘，將玻璃夾到去離子水燒杯中，再將甲醇倒入廢液瓶。
- 6.倒入去離子水，震盪 5 分鐘，用氮氣槍吹乾玻璃，再放入烤箱將水氣烤乾，溫度為 100°C，時間約 30 分鐘。

3-1-2 配向膜塗佈(spin coater)

- 1.將 ITO 膜翻至正面，使用的是 SE-130B(from Nissan)與 S46-F8(工研院材化所提供)，S46-F8 材料平時不使用時需要冷凍或冷藏，但是原本冷藏的 SE-130B，欲使用時，需要先使其溫度自然回到室溫，建議最好能放置於防潮箱，約回溫一小時後，即可使用。
- 2.130B 使用，轉速每分鐘 2000 轉，轉 15 秒，再以每分鐘 4000 轉，轉 25 秒，塗佈完後要先軟烤，待有機溶劑揮發後，再硬烤 170°C 一個小時。

3.S46-F8 則使用轉速 500 轉，轉 5 秒，接著以 2000 轉，轉 20 秒後，再軟烤，其溫度為 90°C、時間 10 分鐘，接著硬烤 150°C、30 分鐘。

3-2 配向方法及樣品組合

樣品組合的示意圖如圖 3-2-1 所示。

3-2-1 離子束配向

- 1.玻璃大小為 1cm x 2cm，如此才能完全浸漬在陰極暗區中，將玻璃兩片並排於傾斜 60 度的角座上，角座必須完全被玻璃蓋住才行，以避免在離子束轟擊過程中，污染試片與腔體。
- 2.在離子束轟擊前，試片應放在角座上，置於腔體正中間，接著打開離子鍍膜機的電源，開冷卻水，再開機械幫浦抽氣，如果在低電壓超做範圍(0-700V)，約抽至 7.3×10^{-2} torr，如果更高電壓轟擊，則需要更低的真空，在 1400V 時，約抽至 4×10^{-2} torr 以下，慢慢打開 Ar 進氣閥讓 Ar 進氣，進至所需的壓力，一般維持離子電流在 5 毫安培，事先可以按 flash 測試電流是否能達到要求，若沒問題，即可開始轟擊。
- 3.在轟擊期間，初期的電流較不穩定，仍然要調整微調 Ar 進氣閥，以控制氣壓來調變電流，直至穩定為止。
- 4.轟擊結束後，先將進 Ar 氣閥關掉，停止抽氣，破真空時慢慢打開，直至聽到氣體出來的聲音，再讓其自然慢慢破真空，最後將樣品取出。
- 5.在樣品中，離子束配向的方向為平行離子入射方向，夾入 23 μ m 的 mylar 兩條，以反平行(antiparallel)方向組裝，再以毛細現象灌入液晶。

3-2-2 紫外光配向

- 1.使用 1cm x 2cm 大小的玻璃，才能適合照光範圍。照光前要先熱機

- 40 分鐘，再打開 Xe 燈與冷卻水，讓其穩定一小時。
2. 將偏振片調整到水平，然後先遮住紫外光，再將放樣品的角度調整到所需角度 45 度，之後放樣品照光。
 3. 照光結束後，將偏振片拿掉，也就是用非偏振光照射 1 分鐘，以消除簡併。
 4. 照光的配向方向為垂直偏振片的方向，夾入 23 μm 的 mylar 兩條後，以反平行方線組裝樣品，仍以毛細現象灌入液晶。



3-3 量測方法

3-3-1 AFM 樣品的製作及量測

製作原子力顯微鏡的樣品，仍採用 1cm x 2cm 玻璃，特別注意經過離子束轟擊的樣品，因為有角度的轟擊，在越上面的膜會被吃掉較多，所以同一個樣品內，表面的高低差距會很大，故在看表面時，每個樣品都以正中間為準，AFM 樣品以 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 的大小面積來看，再經由 SPI3800N 程式計算來取得 Rrms。

3-3-2 樣品厚度量測

樣品厚度量測如第二章所介紹，這裡我們從 30 度量到 45 度，間距為 0.01 度，然後再利用薄膜中產生干涉現象的方法，推算出樣品厚度值。

3-3-3 預傾角量側(小角度&大角度)

小角度預傾角(小於 12 度)以最大相位延遲法(crystal rotation)，求得對稱點然後算出預傾角。角度不大時，旋轉範圍以 -40 度至 40 度就已經很足夠了，但是如果預傾角很大，其對稱點會超過 ± 40 度的範圍，這時可採用 -50 度至 50 度的範圍，而超過此範圍的角度，則改以加電壓量穿透率的方式推得預傾角，由 2-2-3 節中，量側圖形求出最大相位延遲(Rmax)，再帶入(2-15)式中，求出 θ ，而預傾角 $\alpha=90^\circ-\theta$ ，如圖 3-3-1 所示。

3-3-4 表面定向強度量測

其樣品製作量測方式在 2-2-5 節已介紹，不再贅述。

3-3-5 對比度量測

實驗前，盡量減小背景光源，然後量取一組背景光源的值，從 0 度轉到 360 度，以 2 度為間格，再放樣品進行量測，範圍與間距不變，量測結束後，將量測數據扣掉背景光源的值，然後將最亮態調整成 1.0，再用(4-2)與(4-3)式算出。

3-3-6 表面能量測

基本上會量測兩個方向，一個順著配向方向，另一個則為垂直配向方向。我們會先滴水珠(DI water)，約 2ml，量測兩個方向的水滴角後，再滴甘油(glycerol)，約 2ml，同樣量取兩個方向的水滴角，之後由 Owens-Wendt method 來算出表面能。

3-3-7 ESCA 樣品製作及量測

製作樣品時，將玻璃割至 1cm x 1cm 大小，在 ITO 面上用切割刀畫上十字，以利之後可以裂片成 0.5cm x 0.5cm 的大小，將配向膜鍍在非 ITO 面上，軟烤、硬烤與表面處理後，用真空包裝機將其密封起來，再行量測。

實驗時，先取 survey 的數據，我們使用鎂靶，binding energy 範圍為 0-1100eV，然後設定 pass energy=117.4eV、step size=1eV、time/step=50 毫秒，repeat=2 次。從 survey 的圖中可看出各元素的分布狀況，進而能推測其初步結果。

從 survey 圖上的分布，可以更進一步的用 multiplex 仔細量出各元素，在 S46-F8 中，其基本元素有碳、氧、氮、氟，在經過離子束轟擊後，會多了鐵訊號出來，而設定的條件為：pass energy=46.95eV、step size=0.2eV、time/step=50ms、repeat=20 次、cycle=1 次。

以上設定的值皆會影響到訊號的強度與品質，所以不同樣品或是需求不同時，就必須更換條件了。實驗中的 X-Ray 高低亦會影響訊號強度，當我們做 sputter 時，為了保護 X-Ray，所以 X-Ray 不能調太低，將其固定不動即可。

做完 survey 與 multiplex 後，接著要做 sputter，其設定條件為：emission current=25mA、pressure=0.003Pa、ionization energy=200eV、raster size=2.75mm x 2.75mm。

每次 sputter 後，再做一次 survey 與 multiplex。

而做完的樣品會呈現黑黑的狀況，在做 XPS 時，其實是會傷害樣品的，所以做完應即刻丟棄。

分析時，使用 Multipak 以 C-C(284.7eV)鍵結作為化學位移(chemical shift)的基準，調整所有元素，然後扣掉多餘的背景，再將數據以 Peakfit 做擬合，峰值的類型以 Gauss+Lor Area 的型態擬合，達到最符合狀態即可。最後將每個峰值面積全部取出，是為每個鍵結的電子量，經加總運算後即可算出各項所需數據。



第四章、實驗結果分析與討論

4-1 長時間離子束轟擊表面粗糙度對於預傾角的影響

在離子束系統中，發現長時間的離子束轟擊下，預傾角有持續上升的趨勢。並且發現表面粗糙度(roughness)會隨著轟擊時間而增加[3]，並推測表面的地形(surface topology)可能會影響液晶排列的預傾角大小。

本實驗中，使用原子力顯微鏡來觀察表面經過不同時間轟擊下的變化，由圖 4-1-4，可以清楚的觀察到 SE-130B 表面隨著轟擊時間的增加，其表面粗糙度 RMS (Roughness root mean square) 越來越高，如圖 4-1-2。然而如圖 4-1-1，預傾角並非隨轟擊時間而增加。因此如圖 4-1-3，預傾角與表面粗糙度並無直接關係。先前實驗中[3]，發現樣品上 γ -Fe₂O₃ 的污染(如放樣品的角座、電極……等)，轟擊時間越久，累積越多；而此磁性物質，能提升樣品預傾角，只要清除了這污染之後，樣品的預傾角就不會隨時間上升的趨勢。

4-2 S46 中添加不同比例之 F8 對液晶排列之預傾角的影響

4-2-1 正交偏光片下樣品之觀察與對比度

初步觀察液晶樣品配向效果，可將樣品置於兩片相互正交之偏振片 (cross polarizer) 間，當配向方向與偏光片之透光軸平行時，則可觀察其暗態；當配向方向與透光軸夾 45° 時則可觀察其亮態。

從圖 4-2-1 中可以發現，離子束配向所得之樣品在 $1\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的大小範圍內有均勻的配向效果，且具有明顯的明暗變化。而利用紫外光配向所得的樣品，有許多缺陷(Defect)存在；而缺陷的多寡與氟含量比例及照光時間有關。我們也用過 ZLI2293(Merck)，仍會如此，所以此現象與液晶種類無關，而重複幾次作相同實驗亦是如此。

為進一步量化上述樣品之配向效果，我們定義樣品之對比度(Contrast Ratio, CR)：
$$CR1 = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}} \quad (4-2)$$

其量測圖形如圖 2-2-6，其中 T_{\max} 為平均穿透率的最大值、 T_{\min} 為平均穿透率的最小值。由圖 4-2-2 所示之結果，可發現以離子束轟擊配向的 5CB 樣品對比度最好，其 $CR1 \sim 1.0$ ；而紫外光配向，其對比度是 $F0 > F1 > F2$ ，且 $F0$ 的對比度也很接近 1.0，而且照光時間越久，對比度越好；此外，雖然 $F1$ 之對比度較 $F0$ 差，但在照光十分鐘後，其對比度也會接近 1.0；而 $F2$ 既使在照光的時間拉長的情況下，其 $CR1$ 連 0.9 都不到。因此，在 5CB 樣品中，表面配向層之氟含量越少，對比度會越好。但業界通常會使用 $CR2 = \frac{T_{\max}}{T_{\min}}$ (4-3)，不過我們仍能從圖 4-2-2(a)~(c)，得到在紫外光下的對比度較差，且紫外光照射時間越長對比度越好。

4-2-2 預傾角

對於分別經離子束與紫外光配向的 5CB 樣品進行預傾角量側，結果如圖 4-2-3 所示。可以明顯看出照光樣品的預傾角比離子束轟擊配向的樣品還要高。在照光一分鐘的樣品中，F2、F1 與 F0 樣品的預傾角分別為 33° 、 11° 與 2.5° ，可以推測氟的含量越多，預傾角會越大。隨著照光時間的增加，照光五分鐘所產生的變化不大，然而當時間長達十分鐘時，預傾角都明顯下降，但仍然維持著 $F2 > F1 > F0$ 的趨勢，此隨著照光時間降低的趨勢，是否因氟含量降低或鍵結改變所造成，將在本章後面以 XPS 結果解釋之。另外離子束轟擊的結果，預傾角幾乎等於零，最大也只有 1 度左右。推測可能是因為 S46-F8 結構上面的 F8 側鏈在離子束轟擊中嚴重被破壞，導致預傾角很小。



4-2-3 表面能與預傾角的關係

我們的樣品狀況符合之前介紹的理論，所以在低表面能的狀態，液晶會偏向垂直站立，而高表面能會使液晶水平排列，所以表面能越大預傾角會越小，反之則越大。

量測時有兩個方向，分別為垂直(a)或平行(b)於配向方向，如圖 4-2-4 所示。如圖 4-2-5 與圖 4-2-6 圖所示，分別代表兩個方向上表面能與處理時間的關係。可以看到經過離子束轟擊的樣品，表面能在兩方向上都是持續增加且大小差不多；而照光的樣品在 a 方向會隨照光時間減少，b 方向則是增加，且明顯具有較大的表面能。因此，可以推測此兩種不同的配向方法對表面結構及鍵結的改變明顯不同。

圖 4-2-6 還可以見到，離子束轟擊後的表面能比經紫外光處理過的要大得多，因此使液晶趨向於水平排列，且預傾角很小。反觀經紫外光照射的表面，明顯發現不同氟含量樣品的表面能大小關係為 $F_0 > F_1 > F_2$ ，此圖與 4-2-2 節所提及之預傾角的大小關係正好相反，因此推測氟含量越多，則表面能越小，液晶排列之預傾角越大。且在紫外光處理過程中其實不會讓表面能改變太大，但是只要輕微的變化則能使液晶的預傾角有明顯變化。如圖 4-2-6 所示，經紫外光照射十分鐘的樣品，其表面能皆比一分鐘處理的樣品大，且預傾角較小。至於造成表面能在經長時間 UV 照光下變大的原因，需再用 XPS 分析。

如圖 4-2-7 所示，把所有樣品的表面能對預傾角作圖，可發現其關係有指數衰減的趨勢。如圖 4-2-8(a)所示，把表面能中的極性力與分散力分別對預傾角作圖，可以看出造成表面能中極性部分大小與預傾角的變化有密切的關聯，而分散力則較無直接的關係。在圖 4-2-8(b)為氟比例與表面能關係，氟越多，表面能會下降；在離子束配向後，這兩者較無直接的關係。

4-2-4 XPS 分析表面各元素成分及鍵結

1. 元素成分與預傾角

液晶樣品中，與液晶直接接觸及作用的，就是配向膜表面。下面我們利用 XPS 來分析(亦稱 ESCA)表面各組成元素的結構比例，以及鍵結的狀況，進一步探討配向膜對液晶排列的影響。S46-F8 結構中，含氟的 F8 側鏈結構是多加上去的，目的為增加液晶排列之預傾角。因此，氟佔元素比例中的多寡與其鍵結為何將成為關鍵。

根據 S46-F8 的分子結構圖 1-3-1，利用原子個數比來算出各元素的相對含量比例，結果如表(4-2-1)。理論計算中，可以得到三種不同的比例。量測結果中 F0 是無氟含量，F1 與 F2 各有 25.9%及 36.5%，都與理論算出來的值差不多。其中氮的比例也是差不多，但是碳元素與氧元素的比例卻有明顯差異，這可能是由於將試片置放在空氣中，使 S46-F8 表面會與空氣中的氧反應，使得表面氧元素的比例上升，碳元素的比例下降。

表 4-2-1 S46-F8 各比例的元素成分

不同比例	F0		F1		F2	
	理論(%)	實驗(%)	理論(%)	實驗(%)	理論(%)	實驗(%)
C	73.3	58.9	58.06	46	52.08	40.0
O	20	31.8	16.13	23.6	14.58	19.6
N	6.7	7.3	3.226	4.5	2.08	3.8
F	0	2.0	25.8	25.9	33.3	36.5

如圖 4-2-9 所示，S46-F8 經過離子束轟擊後，碳元素 C1s、氮元素 N1 與氟元素 F1s 總含量比會隨著處理時間的增加而持續減少。相反的，氧元素 O1s 與鐵元素 Fe2p 則會增加。氧元素增加可能是因為真空腔體中仍然有氧存在，或是因為處理完後又接觸到空氣中的氧，所以導致其持續增加；鐵是本來在 S46-F8 是不存在的，但明顯的出現在我們的樣品中，在先前的結果證實，轟擊過程中，有不少來自電極的鐵被濺渡到表面上，而且大部分為氧化鐵[3]。

另外，同時也用紫外光來做表面處理，S46-F8 經由紫外光處理後，其配向方向會垂直於光的偏振方向，也就是會垂直偏振片的透光軸方向由圖 4-2-10 可以發現光配向的破壞性遠遠不如離子束轟擊配向，各元素比例幾乎沒有太大的變化。其中，碳元素 C1s、氧元素 O1s 與氮 N1s 的比例，照光十分鐘後會比照光一分鐘還大，但是這可能是由於氟元素 F1s 的減少，而造成比例上相對的變化。所以照光十分鐘的 F2 與 F1，其氟的比例都相對下降了。

如圖 4-2-10 所示，為含氟量比例與預傾角間的關係，約略呈指數上升的形式，當氟含量超過一定比例時，預傾角會急劇增加，圖 4-2-11 為，氧含量與預傾角之關係作圖。可以得知處理時間越久，氧比例會增加，推測在配向過程中此兩種方法所造成的未飽和鍵結會隨處理時間增加並與空氣中的氧氣作鍵結，因此增加了表面的含氧量。



2.Survey 分析

在 XPS 分析 survey 圖中，如圖 4-2-13，可以由峰值的出現來推斷樣品的成分，例如 C1s、O1s、F1s、Fe2p，及 N1s 的訊號。

圖 4-2-9 跟圖 4-2-10 的結果，從 survey 圖可得到對照。同樣的，從圖 4-2-14 與圖 4-2-15，可以直接看到各元素訊號大小與其變化。我們以 C-C (284.7eV)鍵結峰值的位置做標準對訊號做化學位移(Cheical Shift)校正，各元素峰值得位置分別是：氧 O1s 是 C=O (531.7eV)、氮 N1s 則是 C-N (399.8eV)、氟 F1s 是 CF₂ (688.2eV)，鐵 Fe2p 為 Fe₂O₃ (約 710-713eV，可見 IV 節中分析)，在這些圖中，可以見到 F1 與 F2 都有很大的氟訊號。經離子束轟擊過後，所有的樣品皆出現鐵的訊號。當然我們也可以明顯看到，碳與氮的量隨著時間在減少，氧則與鐵都持續增加，而氟則是很快的被破壞。而經紫外光處理的樣品，圖 4-2-15 可見訊號的變化不大。



3. Multiplex 中氟鍵結的改變

從 XPS multiplex mode 所得的單一元素訊號中，可解析出各鍵結的含量，從碳元素 C1s 與氟元素 F1s 號訊分析出發，探討 CF₂ (290.9eV) 鍵結變化，由圖 4-2-16(a)，離子束轟擊下，兩分鐘時候，這個鍵結占碳元素的比例急劇下降，幾乎被破壞殆盡，而且隨時間轟擊仍會持續變少，但是趨勢則趨緩。可以推論是離子束的破壞，但是後來的深度分析發現到，其實氟的分佈，幾乎集中在表面，所以在離子束轟擊中，除了會改變及破壞鍵結，也會有蝕刻的效應在，會使得膜厚越來越薄，所以可以看成這些效應的綜合結果。

而照光的樣品，一樣會隨著時間持續減少，但是趨勢很緩，不過由這結果可以知道，氟的含量下降，也主要是因為此鍵結的減少。

在氟元素中的鍵結，仍然是可以解析出 CF₂ 的結構(688.2eV)，如圖 4-2-16(a)中所示，其中，也有與在碳元素中類似的趨勢。把這兩種鍵節的百分比對預傾角作圖，如圖 4-2-16(b)，皆有正相關的趨勢。

4. Multiplex 分析表面各元素鍵結

至於其他鍵結改變部分，可以看 multiplex 圖，其分析以變化最明顯的 F2 與 F0 的分析結果來做比較。

圖 4-2-18，從尚未經過表面處理的 F2 碳鍵結，可以看到 CF₂ 鍵結 (290.9eV)，在經過離子束轟擊後，幾乎都被破壞掉了，但卻出現了 O-(C=O)-O 鍵結 (289.3eV)，這是原本結構中所沒有的。而 CF₂ 鍵結在氟訊號中也是可以被解析出來的，未處理時，只有似 CF₂ (688.2eV) 的鍵結，在經過離子轟擊後，除了出現 CF 鍵 (687.6eV)，結構如圖 4-2-17 所示，也出現了 FeF₂ (684.4eV)，而原本的 CF₂，已所剩無幾。之前提到，氟會隨轟擊時間而大幅減少，從氟訊號中可發現，轟擊越久，訊號會越不好，這也是因為氟的量已經很少了，然而，雖然氟減少了，卻仍然存在，只是，存在的氟已不是本來側鏈上的 CF₂ 了，所以最後才會導致預傾角都變小了。再看到氧的變化圖，未處理時，鍵結有 C=O (531.7eV) 與 C-O (533.1eV)，經過處理後，這兩個鍵結的量依然很多，而這兩個鍵結皆屬於親水官能基，可使表面極性增加，故增加了表面能，在氧訊號中也多了 Fe₂O₃ (530.1eV)。對照到鐵訊號中，經過處理的樣品除了 FeF₃ (714.8eV)，其他都是 Fe₂O₃ 的鍵結，只是有不同的自旋 [1]，分別為 710.3eV、711.3eV、712.3eV、713.3eV，而在氟訊號中，我們看到的 FeF₂，在鐵訊號裡也應該出現，但由於其在鐵的束縛能為 711.3eV，會被含蓋在 Fe₂O₃ 中，在 XPS 中無法解析出，但可由別的方法 [2] 解析出。最後，氮的訊號是最少的，峰值只有 C-N (399.8eV)，而且經過轟擊後還會持續減少，所以訊號也會變差。

以 F0 的訊號來做比較，如圖 4-2-19，主要的差別只在於氟元素與各元素鍵結中的氟鍵結，例如：從碳鍵結中無法看到 CF₂，而氟的訊號更是沒有，同樣地，在鐵中的 FeF₃ 也不見了。

至於紫外光處理的部分，如圖 4-2-20，碳鍵結中，F2 中的 CF₂ 都可以

很明顯看到，在照光十分鐘後，有點變小的趨勢，但是變化不大，而 O-(C=O)-O 則是會隨著照光時間而增加。氟鍵結中，一直到照光十分鐘後才能看到變化，也可以發現多了 CF(689.5eV)，此處的鍵結與離子束轟擊相同，如圖 4-2-17。而氧的鍵結中，我們發現 C=O 與 C-O 在處理後，比例會幾近 1:1。氮鍵結中，處理前後幾乎沒有改變。

再來比較 F0，如圖 4-2-20，碳中沒有 CF₂ 鍵結，而且在 F0 中也沒有 O-(C=O)-O 出現；當然，氟是沒有訊號的；而氧的鍵結中，照光後的 C=O 及 C-O 比例也變得差不多，而氮鍵結仍是 C-N，並不會改變。



4-2-4 XPS 深度分析(Depth Profile)

在我們樣品中，有用離子束轟擊的，也有用紫外光處理的。其中離子束轟擊時，除了會改變表面鍵結外，還會對表面做蝕刻(Etch)，使膜厚明顯減少，所以需要深度分析知道表面之下的情況；另外，紫外光處理表面時候，其實紫外光會直接穿透整層，而要了解不同深度對紫外光的吸收與影響，也需要靠深度分析。

XPS 中濺鍍時間(sputter time)越長，深度越深。如圖 4-2-22 所示，在沒有經過處理的樣品中，碳元素隨著深度會增加，而氟會減少，氮變化不大，氧則有緩慢下降的趨勢。

在有離子束處理過的樣品中，其中鐵的訊號會出現，而且隨著越深會越多，表面氧化作用大，較深層氧含量較少，相對鐵所佔比例上升。

離子束轟擊中，在深度分析中，其他元素變化都不大，不像是未處理樣品中碳與氟元素的變化劇烈，這兩個元素可能在經過離子束轟擊後，已經減少至飽和的階段，所以在濺鍍後，變化就不大了。

在紫外光處理中，隨著深度越深，其中碳元素會持續增加，而氟則是會減少，氧與氮的變化皆不大，但是氧有些微下降趨勢。可以觀察到，在照光十分鐘比起照光一分鐘的，照光一分鐘的會變化比較劇烈，因為在十分鐘的照光後，紫外光使 S46-F8 每層元素的深度變化減少了。

但這些趨勢與未處理的類似，也是因為紫外光照射時候，對於鍵結破壞沒離子束嚴重，且因離子束會有蝕刻作用，使得跟未處理時候的趨勢完全不同，而紫外光不會吃掉膜厚，所以會比較像未處理樣品的趨勢。最後，我們可以得知氟只要是集中在表面的，而經過離子束配向後，氟雖減少很多，但其分布不會隨深度而改變。

4-2-5 穩定度觀察

在離子束配向與紫外光配向中，其配向機制不同，特別是離子束配向中多了氧化鐵的覆蓋，雖然預傾角剛開始都很小，但是有可能會變大，這裡觀察其隨放置天數的穩定性可以發現，如圖 4-2-23，其趨勢未有明顯變化，一直維持在差不多的數值，相當穩定。

紫外光的樣品中，如圖 4-2-24 預傾角則會隨著天數慢慢下降，穩定度不足夠好。



4-3 離子束轟擊調變預傾角

從 4-1 與 4-2 節中，我們發現系統中能產生氧化鐵，而且在 Coat mode 高電壓時候，能鍍上氧化鐵的磁性薄膜；而發現在 Etch mode 仍有氧化鐵污染，卻使預傾角變大，所以若可以有效控制氧化鐵的形成，就有控制預傾角的機會。

初期嘗試利用已經 Etch 過的 130B，上面鍍氧化鐵，但結果不如預期，雖可以保持水平配向，不過在大預傾角時，除了樣品會不穩定外，均勻性也不好。這是因為有機膜(這裡為 polyimide)上與氧化鐵的不易結合，所以會造成預傾角隨放置天數會不穩定，而其如何把這兩者穩定結合，仍是目前科學家研究的課題。

也嘗試過把氧化鐵薄膜，直接用 Etch mode 轟擊，但如此樣品的均勻性更差，也無法產生水平配向，故 Etch mode 無法對氧化鐵薄膜造成異向性。

利用 Etch mode 轟擊 SE-130B 來取得水平配向，與用高電壓 Coat mode 鍍上氧化鐵，來得到垂直配向，本實驗室之前已經有所研究[3]。而我們發現，其實在 Coat mode 中，也能造成水平配向。此狀況下轟擊的粒子就以電子為主，而且在轟擊 SE-130B 下，氧化鐵也同時會覆蓋上去，除了可以利用氧化鐵的量來控制預傾角外，亦能得到比較穩定而均勻的樣品，最早使用曾試過一個樣品在低能量轟擊下，可以在六個月下都能穩定。

我們首先測試 Coat mode 不同能量對於 SE-130B 的配向效果，發現在 5mA 下，420V~1400V 轟擊 10 分鐘中都能得到的水平配向效果，而 280V 未能得到配向。如圖 4-3-1 所示，我們使用 5CB 液晶，其中在低電壓 420V 配向較為均勻，而高電壓轟擊在觀察樣品的亮態時，會看到有區域不均勻現象；相對於短時間 10 分鐘，420V 在長時間 45 分鐘的配向均勻性也不錯。如圖 4-3-2 所示，預傾角在不同電壓變化，在 840V 以下，預傾角隨電壓持續上升，但在更高電壓下，此高能量會使氧化鐵聚集速度加快，所以在高

能量的狀態，預傾角則無穩定趨勢，而且在這些條件中，穩定度以 420V 最穩定，其預傾角可以 14 天內維持不變，560V 以上則無法有穩定的趨勢。

因此高電壓使氧化鐵太快速堆積會造成預傾角不穩定，所以我們直接選擇 420V 低能量轟擊，使其在邊轟擊時，邊慢慢累積氧化鐵，則來達到控制預傾角的效果。如圖 4-3-3，使用 5CB 跟 E7 都能有此現象，從 5 分鐘到 45 分鐘的轟擊中，時間越久則預傾角越大。

表面定向強度(Azimuthal Anchoring Strength)在不同轟擊時間下，左旋液晶是使用 E7+ZLI3786、右旋是使用 E7+ZLI811，表面定向強度大小約在 $1 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5} \frac{J}{m^2}$ ，強度並不會太低。



參考文獻

- [1] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger and McIntyre,
Surf. Interface Anal. **36**, 1564 (2004).
- [2] 2. Feng Wang, Ray F. Egerton, Marek Malac, *Ultramicroscopy.* **106**, 925 (2006).
- [3] Hsin-Ying Wu, Tsung-Ta Tang, Chih-Chieh Wang, Ru-Pin Pan, *Molecular crystals and liquid crystals.* (2007).
- [4] 王智杰, 離子轟擊聚亞醯胺薄膜對液晶配向之研究, 交大電物碩士班論文 (2002).



第五章、結論與未來展望

5-1 離子束轟擊中預傾角與表面粗糙度

離子束轟擊中，預傾角與表面粗糙度無直接關係，由 AFM 的表面圖形中得知，表面粗糙度會隨轟擊時間上升，但是預傾角並不會隨著表面粗糙度上升。

5-2 S46-F8

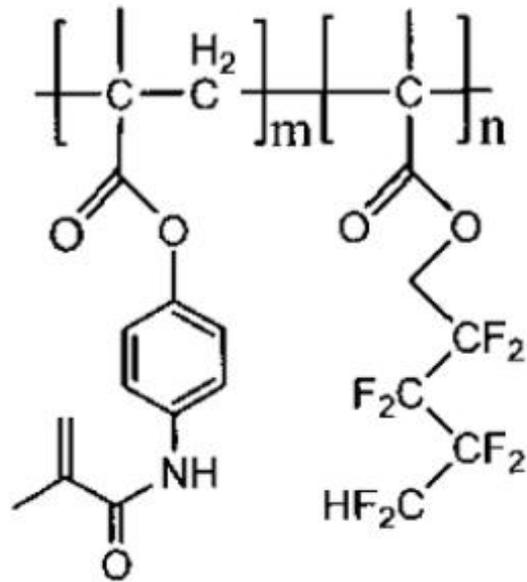
S46-F8 經過離子束轟擊，表面能會上升，側鏈會被嚴重破壞，導致原本預定要得到的高預傾角，幾乎完全消失而變小，另外，表面能上升也與此有關聯。

紫外光照射不同比例的 S46-F8，其中 F2、F1、F0 預傾角分別最大可到 33° 、 11° 與 2.5° 。實驗中也發現預傾角的趨勢會與表面能成反比。從 XPS 分析來看，預傾角與氟及氧的量並無直接關係，但是可以得知其側鏈 F8 的多寡則與預傾角有密切關係。XPS 深度分析的結果，無論是紫外光處理或未處理過的樣品，發現氟會集中在表面，但經過離子束轟擊後則無此現象。

雖然預傾角可以由添加 F8 來增加，但是若時間放置過久的話，仍會不穩定，材料尚需再研究其原因，並且克服之。

5-3 離子束轟擊調變預傾角

用 Coat mode 直接轟擊 PI，氧化鐵在轟擊中會邊覆蓋上去，如此一來，在低能量時，便可以得到調變預傾角的效果，而且穩定。未來，我們可以嘗試利用鐵靶材直接鍍，進而取得更佳的效果。



\uparrow
 S46

\sim
 S46-F8

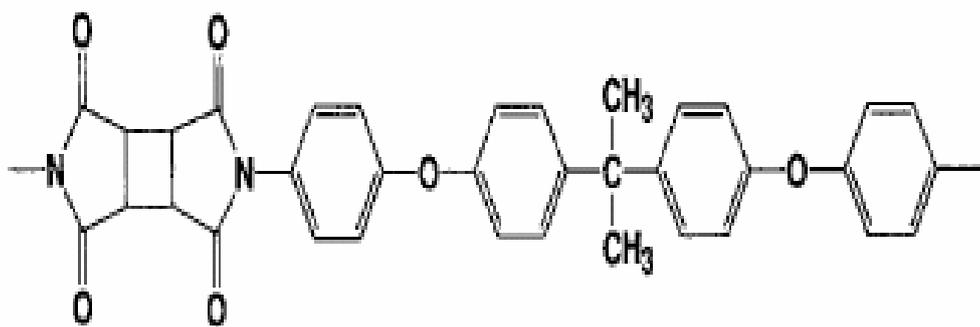


圖 1-3-2 SE-130B 化學結構式

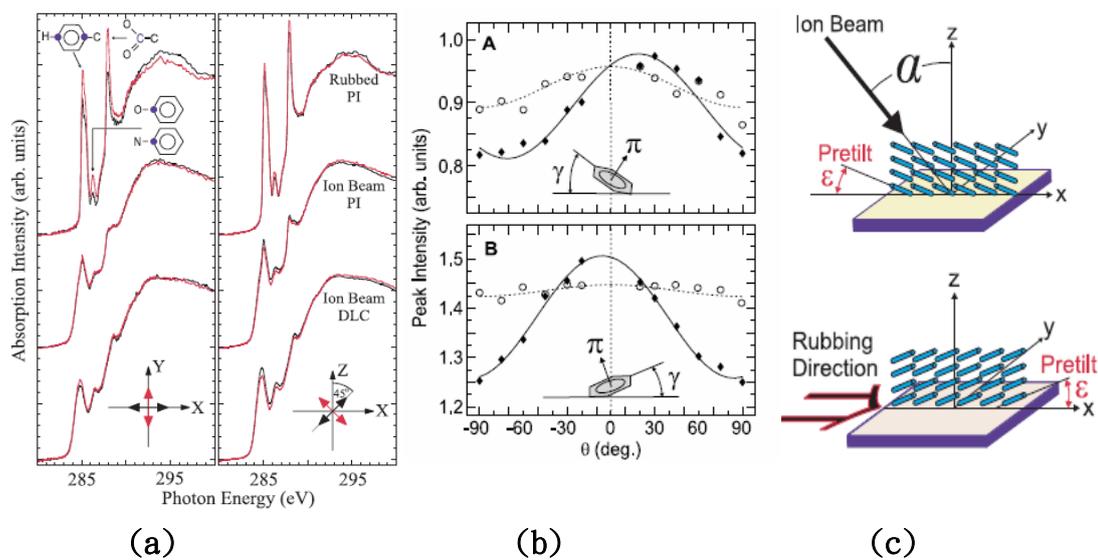


圖 2-1-1 摩刷配向與離子束配向，配向機制示意圖(a) NEXAFS 表面結構分析 (b) 苯環 π 鍵方向，其中 θ 為不同角度下量測(c) 液晶排列方向示意圖

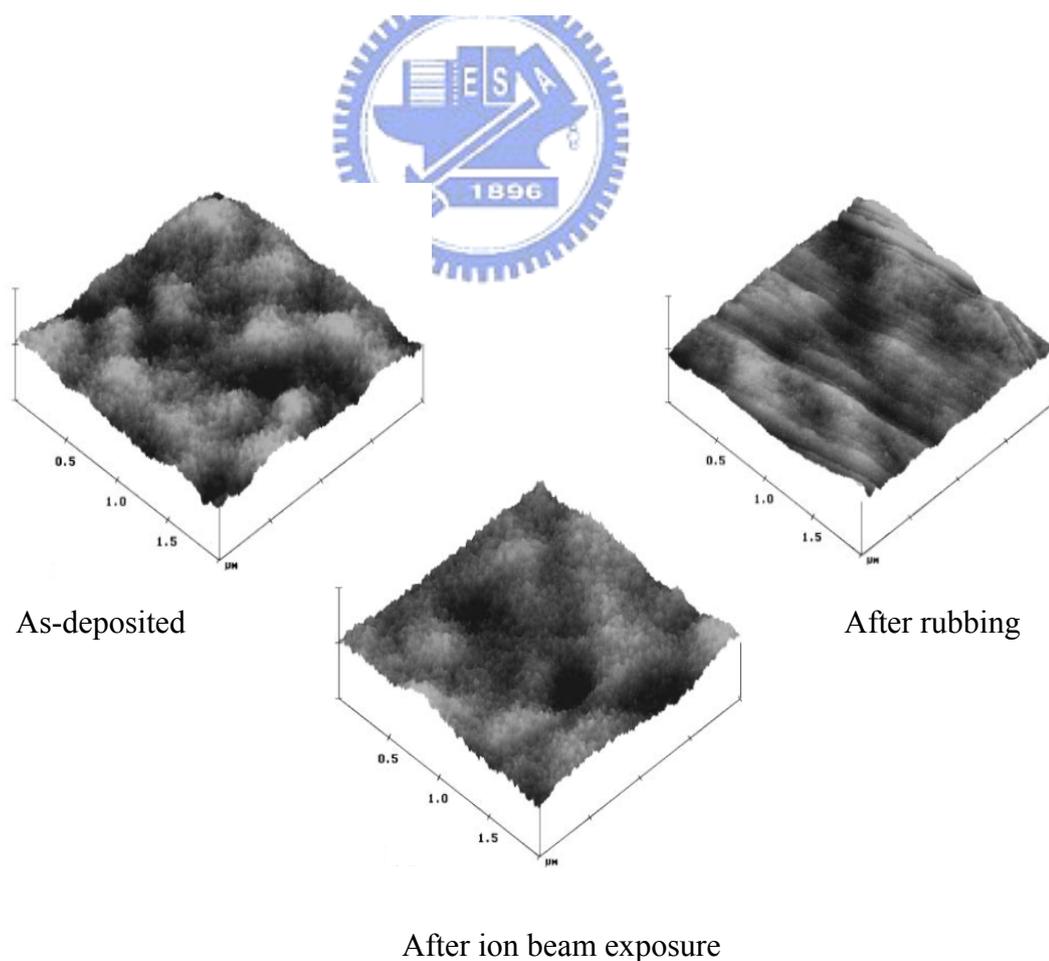


圖 2-1-2 摩刷配向與離子束轟擊後，AFM 表面圖像

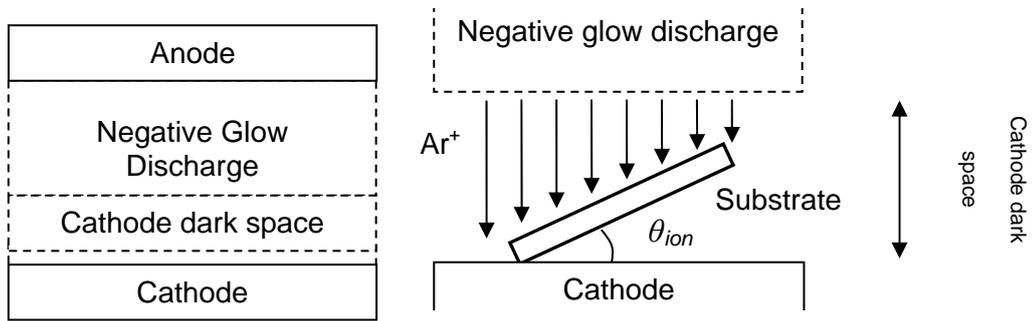


圖 2-1-3 IB2 離子束轟擊，離子分布示意圖

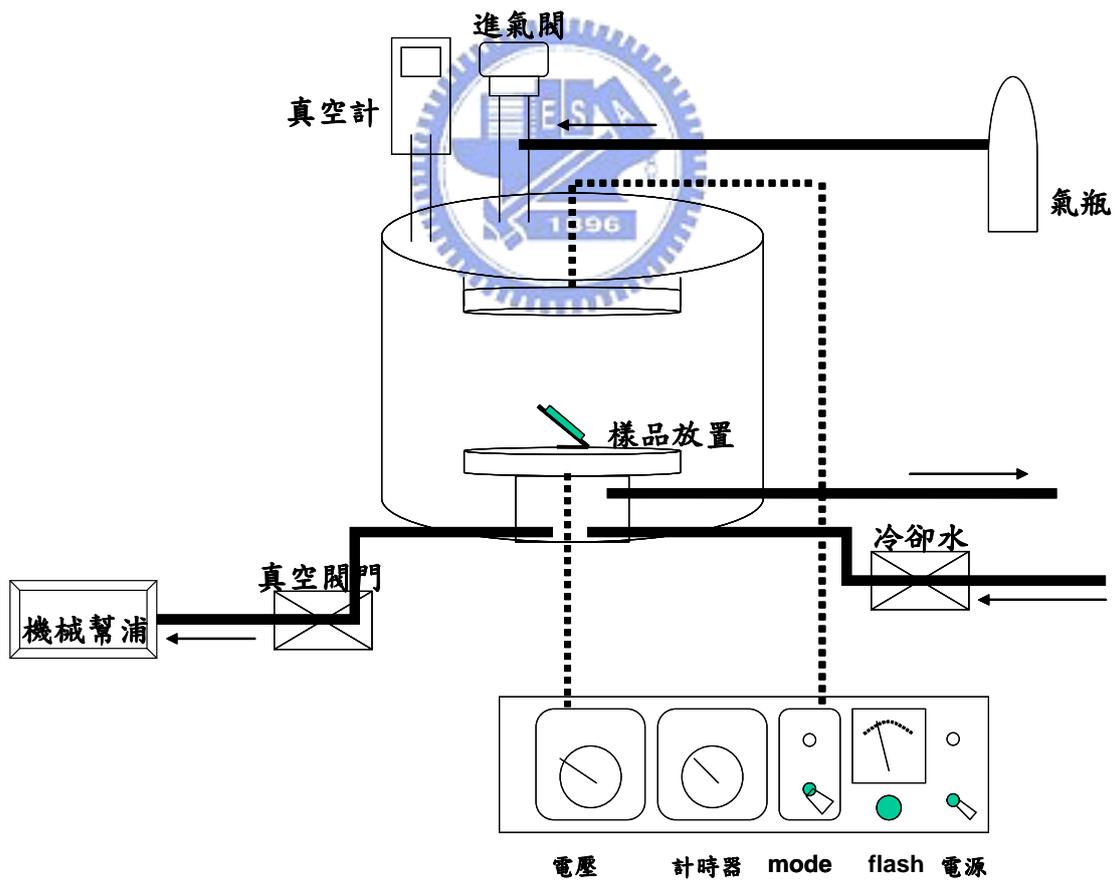


圖 2-1-4 離子鍍膜機系統示意圖

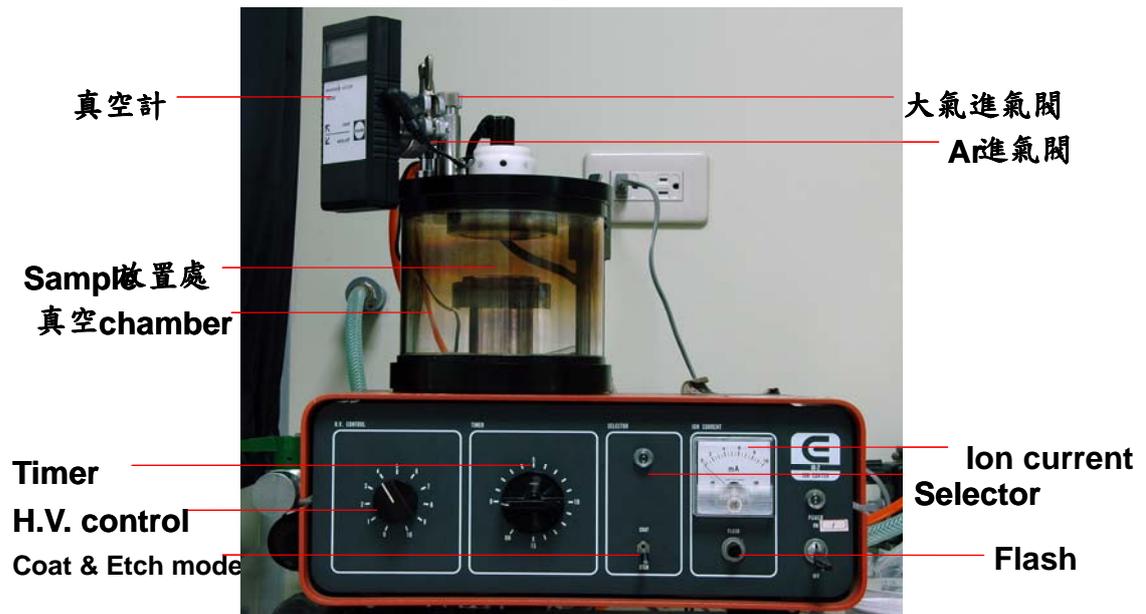


圖 2-1-5 離子鍍膜機相片

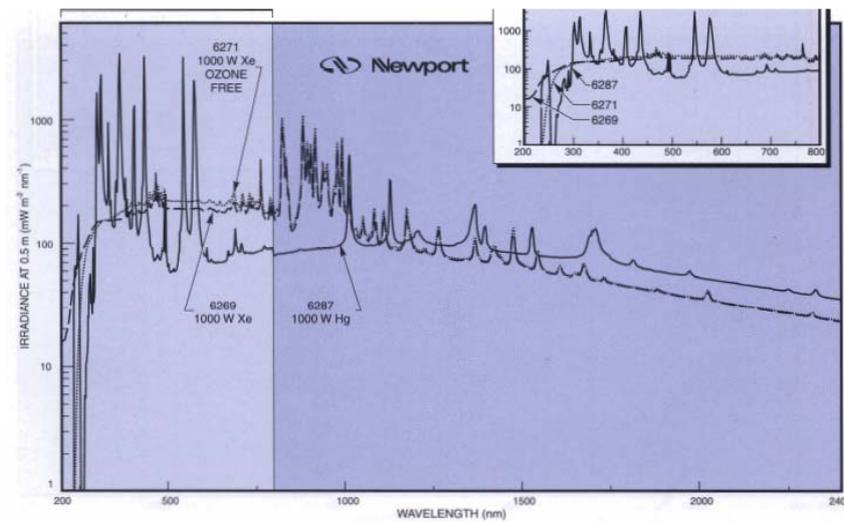


圖 2-1-9 紫外光光譜(Newport xenon arc lamp, model 6269)

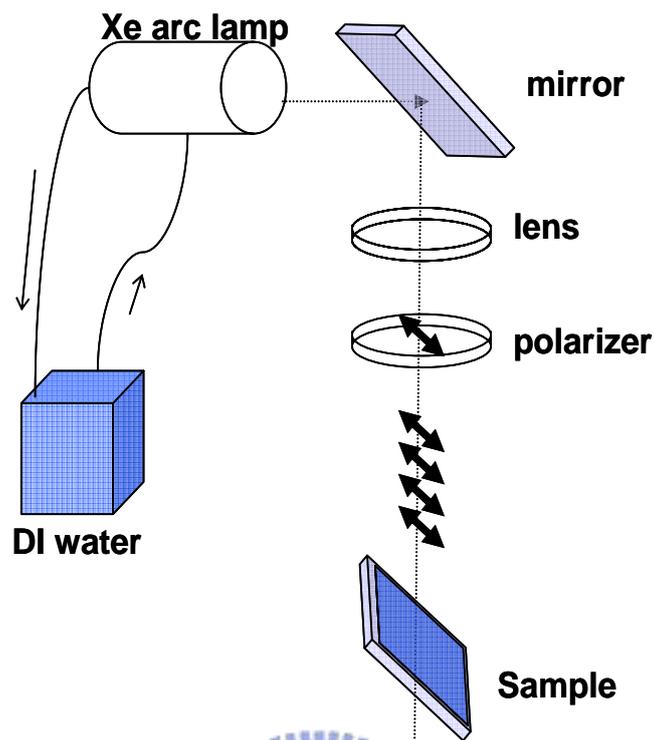


圖 2-1-10 紫外光系統示意圖

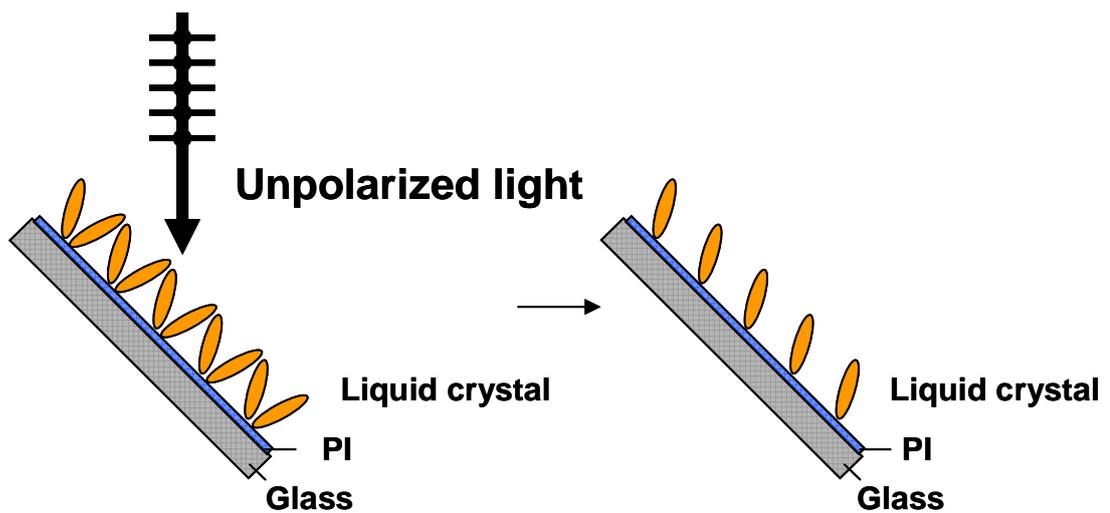


圖 2-1-11 紫外光未消除簡併經非偏振光照射後消除簡併示意圖

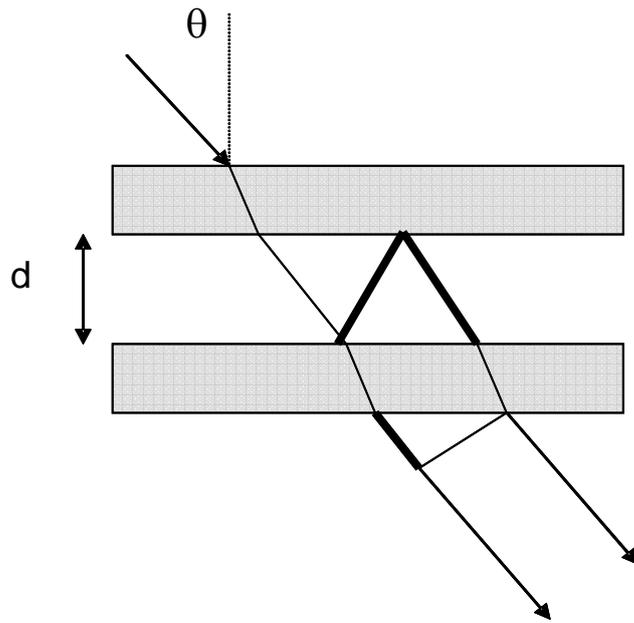


圖 2-2-1 光經空樣品示意圖

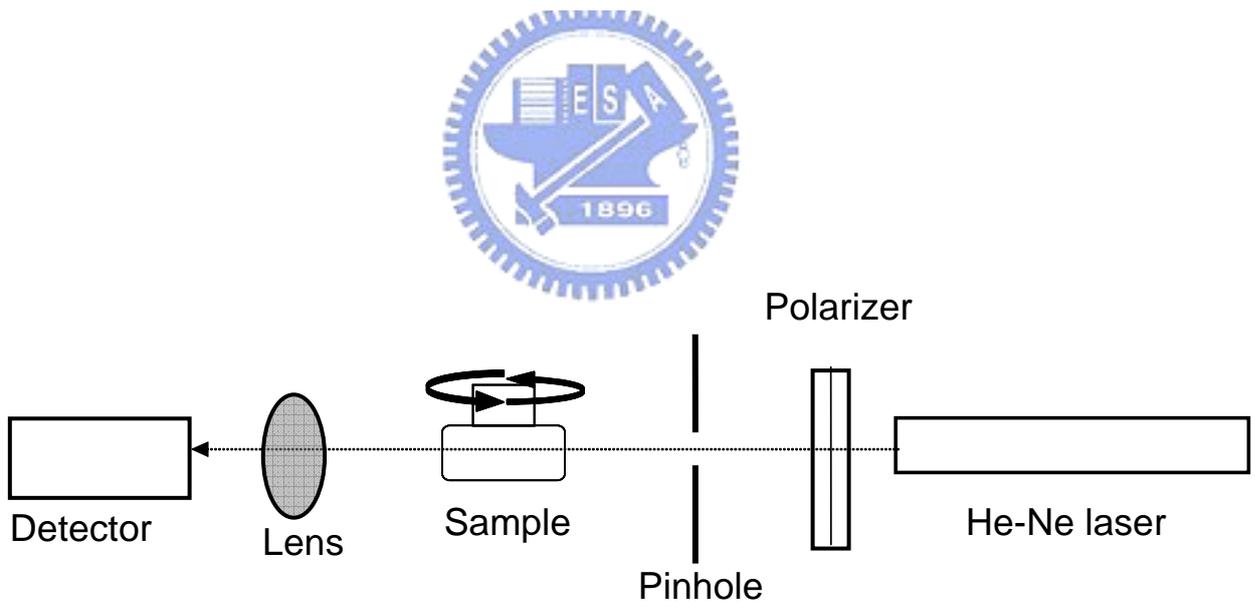


圖 2-2-2 cell gap 量測系統示意圖

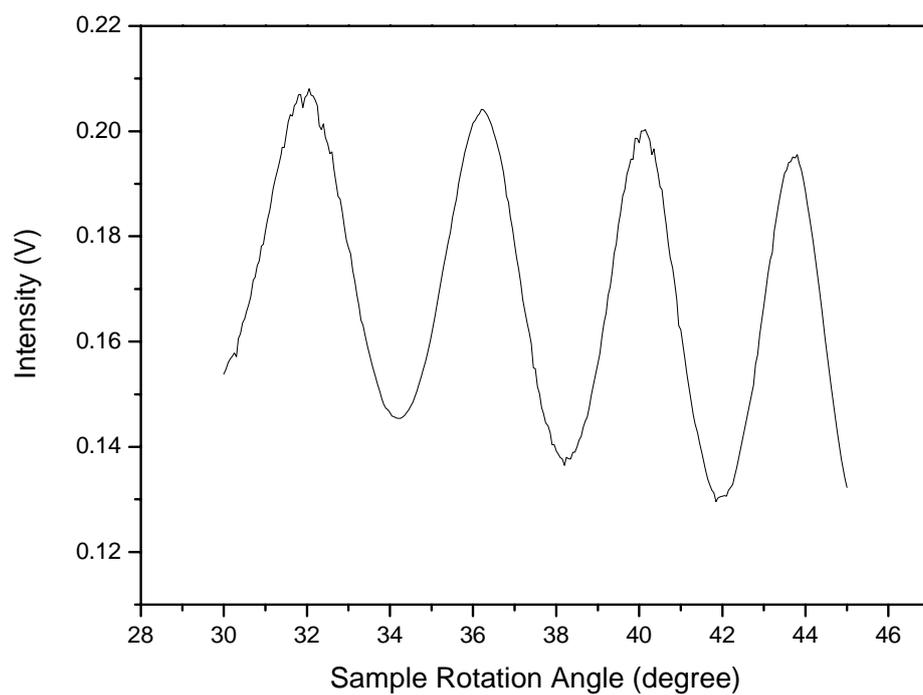


圖 2-2-3 cell gap 量測結果

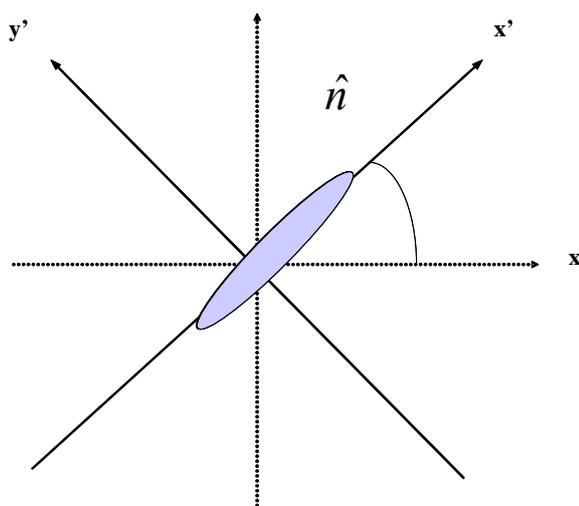


圖 2-2-4 液晶座標轉換示意圖

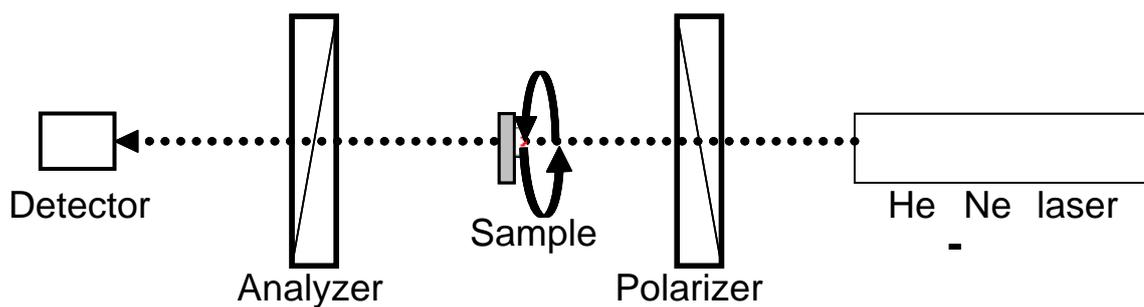


圖 2-2-5 旋轉樣品量穿透率示意圖

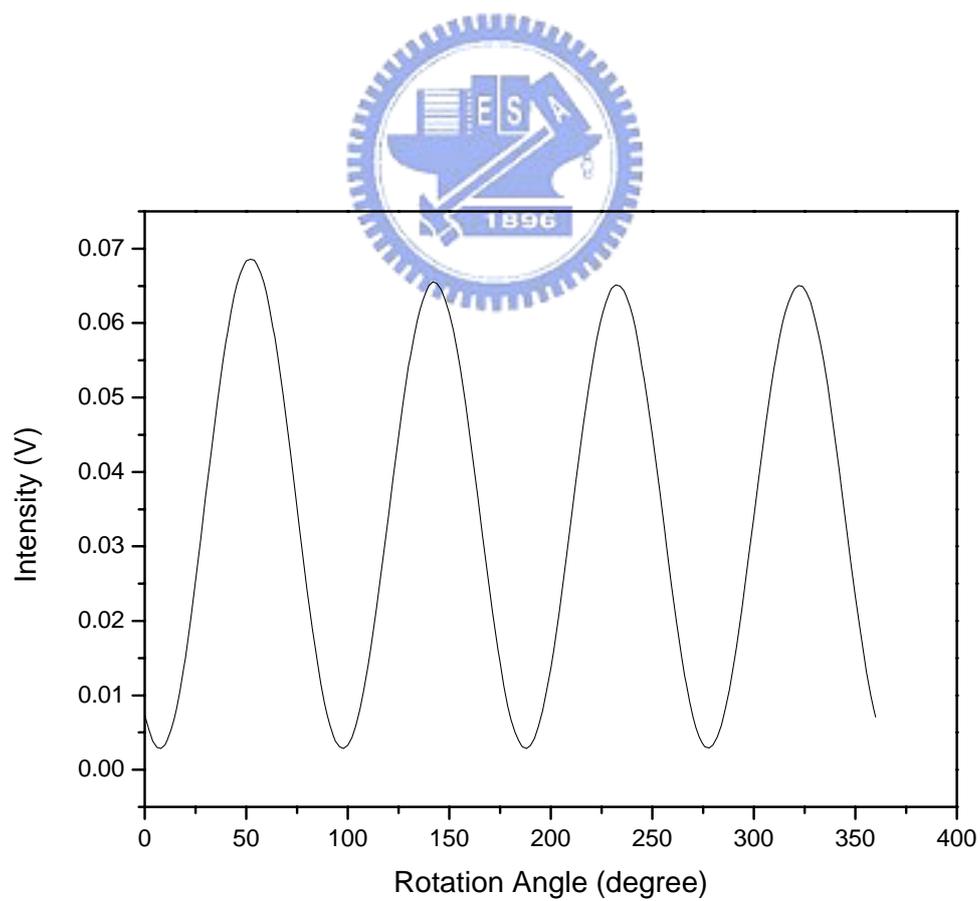


圖 2-2-6 光強度隨樣品旋轉角度量測圖形

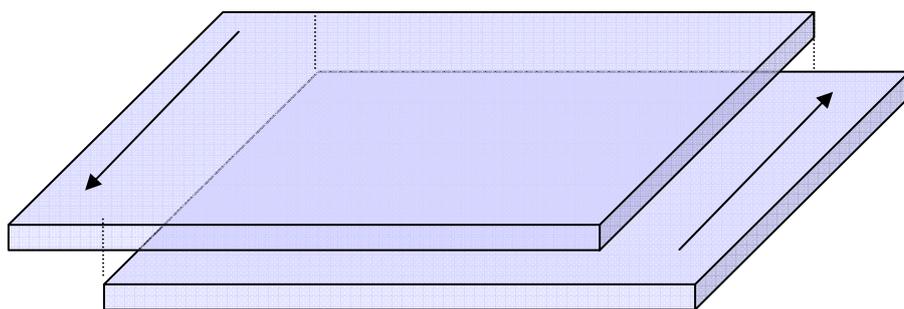


圖 2-2-7 液晶樣品上下玻璃擺置示意圖

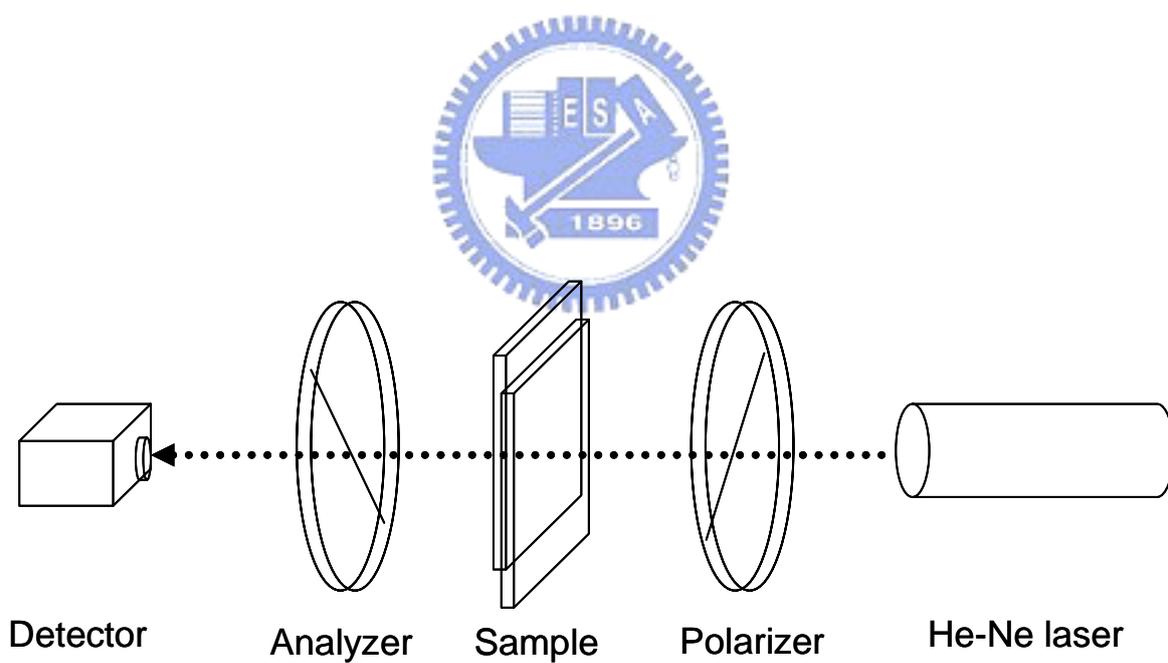


圖 2-2-8 加電壓量穿透率系統示意圖

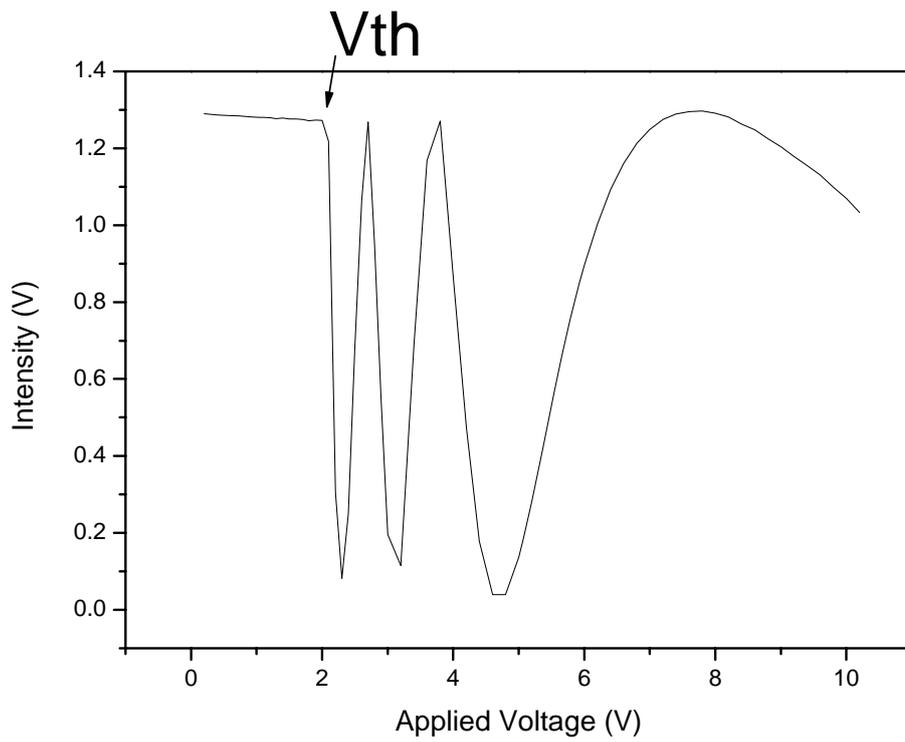


圖 2-2-9 加電壓量穿透率量測圖形

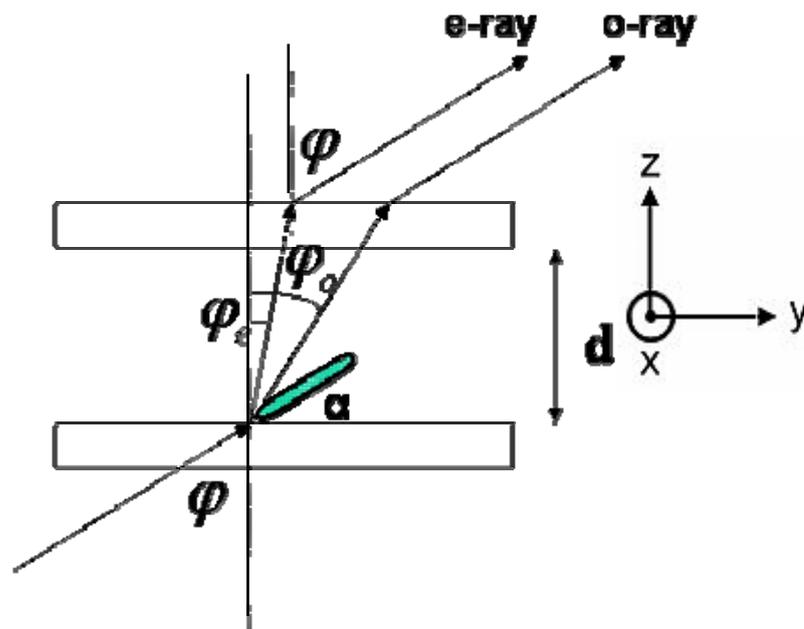


圖 2-2-10 光經過液晶樣品後雙折射現象示意圖

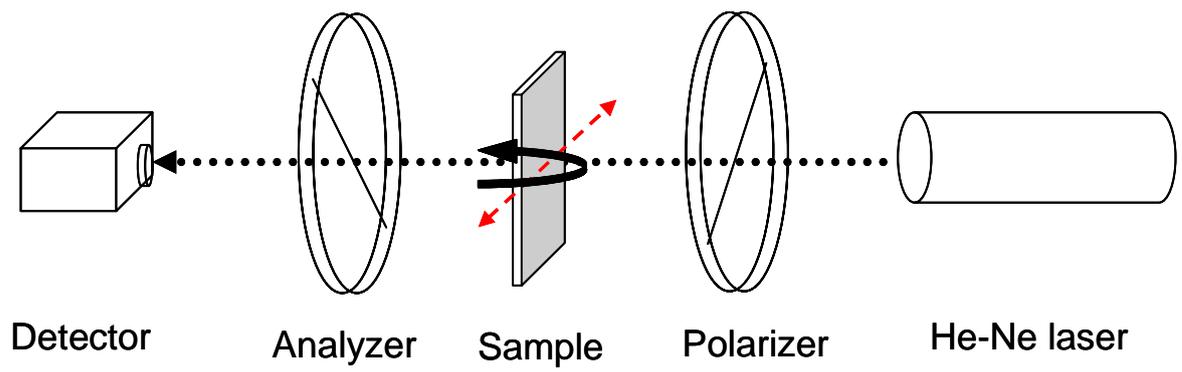


圖 2-2-11 預傾角量測系統示意圖

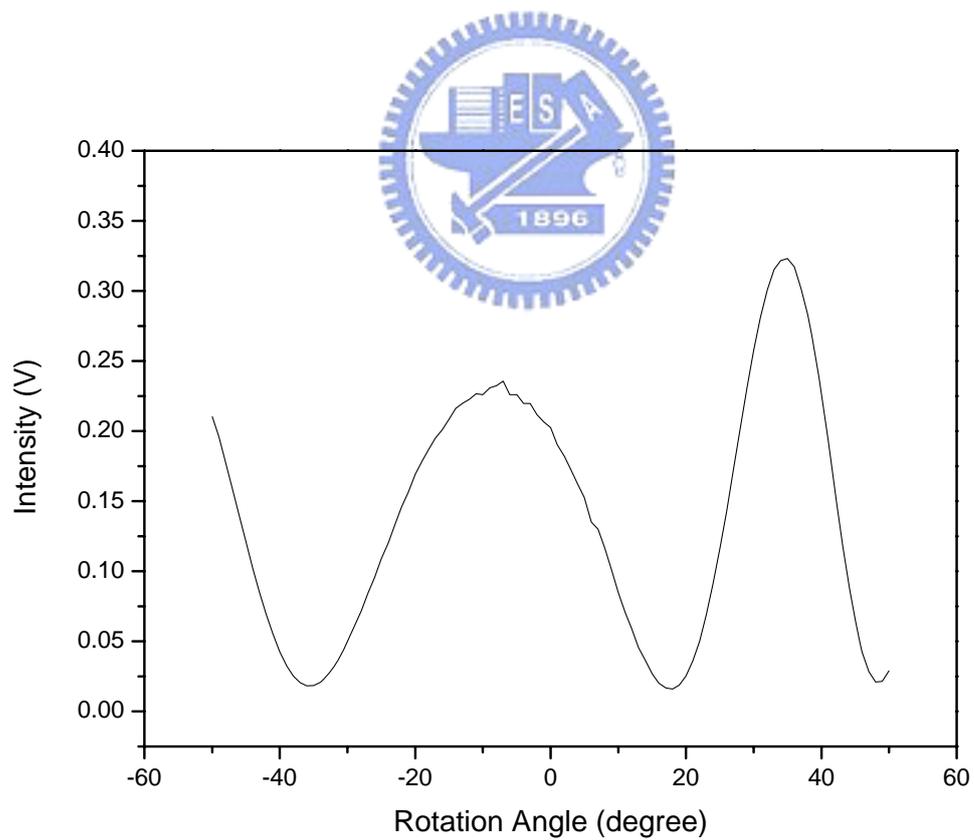


圖 2-2-12 預傾角系統量測圖形

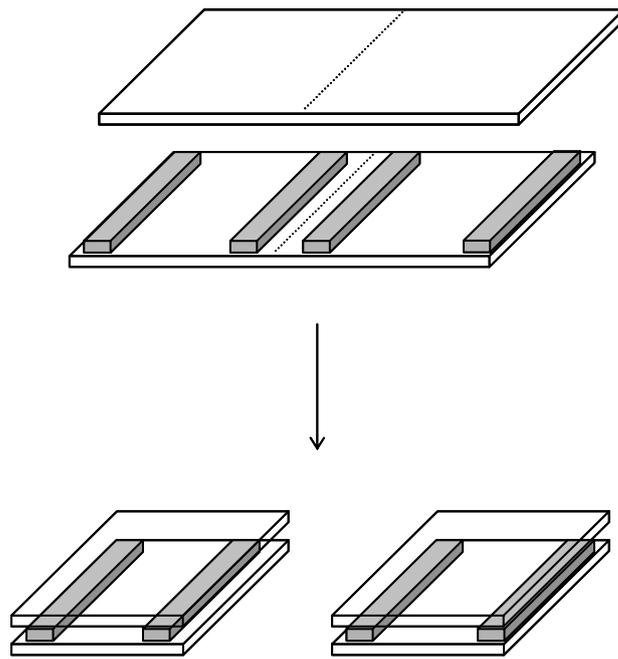


圖 2-2-13 double cell 製作示意圖

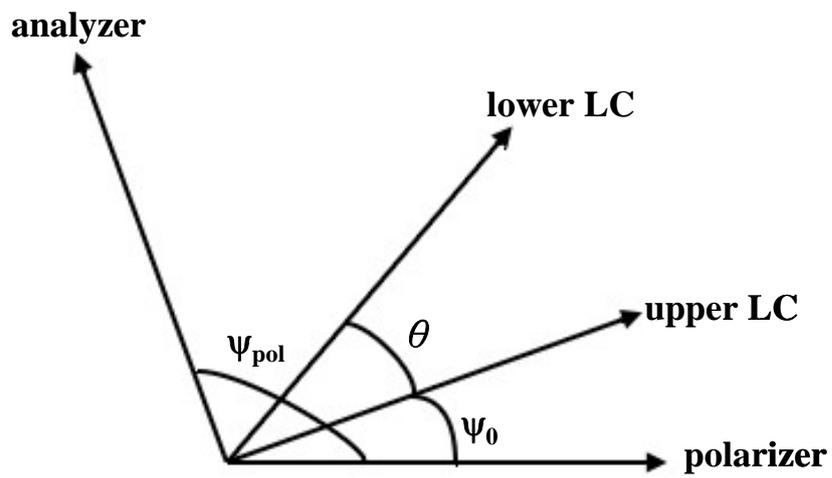


圖 2-2-14 起偏器、檢偏器與液晶元件的關係圖

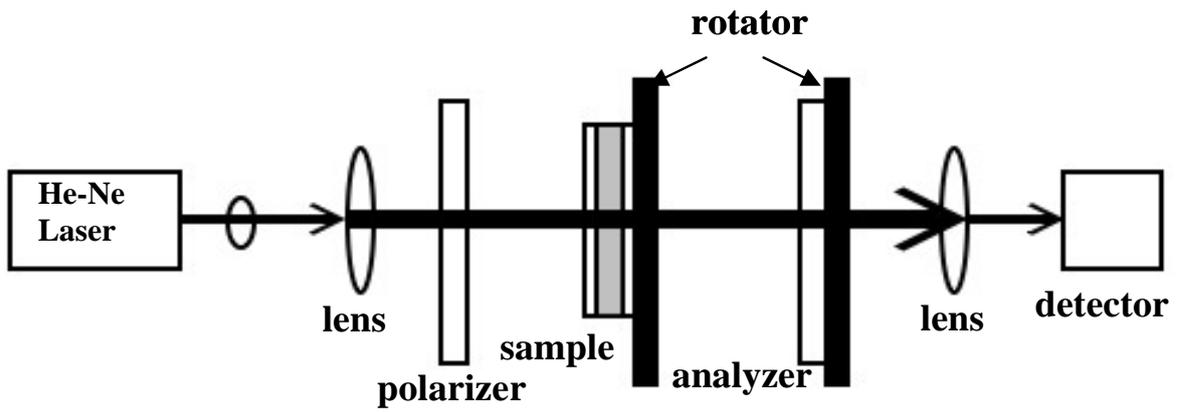


圖 2-2-15 表面定向強度量測系統示意圖

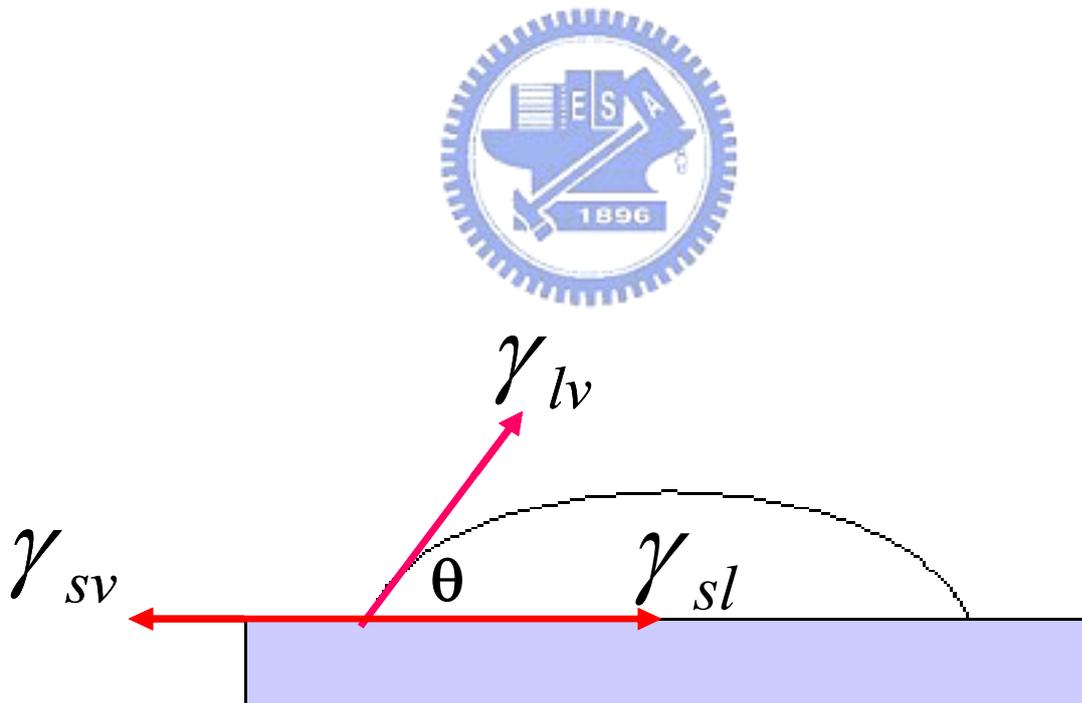


圖 2-3-1 水滴角表面能固體、液體與氣體之間作用力示意圖

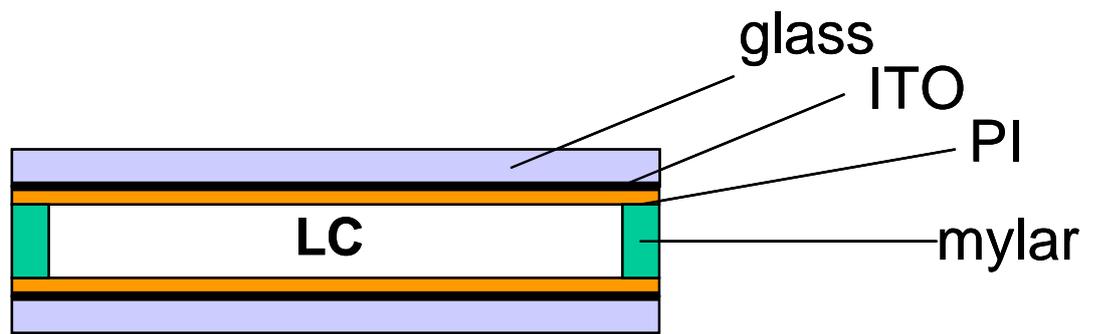


圖 3-2-1 液晶樣品示意圖

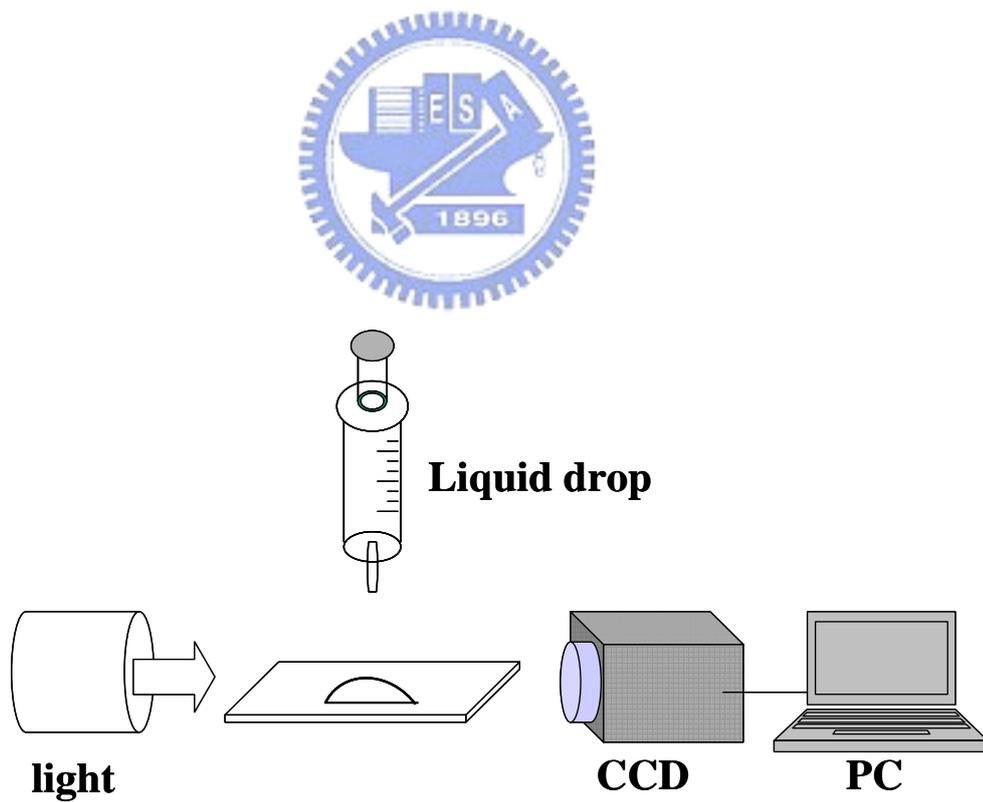


圖 2-3-2 接觸角量測系統示意圖

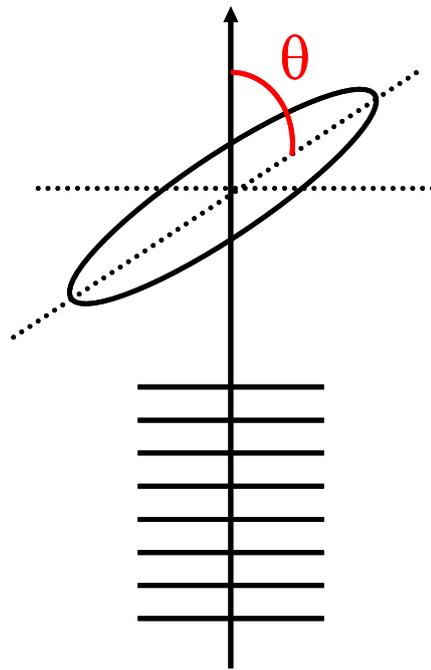


圖 3-3-1 偏振光穿透液晶分子示意圖



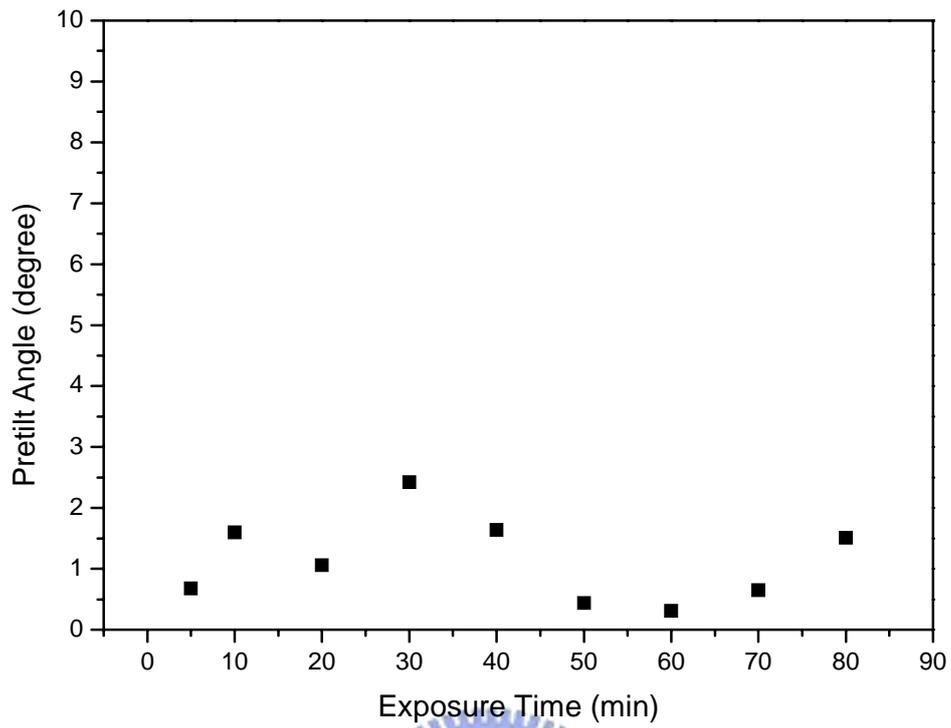


圖 4-1-1 130B 隨轟擊時間的預傾角變化

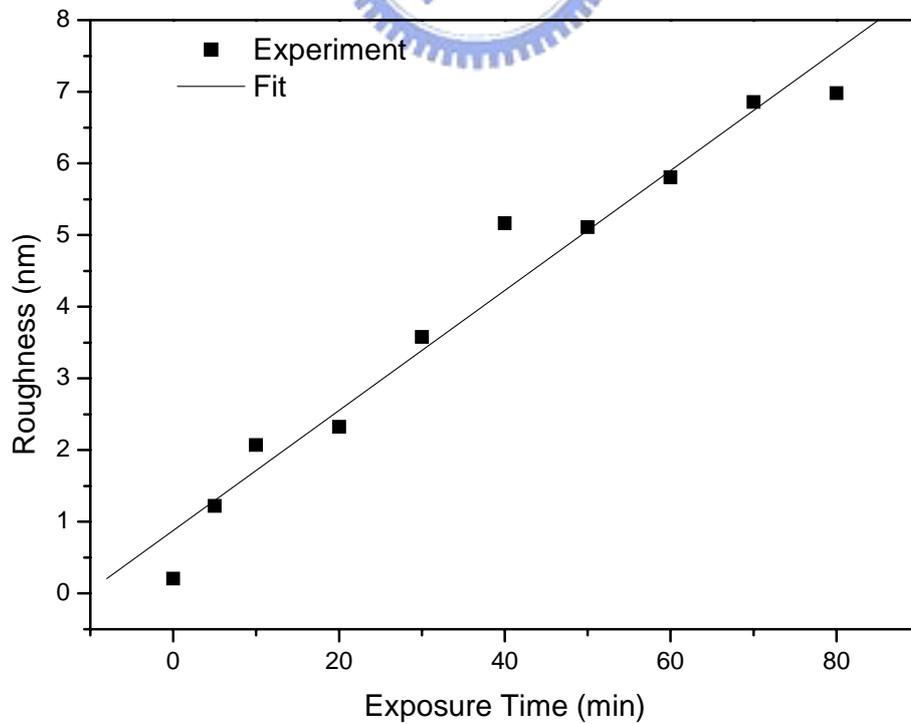


圖 4-1-2 130B 隨離子束轟擊表面粗糙度變化

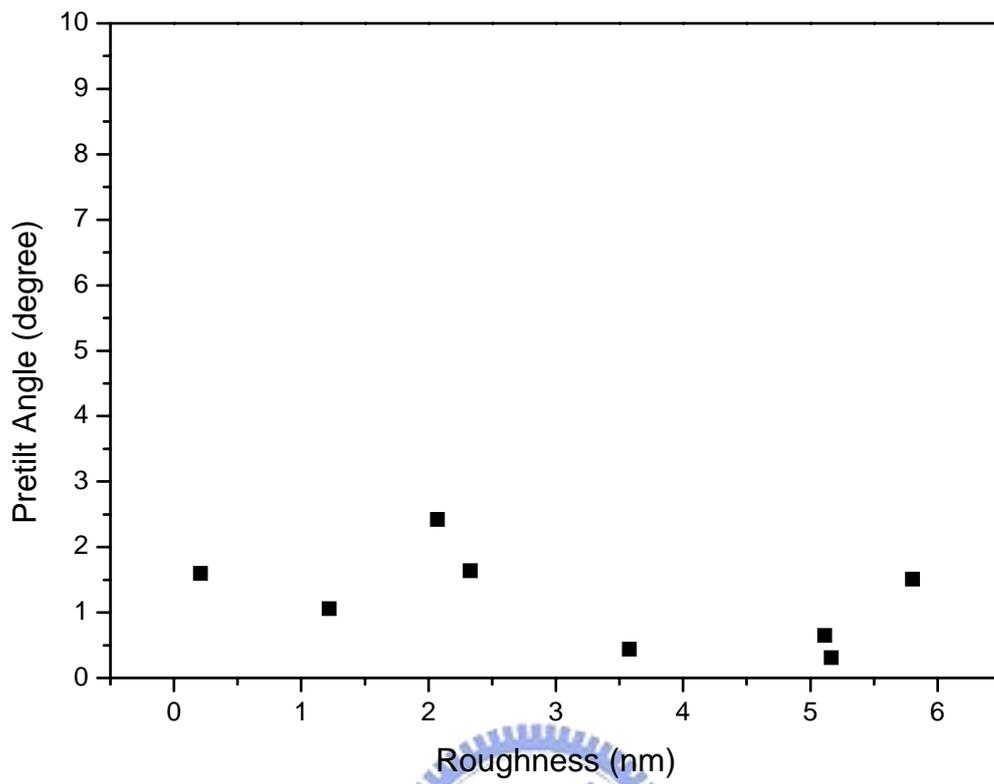
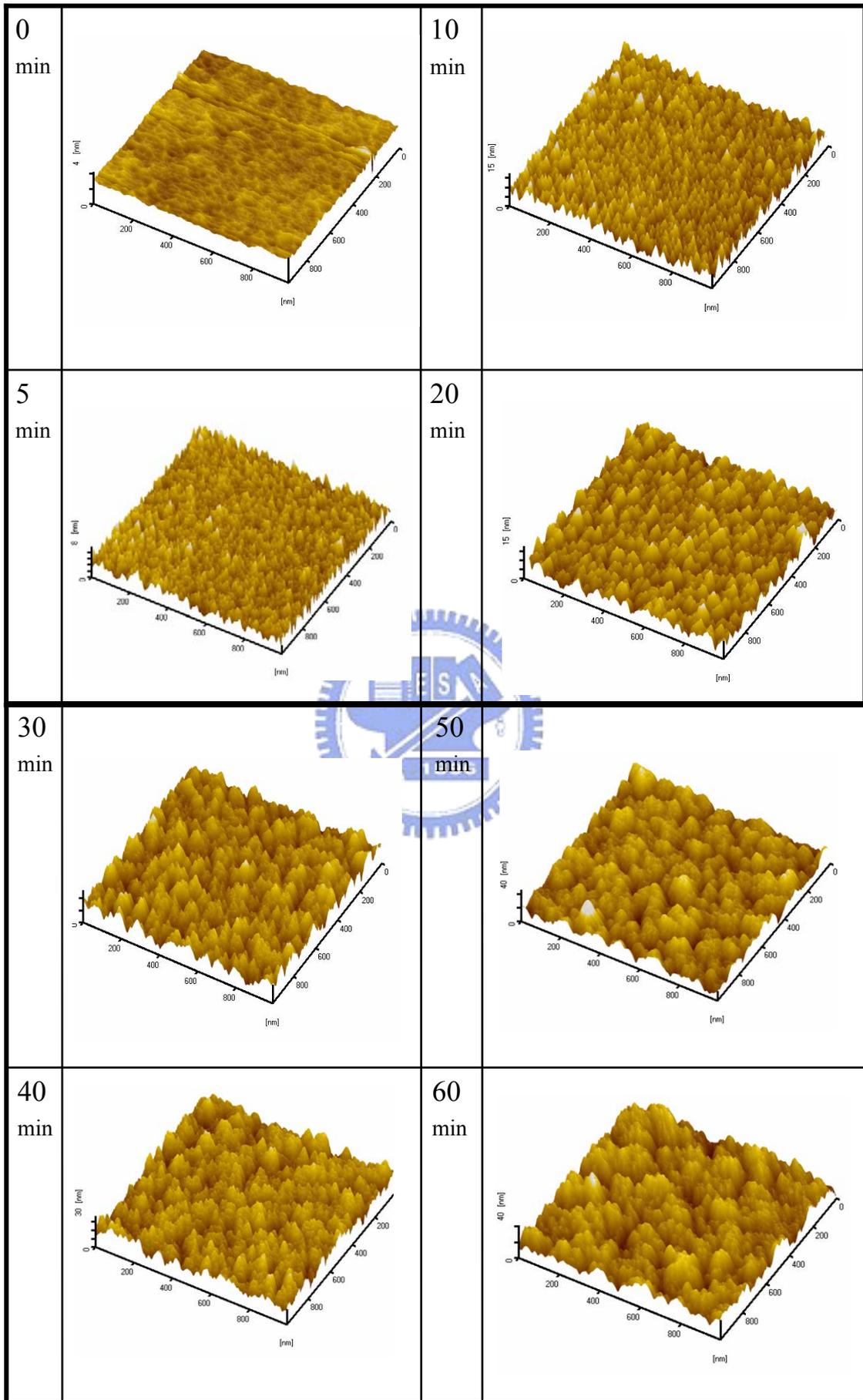


圖 4-1-3 130B 表面粗糙度與預傾角關係





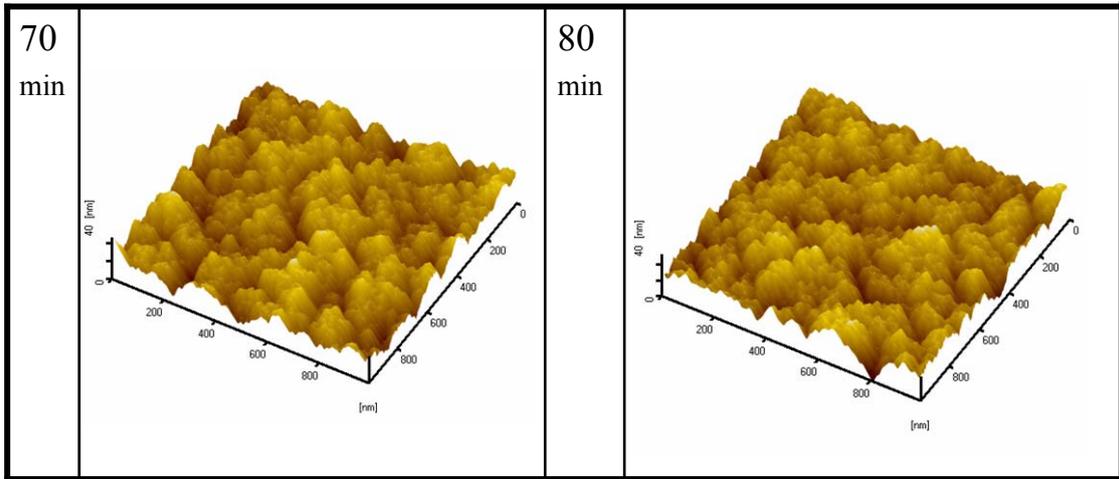


圖 4-1-4 130B 隨轟擊時間 AFM 之圖形

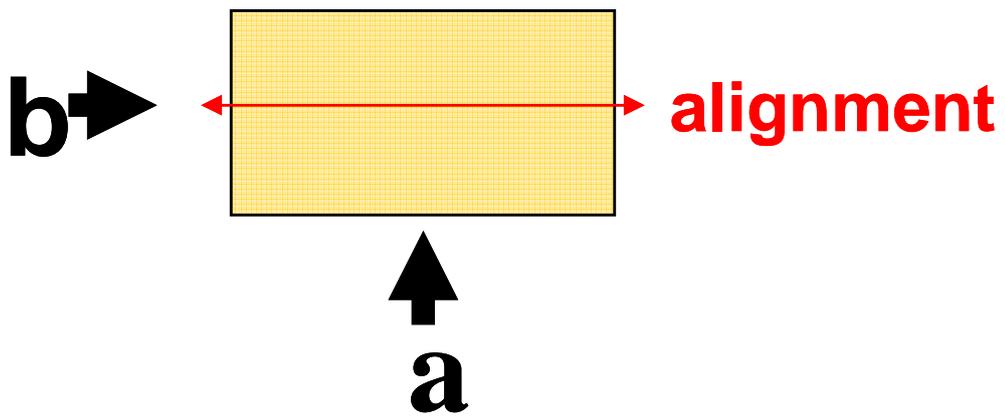


圖 4-2-4 S46-F8 表面能量測方向示意圖

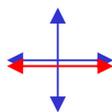
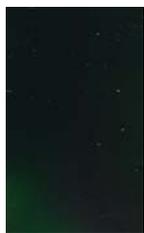
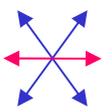
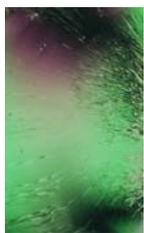
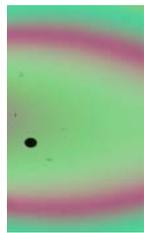
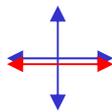
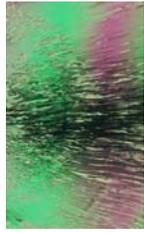
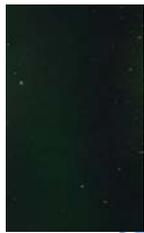
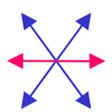
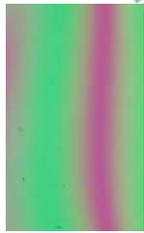
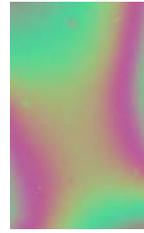
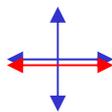
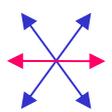
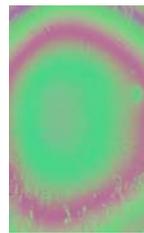
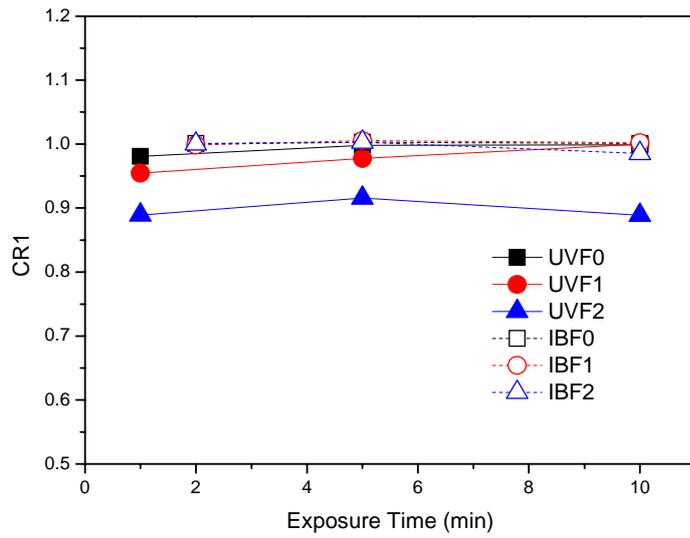
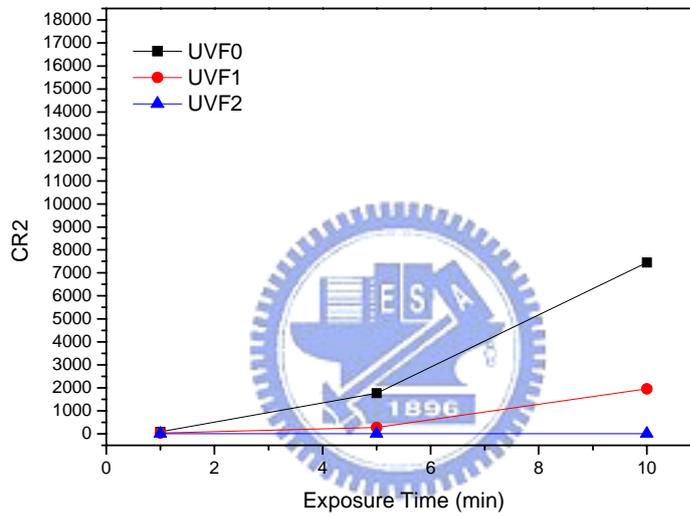
	未處理	Ion Beam			UV	
處理時間	0 min	2 min	5 min	10 min	1 min	10 min
F0 						
F0 						
F1 						
F1 						
F2 						
F2 						

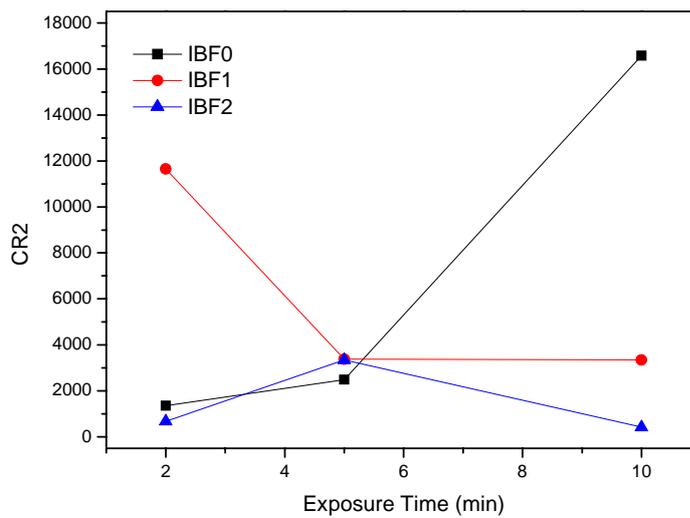
圖 4-2-1 利用 S46 配向膜所製作之 5CB 樣品在正交偏光片下之相片 (5CB)



(a)



(b)



(c)

圖 4-2-2 S46-F8 各比例的對比度隨處理時間變化 (5CB)

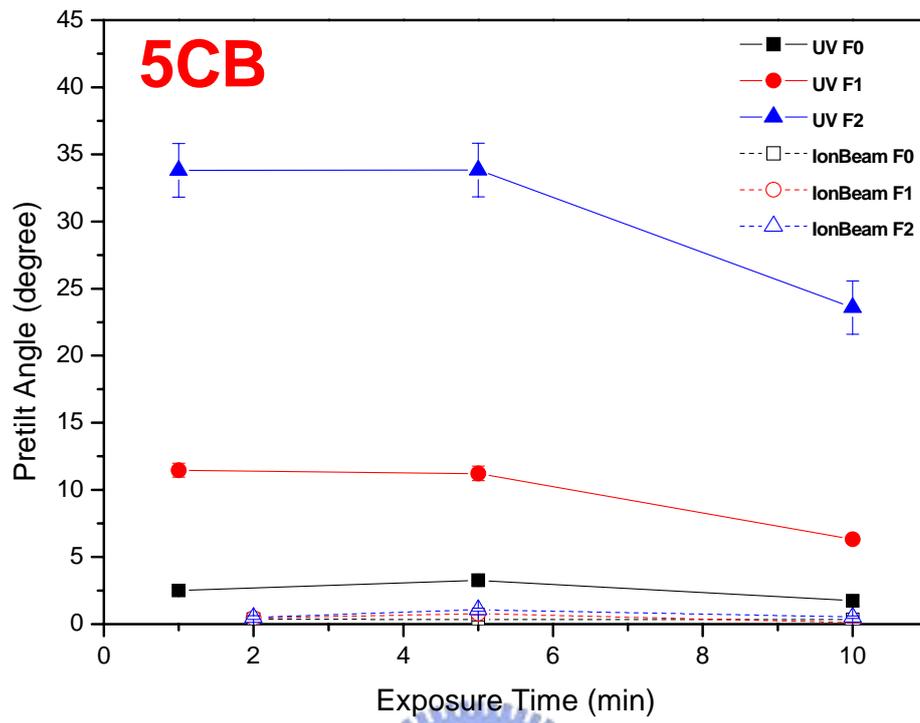


圖 4-2-3 S46-F8 各比例的預傾角隨曝照時間變化



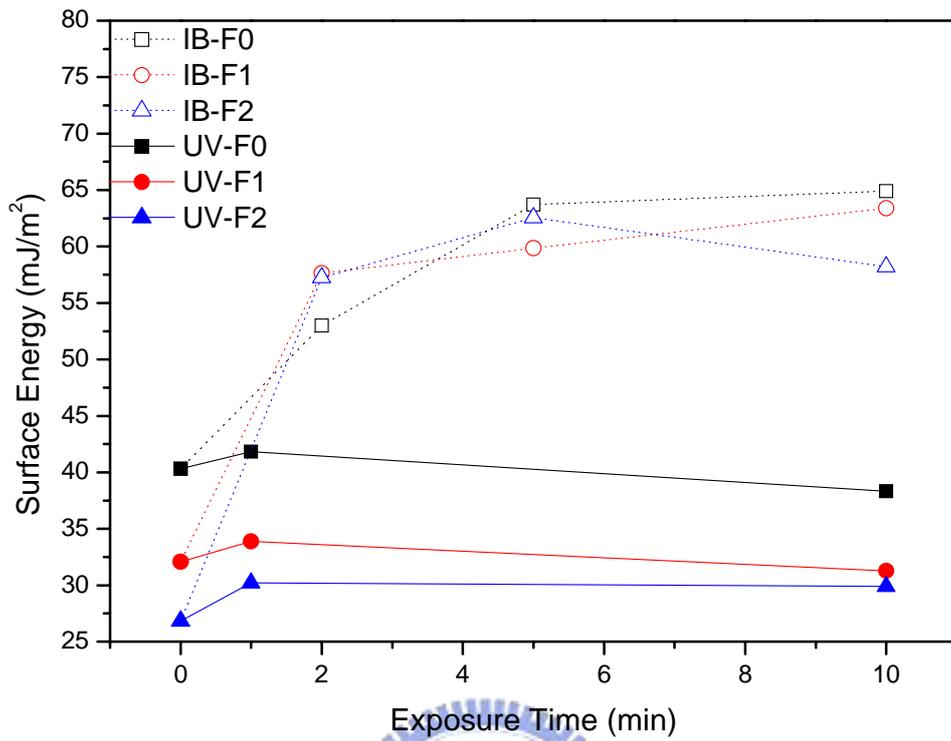


圖 4-2-5 S46-F8 a 方向上表面能

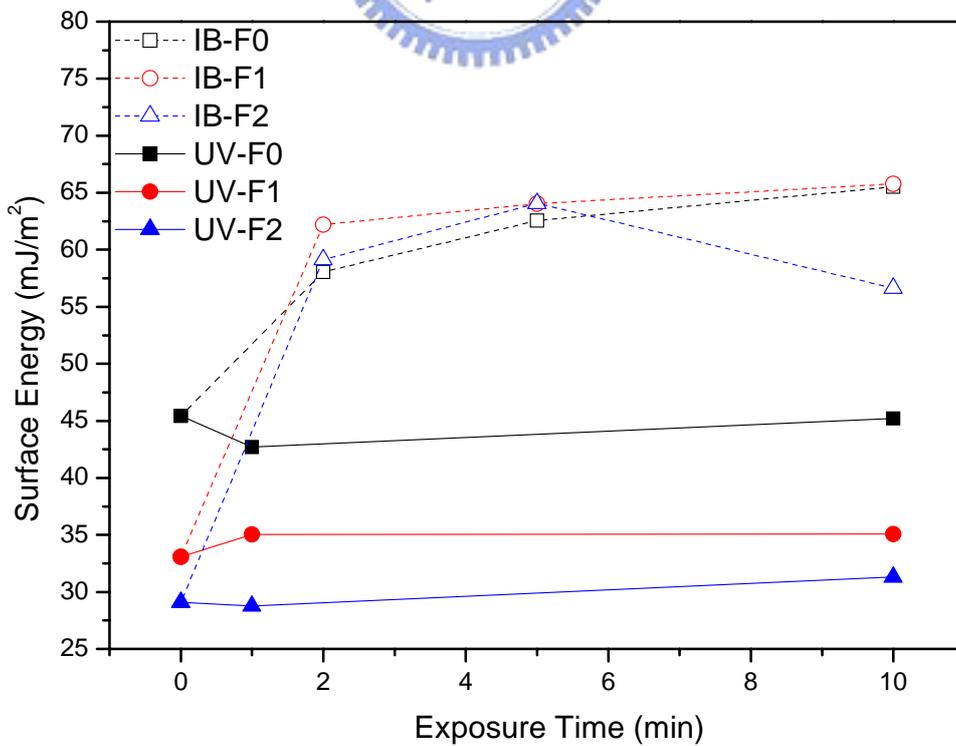


圖 4-2-6 S46-F8 b 方向上表面能

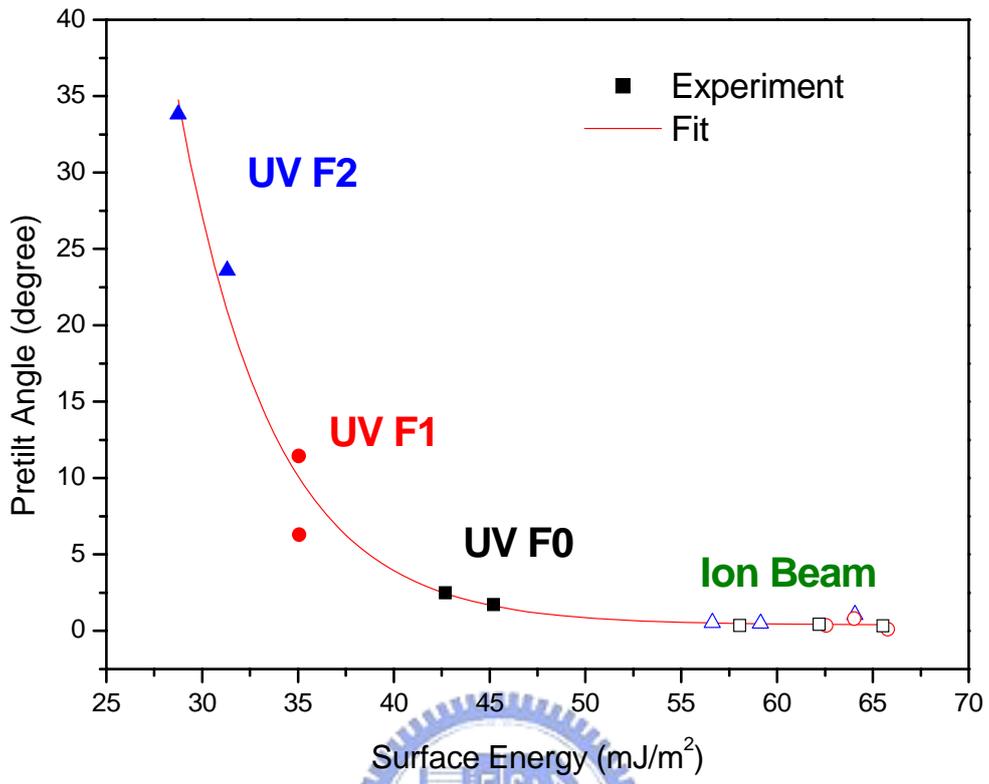
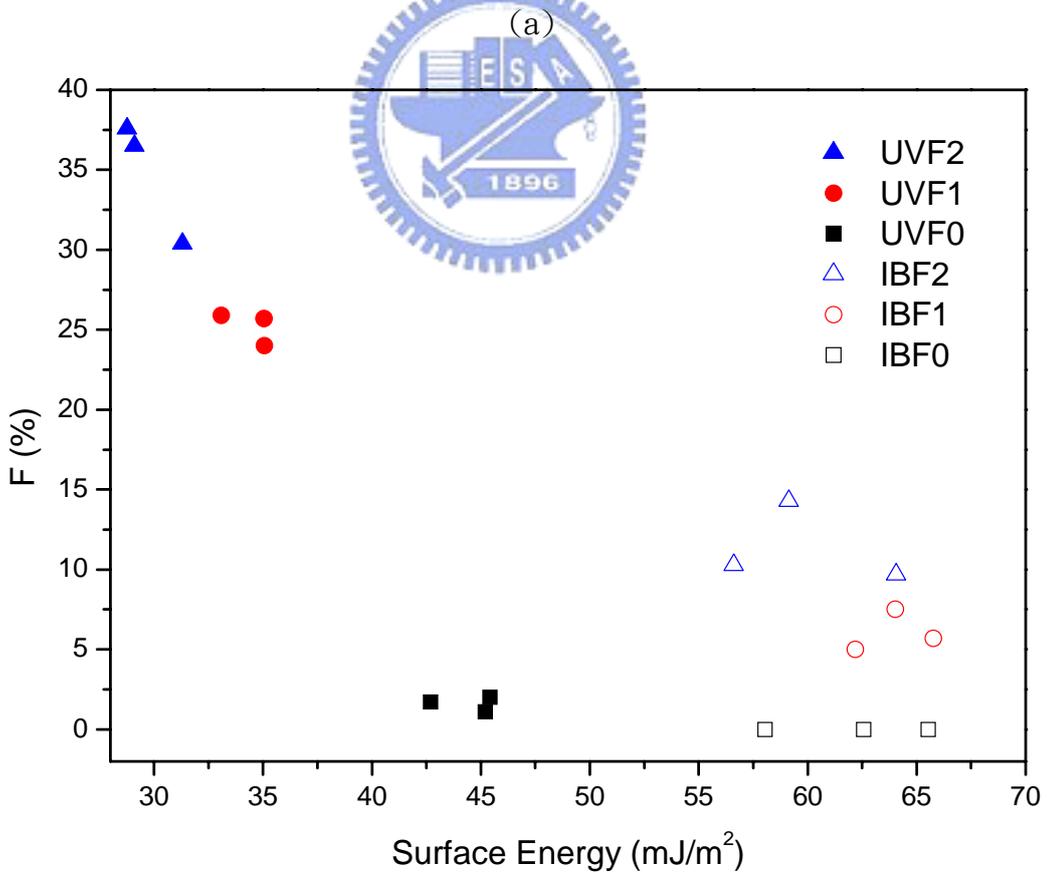
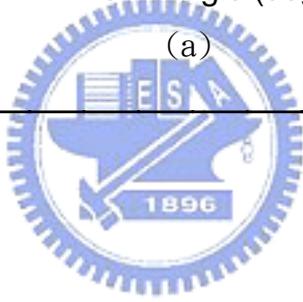
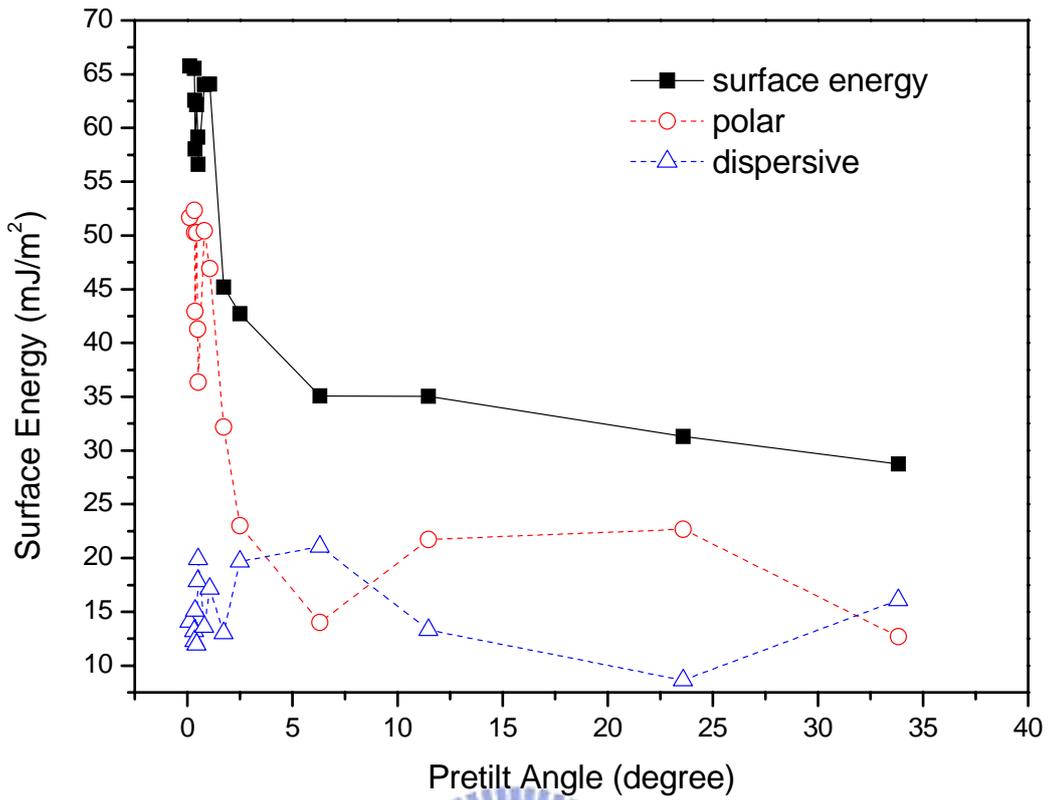
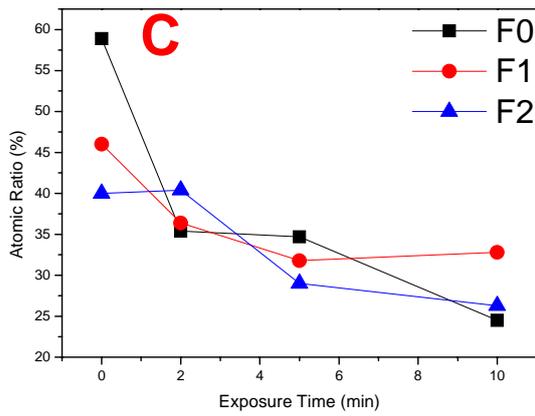


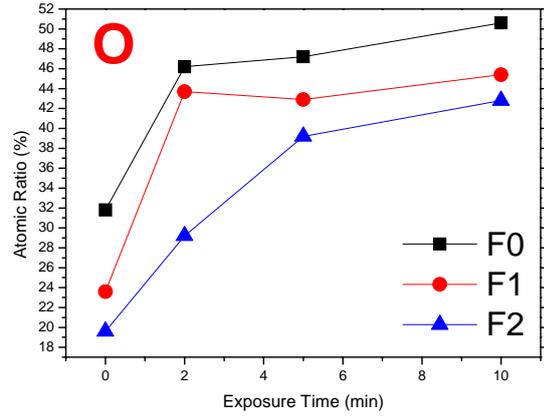
圖 4-2-7 S46-F8 表面能與預傾角關係



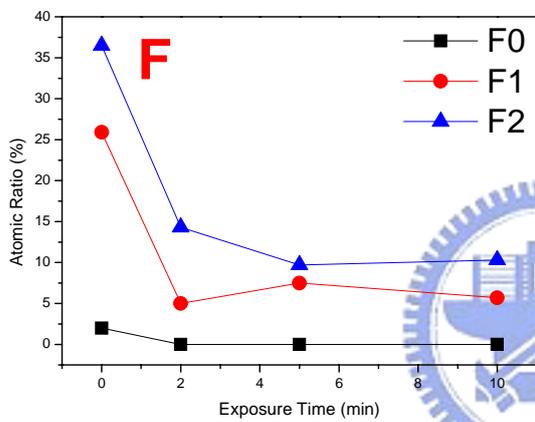
(a) 各項表面能與預傾角關係
 (b) 氟比例與表面能關係



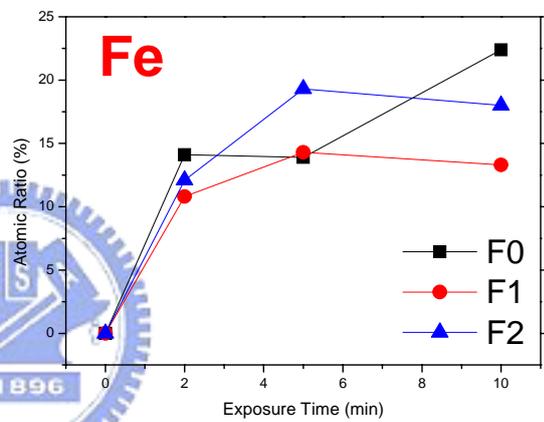
(a)



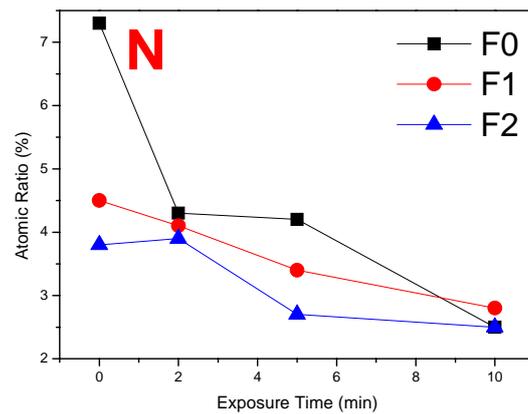
(b)



(c)



(d)



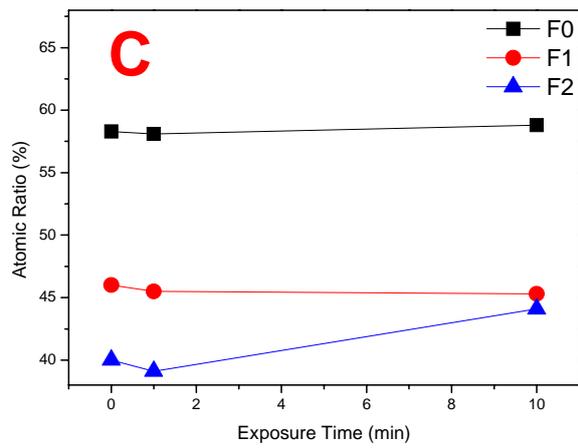
(e)

圖 4-2-9 S46-F8 經離子束轟擊表面元素變化情形

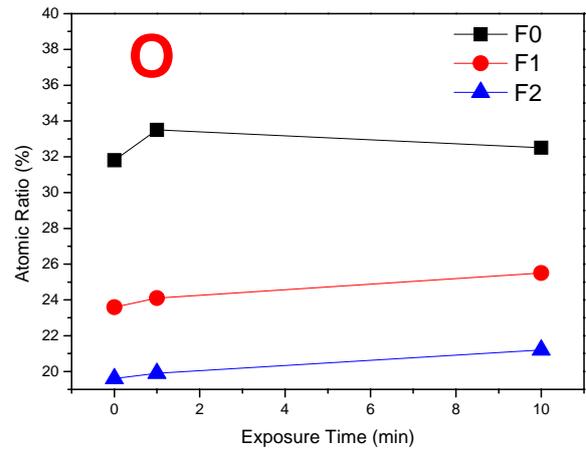
(a) C 隨轟擊時間變化 (b) O 隨轟擊時間變化

(c) F 隨轟擊時間變化 (d) Fe 隨轟擊時間變化

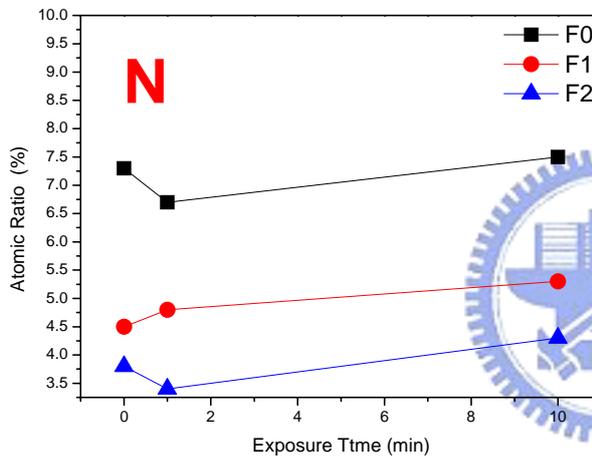
(e) N 隨轟擊時間變化



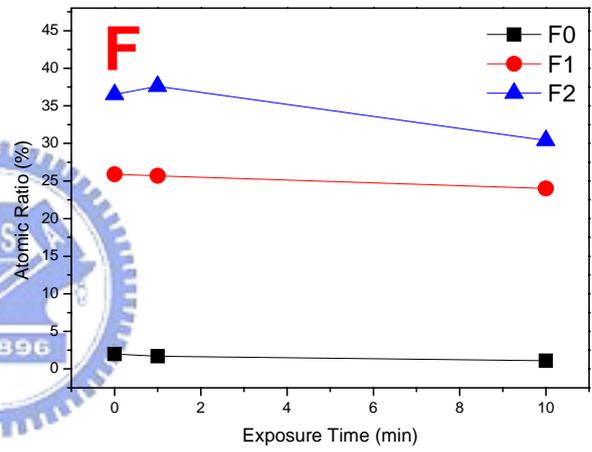
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 4-2-10 S46-F8 經紫外光照射表面元素變化情形

(a) C 隨照光時間變化 (b) O 隨照光時間變化

(c) N 隨照光時間變化 (d) F 隨照光時間變化

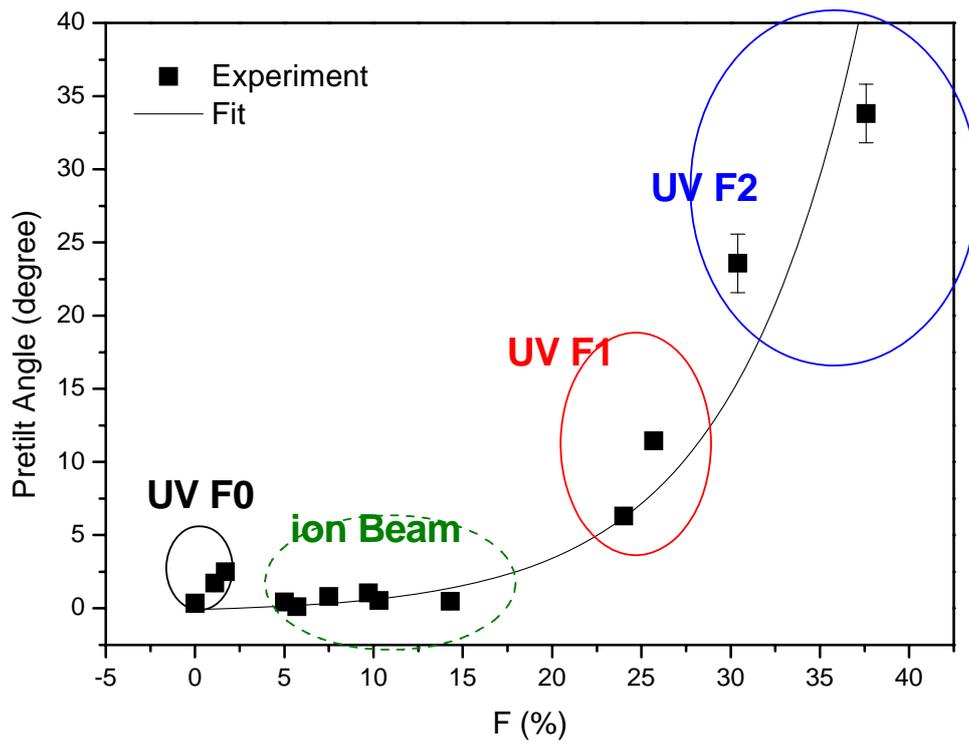


圖 4-2-11 S46-F8 氟比例與預傾角關係

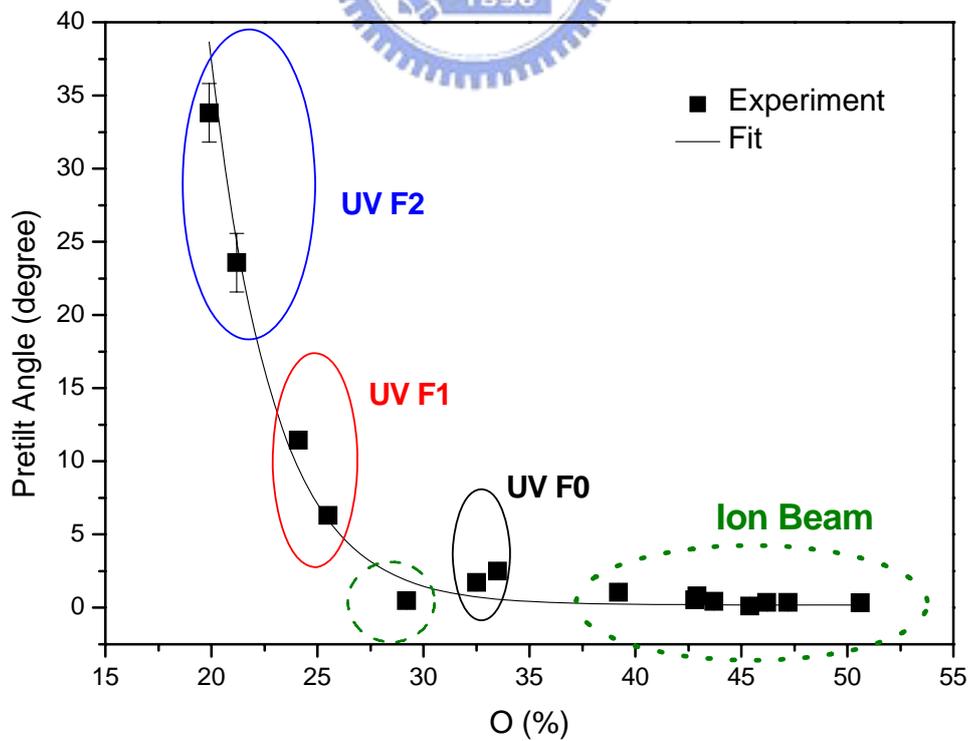


圖 4-2-12 S46-F8 氧比例與預傾角關係

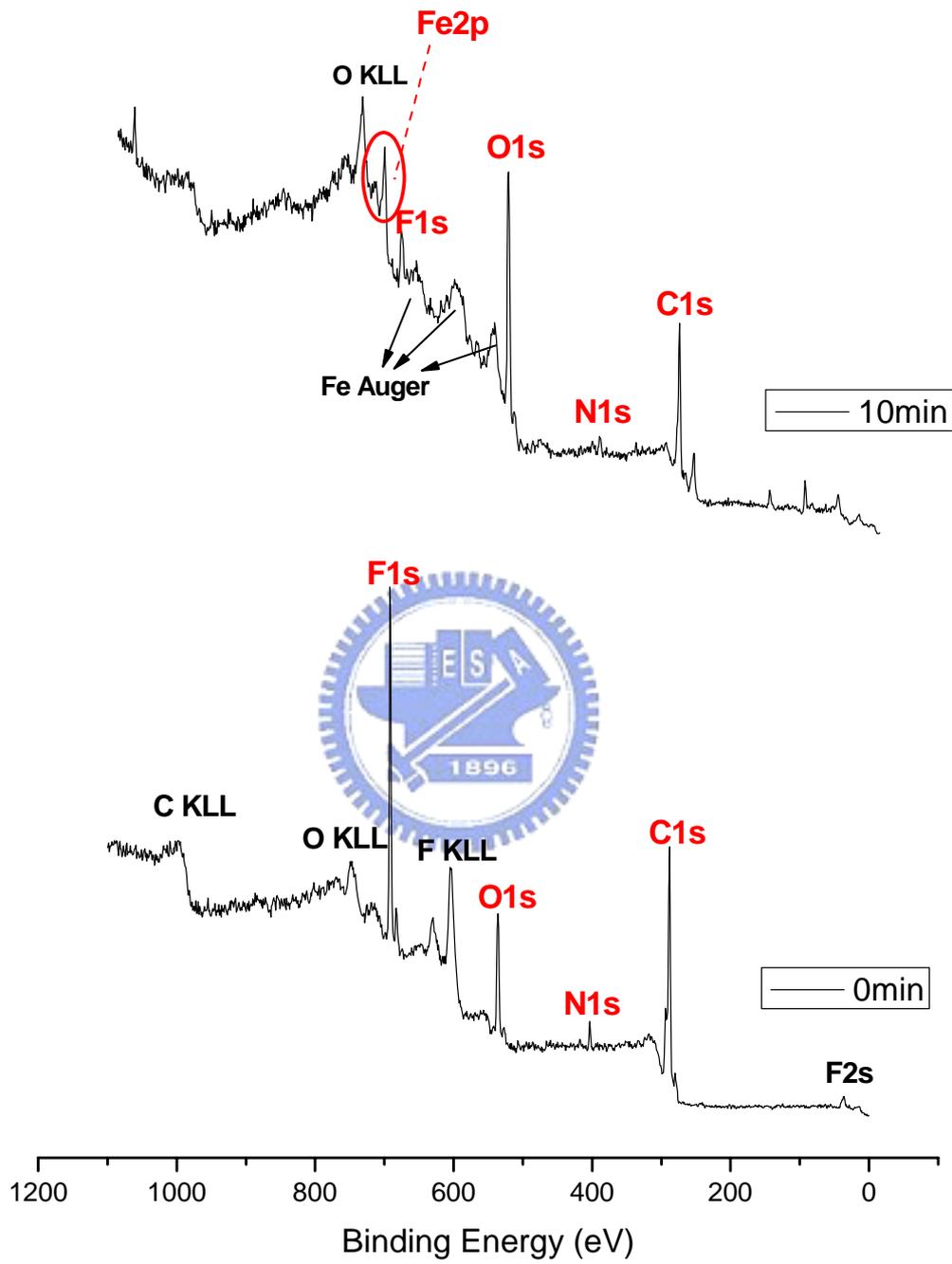
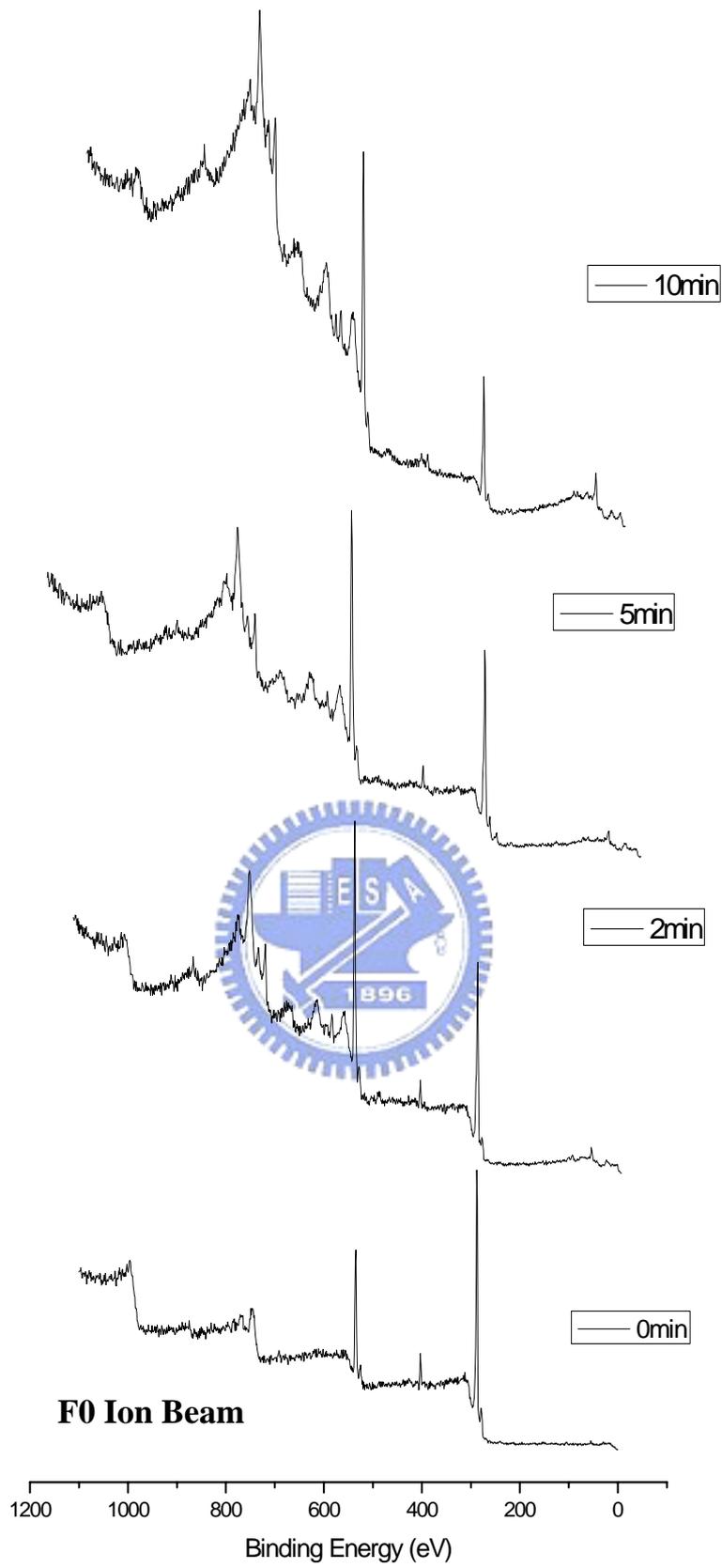
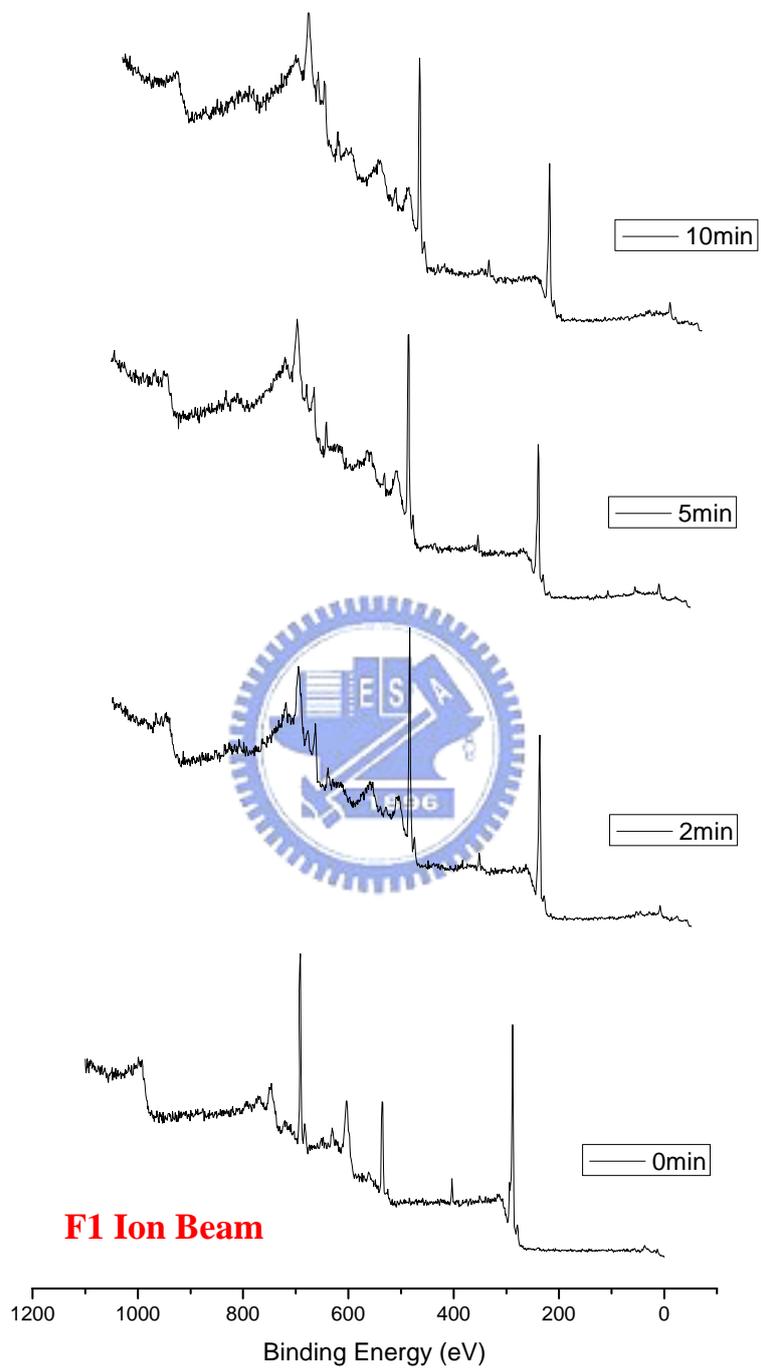


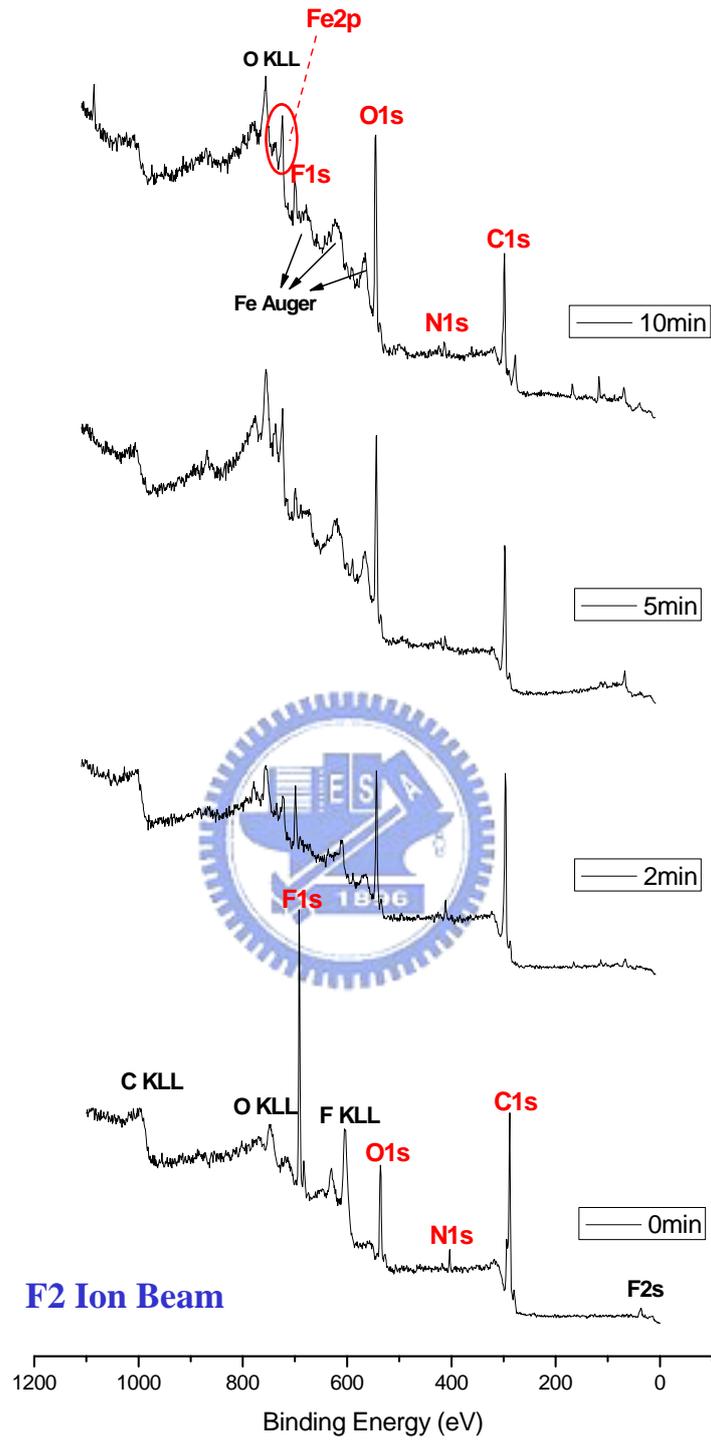
圖 4-2-13 S46-F8 經離子束轟擊後 XPS 中 survey 圖形
未處理(0min)與處理後(10min)對照圖



(a)

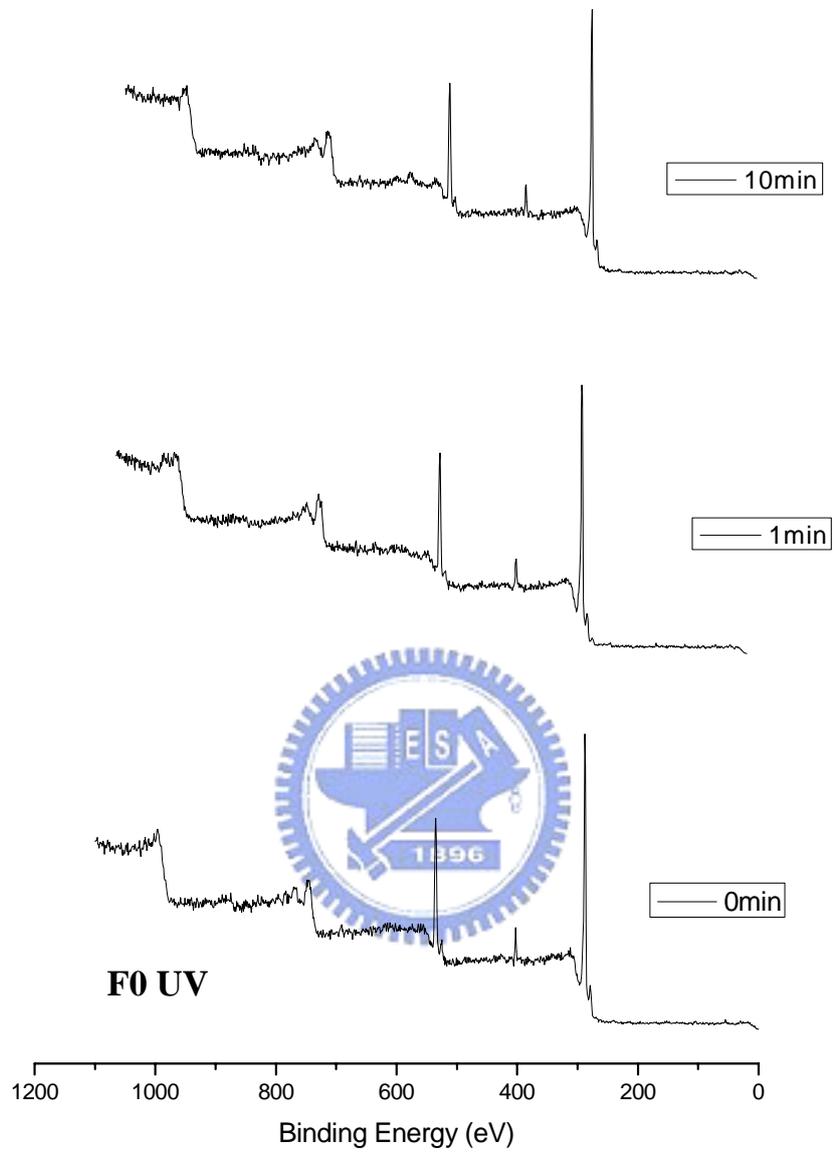


(b)

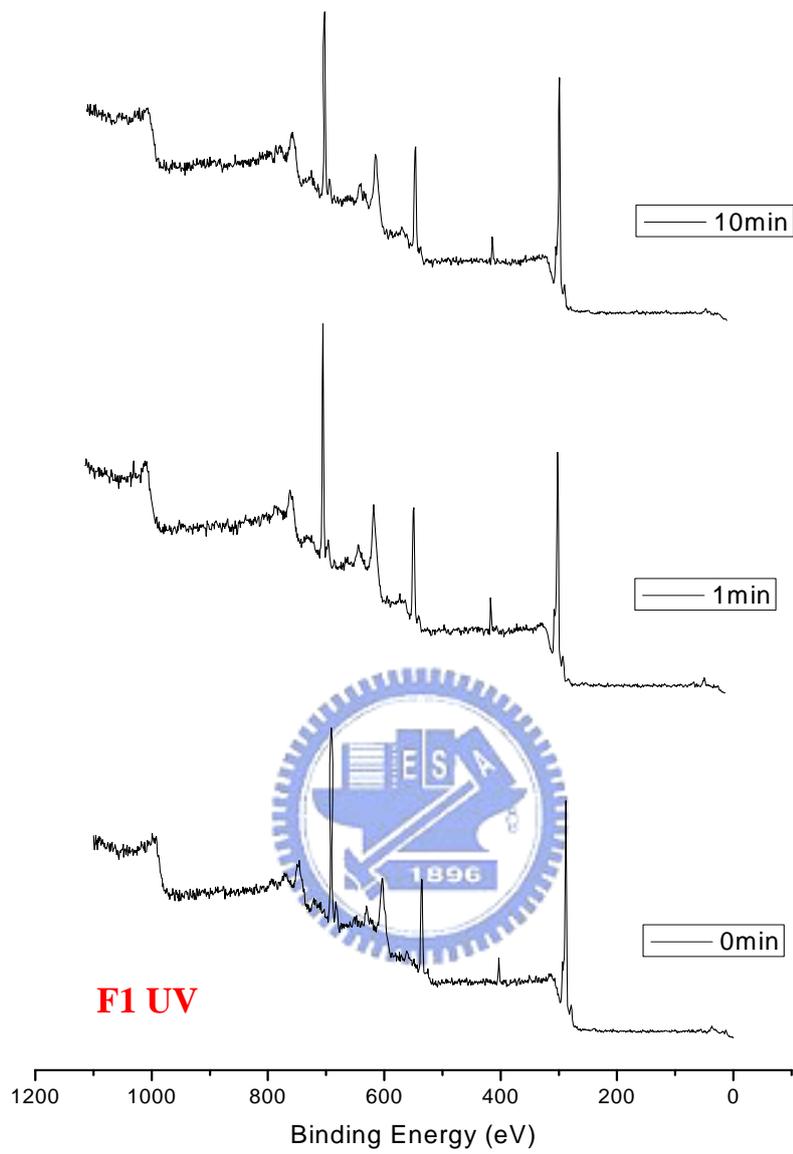


(c)

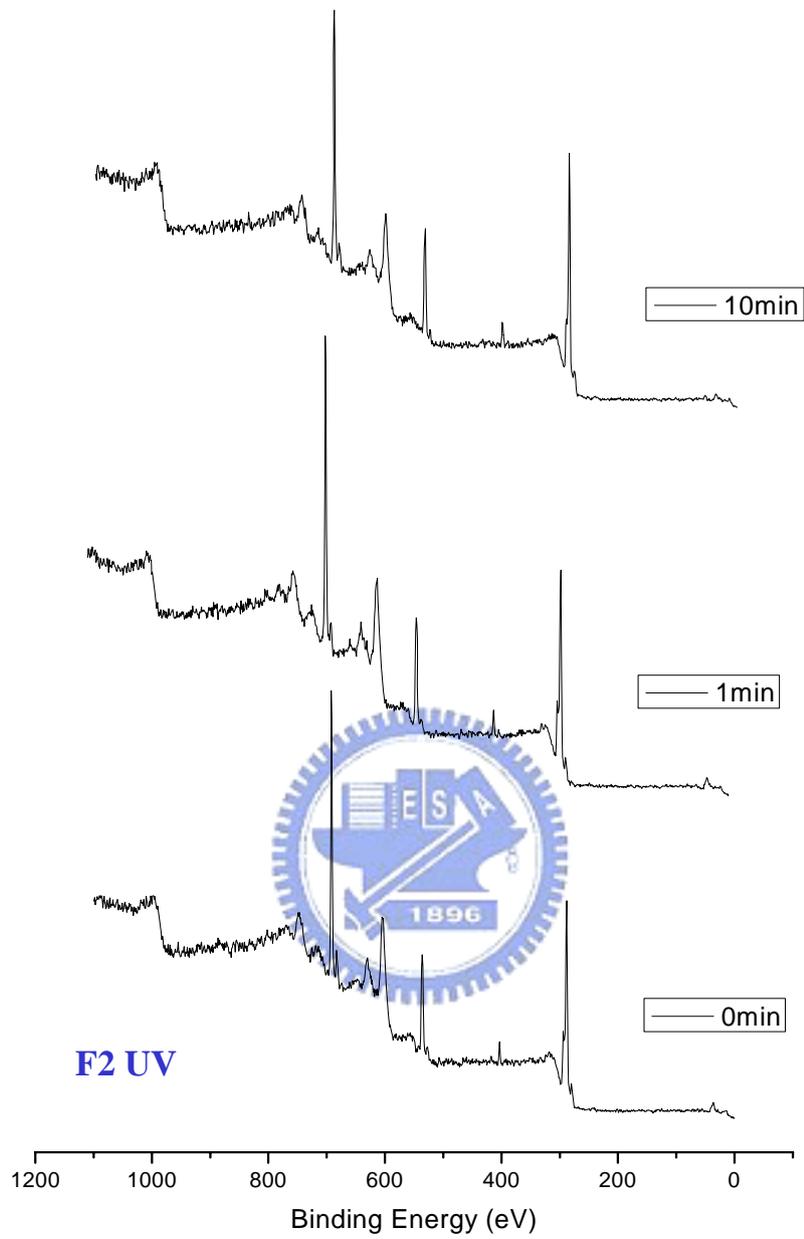
圖 4-2-14 S46-F8 經離子述轟擊後 XPS 中 survey 圖形
 (a) F0 隨轟擊時間變化圖 (b) F1 隨轟擊時間變化圖
 (c) F2 隨轟擊時間變化圖



(a)



(b)

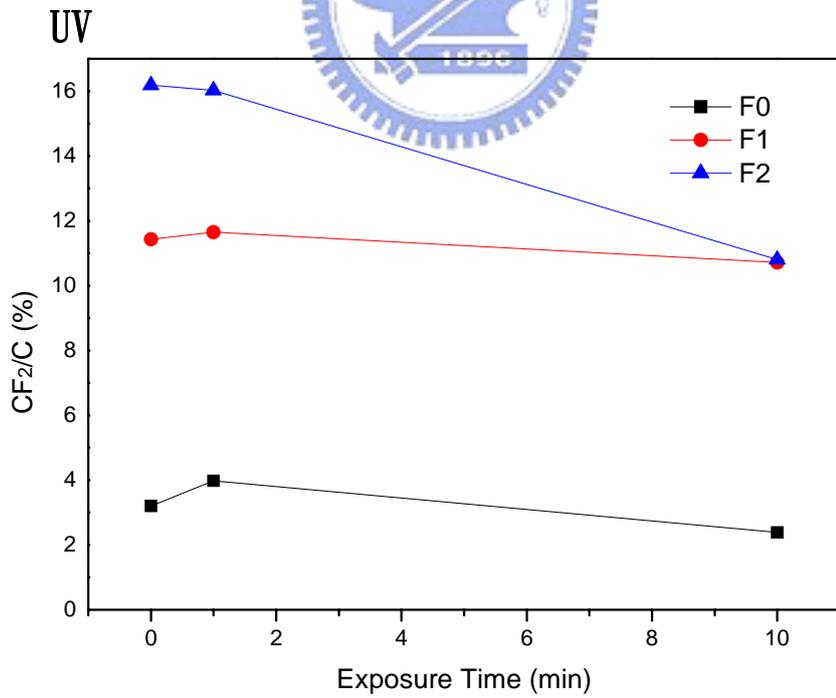
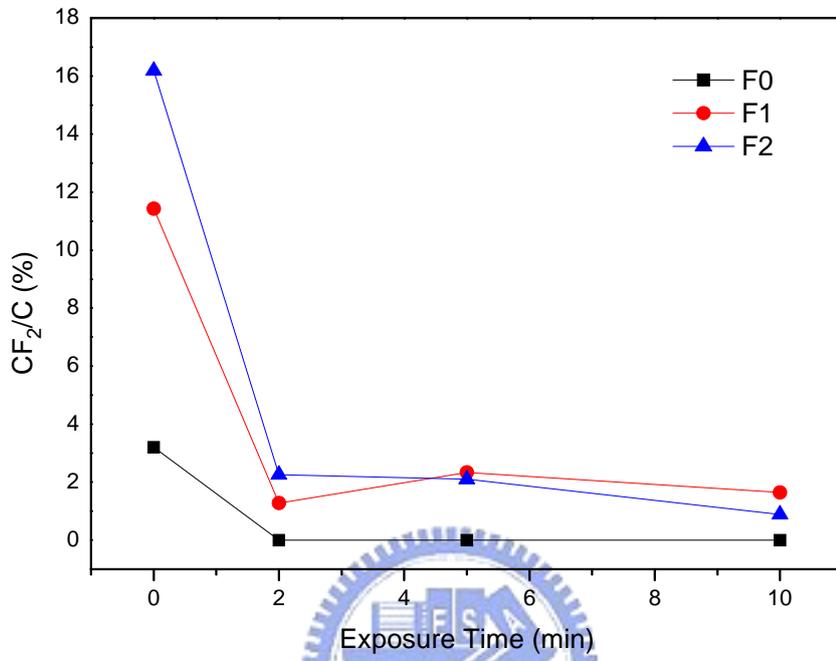


(c)

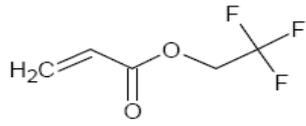
圖 4-2-15 S46-F8 經紫外光照射後 XPS 中 survey 圖形
 (a) F0 隨照光時間變化圖 (b) F1 隨照光時間變化圖
 (c) F2 隨照光時間變化圖

CF₂ (290.9eV)

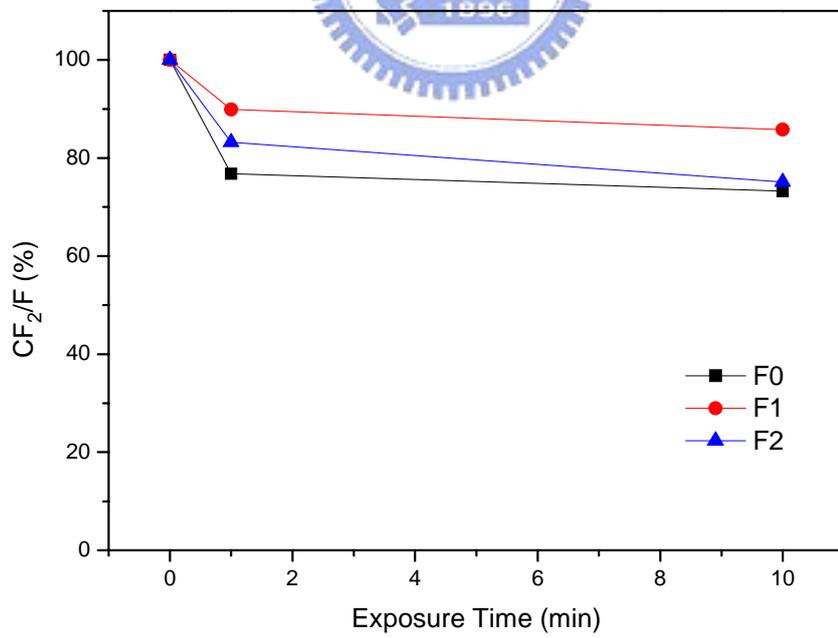
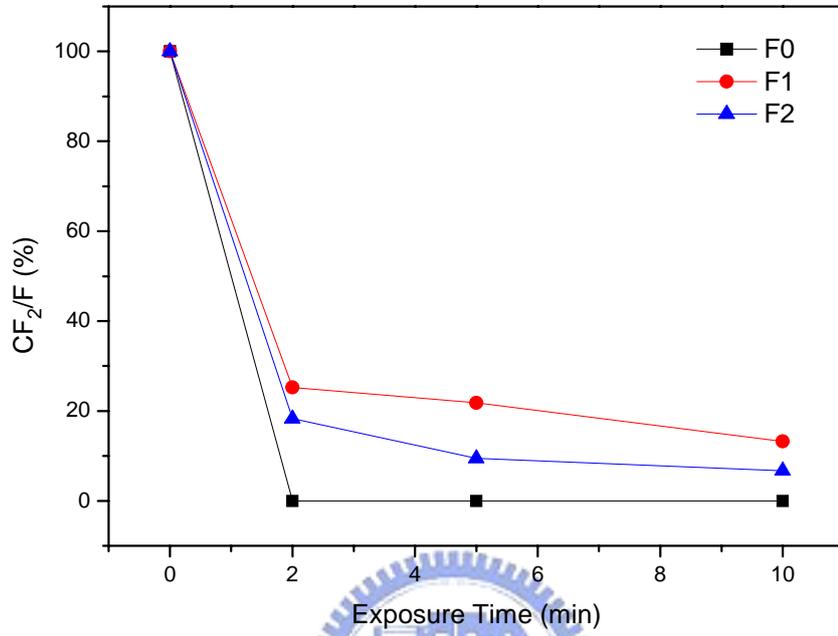
Ion Beam



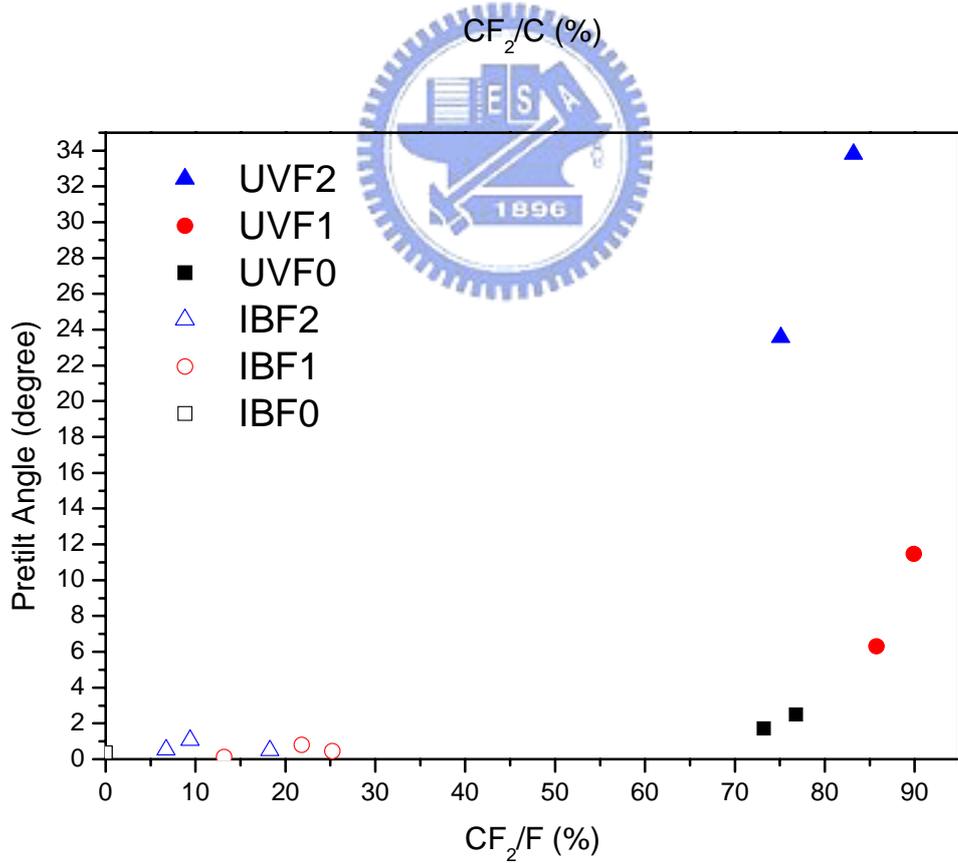
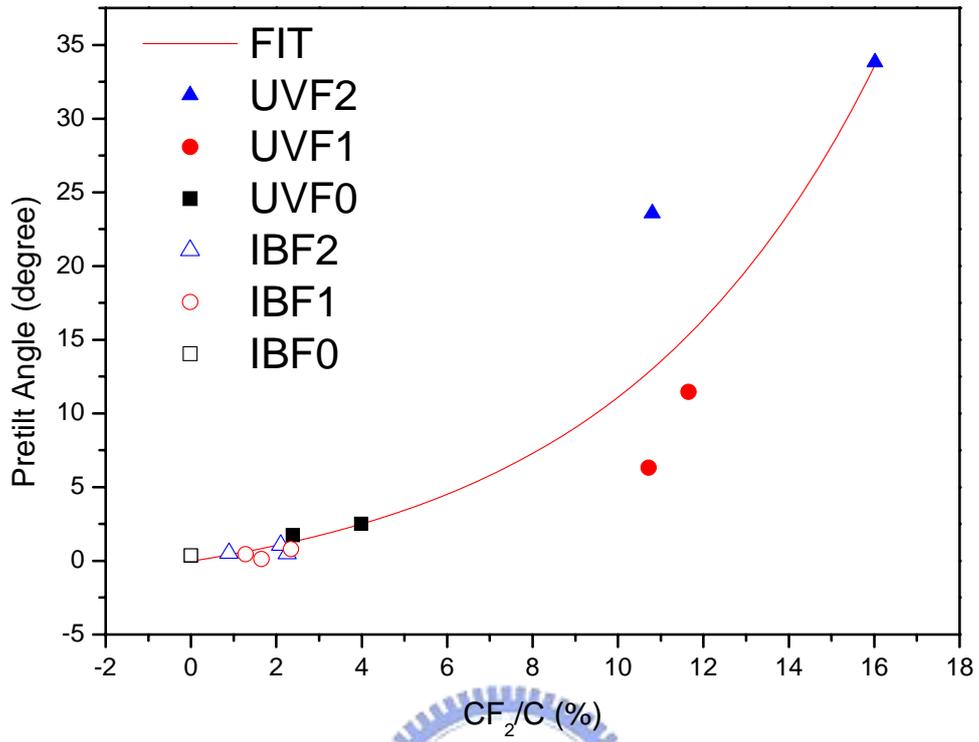
(a)



or $(-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-)_x(-\text{CF}_2\text{CH}_2-)_y$ (688.2eV)



(a)



(b)

圖 4-2-16 S46-F8 經表面處理後 XPS 中氟鍵結變化情形
(a)與處理時間關係 (b)與預傾角關係

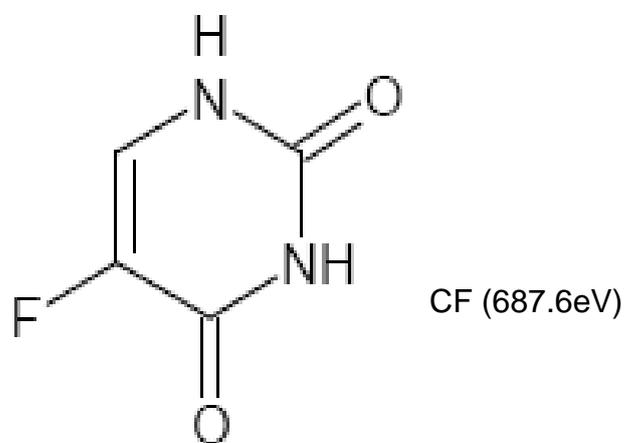
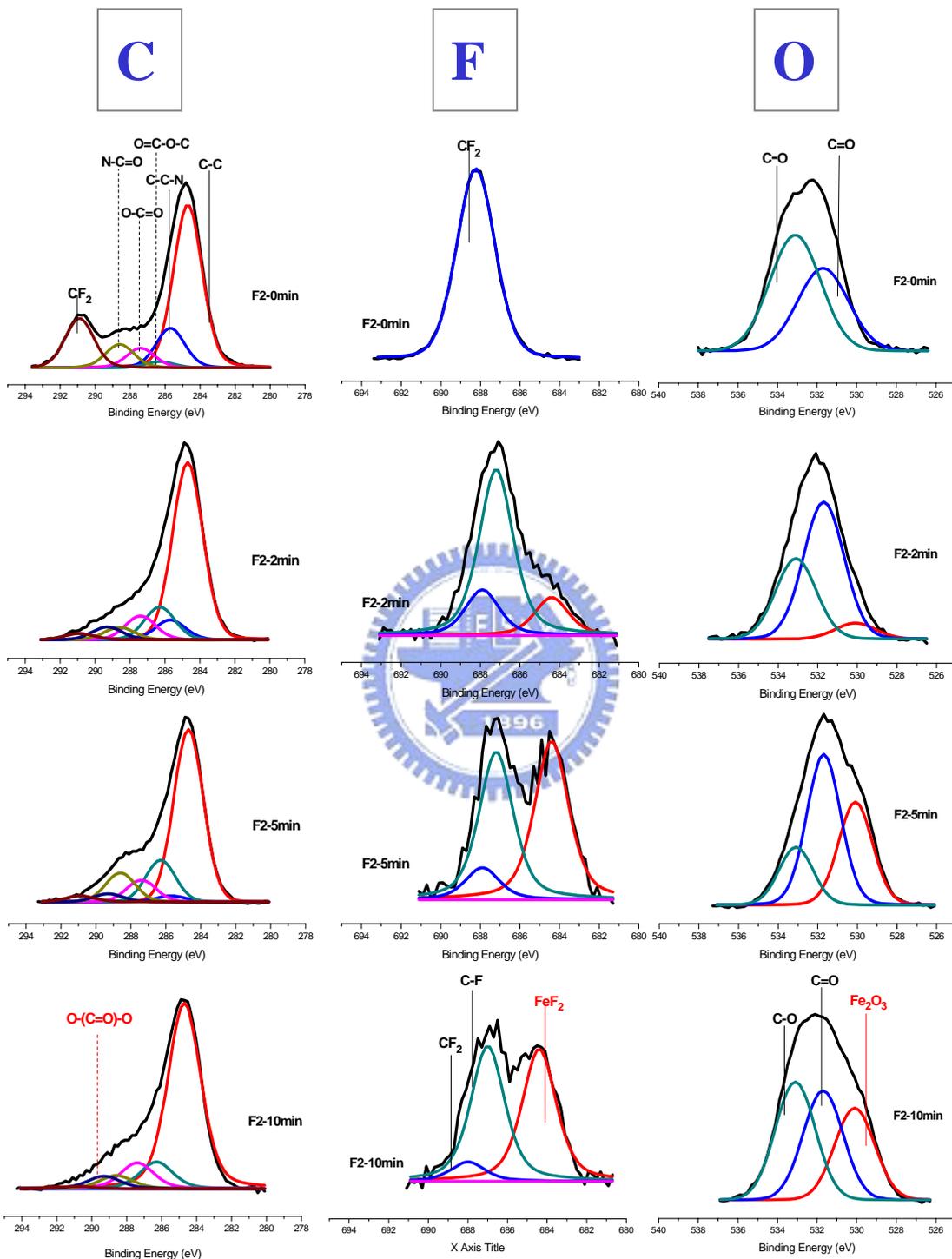


圖 4-2-17 氟鍵結中 CF(687.6eV)



F2 Ion Beam



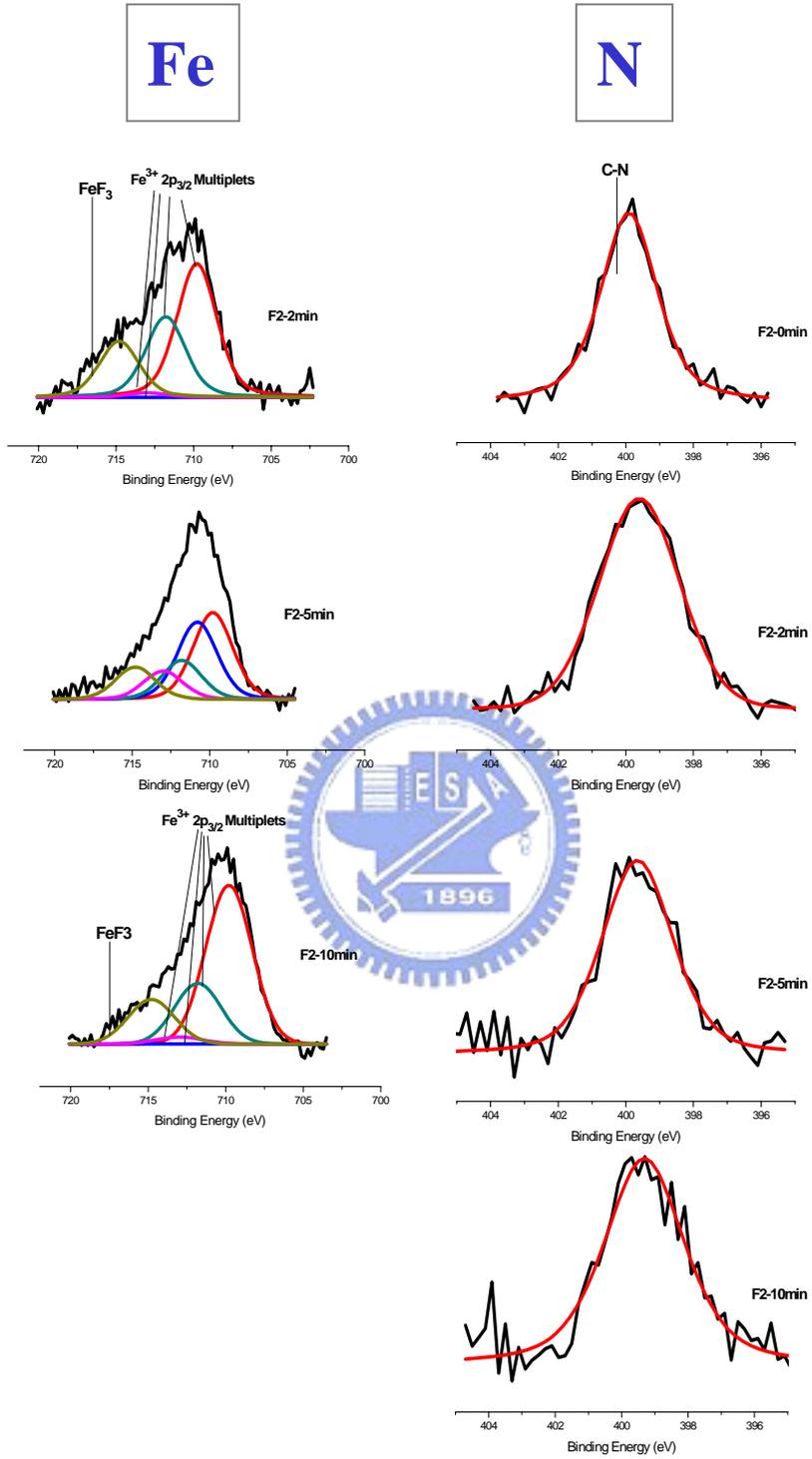
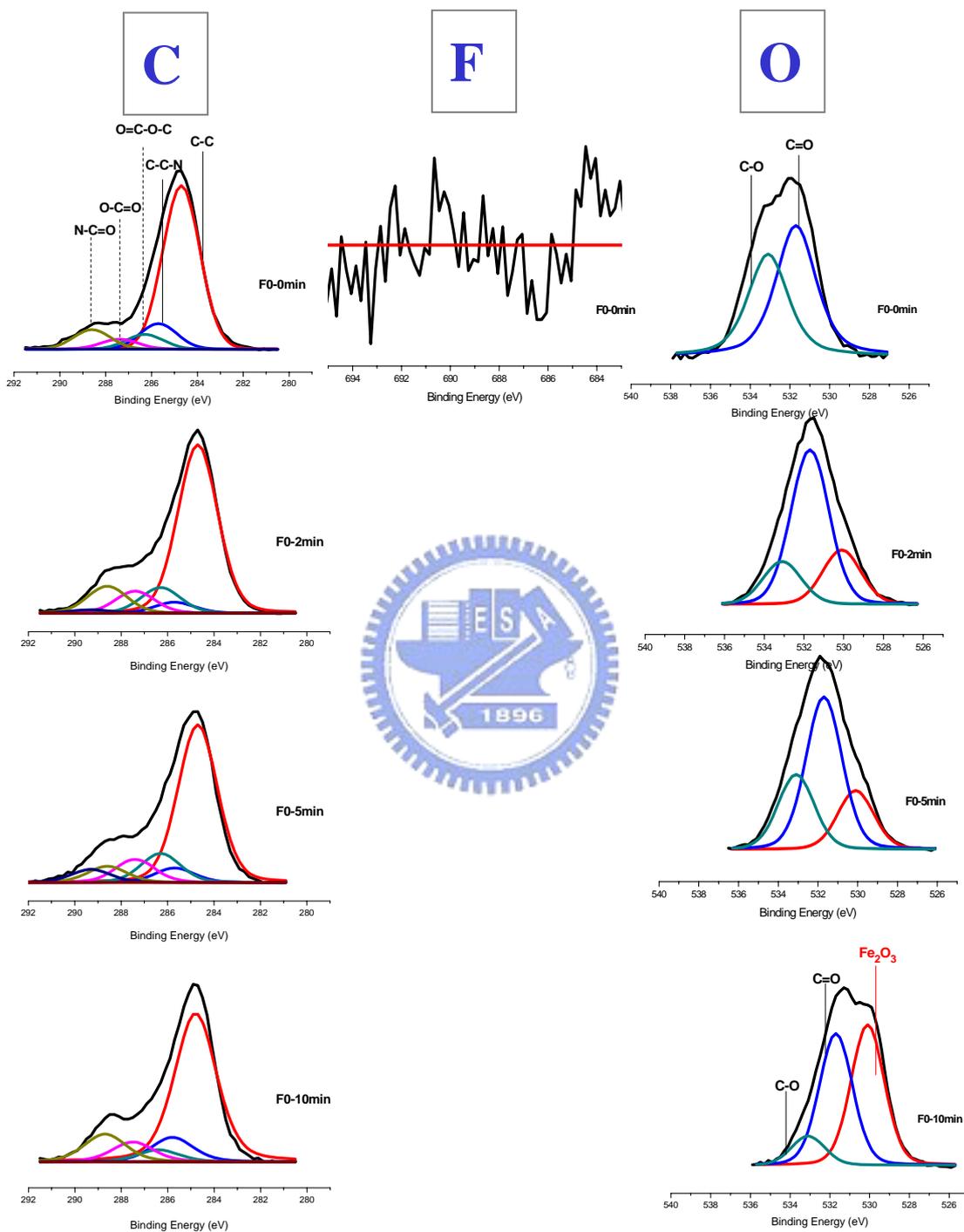


圖 4-2-18 S46-F8 離子束轟擊 F2
XPS multiplex 分析，分別為 C、F、O、Fe、N

F0 Ion Beam



Fe

N

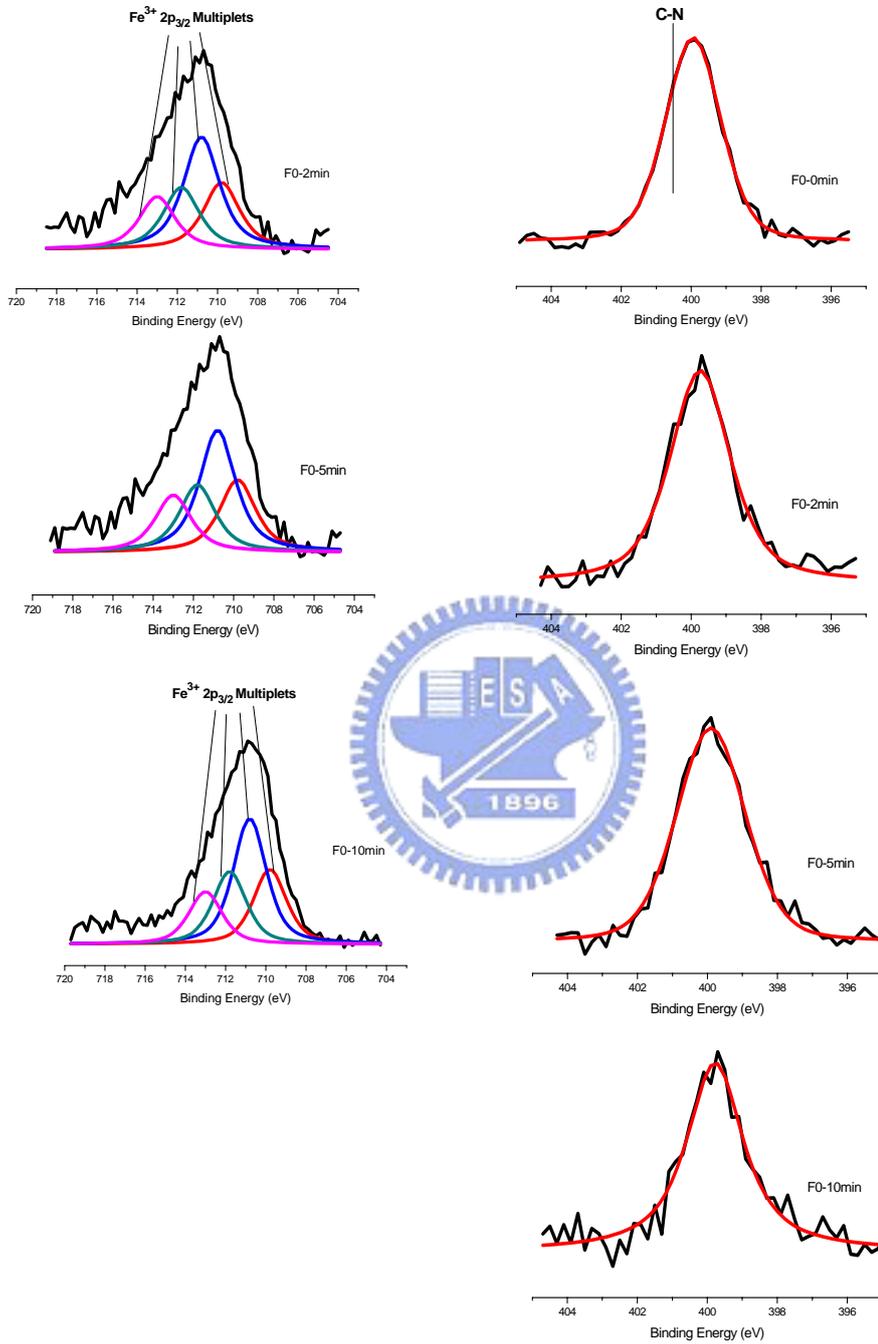


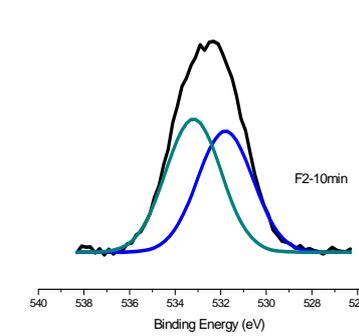
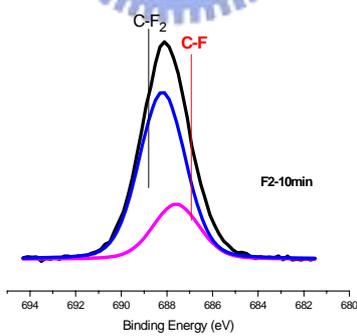
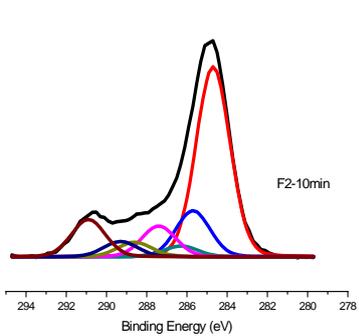
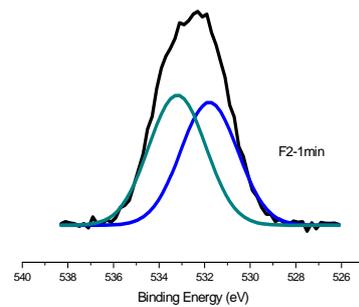
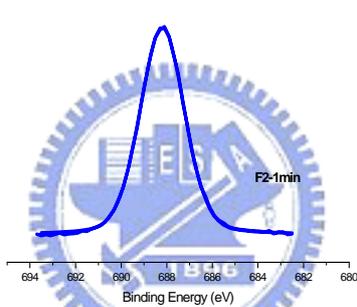
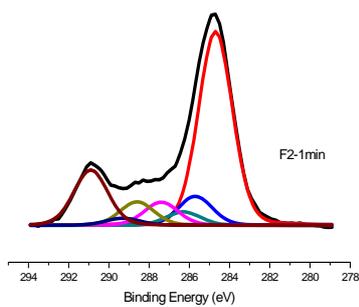
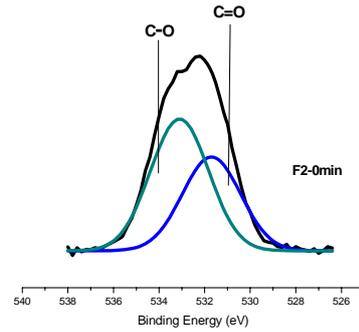
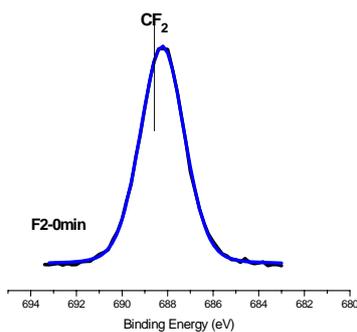
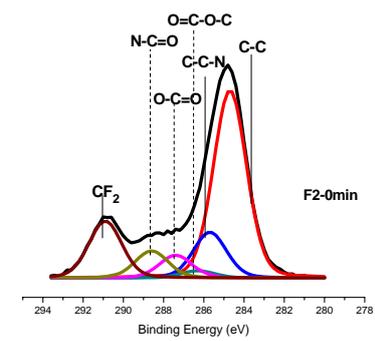
圖 4-2-19 S46-F8 離子束轟擊 F0
XPS multiplex 分析，分別為 C、F、O、Fe、N

F2 UV

C

F

O



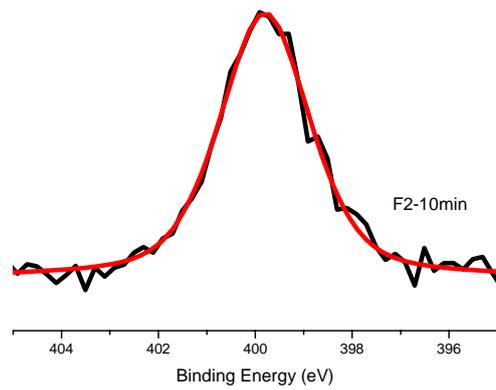
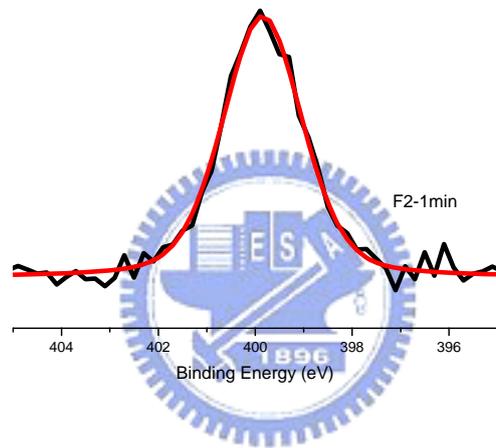
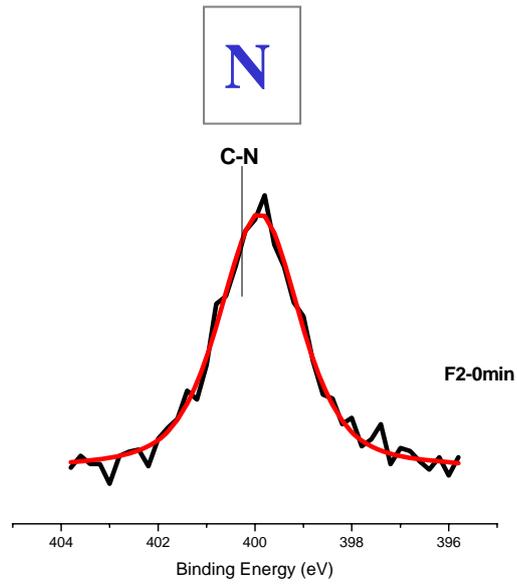


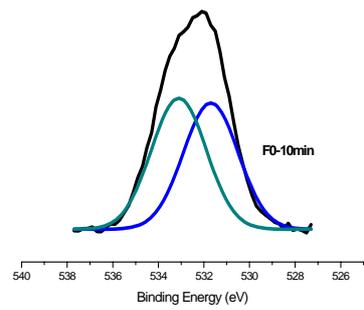
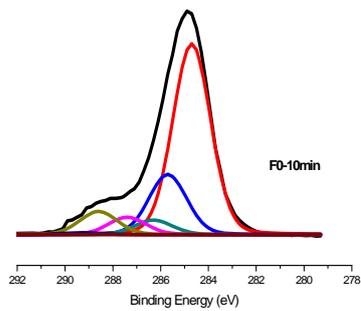
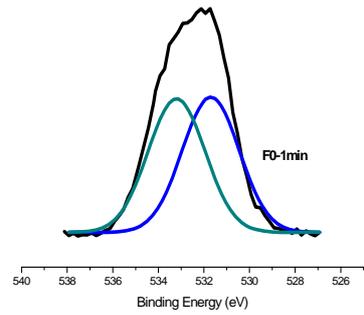
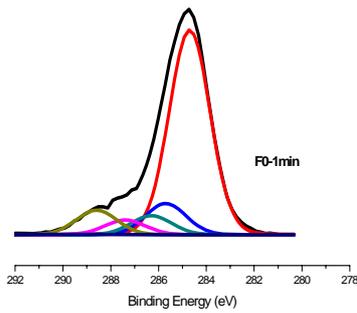
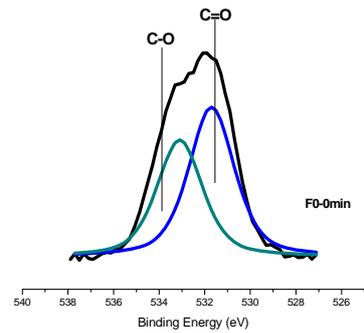
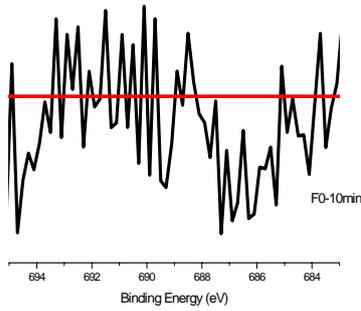
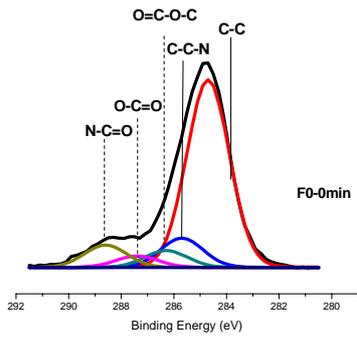
圖 4-2-20 S46-F8 紫外光照射 F2
XPS multiplex 分析，分別為 C、F、O、N

F0 UV

C

F

O



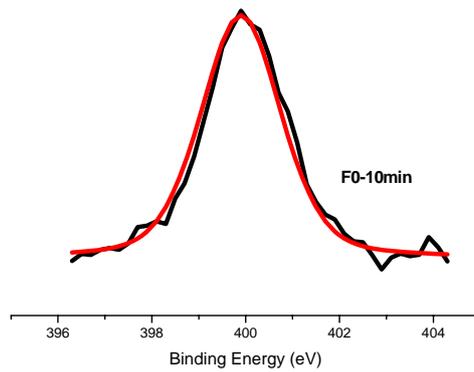
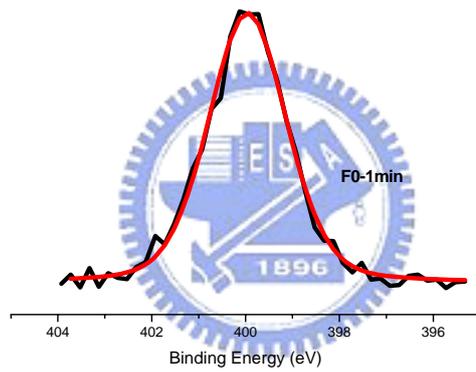
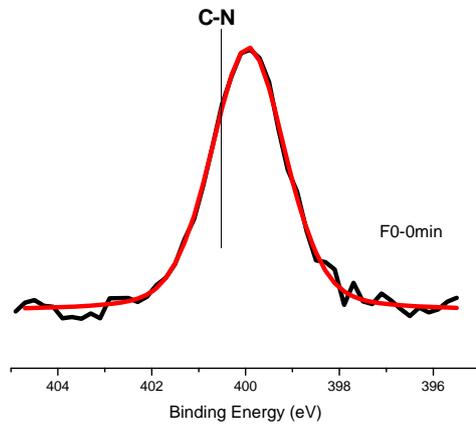
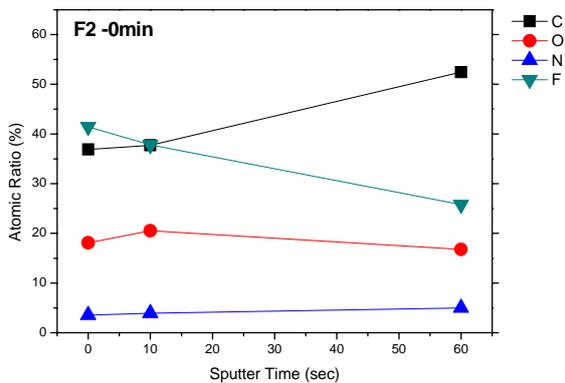


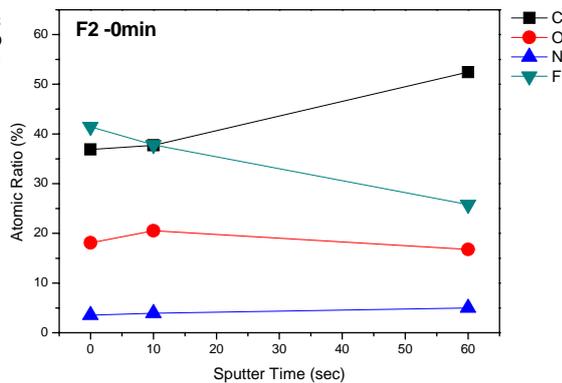
圖 4-2-21 S46-F8 紫外光照射 F0
XPS multiplex 分析，分別為 C、F、O、N

Ion Beam F2 depth

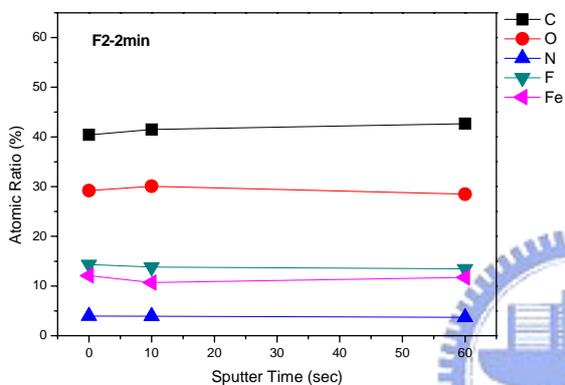
UV F2 depth



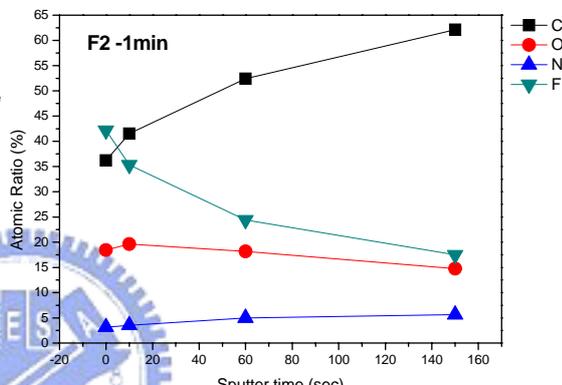
(a)



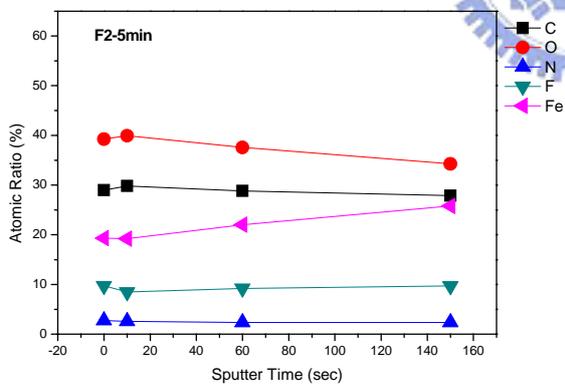
(b)



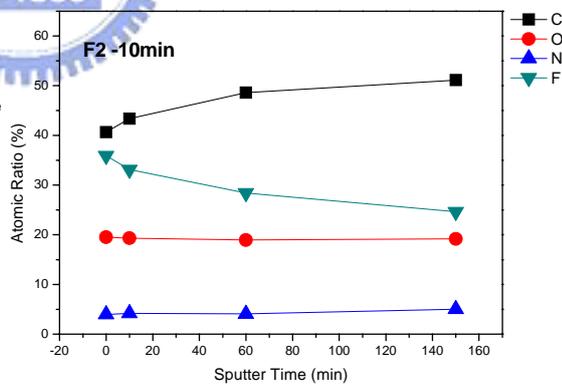
(c)



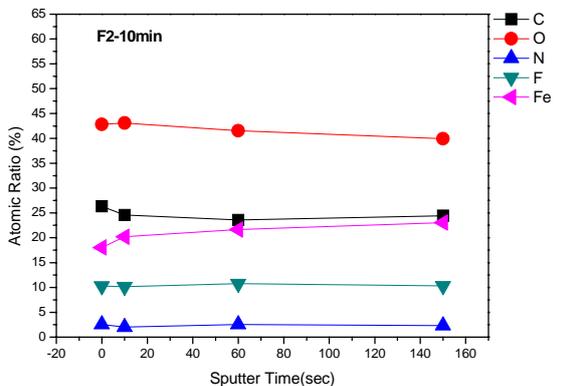
(d)



(e)



(f)



(g)

圖 4-2-22 S46-F8 中 F2 的 XPS 深度分析

(a) 未處理

(b) 未處理

(c) 離子束轟擊 2 分鐘

(d) 照光 1 分鐘

(e) 離子束轟擊 5 分鐘

(f) 照光 10 分鐘

(g) 離子束轟擊 10 分鐘

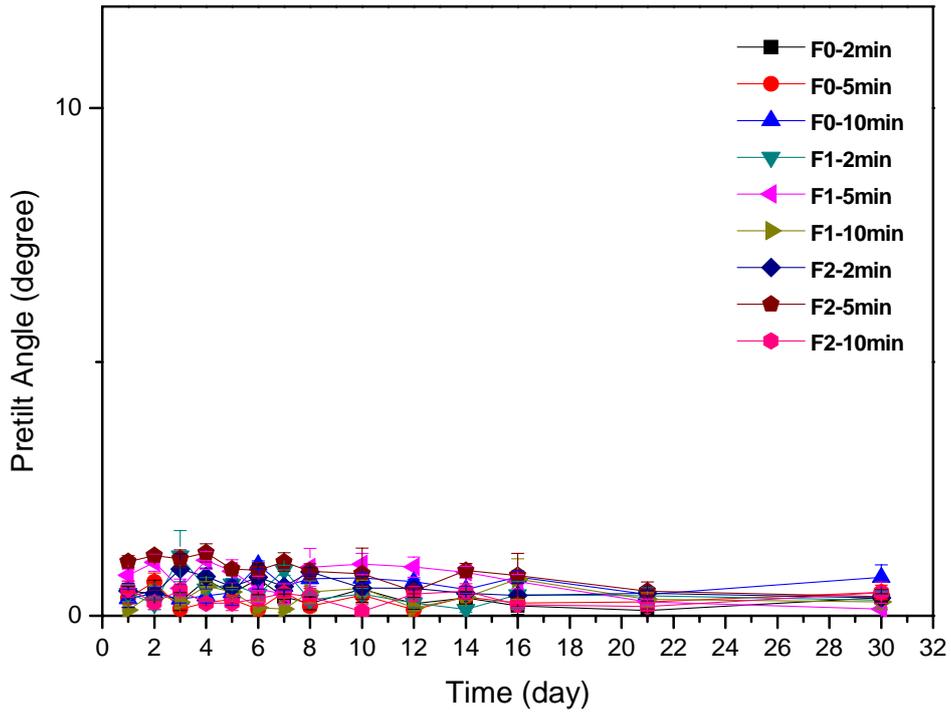


圖 4-2-23 S46-F8 離子束轟擊下預傾角的穩定性

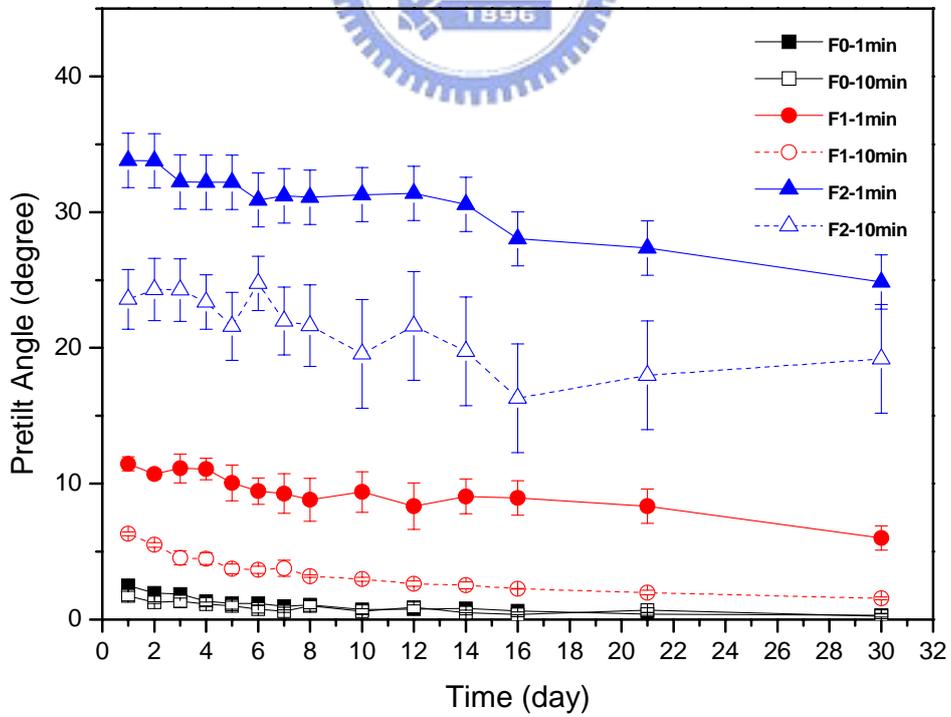


圖 4-2-24 S46-F8 紫外光照射下預傾角的穩定性

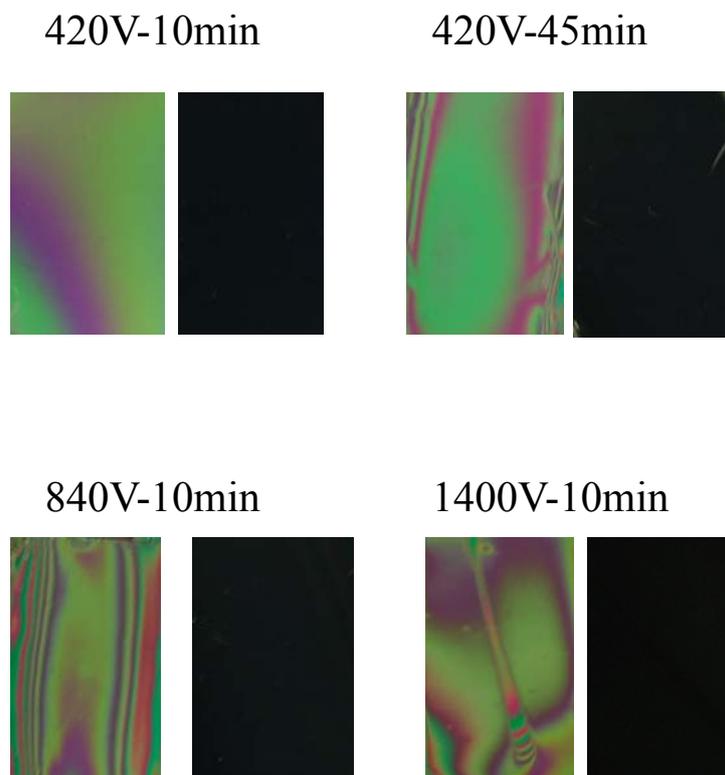


圖 4-3-1 Coat mode 正交片下觀察

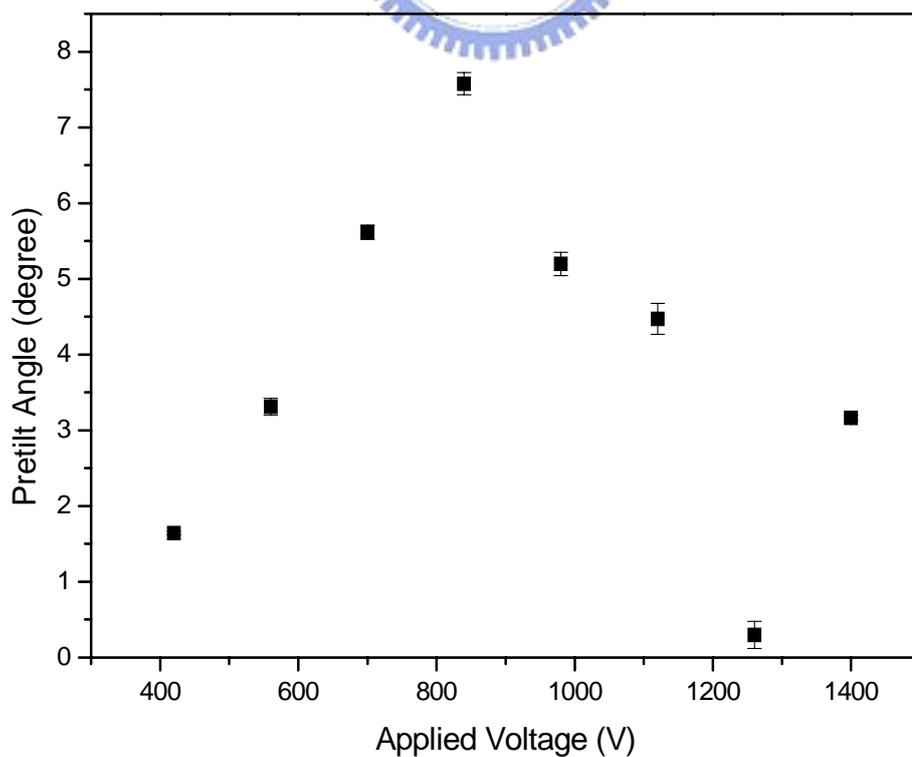


圖 4-3-2 不同電壓對於預傾角的影響

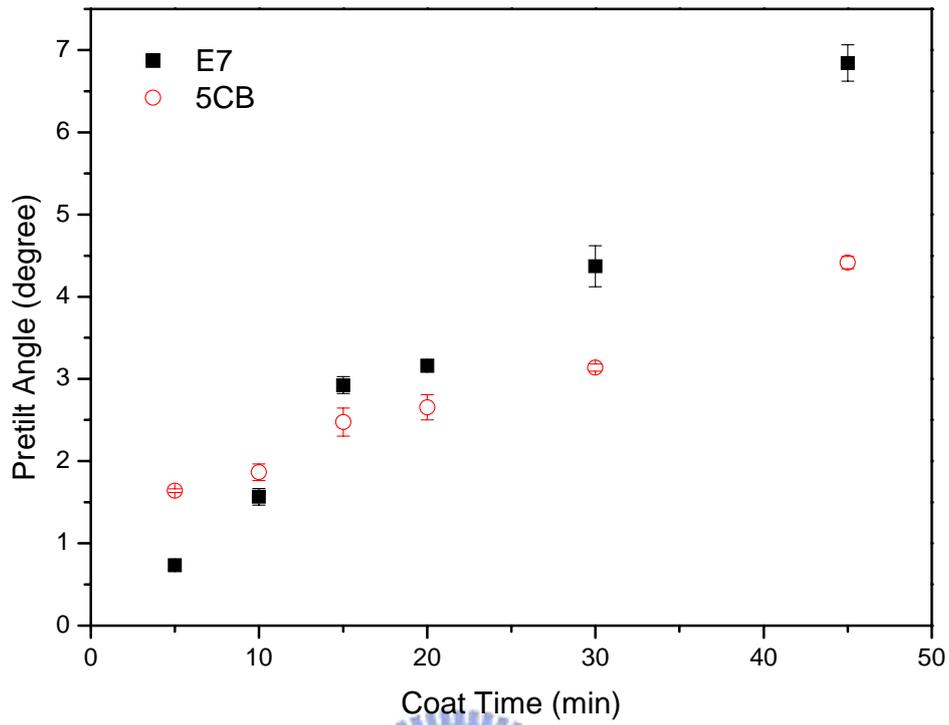


圖 4-3-3 420V 下不同 Coat time 對於預傾角影響

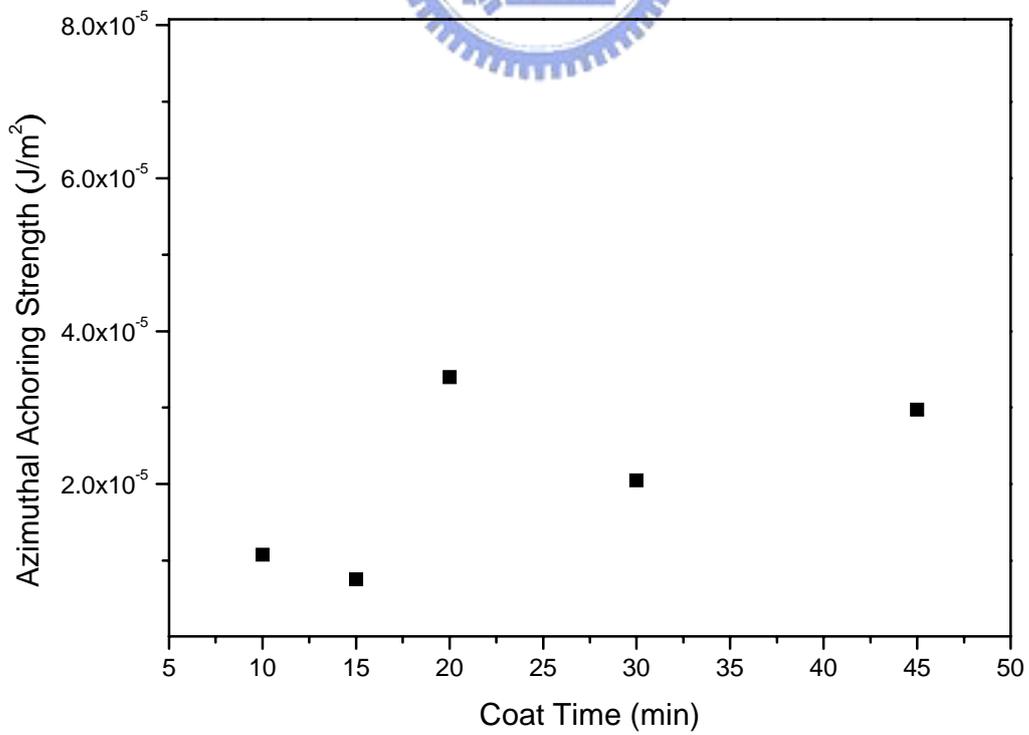


圖 4-3-4 420V 下不同 Coat time 對於表面定向強度影響