

國立交通大學

電子物理系碩士班

畢業論文

用有限元素分析法計算溝槽表面造成的

液晶表面定向強度

Groove-induced surface azimuthal anchoring strength
of nematic liquid crystal studied by finite element method

研究生：馬逸君

指導教授：趙如蘋 教授

中華民國九十七年七月


用有限元素分析法計算溝槽表面造成的 液晶表面定向強度

研究生：馬逸君

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



本論文使用 Berreman 的模型，以有限元素分析法計算具有溝槽結構表面對液晶之錨定能強度。我們假設表面錨定能是由於分子的變形能所造成，以求得表面錨定能分別與溝槽深度、週期以及斜角之關係。我們發現錨定能隨著斜角呈平方的變化。而在一定的深度和斜角下，存在一個臨界週期，大於這個週期，錨定能和線密度(週期倒數)成正比。小於這個週期，錨定能則會急遽的變大。把臨界週期和相對應的深度作圖發現成線性的關係。當改變深度時，在小週期時，錨定能隨深度增加率為常數；而在大週期時，則錨定能隨深度增加率會逐漸變小。本論文最後把我的模擬結果與現有的實驗值作比較。

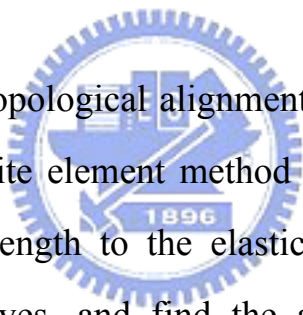
Groove-induced surface azimuthal anchoring strength of nematic liquid crystal studied by finite element method

Student: Yi-Chun Ma

Advisor: Professor Ru-Pin Pan

Department of Electrophysics
National Chiao Tung University

ABSTRACT



With Berreman's topological alignment model, the azimuthal anchoring strength based on finite element method was calculated. We attribute the surface anchoring strength to the elastic distortion of the liquid crystal induced by the grooves, and find the azimuthal anchoring strength in relation to depth, period, and tilt angle of the grooves. It is found that the anchoring strength is proportional to square of the tilt angle. There exists a critical period, when we fixed tilt angle and depth. Above the critical period, the azimuthal anchoring is direct proportion to the line density (inverse of the period), but anchoring strength is nonlinear increase with line density below the critical period. The critical period versus depth is linear. Changing the depth, we found the growth rate of anchoring strength to depth is constant when the period is small, but the growth rate is decrease with depth when the period is large. In the end, the simulation results are compared with the experimental data.

致謝

在碩士這兩年的日子裡，非常感謝我的指導教授 趙如蘋老師的指導，並適時的給予我一些想法及鼓勵，讓我在模擬遇到瓶頸時能有所突破。

謝謝雅峰學長，提供我數據及溝槽配向相關經驗的傳承；謝謝宗達學長，帶領我熟悉模擬的軟體；謝謝信穎學長，和你討論問題時總是受益良多；謝謝家任和卓帆學長，和你們學了不少東西。也謝謝這兩年來一起學習，忙碌的伙伴孟秋、昱智、勝嵐和天昱，讓我在這段日子中過得充實而快樂。謝謝小白熊、阿鈺、韋達、哲瑄和正彬幫我們分擔了不少雜事，增加了不少歡笑。

最後我要感謝一直以來在背後支持我的家人，想到你們就有繼續努力的動力。也謝謝聖允這兩年陪著我克服了許多的困難。謝謝一路走來許許多多人的幫助，雖然無法一一提及，但對你們仍充滿無限感激，願把這份喜悅大家分享，謝謝大家。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	iv
圖表目錄	vi
一、 導論	1
1-1 液晶簡介	1
1-2 配向簡介	2
1-3 論文架構	3
二、 原理推導	4
2-1 液晶連續彈性形變理論	4
2-2 溝槽配向理論	5
2-3 有限元素分析法	7
三、 模擬方法	8
3-1 模擬系統介紹	8
3-2 泛函推導	9
3-3 邊界條件及網格設定	11
四、 結果與討論	13
4-1 TN cell 模擬	13
4-2 模擬結果與文獻對照	14
4-3 溝槽結構對錨定能強度的影響	15
4-4 實驗與理論比較	18

五、	結論與未來展望.....	20
參考文獻	21
附錄 A	不同結構下錨定能強度實驗與理論值.....	39
附錄 B	以張量模擬溝結構.....	41



圖 表 目 錄

圖 1-1.1	向量形液晶及其方向矢.....	23
圖 1-2.1	表面結構配向理論示意圖.....	23
圖 2-1.1	三種液晶變形能相對應的方向矢分布.....	23
圖 2-2.1	溝槽配向理論.....	23
圖 3-1.1	單位溝槽結構及簡後後考慮的區域.....	24
圖 3-1.2	單位溝槽結構及簡化後考慮區域的錨定能強度.....	24
	5CB K_1 、 K_2 和 K_3 隨溫度變化的關係	
圖 3-2.1 (a)	25
圖 3-2.1 (b)	K_3 / K_1 對溫度的關係.....	25
圖 3-3.1	邊界條件設定示意圖.....	26
圖 3-3.2	網格設定.....	26
圖 4-1.1	扭轉形液晶盒.....	27
圖 4-1.2	模擬扭轉型液晶盒方向矢的變化.....	27
圖 4-2.1	M. Kimura, et al. 所討論的系統.....	28
圖 4-2.2	不相同網格設定錨定能和深度關係.....	28
圖 4-2-3	相同網格設定錨定能和深度關係.....	29
圖 4-3.1	錨定能隨溝槽斜角的變化.....	29
圖 4-3.2	錨定能強度對線密度圖以及臨界週期的定義.....	30

圖 4-3.3 (a)	大週期下的向量矢分布	30
圖 4-3.3 (b)	小週期下的向量矢分布	30
圖 4-3.4 (a)	$\Theta=20^{\circ}$ 錨定能強度對線密度圖	31
圖 4-3.4 (b)	$\Theta=20^{\circ}$ 不同深度下的臨界週期	31
圖 4-3.5 (a)	$\Theta=40^{\circ}$ 錨定能強度對線密度圖	32
圖 4-3.5(b)	$\Theta=40^{\circ}$ 不同深度下的臨界週期	32
圖 4-3.6 (a)	$\Theta=60^{\circ}$ 錨定能強度對線密度圖	33
圖 4-3.6 (b)	$\Theta=60^{\circ}$ 不同深度下的臨界週期	33
圖 4-3.7 (a)	$\Theta=90^{\circ}$ 錨定能強度對線密度圖	34
圖 4-3.7 (b)	$\Theta=90^{\circ}$ 不同深度下的臨界週期	34
圖 4-3.8	同深度和斜角下，週期最小的情況	35
圖 4-3.9	不同斜角，臨界週期和深度的關係	35
圖 4-3.10	同深度和週期，不同斜角下的溝槽結構	35
圖 4-3.11	小週期下，錨定能和深度的關係	36
圖 4-3.12	θ 在溝槽中沿 x 軸變化的情形	36
圖 4-3.13	大週期下，錨定能和深度的關係	37
圖 4-4.1	RIE 20min 和 RIE 20min 實驗值與模擬曲線比較	37
圖 4-4.2	RIE 1min 實驗值與模擬曲線比較	38
圖 4-4.3	RIE 20min 以 AFM 掃描之溝槽表面形貌	38

表 3-3.1 不同網格密度下錨定能的變化..... 24

表 5.1 溝槽斜角、週期、深度對錨定能強度的影響..... 24



第一章 導論

1-1 液晶簡介

1888 年澳洲的植物學家 F. Reinitzer 發現膽固醇的安息香酸或乙酸的酯化物，在某一特定溫度範圍中會呈白濁狀液體，而且會發出多彩的美麗光圖案。翌年，德國物理學家 O. Lehmann 更發現此白濁液體具有異方性結晶所特有的複折射性(birefringence)。此一特別的態介於液體和固體之間，且同時具有某些固態和液態的特性，故稱此一狀態為液晶(liquid crystal)。

構成液晶物質的分子形狀大都是細長棒狀或扁平的板狀，而這些分子在液晶相時，可依分子排列構造之不同而分為向列型液晶 (nematic liquid crystal, N)、層狀液晶 (smectic liquid Crystal, S) 與膽固醇型液晶 (cholesteric liquid Crystal, N*)。

目前較常被運用在顯示工程上的液晶通常屬於向列型液晶(圖 1-1.1)，它的主要特性如下：


1. 向列型液晶如同液體，分子質心的分佈具有遠程無序的特性(no long range correlation)，也因此 x-ray 繞射時不具布拉格峰(Bragg peak)。
2. 液晶分子具有長程方向有序性(long range orientational order)，即液晶分子長軸會選擇某一特定方向相互平行排列，此方向通常以單位向量 \hat{n} 來表示，稱為方向矢(director)。
3. \hat{n} 的方向是任意的除非有外力介入。

4. \hat{n} 和 $-\hat{n}$ 是不可區分的

5. 向列型液晶屬於 $D_{\infty h}$ 的對稱群(symmetry group)，而主軸(principle axis)的方向在 \bar{n} 方向上。

由於液晶方向矢具有頭尾對稱 ($\hat{n} = -\hat{n}$) 的特性，因此進行數值模擬時，所選用的自由能表示式，必須考慮到此性質。液晶自由能表示式分為向量式(vector)和張量式(tensor)[1]兩種，從數學上來看，張量式已包含了頭尾對稱這個性質，而向量式則沒有。因此使用向量式模擬時，當遇到鄰近的兩個指向矢夾角大於 90 度時，向量表示式所計算的自由能不一定是正確的。但向量式的優點在數學上表示簡單、計算時間快速。

1-2 配向簡介



液晶具有異方性(anisotropy)，即折射率，介電常數，磁化率，導電度，黏性係數等物理性質在與分子長軸平行方向及垂直方向上的值不同。依此特性，可以利用電磁場來控制液晶分子，透過調變穿過液晶分子光的偏振態，改變出射光的強度，可運用在顯示器上。因此控制液晶分子順著特定方向排列，成為一個重要的課題。

目前常見的配向方法為摩刷配向，即用絨布摩刷鍍有高分子的玻璃基板。關於摩刷配向的機制目前仍不是很清楚，主要被提出的機制有兩種：一是摩刷後形成的溝槽造成液晶傾向平行摩刷方向排列[2-3]，另一機制則是摩刷表面會造成配向膜高分子的長鍊有一定的排向，因為液晶分子和表面

高分子間的相互作用而平行摩擦方向排列[4-5]。

表面結構造成配向的機制以圖1-2.1作為說明。假如基板表面如圖具有溝槽結構，則液晶排列垂直溝槽方向的形變能(a)會大於平行溝槽方向排列的形變能(b)，因此液晶分子會傾向平行溝槽方向排列[6]。

為了單純考慮表面溝槽結構對液晶造成的影響，本實驗室的林雅峰學長，以反應式離子蝕刻法(RIE: Reactive Ion Etch)，於玻璃上蝕刻出溝槽結構，單純探討表面結構對液晶配向效果的影響。在本論文中，以理論模擬應證學長的實驗結果，並模擬出不同溝槽結構下所對應的方位角錨定能 (azimuthal anchoring strength)。

1-3 論文架構

本論文第二章將介紹 Berreman 的溝槽配向理論，及 COMSOL MultiphysicsTM 套裝軟體中所使用的有限元素分析法；第三章則介紹模擬方法；第四章將討論不同結構對錨定能的影響，並比較理論計算與之前學長的實驗結果；最後第五章則對本模擬結果作出結論以及探討未來的工作方向。

第二章 原理推導

2-1 液晶連續彈性形變理論

液晶分子軸之排列有似晶體般的方向性，但質心位置卻如流體般不具週期性。如同處理固體和流體的問題，對於液晶物理性質的探討，一般都忽略個別組成的分子，而把液晶當成連續介質來探討。此一模型最早由 C. W. Oseen[7]和 H. Zocher[8]於 1933 年分別提出。到了 1958 年，F. C. Frank[9]重新研究 Oseen 的方法，提出了曲率彈性理論(curvature elasticity theory)。

我們可以把一個巨觀的樣品分成許多很小的區域，每一小區域中液晶的排向可以用代表單位體積內液晶分子平均方向的方向矢 $\hat{n}(\vec{r})$ 來表示。在能量最低的狀態時，每個小區域中的指向矢是相互平行的，假設現在加了一個外力或熱擾，使空間中的方向矢不再是指向同一個方向，可用方向矢的改變量做冪級數展開來表示自由能密度，由於重視的是自由能密度的改變量，而不是絕對值，故可以忽略常數項，並假設形變相對於液晶分子尺度是緩慢的，也就是 $n_{i,j} \ll (\text{molecular dimension})^{-1} (n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j}, i,j=1,2,3)$ ，於

是可將自由能密度表示為：

$$f_d = \sum_{i,j=1}^3 a_{ij} n_{i,j} + \sum_{i,j,k,l=1}^3 a_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} \quad (2-1.1)$$

由於一般液晶分子滿足以下四個對稱性

(1) \hat{n} 和 $-\hat{n}$ 的等價性

(2) 以 \hat{n} 為軸之轉動不變性

(3) 包含 \hat{n} 在內之平面的鏡面反射不變性

(4) 對垂直於 \hat{n} 的平面反射不變性

根據這些關係可以把(2-1.1)化簡成

$$f_d = \frac{1}{2} [K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + K_2 (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + K_3 (\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2] \quad (2-1.2)$$

其中

K_1 : 展曲彈性常數(splay elastic constant)

K_2 : 扭曲彈性常數(twist elastic constant)

K_3 : 彎曲彈性常數(bend elastic constant)

這是一般最常用的液晶自由能密度表示式，(圖 2-1.1)顯示三種自由能所對應的方向矢的變化。



2-2 溝槽配向理論

關於溝槽影響液晶配向的理論計算最早是由 Berreman 在 1972 年提出 [2,10]。假設磨刷後的表面可以一個平緩的正弦波(圖 2-2.1)來表示

$$z = \zeta(x, y) = a \sin[q(x \sin \phi + y \cos \phi)] \quad (2-2.1)$$

其中 a 是振幅， q 是波數， ϕ 則是溝槽方向和 x 軸的夾角，且 $aq \ll 1$ ，即表面變化很緩，空間中 $z > \zeta(x, y)$ 的部分充滿了向列形液晶，如果液晶順著溝槽方向排列則自由能最小。現在如果液晶方向矢在 x - z 平面上並沿著溝槽切線方向排列，即溝槽方向和液晶方向矢夾 ϕ 角，因溝槽表面變化很緩，使得在 z 方向上只有些許分量，可以把方向矢寫成

$n = (\sqrt{1-n_z^2}, 0, n_z) \cong (1, 0, n_z)$ 。令 $K_1 = K_2 = K_3 = K$ ，則總自由能可以寫成

$$F = \frac{K}{2} \int dr ((\partial_z n_z)^2 + (\partial_y n_z)^2 + (\partial_x n_z)^2) \quad (2-2.2)$$

，由 Euler-Lagrange 公式得到 $\frac{\partial^2 n_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n_z}{\partial z^2} = 0$ ，並配合在溝槽表面的

邊界條件 $n_z = aq \sin \phi \cos[q(x \sin \phi + y \cos \phi)]$ ，則可求出

$$n_z = aq \sin \phi e^{-qz} \cos[q(x \sin \phi + y \cos \phi)] \quad (2-2.3)$$

代入(2-2.3)，並沿著 z 方向做積分，則可以求出每單位面積中的形變能

$$f_s = \frac{1}{4} Ka^2 q^3 \sin^2 \phi \quad (2-2.4)$$

後來通常把方位錨定強度(azimuthal anchoring strength) A (J/m^2) 引入上式中

並定義為

$$f_s = \frac{1}{2} A \sin^2 \Delta \phi \quad (2-2.5)$$

$\Delta \phi$ 是基板表面液晶分子方向矢的方向和易軸(easy axis)的夾角，以上面溝槽的例子來說，易軸方向為總自由能最小時液晶排列的方向。

本文考慮的是梯形或是長方形的溝槽結構，雖然也可以用傅立葉轉換(Fourier transform)得到溝槽形狀進而給出邊界條件，並找出符合偏微分方程和邊界條件的解，沿著垂直表面的方向對形變能密度做積分，則得到形變能面密度和方角錨定能強度，但在這個情況下所得到的能量密度是液晶貼齊所有組成溝槽的正弦或餘弦波形變能的加總結果，而不是單純液晶貼著長方形或梯形溝槽排列的自由能。舉例來說，一個週期 l ，深度 $2h$ 的長方形溝槽，液晶以垂直溝槽方向貼著溝槽表面排列，以傅立葉轉換可得到

溝槽可以寫成

$$f(x) = \frac{4h}{\pi} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{2n\pi}{l}x\right) \quad (2-2.6)$$

所對應的方位角錨定能強度為

$$A = K \frac{32\pi^3 h^2}{\pi^2 l^3} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} n \quad (2-2.7)$$

可以看得出來由這種方法給出的能量密度是不收斂的。因此沒有辦法以解析的方式求出這一類溝槽的方位角錨定能。故我們選擇以數值解的方式來計算錨定能。本文所使用的方法是有限原素法(finite element method)。

2-3 有限原素分析法

關於液晶模擬的論文中，比較常被使用的方法有兩種，一是有限差分法(finite difference method)，另一則為有限元素法，前者當求解的區域為不規則形狀時不容易應用；反之，有限元素法就沒有這個問題，它可以針對不規則的區域做緊密的切割，因此可以準確計算出解。

第三章 模擬方法

本論文中模擬所使用的軟體是 COMSOL MultiphysicsTM，是一個以有限元素分析法來做數值計算的軟體，在有限元素分析法求解時，包括了幾個基本步驟 1. 確定泛函表示式，2. 確定模型之邊界條件，3. 以網格(mesh)分割求解區域，4. 求解，下面幾個小節則會討論這幾個步驟的設定。

3-1 模擬系統介紹

最初我們考慮的是一個上下基板為週期性溝槽結構中間樣品間隙(cell gap)為 $5\mu\text{m}$ 的液晶盒(圖 3-1.1)，單位溝槽結構如紅線部分所示。假設液晶和溝槽方向夾 90 度，並貼著溝槽表面排列。模擬之後發現在距離基板表面 $1\mu\text{m}$ 以上之液晶分子其方向矢的方向已不再變化，且由於鏡射對稱，我們可以只考慮方向矢在單位溝槽右半邊的分佈，左半部液晶方向矢的分佈則由鏡射得到，且左右兩邊的總自由能應該相等，所以考慮的系統最後可以簡化成四分之一單位溝槽結構，且液晶層的厚度為 $1\mu\text{m}$ 。(圖 3-1.2)則驗證了不管考慮的系統為一個單位週期或四分之一週期，所得到的錨定能強度是相同的。

由有限元素分析法，得到系統中方向矢的分佈，則可計算出系統中總自由能 F_d ，把總自由能除上 $1/2$ 週期(P)，則得到相對應的表面自由能密度 f_s 。現在液晶分子和易軸，即溝槽方向夾 90 度，由錨定能強度的公式 2-2.5 可得到溝槽所對應的錨定能強度

$$A_\phi = \frac{4F_d}{P} \quad (3-1.1)$$

3-2 泛函推導

考慮的二維系統中，為了簡化計算我們先不考慮 Landau de Gennes 項，也就是亂度所貢獻的自由能，並且假設玻璃表面為強配向，所以總自由能完全來自形變能，且因相鄰的方向矢的角度變化不會大於 90° ，故可以向量式來表示自由能。方向矢以向量表示為

$$\hat{n} = \sin\theta(x, y)\hat{x} + \cos\theta(x, y)\hat{y} \quad (3-1.1)$$

我們考慮的系統不包括扭曲形變能，由公式(2-1.2)可得到自由能密度

$$f_d[\theta(x, y)] = K_1 \left[\frac{1}{2} (\sin^2\theta + k \cos^2\theta) \left(\frac{\partial\theta}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} (\cos^2\theta + k \sin^2\theta) \left(\frac{\partial\theta}{\partial y} \right)^2 - (1-k) \sin\theta \cos\theta \left(\frac{\partial\theta}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial\theta}{\partial y} \right) \right] \quad (3-1.2)$$

其中 $k = \frac{K_3}{K_1}$ ，因為 K_1 和 K_3 都和秩序參數(order parameter)的平方成正比

[11]，所以 k 在不同的溫度下幾乎是定值，以考慮的液晶

4-cyano-4'-n-pentylbiphenyl (5CB, Merck) 為例可以看出在不同溫度下 $\frac{K_3}{K_1}$ 的

值在 1.2~1.4 之間 (圖 3-2.1 (b))[12]，因此只要計算不同溝槽形狀某一溫度的自由能，便可以一個比例關係推知其它溫度下同一結構的自由能。為了與學長的表面溝槽配向實驗結果做比較，故模擬時選擇的溫度為 25.5°C ，

而 5CB 的相變溫度為 35.3°C，推得 25.5°C 相對應的對比溫度(reduced temperature) $T_{NI} - T = 9.8$ ，由圖 3-2.1(a)可知此溫度下對應的彈性常數

$$K_1 = 6.1 pN, K_3 = 8.4 pN, k = 1.377。$$

而系統中的總自由能由(3-1.2)，可得

$$f_d[\theta(x, y)]$$

因為方向矢的分布在總自由能最小的時候最穩定，所以由 Euler-Lagrange 公式可知，對 n 個獨立變數做多重積分

$$I = \int \int \dots \int f \left(y, \frac{\partial y}{\partial x_1}, \frac{\partial y}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial y}{\partial x_n}, x_1, x_2, \dots, x_n \right) dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

I 出現極大或極小值時，y 的方程式必需滿足

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial f}{\partial y_{x_i}} \right) \quad (3-1.3)$$

其中 y_{x_i} 代表 $\frac{\partial y}{\partial x_i}$ 。

而用 Euler-Lagrange，得到系統自由能最小時， θ 滿足以下方程式

$$\begin{aligned} & \left[(1-k) \sin \theta \cos \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) - \frac{1}{2} (1-k) (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right) \right] \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) - \\ & \left[(1-k) \sin \theta \cos \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{1}{2} (1-k) (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \right] \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right) \\ & = \frac{\partial}{\partial x} \left[(\sin^2 \theta + k \cos^2 \theta) \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) - (1-k) \sin \theta \cos \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right) \right] + \\ & \frac{\partial}{\partial y} \left[(\cos^2 \theta + k \sin^2 \theta) \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right) - (1-k) \sin \theta \cos \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \right] \end{aligned} \quad (3-1.4)$$

將(3-1.4)與我們所使用的套裝軟體 COMSOL Multiphysics™ 中 PDE mode Stationary analysis 中所提供泛函

$$\nabla \cdot (-c\nabla u - \alpha u + r) + au + \beta \cdot \nabla u = f \quad (3-1.5)$$

比較得到 c(diffusive flux term)的係數

$$c = \begin{bmatrix} \sin^2 \theta + k \cos^2 \theta & -(1-k) \sin \theta \cos \theta \\ -(1-k) \sin \theta \cos \theta & \cos^2 \theta + k \sin^2 \theta \end{bmatrix} \quad (3-1.6)$$

以及 β (convection term)的係數

$$\beta = [\beta_{11} \quad \beta_{12}]$$

$$\begin{aligned} \beta_{11} &= (1-k) \sin \theta \cos \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) - \frac{1}{2} (1-k) (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right) \\ \beta_{12} &= (1-k) \sin \theta \cos \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right) + \frac{1}{2} (1-k) (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (3-1.7)$$

其餘的係數則皆為 0。

3-3 邊界條件及網格設定

本論文中考慮的系統如圖 3-3.1 所示，邊界 1 和 6 因為鏡射對稱的關係，所以方向矢在水平方向上，而 2 和 5 因為我們假設液晶方向矢垂直溝槽方向貼著溝槽做排列，所以方向矢也在水平方向，所以 1、2、3、5、6 的邊界條件都為 $\theta = 0$ 。而邊界 4 的部分液晶貼著溝槽排列，所以 θ 在邊界 4 的值會等於溝槽的斜角的角度，即 $\theta = \Theta$ 。

模擬使用三角網格，因為 5CB 長軸長度大約是 2.0nm，短軸長度大約是 0.5nm，又因為方向矢的變化最快速的地方在溝槽轉折的地方，因此我們把

邊界 4 網格的最大尺寸(max element size)設為液晶的短軸長度 5×10^{-10} m，並把網格的成長率(growth)設為 1.01(預設值為 1.5),也就是相鄰的網格邊長的大小變化會小於 1.01。

在整個區域的網格設定上，考慮了兩種分割方法：

1. 網格的最大尺寸設為 2×10^{-9} m，即液晶的長軸大小，
2. 程式中內建分割方式:extra fine

以深度 100nm，斜角 90 度，不同週期的溝槽結構來測試兩種不同分割方法(表 3-3.1)，可發現當以最大網格尺寸 2×10^{-9} m 來分割所處理區域時，所包含的網格數目比以內建分割方式來分割多了 20 到 35 倍，但所得錨定能的大小差距卻在 1.5%以內。為了節省運算的時間，我們以內建的 extra fine 來分割考慮的區域。分割後則如圖 3-3.2 所示。

第四章 結果與討論

本章節首先模擬扭轉向列型液晶盒(TN cell)這個可以用解析解來處理的問題，來印證我們用有限原素分析法得到的數值解結果，接著把我的模擬結果和 M. Kimura, et al. 2005 年發表的一篇論文[13]做比較，增加模擬結果的可信度，接著探討改變溝槽的深度、寬度、和傾斜的角度對方位角錨定能的影響，最後比較學長的實驗數據與我的模擬結果。

4-1 TN cell 模擬結果

首先以扭轉相列型液晶盒(TN cell)(圖 4-1.1)的例子做為測試，因為在這個例子中可以得到方向矢分佈的解析解，並和 COMSOL Multiphysics™ 模擬軟體所得到的數值解做比較。考慮一個液晶間隙(cell gap)為 $5\mu\text{m}$ 的液晶盒，液晶方向矢在空間中的分布可表示成 $\hat{n} = \cos\phi(z)\hat{x} + \sin\phi(z)\hat{y}$ ，在下基板方向矢的方向平行 x 軸($\phi=0^\circ$)，上基板則平行 y 軸($\phi=90^\circ$)。而液晶方向矢扭轉所對應的變形能密度

$$f_d = \frac{1}{2}K_2(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 = \frac{1}{2}K_2\left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)^2 \quad (4-1.1)$$

透過 Euler-Lagrange 可以得到方位角 ϕ 會符合以下的公式：

$$\frac{d}{dz} \frac{\partial\phi}{\partial z} = 0 \quad (4-1.2)$$

即方位角在液晶盒中的改變率是固定的，所對應的總扭曲形變能為

$$\int_0^{5 \times 10^{-6}} f_d dz = \frac{1}{2}K_2 \times \left(\frac{\pi/2}{5 \times 10^{-6}}\right)^2 \times 5 \times 10^{-6} = 2.467401 \times 10^5 K_2。由軟體模擬扭轉相$$

列型液晶盒(圖 4-1.2)的結果可看出 ϕ 是線性的變化，且總形變能和解析解

所得到的結果相同。

4-2 模擬結果與文獻對照

M. Kimura, et al. 在 2005 年發表的論文是以有限元素分析法來模擬溝槽造成的液晶錨定能強度，論文中考慮的系統是一個周期為 $3\mu\text{m}$ 的溝槽(圖 4-2.1),在溝槽表面的液晶是平貼表面排列，左右兩邊則是考慮周期性邊界條件，上邊界則是假設液晶是平行 x 軸，論文中使用的液晶是 MLC-2051(Merck Japan)，它的彈性常數： $K_1 = 10.4\text{pN}$ $K_3 = 15.6\text{pN}$ ，論文中模擬出不同深度和 D (突起和周期的比值)下所對應的方位角錨定能強度。

我用前一章節所提到的模擬設定，來和論文所得到的值做比較(圖 4-2.2)，發現我的值比論文中的值大了約 2~3 倍，但圖形的趨勢則大致相同。當深度愈深時，錨定能只和深度有關，跟 D 則無關，這是因為當深度遠大於一個週期的時候，不同的 D 值都可以看成是長方形的溝槽，也就是 $D=0.5$ 的情形。而在 $D=0.5$ 時，錨定能對深度的變化率最小，這是因為在 $D=0.2$ 和 $D=0.4$ 的情況下，當深度改變時，溝槽的斜角也會跟著變，而 $D=0.5$ 時，只是單純的深度變化。

關於錨定能不同的原因，猜測有兩種可能，一是網格密度不同，另一則是我們因為對稱性，所以在邊界沒有使用週期性的邊界條件。首先我們先考慮網格所造成的影響，依論文上所提到模擬系統中，網格的結點(nodes)是 $30*10$ 並把網格改為方格來做模擬。我們發現結果和論文中的數據非常接近(圖 4-2.3)，也因此我們認為我們原來模擬大於論文上值的原因主要在

於網格密度不同。從物理上思考的話，由於論文中把系統分成了 30 個區域，每一區由有限元素分析的方法給出了一個方向矢的方向，但相對的則忽略了區域中每個原子排列可能有些許不同，因此自由能會小於我們以一個液晶分子尺寸來做為網格大小所求出的值。

4-3 溝槽結構對錨定能強度的影響

在溝槽形貌對錨定能的影響中，我們考慮的因素有三個：溝槽的斜角，週期，深度。因為之前以反應式離子蝕刻製成的溝槽深度最大約 125nm，寬度有 2, 3, 4, 5 μm ，所以模擬時，最大深度為 125nm，最大週期為 5 μm 。

首先在固定深度(50nm)，和週期(2, 3, 4, 5 μm)情形下，改變斜角(5~90°)，觀察不同斜角下的錨定能強度變化(圖 4-3-1)。可發現錨定能強度隨著斜角變大而增加，變化的方式則是和斜角成平方正比的關係。斜角 90 度時的錨定能強度為斜角 5 度時的 300 倍。

接著固定斜角和深度，考慮週期對錨定能強度的影響，為了和 Berreman 理論中錨定能強度和週期倒數的三次方成正比比較，所以選擇以錨定能強度對週期倒數，即線密度(line density)作圖(圖 4-3.2)。線密度和錨定能強度的關係呈兩段變化，當線密度小也就是週期大時，錨定能強度和線密度呈線性的變化，而線密度大時，錨定能強度則以非線性的變化急速上升，但以線密度的三次方來擬合錨定能的曲線時不會得到很好的結果，因此梯形的溝槽所造成的錨定能不像 Berreman 處理的正弦波形的溝槽和週期倒數有

三次方的關係。

由模擬所得到的向量矢的分布(圖 4-3.3)，可以解釋錨定能對線密度作圖前段是線性的現象，因為當週期很大的時候邊界附近的液晶方向矢已經不受溝槽邊緣的影響，沿著水平方向上排列，因此當週期夠大時，總自由能約為定值，而總自由能除以週期為錨定能強度，故錨定能強度和線密度成正比。而在小週期的時候，因為邊界條件的關係，使得方向矢要在比較短的距離內變化相同的角度，因為自由能密度和方向矢變化量的平方有關，這也可以解釋在線密度小時，錨定能快速且非線性增加的原因。

我們把錨定能對線密度關係圖前段線性的部分，做過原點的線性擬合，選擇通過原點的原因是週期無限大，即線密度為 0 時，錨定能應該也為 0。我們定義線性擬合得到的 R 如果小於 0.9995 則為非線性的區域，而 $R = 0.9995$ 的點則定義為線性過渡到非線性的臨界週期(critical period)。

接著進一步探討相同斜角下，臨界週期和深度的關係，在特定的斜角，考慮五種不同深度(25nm, 50nm, 75nm, 100nm, 125nm)下，錨定能強度和週期的關係(圖 4-3.4(a), 圖 4-3.5(a), 圖 4-3.6(a), 圖 4-3.7(a))，並把臨界週期和所對應的深度作圖發現也是線性的，我們並以一條通過原點的直線做擬合，選擇通過原點直線的原因是當深度為零時，不論溝槽的寬度多大，所得到的錨定能強度應該都為零，所以擬合時應該選擇過零點的直線，而我們也得到了很好的線性關係(圖 4-3.4(b), 圖 4-3.5(b), 圖 4-3.6(b), 圖

4-3.7(b))，圖中虛線為溝槽為三角形的情況(圖 4-3-8)，虛線的方程式：

$$P = \frac{2D}{\tan \Theta}$$

，其中 P 為週期，D 為深度， Θ 為斜角，虛線以下的部分為不可

能出現的區域。因此固定深度，當溝槽的寬深比小於斜率時，代表錨定能和線密度呈非線性的關係，而大於斜率時，錨定能和深寬比則為線性的。

當比較不同斜角下，臨界週期對深度的關係時(圖 4-3.9)，發現當斜角愈小時臨界週期對深度擬合出直線的斜率則愈大，也就是同一個深度下，斜角 20 度的臨界週期會最大，這是因為同深度和週期下，20 度的斜角和邊界會最接近(圖 4-3-10)，使得液晶方向矢的分布受兩邊界的影響，導致總自由能快速增加。

最後固定週期和斜角(90°)，改變深度，斜角定在 90° 是因為若考慮其它的角度，當深度變的時候，溝槽兩個邊界的距離也在變。我們發現當週期很小的時候，深度和錨定能強度的變化是線性的(圖 4-3.11)，而且在我們考慮的四個週期(20nm, 30nm, 40nm, 50nm)下，週期愈小，斜率愈大，上述幾個特性都可以由液晶方向矢在溝槽中的分布情形來說明(圖 4-3.12)。考慮週期是 50nm，深度 50nm 的溝槽結構，並把和溝槽底部不同距離的向量矢在 x 方向上的分布作圖，由圖可發現當距溝槽底部 20nm, 25nm, 30nm 時，方向矢的分布幾乎完全相同，也就是和上下溝槽轉折處距離超過一定的深度，因為左右兩個邊界相距太近，所以液晶方向矢的分布完全是受左右兩邊界的影響，所以當我們再把深度持續的增加，則增加的是受左右兩邊界

影響的區域，所以總自由能和深度呈線性的關係。而把錨定能強度和深度的關係做線性擬合，所得方程在 y 軸的截距，則為溝槽上下兩個轉折處方向矢變化率比溝槽中間的液晶層大所多貢獻出的自由能。而不同週期下，擬合的直線幾乎交在同一點，至於原因則需進一步的研究。

而在大週期時，即寬深比都比圖 4-3.7(b)中，臨界週期和深度的直線所給出的斜率大，錨定能強度的變化隨著深度愈深，變化量愈小(圖 4-3.13)，這是因為現在溝槽左右兩個邊界的距離大於溝槽深度，所以不同深度下錨定能不同的原因主要是因為上下兩個轉折處距離的不同，當深度愈大時液晶方向矢在 y 方向的變化率可以愈小。

4-4 實驗與理論比較

實驗的部分是由林雅峰學長[14]及鄒明釗[15]學長所完成，他們是以反應式離子蝕刻的方式在玻璃基板上蝕刻出梯形的溝槽，並藉由改變蝕刻的時間來改變深度。

而方位角錨定能的測量則是依據 Sato[16]等人提出之量測方法，在液晶中加入旋光性物質(chiral dopant)藉以將液晶分子拉離溝槽方向，而使得靠近上下兩片玻璃基板的液晶分子兩基板夾一角度，量測此角度，便可得玻璃基板對液晶分子的方位角錨定能強度。

我依照附錄 A 中，用 AFM 掃描蝕刻後玻璃表面所得到的結果來對模擬結構的深度和傾斜角度做設定。所模擬出的結果和實驗值的比較如圖所示

(圖 4-4.1)、(圖 4-4.2)。可以發現我所模擬的結果幾乎都小於學長的實驗數據，但趨勢上則大致相同，至於實驗值普遍偏大的原因可能是由於反應式離子蝕刻形成溝槽時，在玻璃表面可能不是完全的光滑，而是有小的突起(圖 4-4.3)，所以會增加錨定能強度。

在蝕刻時間為 6 分鐘時，玻璃表面的溝槽深度大約是 56nm，斜角大約是 20 到 25 度，而蝕刻時間為 20 分鐘時，玻璃表面的溝槽深度大約是 121nm，斜角大約是 28 到 36 度，實驗與模擬的結果相比較則可發現實驗和理論值都有隨著周期變大，錨定強度變小的現象。而從前一章節可以看出當深度愈深角度愈大時錨定能強度會愈強，由此可推斷蝕刻 20 分鐘的錨定強度應該比較強，我們兩條模擬的曲線也反應出了此一趨勢，但學長的實驗數據則發現蝕刻六分鐘時錨定強度反而比較大的情況，以上一章溝槽 90 度的模擬情況來說，深度 120nm 的錨定能強度約為深度 50nm 的 1.12 倍，但以錨定能量測準確度大概也只在 1×10^{-4} ，所以可能是因為量測的不準使得蝕刻六分鐘的錨定能大於蝕刻二十分鐘的錨定能強度。

在蝕刻 1 分鐘時，實驗和模擬的曲線大致上趨勢是相符的，但在蝕刻 1 分鐘的情形下，錨定能強度和周期則沒有一定的關係。這是因為在蝕刻 1 分鐘時溝槽斜角和深度的均勻性沒有那麼好，深度的變化由 13nm 到 28nm，而斜角也從 18 度變化到 6 度，如果考慮到角度和深度的影響，則錨定能強度隨著週期變大而變小的關係就不存在了。

第五章 結論與未來展望

經由第四章的模擬結果可以得知表面錨定能和溝槽深度、週期和斜角之關係(表 5.1)。我們發現當斜角愈大時，錨定能也愈大，錨定能強度和斜角大致來說呈平方的關係。而錨定能強度和週期倒數(線密度)的關係在小於臨界週期前是呈線性關係，在大於臨界週期，錨定能強度則是隨線密度的增加快速的非線性上升。把臨界線密度對深度作圖則可得到一個線性的關係。而在斜角 90 度的情形下，固定週期，改變深度，當所固定的週期比所有我們考慮深度的臨界週期大時，則可發現錨定能隨深度的變化率愈來愈小；但當固定的週期比所有考慮深度的臨界週期小時，因受到左右兩個邊界的影響，錨定能強度對深度的關係是線性增加的。和先前的實驗結果做對照則發現，實驗和模擬結果所得的錨定能強度變化趨勢相近，但實驗值普遍大於模擬所得的結果，這一部分猜測是由於反應式離子蝕刻後的玻璃表面可能不是那麼平滑，造成錨定能的增加。

未來工作的部分，因為以我們現有溝槽的寬深比，不能看到同週期下，錨定能隨著深度線性增加，或是同深度下錨定隨著寬度非線性增加的現象。因此不能提出有力的數據來證實我們所模擬出來的結果。這一部分可能要進一步的實驗才能驗證。另一部分的工作則是目前液晶模擬的論文中，有些是以張量的形式來作計算，並考慮到 Landau de Gennes 這一項的貢獻，我們未來可能以張量的形式來計算我們考慮的溝槽結構。

Reference

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon press, Oxford, 1993) 2nd ed., p. 76
- [2] D. W. Berreman, Phys. Rev. Lett. **28**, 1683 (1972).
- [3] M. Nakamura, J. Appl. Phys. **52**, 4561 (1981).
- [4] J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz, and J. S. Patel, J. Appl. Phys. **62**, 4100 (1987)
- [5] J. Dubois, M. Gazard, and A. Zann, J. Appl. Phys. **47**, 1270 (1976).
- [6] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*(Cambridge university press, Cambridge, 1992)2nd ed., p. 105
- [7] C. W. Oseen, Trans. Faraday Soc., **29**, 883 (1933)
- [8] H. Zocher, Trans. Faraday Soc., **29**, 945 (1933)
- [9] F. C. Frank, Disc. Faraday Soc., **25**, 19 (1958)
- [10] J. Fukuda, M. Yoneya, and H. Yokoyama, Phys. Rev. Lett. **98**, 187803 (2007).
- [11] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*(Cambridge university press, Cambridge, 1992)2nd ed., p. 57
- [12] M. Cui and J. R. Kelly, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **331**, 49 (1999)
- [13] M. Kimura, Y. Ohta and T. Akahane, Adv. Tech. Mater. Mater. Proc. J. **7**[2], 91(2005)
- [14] 林雅峰，液態晶體表面配向之新方法及其特性研究，交大電物所博士論文 (2007)。
- [15] 鄒明釗，微溝槽玻璃表面對液晶定向之研究，交大電物所碩士論文(2002)。
- [16] Y. Sato, K. Sato and T. Uchida, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L579(1992)
- [17] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, and P. Sheng, *Introduction To Liquid Crystals*(Plenum press, New York , 1975), Chap. 10
- [18] H. Mori, E. C. Gartland, Jr., J. R. Kelly, and P. J. Bos, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 135(1999)
- [19] B. J. Edwards, A. N. Beris, and M. Grmela, J. Non-Newtonian Fluid Mech. **35**, 51(1990)
- [20] F. R. Huang, B. T. Gettelfinger, G. M. Koenig, Jr., N. L. Abbott, and J. de Pablo, J. Chem. Phys. **127**, 124702(2007)
- [21] S. T. Wu and C. S. Wu, Phys. Rev. A **42**, 2219 (1990)

表 3-3-1 不同網格密度設定下，錨定能的變化。此溝槽結構深 100nm, 斜角 90 度。

週期(μm)	最大網格尺寸 2×10^{-9}		內建:extra fine		誤差百分比
	網格數	$A_{\phi}(\text{J/m}^2)$	網格數	$A_{\phi}(\text{J/m}^2)$	
0.5	284042	4.30×10^{-4}	12751	4.35×10^{-4}	1.2%
0.6	339122	3.58×10^{-4}	13422	3.62×10^{-4}	1.1%
0.7	397761	3.06×10^{-4}	14418	3.09×10^{-4}	1.0%
0.8	455590	2.67×10^{-4}	15083	2.69×10^{-4}	0.9%
0.9	510884	2.37×10^{-4}	15751	2.39×10^{-4}	0.8%
1	566574	2.13×10^{-4}	16347	2.15×10^{-4}	0.9%



表 5.1 溝槽斜角、週期、深度對錨定能強度的影響(D : 深度, P : 週期, T : 斜角, L : 線密度, A : 錨定能強度, P_c : 臨界週期, D_c : 臨界深度, a_1 、 a_2 、 a_3 、 b_3 為常數)

固定的變數	錨定強度和變數的關係	
D, P	$A = a_1 T^2$	
D, T	$A = a_2 L$	($P > P_c$)
	A 隨線密度非線性快速增加	($P < P_c$)
P, T	$A = a_3 D + b_3$	($D > D_c$)
	A 對 D 的變化率, 隨著 D 變大而變小	($D < D_c$)

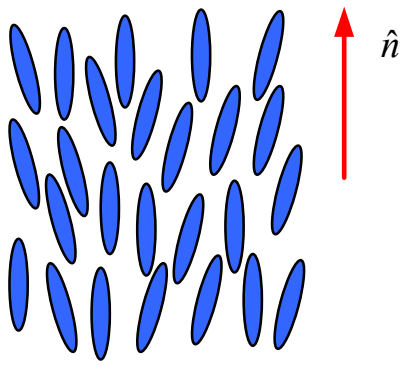


圖 1-1.1 向列型液晶及其方向矢

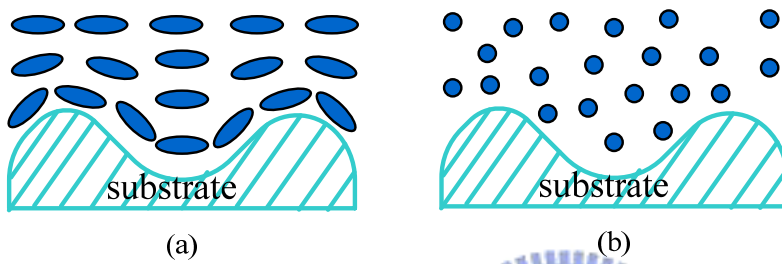


圖 1-2.1 表面結構配向理論示意圖。

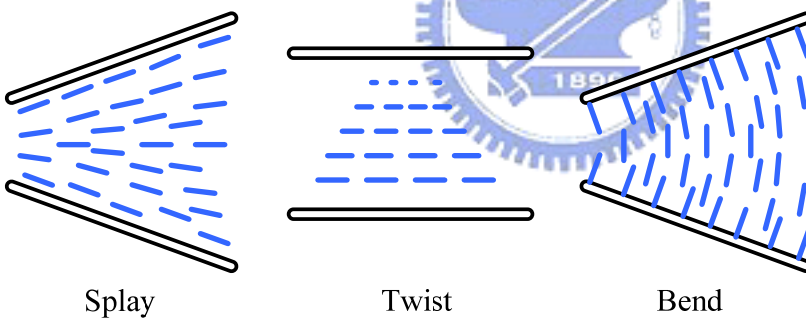


圖 2-1.1 三種液晶變形能相對應的方向矢分布

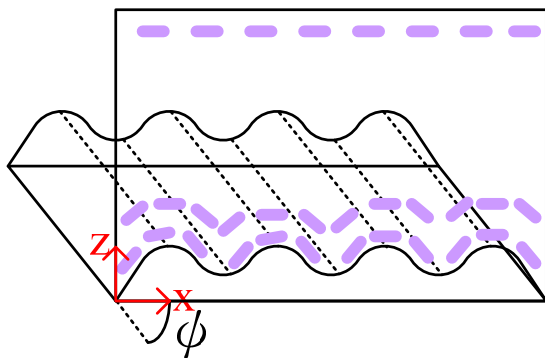


圖 2-2.1 溝槽配向理論

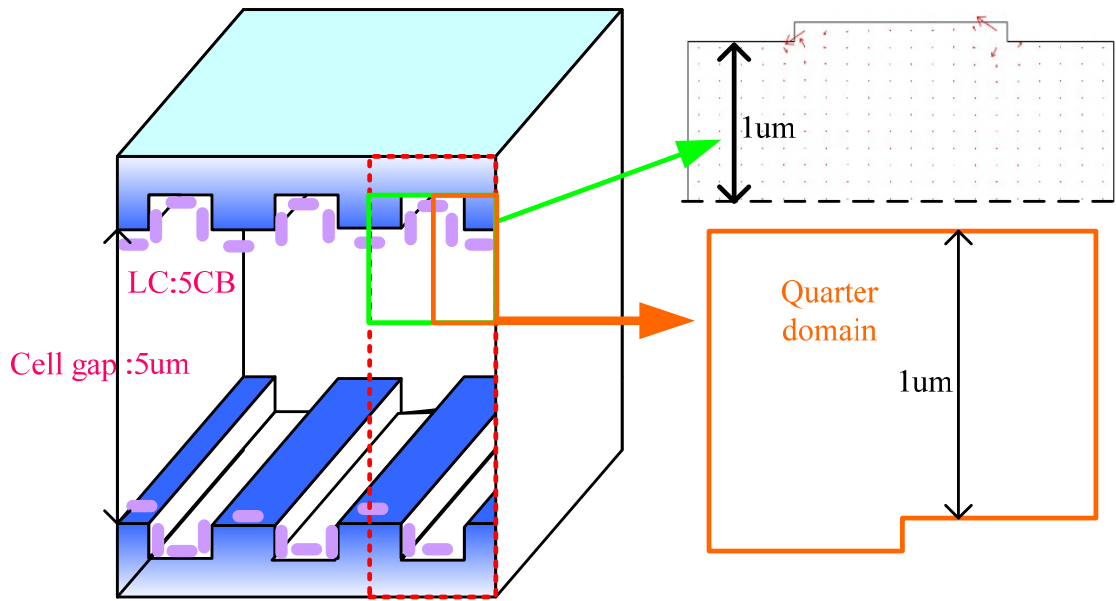


圖 3-1.1 單位溝槽結構(紅色虛線)及簡化後考慮的區域(橘色區域)

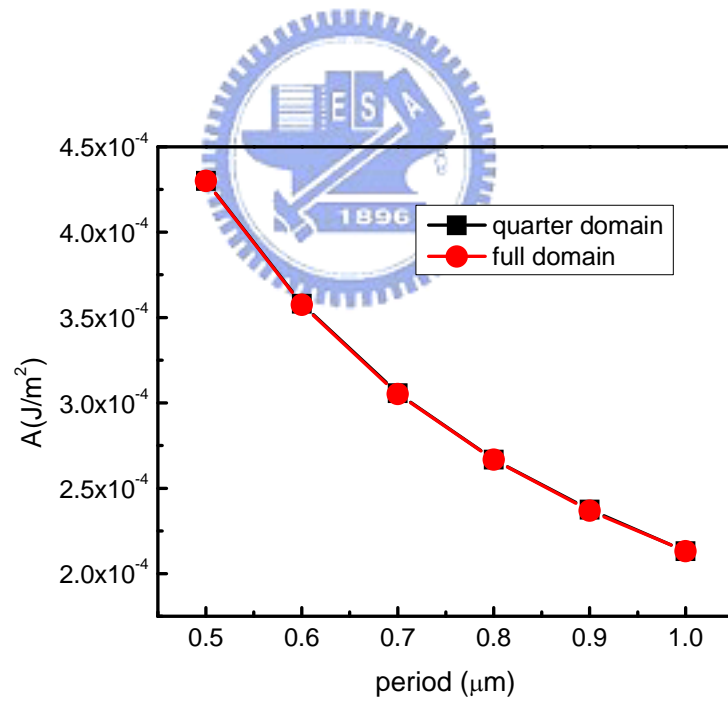
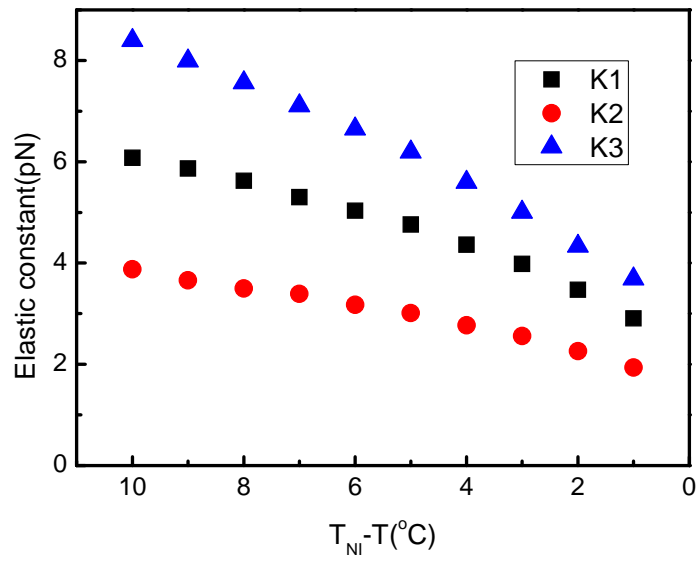
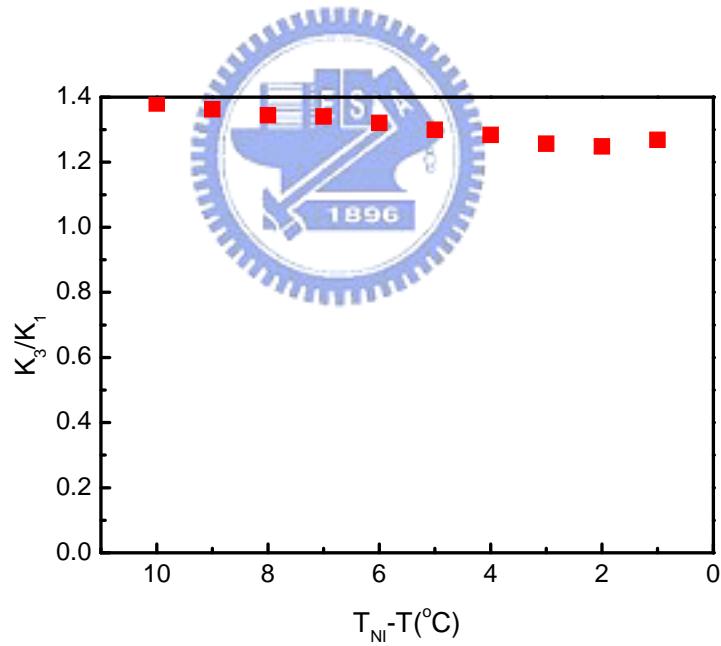


圖 3-1.2 單位溝槽結構及簡化後考慮區域的錨定能強度



(a)



(b)

圖 3-2.1 (a) K_1 、 K_2 和 K_3 隨溫度變化的關係 (b) K_3/K_1 對溫度的關係

圖。此數據引用自 M. Cui and J. R. Kelly, "Temperature Dependence of Visco-Elastic Properties of 5CB", Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A **331**, 49 (1999).

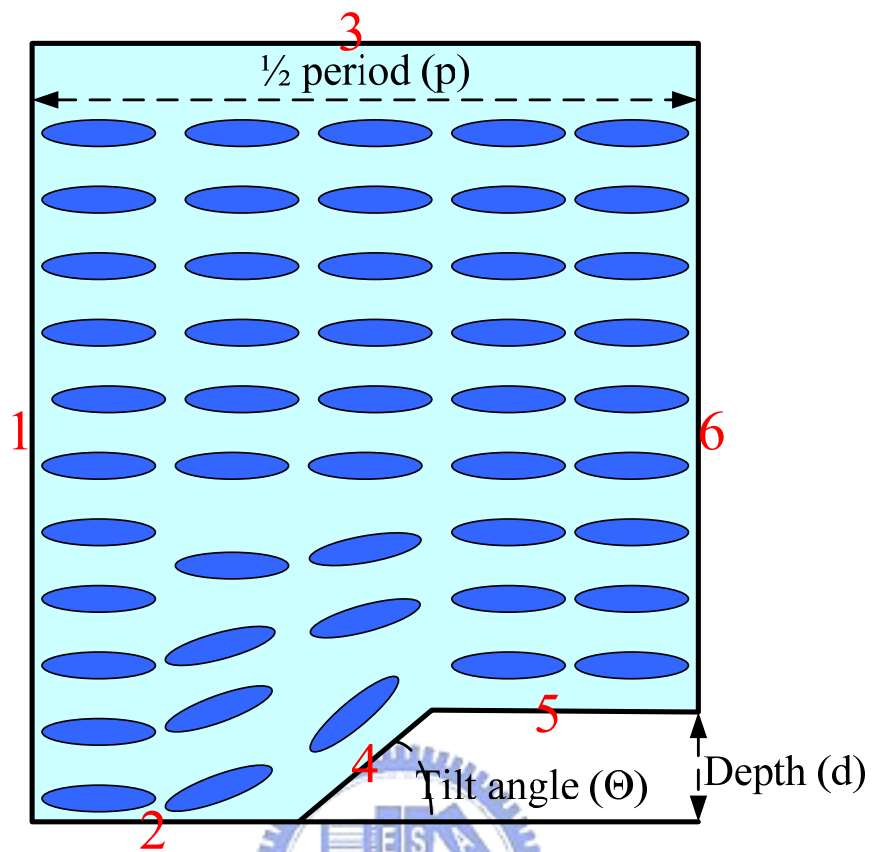


圖 3-3.1 邊界條件設定示意圖

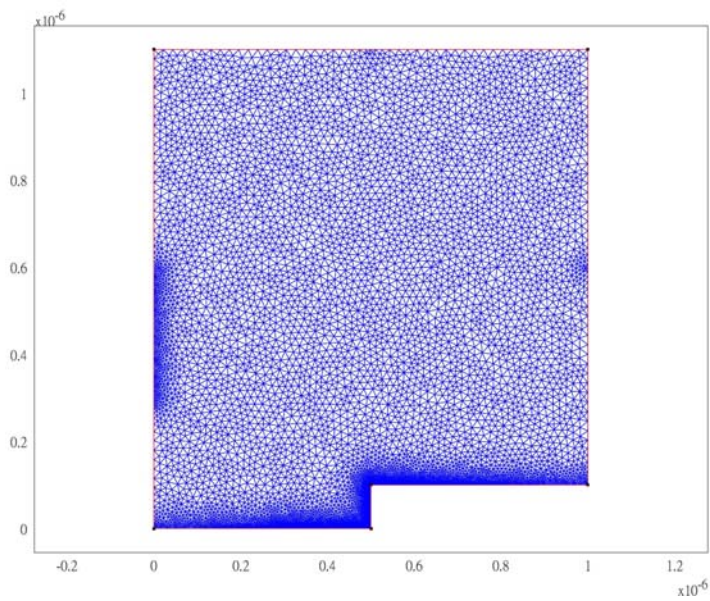


圖 3-3.2 網格設定。

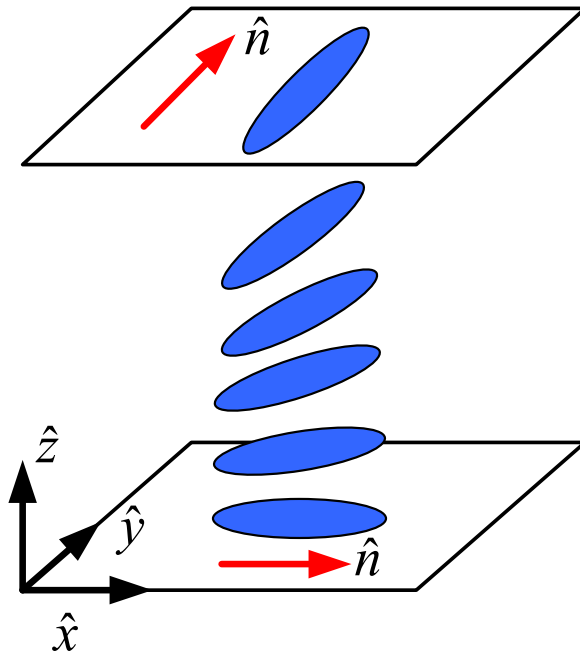


圖 4-1.1 扭轉型液晶盒。

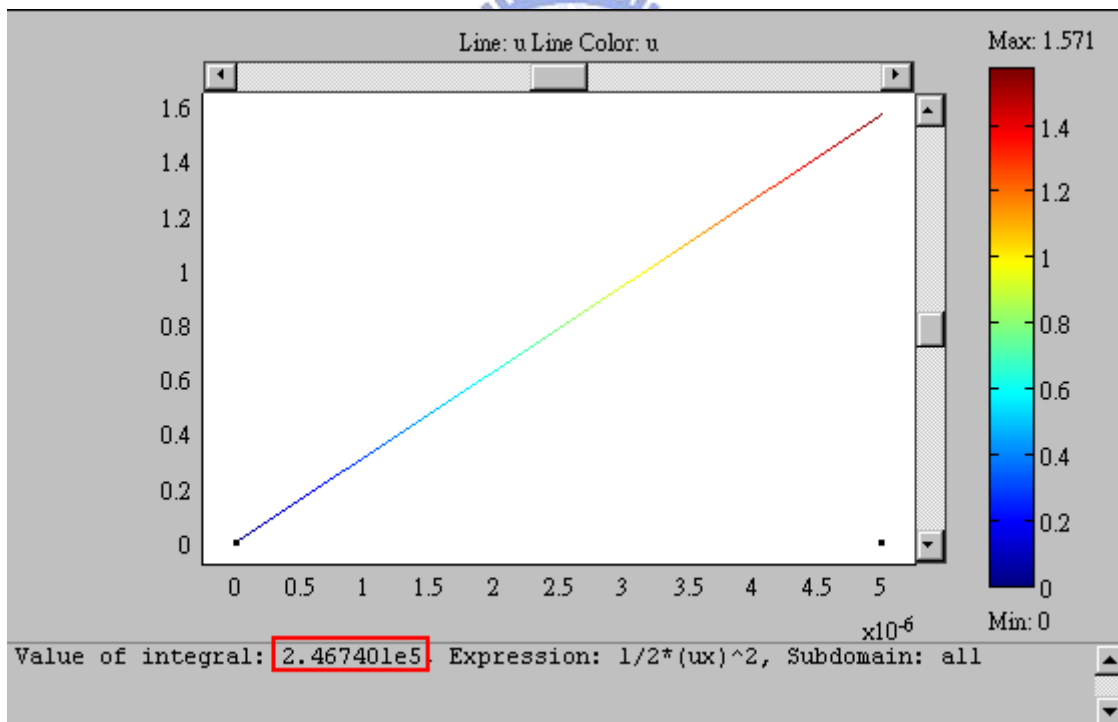


圖 4-1.2 模擬扭轉型液晶盒方向矢的變化，及總變形能。

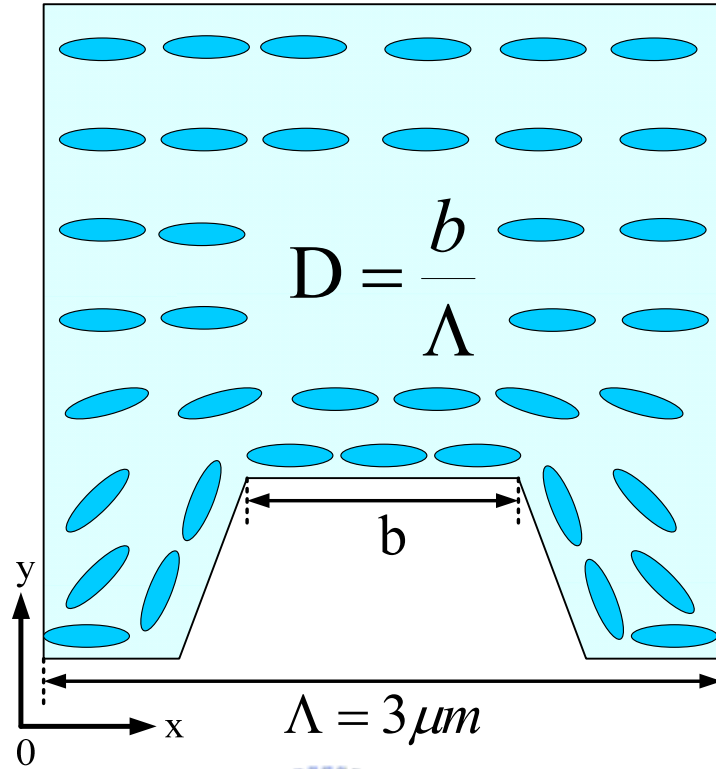


圖 4-2.1 M. Kimura, et al.所討論的系統

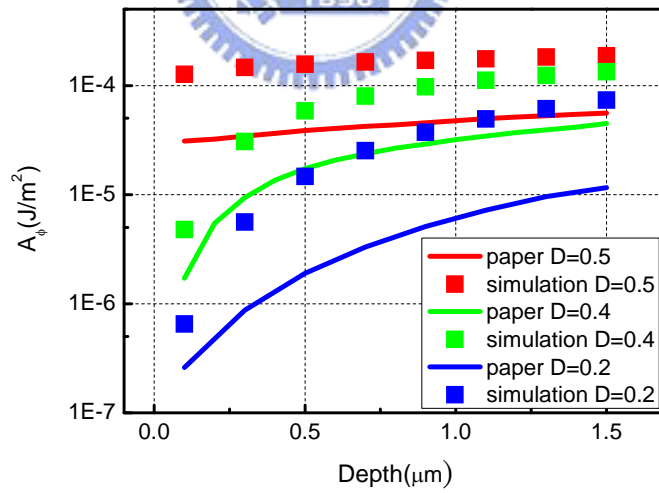


圖 4-2.2 不同網格密度下方位角錨定能和深度的關係，其中方格是我的模擬結果，實線則是引用自 M. Kimura, Y. Ohta and T. Akahane: Adv. Tech. Mater. Mater Proc. J. 7(2005)N02, 91.

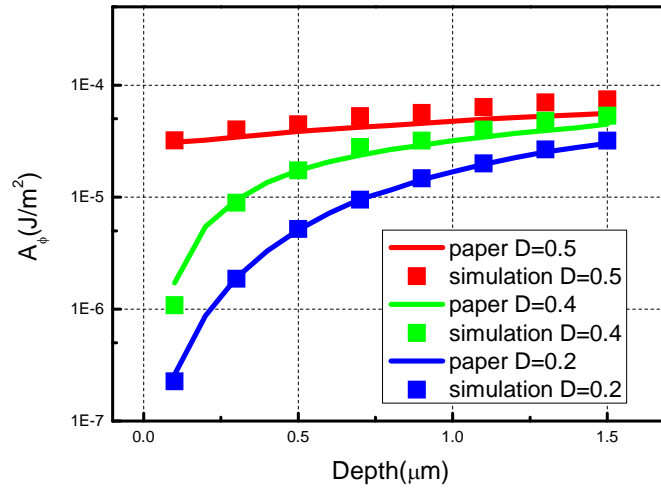


圖 4-2.3 方位角錨定能對深度的關係，在相同網格數下得到的結果，其中方格是我的模擬結果，實線則是引用自 M. Kimura, Y. Ohta and T. Akahane: Adv. Tech. Mater. Mater Proc. J. 7(2005)N02, 91.

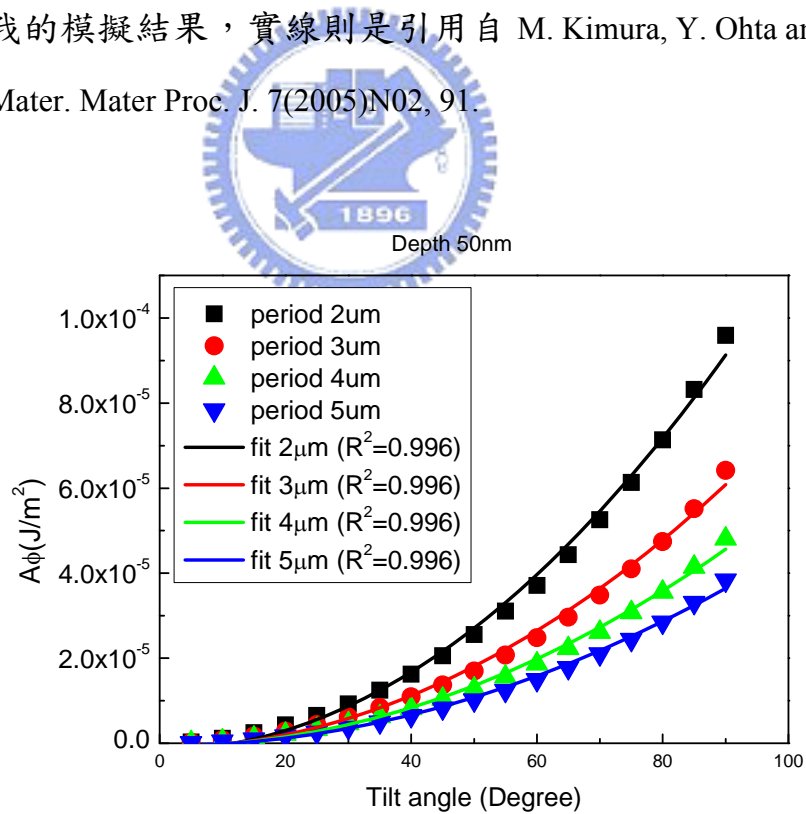


圖 4-3.1 錨定能隨溝槽斜角的變化。

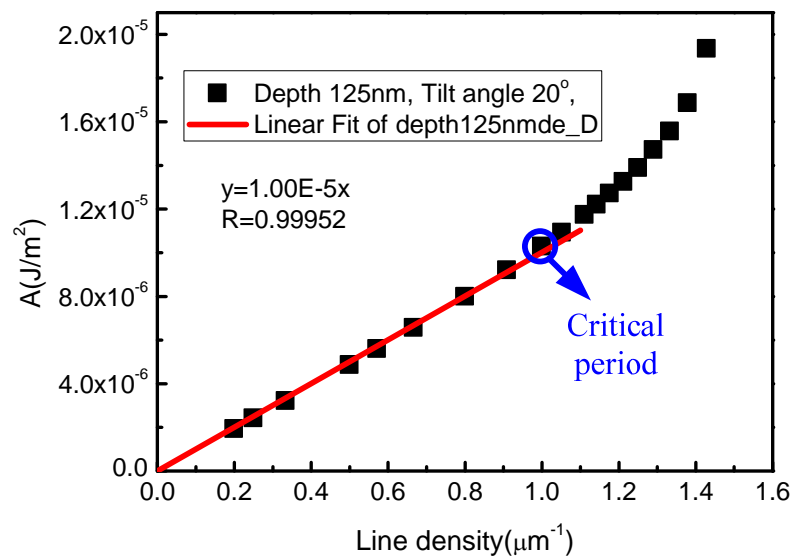


圖 4-3.2 錨定能強度對線密度圖以及臨界週期的定義，

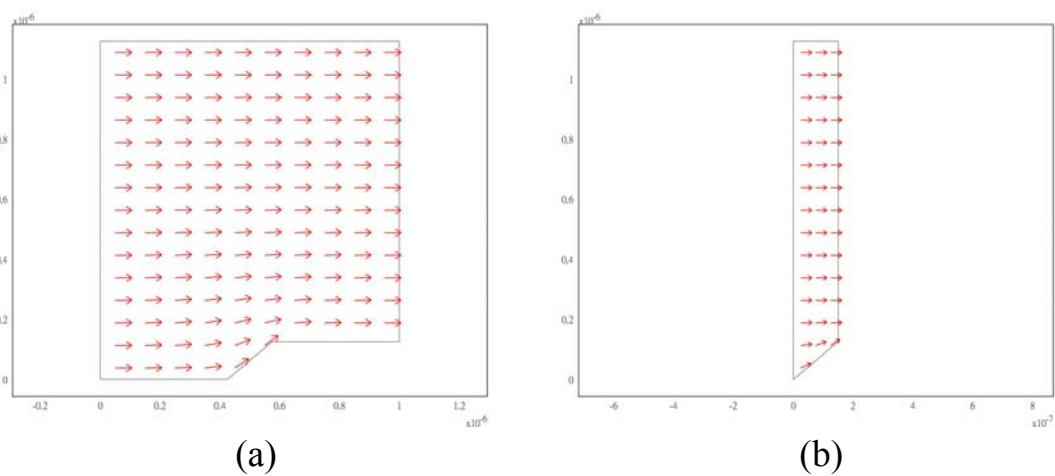
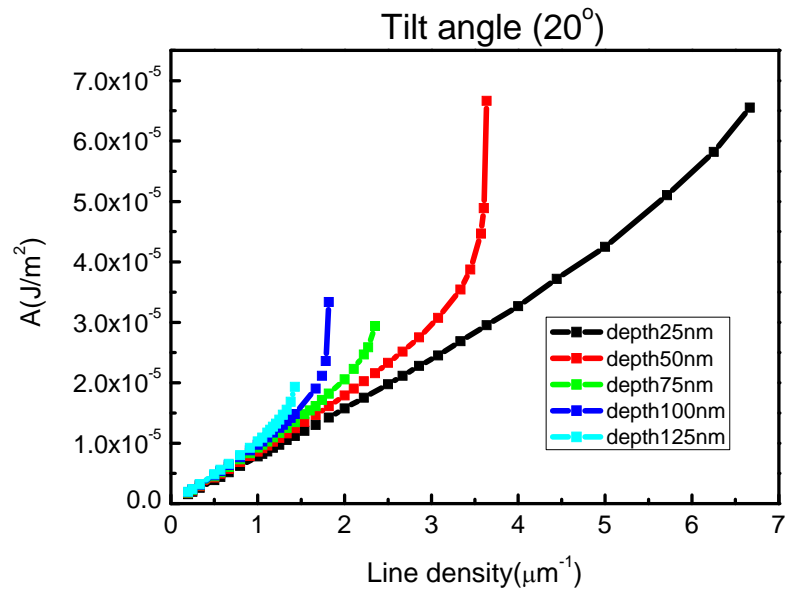
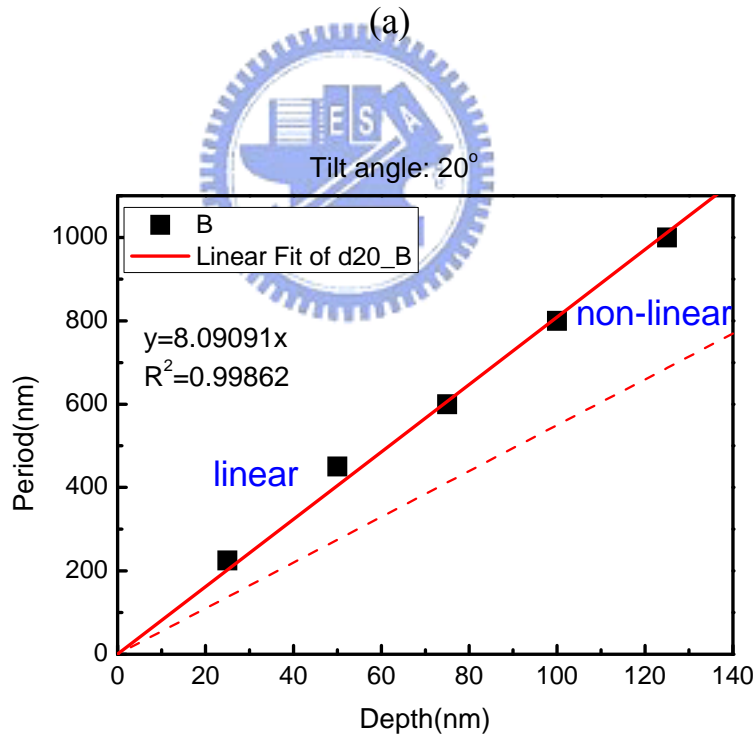


圖 4-3.3 (a)大週期下的向量矢的分布，(b)小週期下的向量矢分布

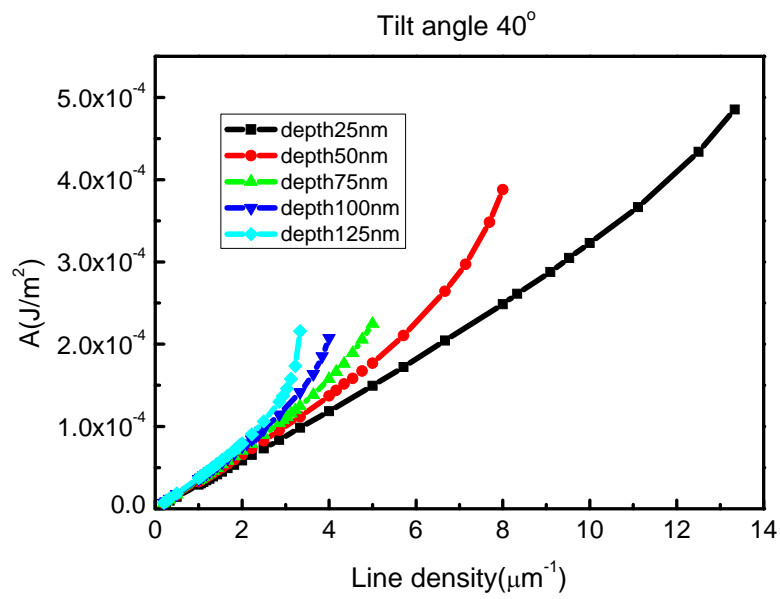


(a)

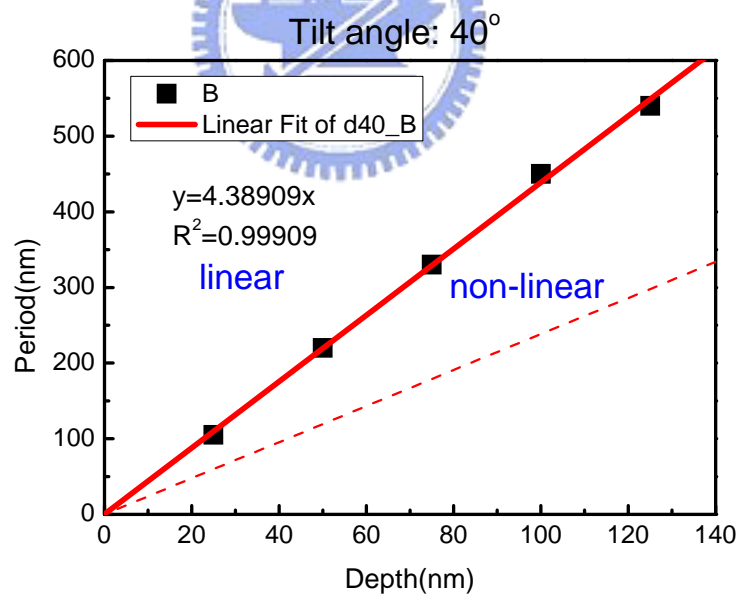


(b)

圖 4-3.4 (a)斜角 $\Theta=20$ 度時，錨定能強度對線密度圖，(b)斜角 $\Theta=20$ 度時，不同深度下的臨界週期。

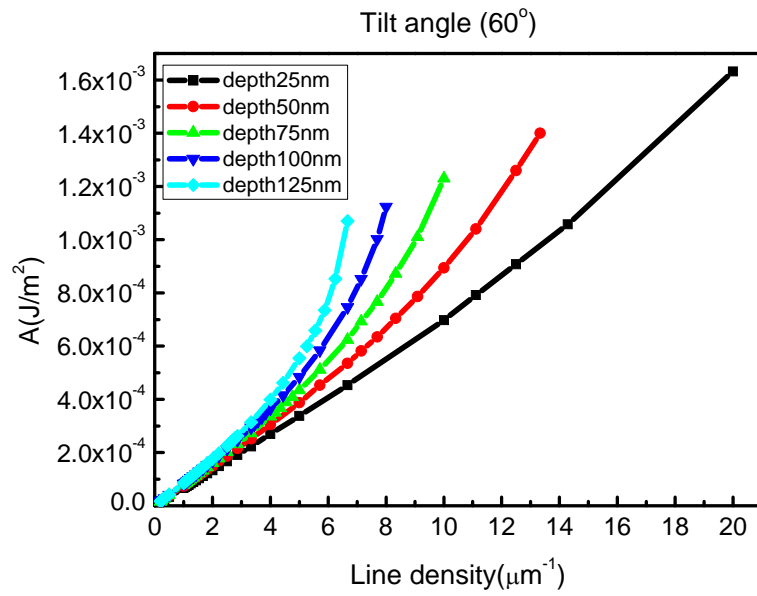


(a)

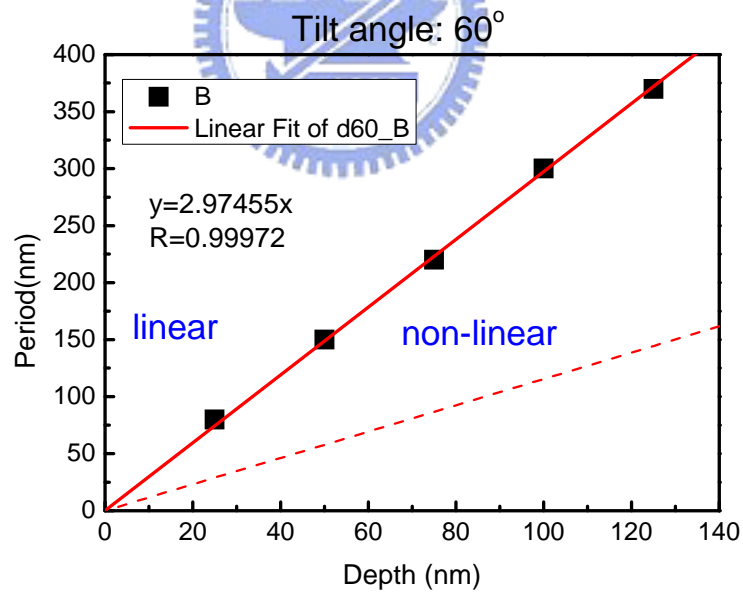


(b)

圖 4-3.5 (a)斜角 $\Theta=40$ 度時，錨定能強度對線密度圖，(b)斜角 $\Theta=40$ 度時，不同深度下的臨界週期。

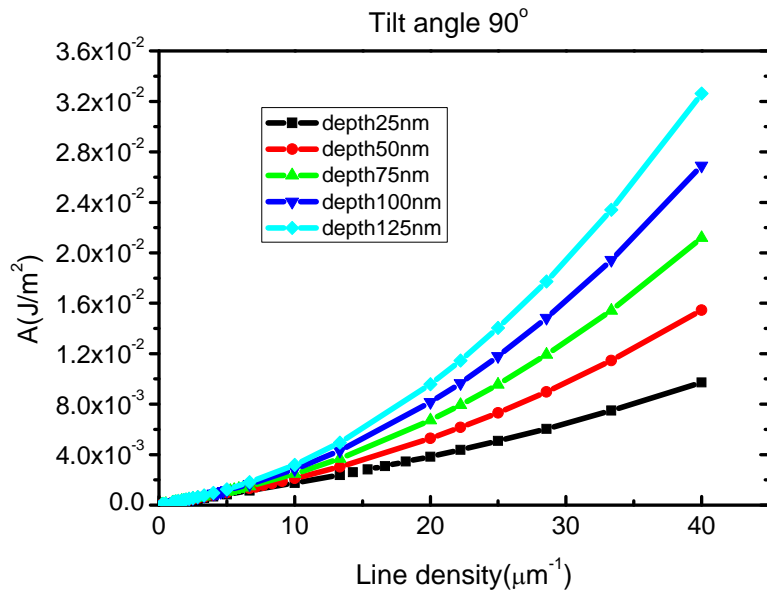


(a)

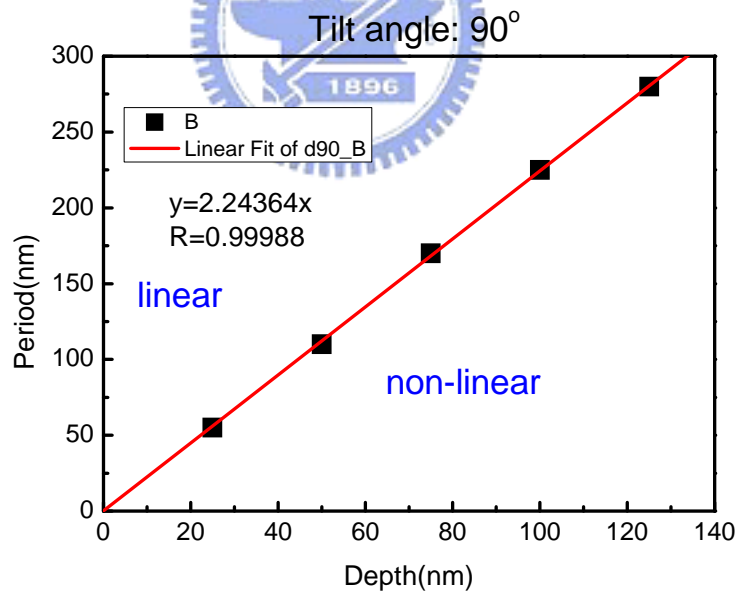


(b)

圖 4-3.6 (a)斜角 $\Theta=60$ 度時，錨定能強度對線密度圖，(b)斜角 $\Theta=60$ 度時，不同深度下的臨界週期。



(a)



(b)

圖 4-3.7 (a)斜角 $\Theta=90$ 度時，錨定能強度對線密度圖，(b)斜角 $\Theta=90$ 度時，不同深度下的臨界週期。

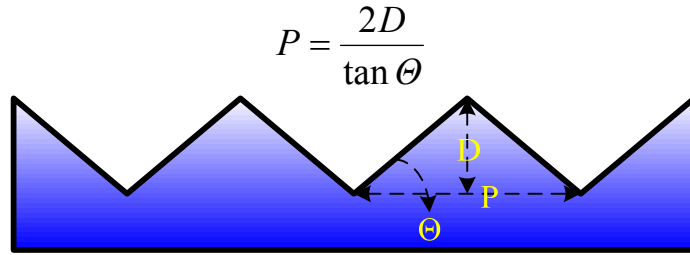


圖 4-3.8 三角形的溝槽，同一個深度和斜角下，週期最小的情況。

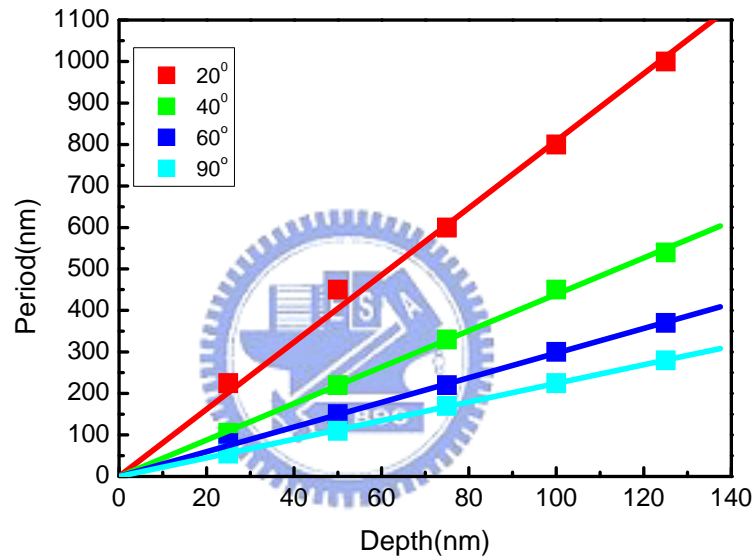


圖 4-3.9 不同斜角，臨界週期和深度的關係

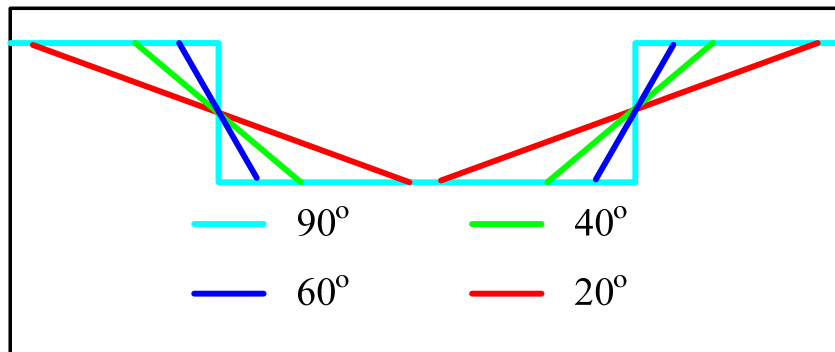


圖 4-3.10 同深度和週期，不同斜角下的溝槽結構。

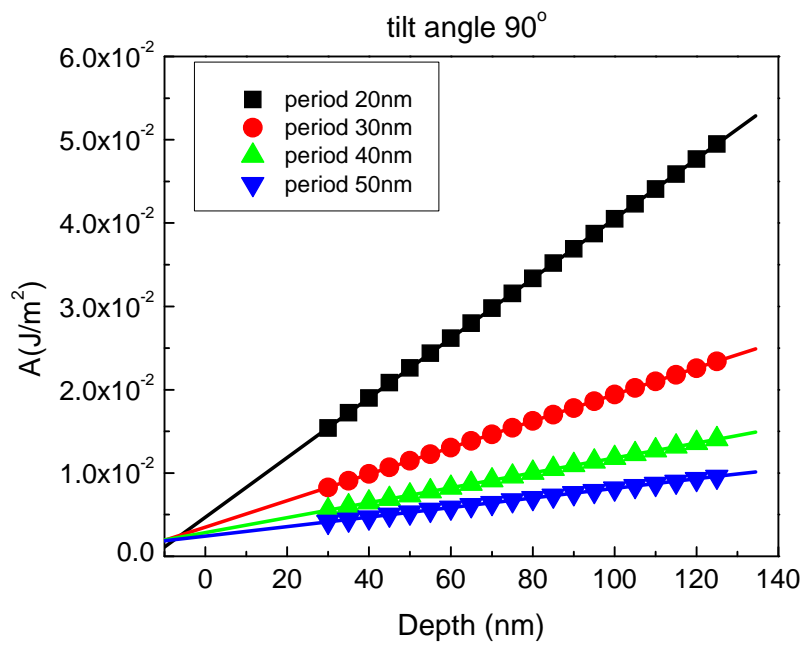


圖 4-3.11 小週期下，錨定能和深度的關係。

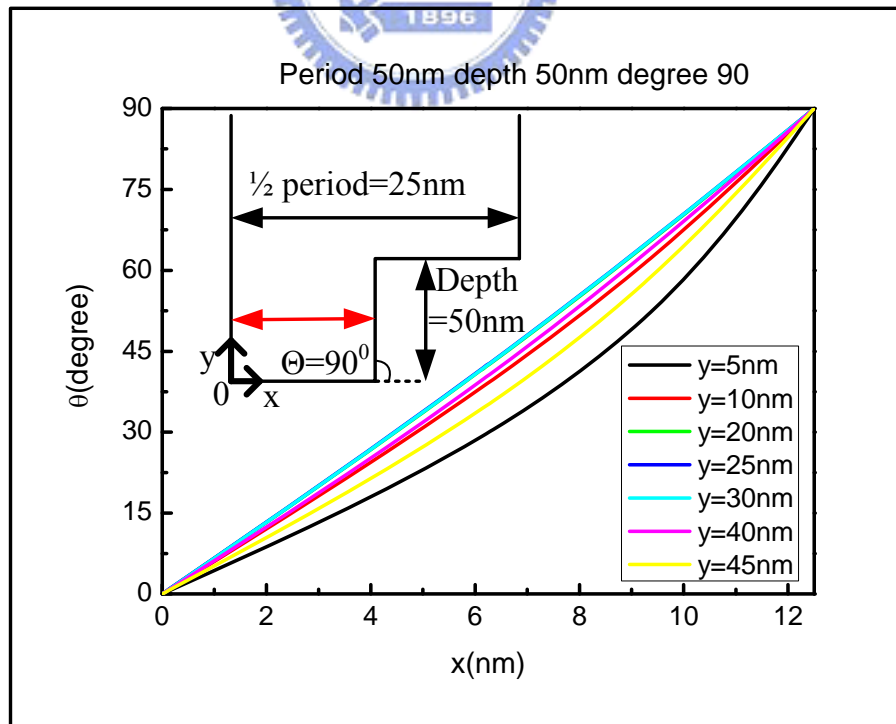


圖 4-3.12 θ 在溝槽中沿 x 軸變化的情形。

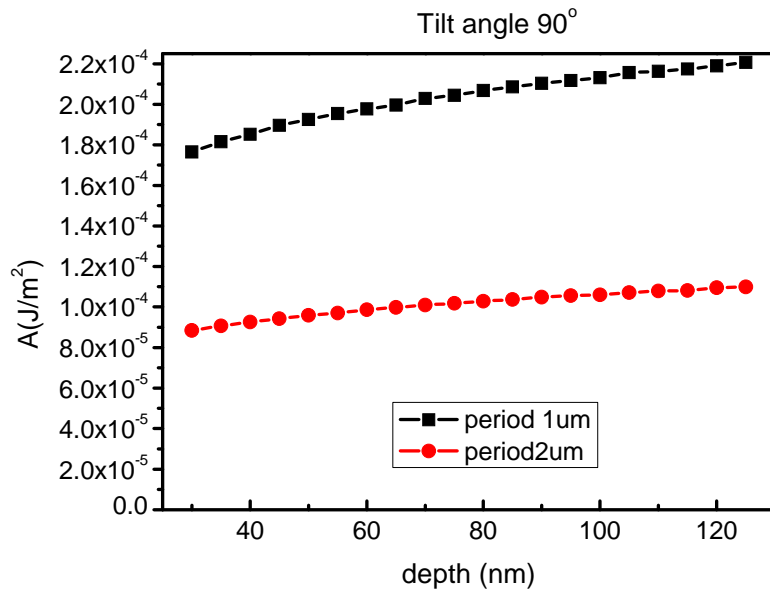


圖 4-3.13 大週期下，錨定能和深度的關係。

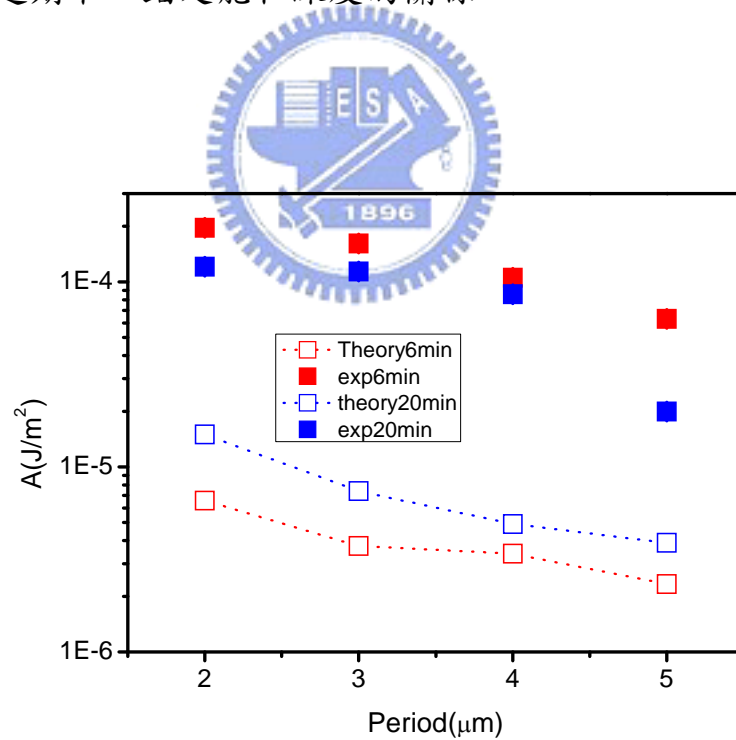


圖 4-4.1 RIE 6min 和 RIE 20min 實驗值與模擬曲線(以 AFM 結果作斜角和深度設定)比較

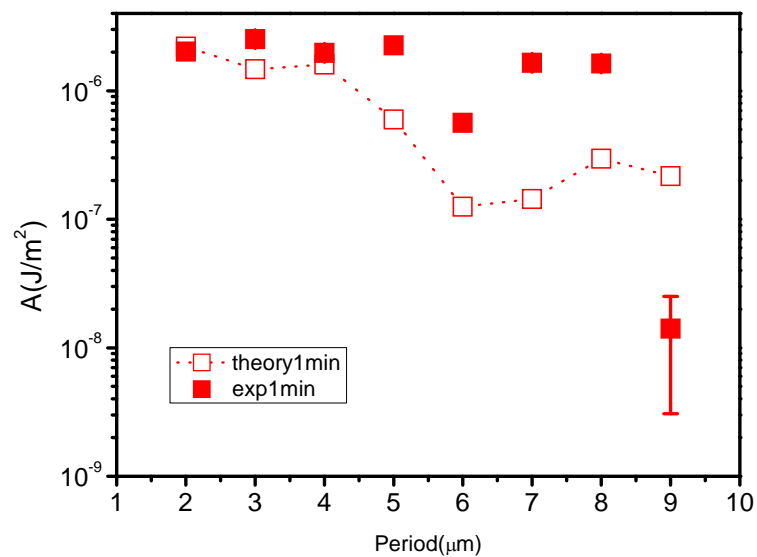


圖 4-4.2 RIE 1min 實驗值與模擬曲線(以 AFM 結果作斜角和深度設定)比較

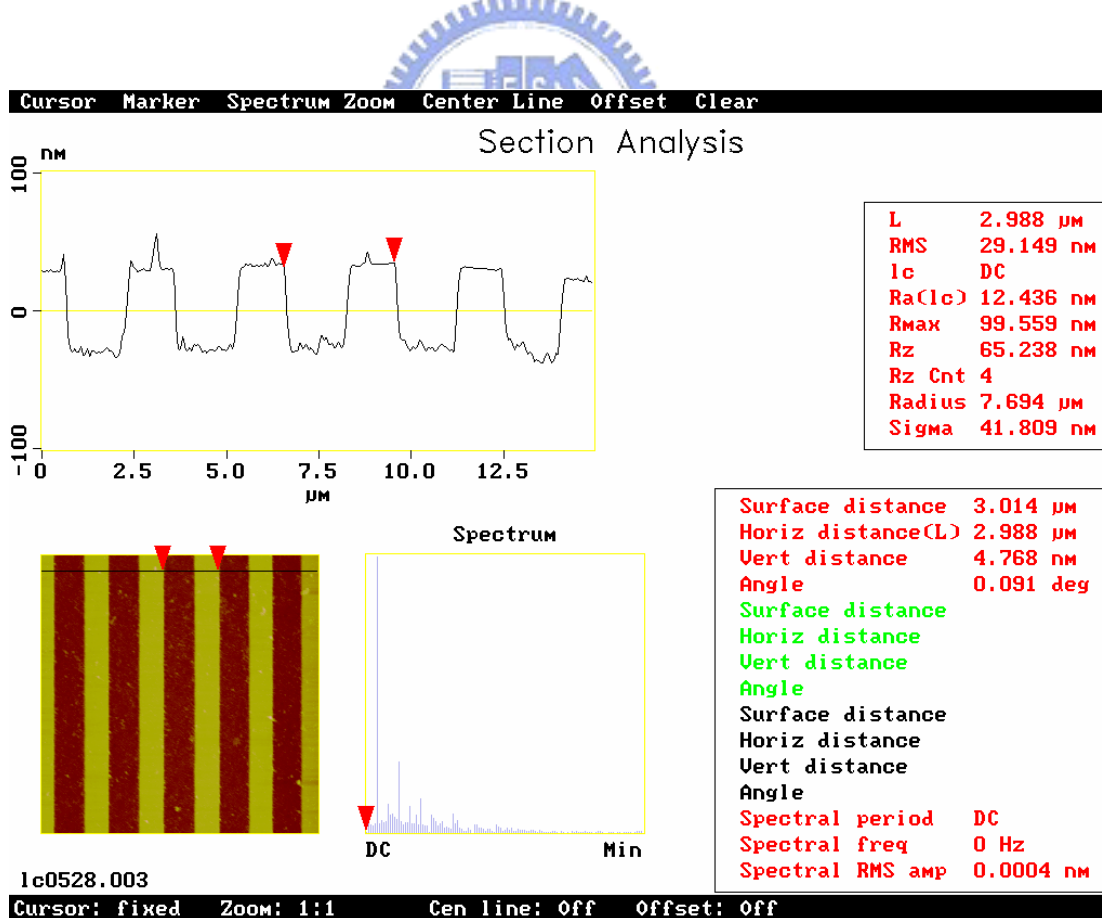


圖 4-4.3 RIE 20min 週期 3μm 以 AFM 掃描之溝槽表面形貌

附錄 A

不同溝槽結構下的錨定能強度實驗及理論結果

本實驗由林雅峰和鄒明釗學長所完成，是以反應式離子蝕刻的方法在玻璃下蝕刻出溝槽，並以 sato et. al 的方法量測錨定能。

表 4-4.1 RIE 1min 下玻璃表面結構及其所對應的錨定能強度

週期 (μm)	深度 (nm)	傾角 (degree)	實驗值 $A(\text{J}/\text{m}^2)$	平均 $A(\text{J}/\text{m}^2)$	模擬值 $A(\text{J}/\text{m}^2)$
2	27.80	14.5	2.02E-6	2.02E-6	2.20E-6
			2.02E-6		
			2.02E-6		
3	27.55	14.5	2.54E-6	2.53E-6	1.47E-6
			2.57E-6		
			2.47E-6		
4	26.01	18.3	1.96E-6	1.97E-6	1.60E-6
			1.95E-6		
			1.99E-6		
5	26.6	11.5	2.26E-6	2.26E-6	5.99E-7
			2.26E-6		
			2.26E-6		
6	13.82	6.4	5.63E-7	5.63E-7	1.25E-7
7	13.84	7.1	1.71E-6	1.65E-6	1.44E-7
			1.65E-6		
			1.60E-6		
8	15.42	10.7	1.65E-6	1.63E-6	2.96E-7
			1.61E-6		
			1.61E-6		
9	13.75	10.0	3.04E-9	1.41E-8	2.17E-7
			2.50E-8		
			1.41E-8		

表 4-4.2 RIE 6min 下表面結構及其所對應的錨定能強度

週期 (μm)	深度 (nm)	傾角 (degree)	實驗值 $A(\text{J}/\text{m}^2)$	平均 $A(\text{J}/\text{m}^2)$	模擬值 $A(\text{J}/\text{m}^2)$
2	52.3	25.5	2.00E-4	1.95E-4	6.58E-6
			1.91E-4		
3	50.95	22.8	1.73E-4	1.61E-4	3.74E-6
			1.54E-4		
			1.56E-4		
4	52.7	25.5	9.83E-5	1.05E-4	3.40E-6
			1.02E-4		
			1.15E-4		
5	62.27	20.2	6.39E-5	6.31E-5	2.33E-6
			6.23E-5		

表 4-4.3 RIE 9min 下表面結構及其所對應的錨定能強度

週期 (μm)	深度 (nm)	傾角 (degree)	實驗值 $A(\text{J}/\text{m}^2)$	平均 $A(\text{J}/\text{m}^2)$	模擬值 $A(\text{J}/\text{m}^2)$
2	125.6	36.5	1.20E-4	1.21E-4	1.49E-5
			1.21E-4		
3	117.5	31.5	1.13E-4	1.14E-4	7.39E-6
			1.16E-4		
			1.13E-4		
4	126.4	28.6	8.55E-5	8.58E-5	4.91E-6
			8.77E-5		
			8.42E-5		
5	118.8	28.9	1.96E-5	1.99E-5	3.88E-6
			2.00E-5		
			2.00E-5		

附錄 B

以張量模擬溝槽結構

一般液晶自由能表示式中，有兩種表示法，一是向量，另一則是張量，以目前模擬的溝槽結構所產生的自由能來說，因為相鄰液晶方向矢的變化量沒有超過 90 度，所以我們可以較簡單的向量式得到自由能，但當某些液晶有不連續線(disclination lines)時，或相鄰方向矢的變化超過 90 度時，向量法則沒有辦法給出正確的值，這是因為對液晶來說 \hat{n} 和 $-\hat{n}$ 是不可區分的。而張量表示式則不會有這些問題。所以我們以張量的方法試著做溝槽模擬，並比較兩個方法得出錨定能的差別。

在 1-1 節提過，在液晶態時，相鄰的向列型液晶分子會傾向彼此平行排列，這個平均分子長軸排列的方向，通常以單位向量 \hat{n} 來表示，並稱此方向為方向矢。各個液晶分子因為熱擾動的關係使得分子長軸會偏離方向矢，分子排列的整齊程度可以序參數(order parameter)來表示。假設方向矢的方向在 z 方向上，液晶的長軸方向和 x 及 z 軸夾了 ϕ_m 以及的 θ_m 的角度，液晶分子偏離方向矢的機率為 $f(\theta_m, \phi_m)$

1. 因為向列形液晶以方向矢的方向為對稱軸為圓柱對稱，因此 $f(\theta_m, \phi_m)$ 和 ϕ_m 沒有關係。
2. 因為液晶是頭尾對稱，即 $\hat{n} = -\hat{n}$ ，所以 $f(\theta_m) = f(\pi - \theta_m)$

而序參數(order parameter)S 則定義為

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta_m - 1) \rangle = \int f(\theta_m) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_m - 1) dV \quad (1)$$

若全部的分子完全平行定向方向時， $S=1$ ，而當分子如同液體般長軸的排列方向完全雜亂時， $S=0$ 。

如圖 1 方向矢在三維空間中以球座標可表示成

$$\hat{n} = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, \sin \theta) \quad (2)$$

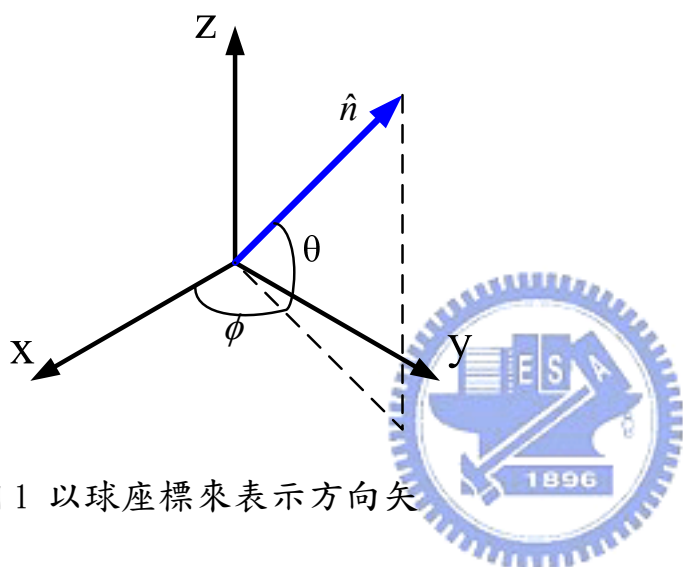


圖 1 以球座標來表示方向矢

定義序參量張量 Q 為

$$Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \quad (3)$$

因為 $|\hat{n}|=1$ ，且 $n_i n_j = n_j n_i$ ，所以 Q 是一個對角線元素相加為 0(traceless)且對稱的矩陣，可以寫成

$$Q = \begin{bmatrix} q_1 & q_2 & q_3 \\ q_2 & q_4 & q_5 \\ q_3 & q_5 & -q_1 - q_4 \end{bmatrix} \quad (4)$$

所以我們發現如果把 $\hat{n} = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, \sin \theta)$ 代入，則矩陣 Q 的特徵值(eigen-value)為 $-S/3$ ， $-S/3$ ，以及 $2S/3$ ，其中 $2S/3$ 所對應的特徵向量

(eigenvector)，即為方向矢的方向。

現在考慮的溝槽系統，液晶的總自由能可分成來自三個方面的貢獻

$$F = \int dr f_{LdG}(\mathbf{r}) + \int dr f_e(\mathbf{r}) + \oint ds f_s(\mathbf{r}) \quad (5)$$

其中 f_{LdG} 為 Landau de Gennes 項， f_e 是彈性能， f_s 則是表面能，我們現在假設表面是強配向，所以表面能的貢獻為定值，微分後為 0，所以可以忽略不計。

前面提到，序參數在相變發生前後，會由不為零變化到 0，而想知到某個溫度狀態下，序參數的大小，及液晶所處的狀態的辦法就是得知所在狀態的自由能，藍道(L. D. Landau)提出了二階相轉變(second order phase transition)的自由能密度可由序數的級數展開來求得，P. G. de Gennes 則把藍道的相變理論推廣到液晶的一階項變中[17]，在序參數不大的情形下，自由能密度可以只考慮到序參數的四次展開

$$f_{LdG} = \frac{A}{2} \left(1 - \frac{U}{3}\right) Tr(Q^2) - \frac{AU}{3} Tr(Q^3) + \frac{AU}{4} [Tr(Q^2)]^2 \quad (6)$$

其中 A 和 U 和所考慮的液晶有關，穩態時序參量的大小則可由 $\frac{\partial f_{LdG}}{\partial s} = 0$ 得到

$$S_{\text{bulk}} = \frac{1}{4} \left(1 + 3\sqrt{1 - \frac{8}{3U}}\right) \quad (7)$$

f_e 彈性能密度的部分，在 2-1 節中曾討論以向量的形式可表示為

$$f_d = \frac{1}{2} [K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + K_2 (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + K_3 (\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2]$$

若以張量的形式改寫上式，則可寫成[18]:

$$f_d = \frac{L_1}{2} \partial_k Q_{ij} \partial_k Q_{ij} + \frac{L_2}{2} \partial_i Q_{ik} \partial_j Q_{jk} + \frac{L_3}{2} Q_{ij} \partial_i Q_{kl} \partial_j Q_{kl} \quad (8)$$

$i, j, k, l \in x, y, z$ ，依照愛因斯坦求和約定(Einstein convention)下標出現兩次則需累加。

其中

$$\begin{aligned} L_1 &= \frac{3K_2 - K_1 + K_3}{6S^2} \\ L_2 &= \frac{K_1 - K_2}{S^2} \\ L_3 &= \frac{K_3 - K_1}{2S^3} \end{aligned} \quad (9)$$

以單一常數近似(one constant approach)，令 $K_1 = K_2 = K_3 = K$ 。

而液晶方向矢的分布則可由 Beris-Eward 的公式來求得[19]:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{1}{\gamma} \left[\frac{\delta F}{\delta Q} - \frac{1}{3} \text{Tr} \left(\frac{\delta F}{\delta Q} \right) \mathbf{I} \right] \quad (10)$$

把(6)和(8)代入，則得到 Q 會滿足的偏微分方程[20]

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} = -\frac{1}{r} \left\{ A \left(1 - \frac{U}{3} \right) Q_{ij} - AU \left[Q_{ik} Q_{kj} - \frac{\delta_{ij}}{3} Q_{kl} Q_{kl} - Q_{ij} (Q_{kl} Q_{kl}) \right] \right. \\ \left. - L_1 \partial_k \partial_k Q_{ij} \right\} \quad (11)$$

A, U, γ, L_1 為無因次(dimensionless)量[20]。

以 COMSOL Multiphysics™ 軟體來求解上面這個五個變數(q_1, q_2, q_3, q_4, q_5)，所選擇的是 PDE 係數型(PDE coefficient form), 參數的設定上，把(11)和軟體所提供的泛函做比較, 彈性能是對 Q 的二次偏微分，所以屬於擴散通量(diffusive flux)c 的部分，而 Landau de Gennes 因為沒有偏微分且為 Q 的

多次項，所以為來源項(source term)的部分。求解時，則是選擇時變(time dependent)的 DASPK 演算法，線性解系統 GMRES，預處理器(preconditioner) 用 incomplete LU，來求出總自由能最小的情況。

我們先以文獻[20]中的結果來做測試，考慮的系統為溝槽寬度 40nm，週期 100nm，深度 30nm，樣品厚度 100nm，中間有一個半徑 15nm 的小球，考慮液晶 5CB 在 30°C 下，則 $\gamma=0.04\text{PaS}$ ， $K_1=5\text{pN}$ ， $K_3=7\text{pN}$ [12]，選用合適的比例因子(scaling factor)，壓力 10^5Pa ，長度 10nm，時間 1ns，則可得到無因次的量 $A=1$ ， $U=3.1$ ， $\gamma=400$ ， $L_1=1$ 。而邊界條件的設定上，溝槽及小球表面都為垂直配向 $S_{\text{bulk}}=0.81$ ，而因向列形液晶的同調長度(coherence length) $\xi = \sqrt{18L_1/AU} = 17.3\text{nm}$ ，所以上面大正方體的四面及頂部都假設液晶方向矢的方向沿著 z 方向，且四面不需要設為週期性的邊界條件(periodic boundary condition)。我們的網格數目約在 70 000 到 80 000 之間，在文獻[20]中提到網格數超過 59346，則所得到的值不再隨網格數所變。而模擬出的序參數及方向矢在系統中的變化如下圖，序參數的變化和文獻中非常類似，而方向矢在小球和溝槽表面也都垂直表面排列。而相對應的自由能，在小球距溝溝底部 5nm 時， $f_{LdG} = -1.72 \times 10^{-17}\text{J}$ ， $f_d = 7.86 \times 10^{-18}\text{J}$ ，而距離為 25nm 時， $f_{LdG} = -1.65 \times 10^{-17}\text{J}$ ， $f_d = 8.63 \times 10^{-18}\text{J}$ 。

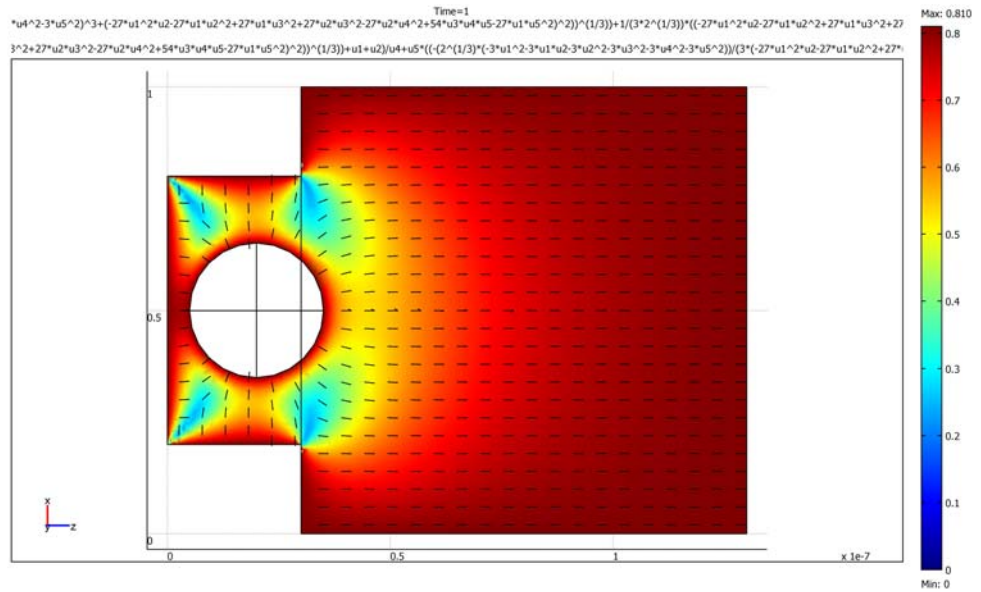


圖 2 小球距底部 5nm 方向矢及序參數分佈

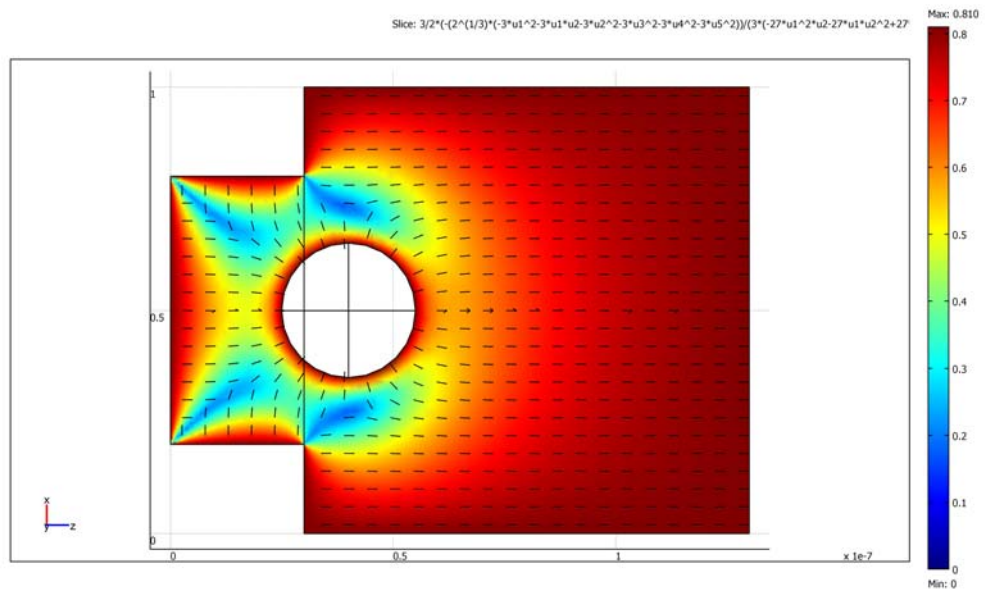


圖 3 小球距底部 25nm 方向矢及序參數分佈

接著模擬我們在論文中考慮的溝槽結構，考慮 5CB 在溫度為 25.5°C 下的情況，則轉動黏滯係數 $\gamma=0.09\text{PaS}$ [21]， $K_1=6.1\text{pN}$ ， $K_3=8.4\text{pN}$ ， $S=0.54$ [12]，所以上參數的設定為： $A=1$ ， $U=3.1$ ， $\gamma=900$ ， $L_1=1.2$ ，網格的設定，因為硬體的限制，網格密度和解向量式時的設定有些許不同，溝槽斜邊最大的網格尺寸為 $1\times 10^{-8}\text{m}$ ，而整個區域則是選用內建的分割法: finer(圖 4)。

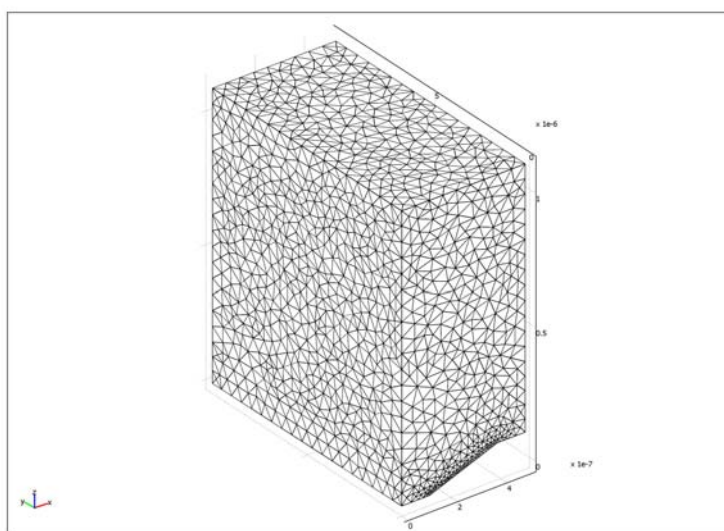


圖 4 網格設定

求解後則可得到方向矢以及序參數的分布如圖 5，6，7，8。序參數會因為溝槽的影響而變小。我們把張量法和向量法求出的錨定能做比較(圖 9)，發現在小角度時，錨定能用張量及向量所求出來的結果比較發現大概都有百分之三十的誤差，這樣的結果可能因為 Landau de Gennes 項的絕對值大彈性能項很多的原因(表 1)。而且因為我們所考慮的溫度已經遠離臨界溫度很多，序參數大約在 0.54，所以考慮 Landau de Gennes 項時應該要考慮到序參數的更高次展開項可能能得更好的結果。

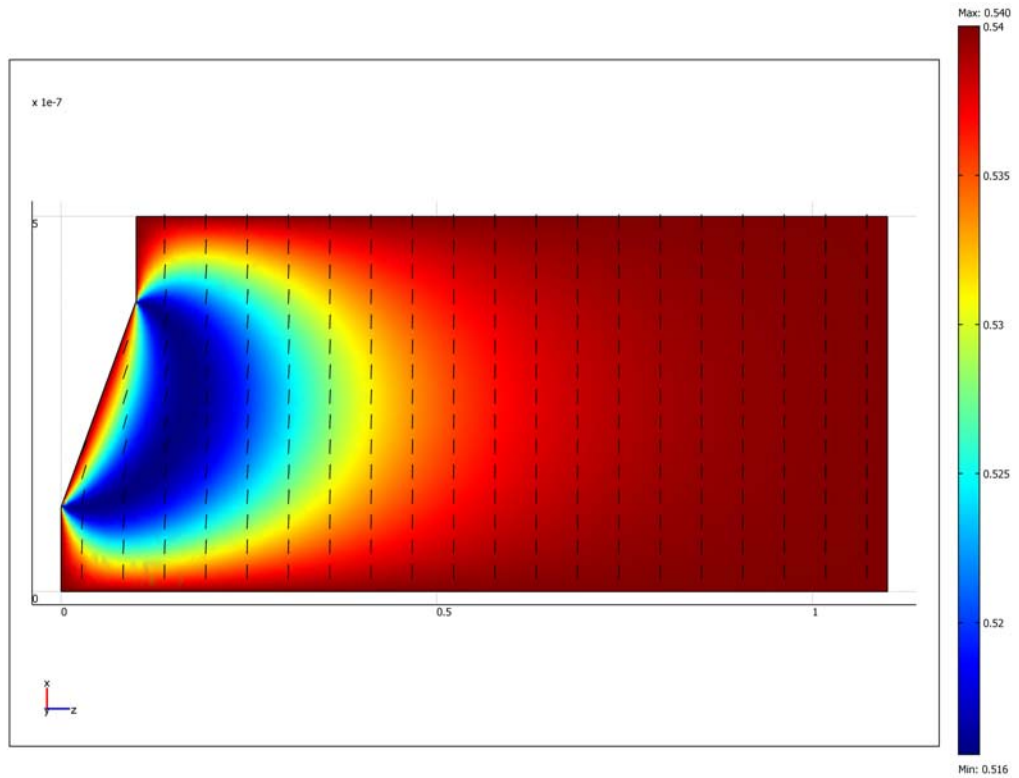


圖 5 週期 $1\mu\text{m}$ ，斜角 20° ，深度 100nm

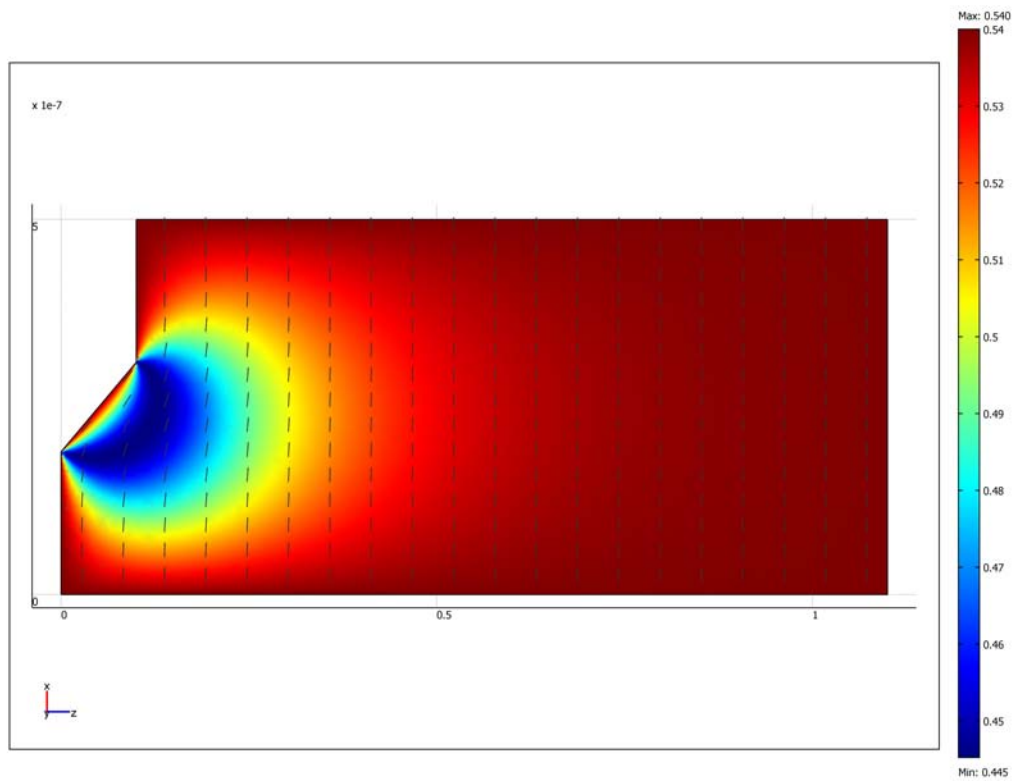


圖 6 週期 $1\mu\text{m}$ ，斜角 40° ，深度 100nm

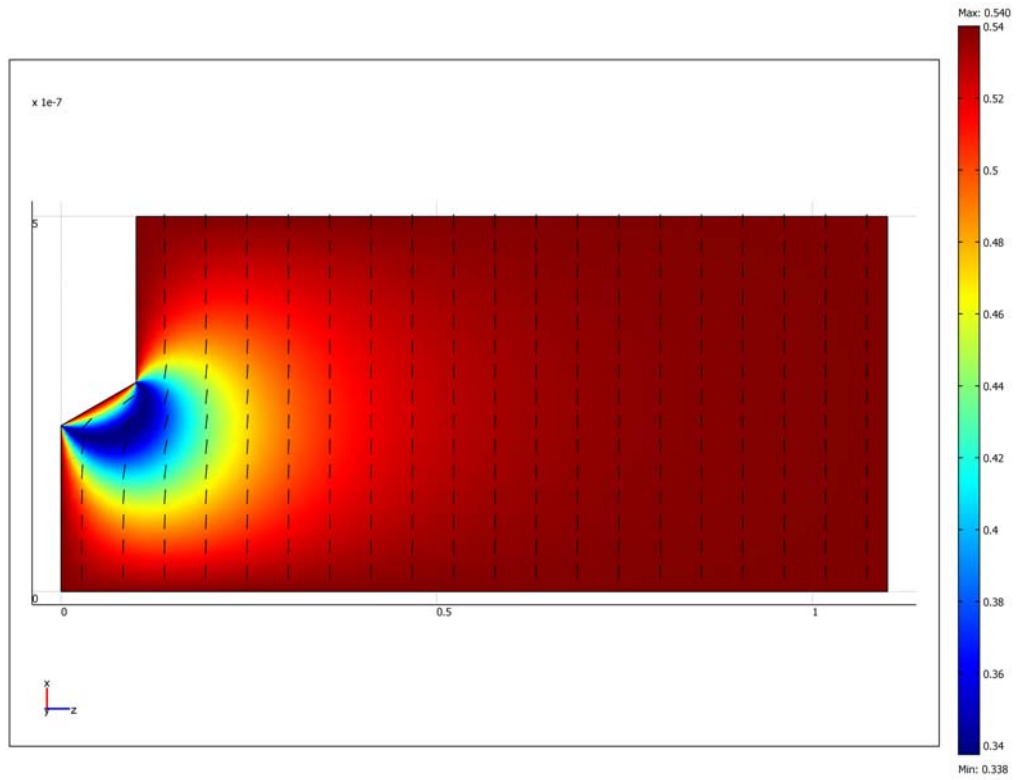


圖 7 週期 $1\mu\text{m}$ ，斜角 60° ，深度 100nm

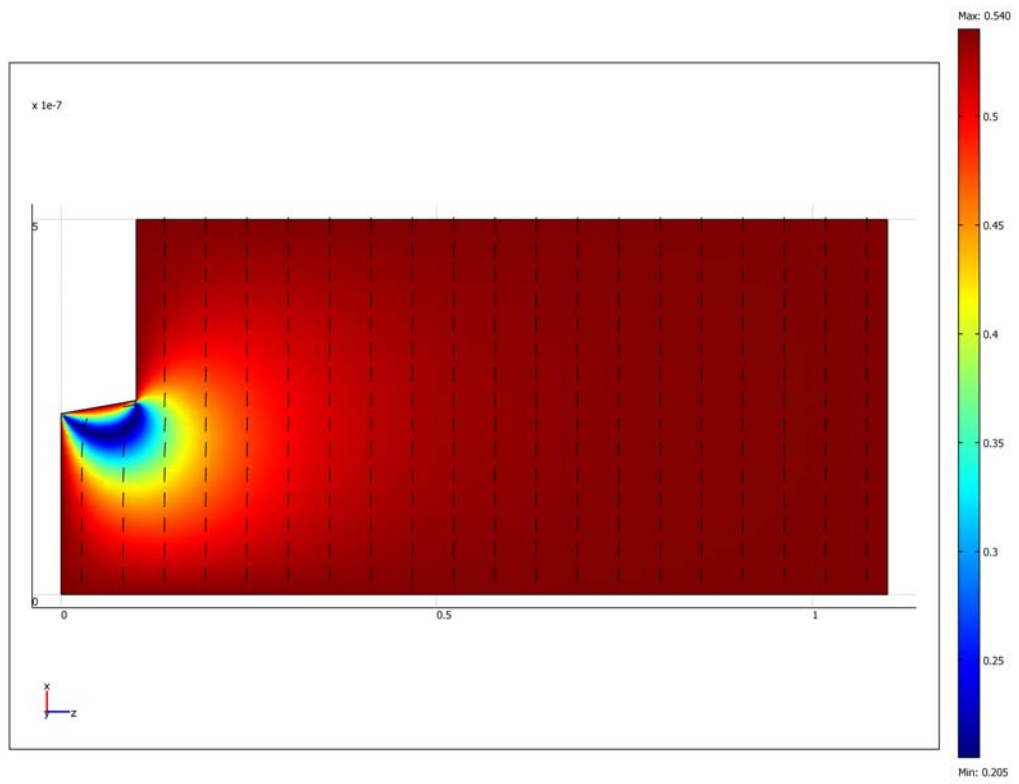


圖 8 週期 $1\mu\text{m}$ ，斜角 90° ，深度 100nm

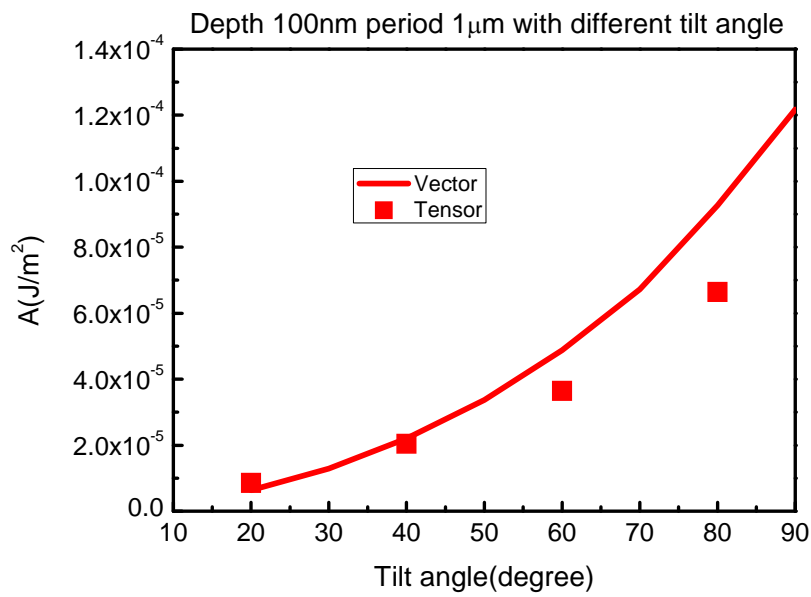


圖 9 週期 1 μ m，深度 100nm，不同斜角下，張量及向量法所得到的錨定能強度之比較



表 1 不同斜角下，總自由能中 f_d 和 f_{LdG} 兩項能量的比較

斜角	f_d (J)	f_{LdG} (J)
20°	1.661328×10^{-17}	$-5.303349 \times 10^{-16}$
40°	9.118832×10^{-18}	$-5.577405 \times 10^{-15}$
60°	5.107534×10^{-18}	$-5.488709 \times 10^{-15}$
80°	2.149069×10^{-18}	$-5.109784 \times 10^{-16}$