

【論文】

5CB 大気中蒸着による表面電位測定

福澤 雅弘、山本 圭佑*、石井 裕樹**、古川 英明**、
田口 大***、間中 孝彰***、岩本 光正***

Surface potential measurement of evaporated 5CB molecules

Masahiro FUKUZAWA, Keisuke YAMAMOTO*, Yuki ISHII**, Hideaki FURUKAWA**,
Dai TAGUCHI***, Takaaki MANAKA***, Mitsumasa IWAMOTO***

Abstract: In order to use liquid crystals as display materials, the control of the arrangement of molecule on substrate is important. Orientational ordering process was examined by the surface potential measurement, using 5CB (4-cyano-4'-pentylbiphenyl) liquid Crystal molecules. The experiment were carried out by changing the source temperature of vapor deposition, a vapor deposition time interval, and electrode metal.

Keywords : Liquid Crystal, Surface Potential, 5CB(4-cyano-4'-pentylbiphenyl)

1. はじめに

液晶が発見されてから 110 年あまりが経過したが、この 30 年の液晶に関する科学技術の発展は目覚しく、今後更なる飛躍が期待されている。液晶は、流動性と異方性を備えた物質であり、構造及び物性がユニークで、基礎科学的に興味深だけでなく、その合成・応用は表示素子、高強度・高弾性率繊維などの先端材料から細胞膜・DNA などのバイオに至るまで、広い分野に関連を持つ、きわめて魅力的な物質・材料である⁽¹⁾⁽²⁾。

携帯電話にさえ高画質液晶が利用されることから分かるように、現在有機材料を用いたデバイスとして最も成功を収めているものの一つが液晶ディスプレイである。携帯電話等の小型ディスプレイ用材料としてはネマチック液晶が主流であり、

科学、物理学、電気工学等、幅広い分野で研究されており、密度等を明らかにすることが重要である。液晶ディスプレイ技術の発展のためには、パネルに封入された液晶分子の性質は然ることながら、液晶分子の配向状態、基板の表面状態についても詳しく知る必要がある。ディスプレイ作製に関して表面状態がどのように影響して“液晶”を“液晶パネル”にするかは未だ問題が多い。現在、液晶分子の配向を決定付ける要因となる液晶と界面の相互作用については、未だ解明されていない部分が多い⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。

液晶材料に関する研究としては、現在、第 2 次高調波発生法(Second Harmonic Generation : SHG)を用いて、分子の傾斜角度等を解析し、求めることができる。また、SHG の持つ双極子が一方向を向いている際に大きな値を得られるという特性から液晶分子の持つ双極子の方向性や蒸着によって形成される層の累積過程を推測できる⁽⁸⁾。

そういった中で本研究では、大気中にて液晶分子である 5CB(4-cyano-4'-pentylbiphenyl)を基板に蒸着させ、その際基板表面に発生する表面電位

電気工学科

* 工学研究科電気工学専攻

** 工学部電気工学科

*** 東京工業大学電子物理工学専攻

の測定を行っている。実験内容としては、蒸着時間間隔、蒸発源温度、電極金属を変化させ、それぞれの変化における 5CB の電極界面近傍による膜分子の界面配向状態を測定し、測定結果について比較・検討及び考察を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

実験に用いた液晶分子である 5CB 分子の構造を Fig.1 に示す。液晶とは、固体(結晶相)と液体(等方相)の中間の状態である。5CB 分子の相転移系列としては、 $24^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ でネマチック相を示し、これ以下の温度では結晶相、以上の温度では等方相を示す。5CB 分子は、ネマチック相をとることで知られている。ネマチック相とは、構造分子の重心の分布として規則性はないが各分子の方向はある程度そろっている配列状態である。そのため光学的には一軸性を示しその光軸は平均分子長軸方向にあるこの相は鏡対象であり光学的に不活性である。ネマチック相の構造を Fig. 2 に示す。

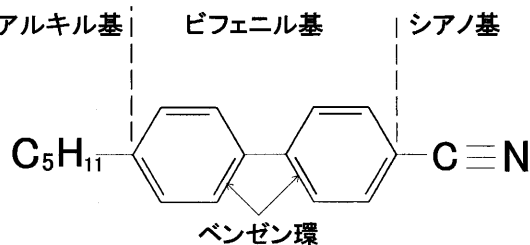


Fig.1 Molecule structure of 5CB

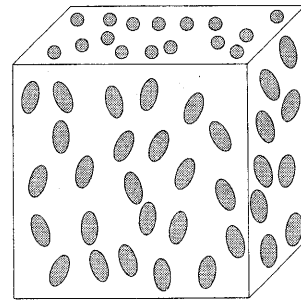


Fig.2 Structure of Nematic

2.2 実験装置

実験装置を Fig.3 に示した。実験装置では、蒸発源から蒸着させる基板までの距離を 150mm で測定を行っている。表面電位計のプロブ部分から基板までの距離は 6.4mm 一定としてある。基板は、超音波洗浄後乾燥させ、その後電極として Ag、Al、Au、Sn をそれぞれ約 3000 Å の厚さで真空蒸着を行い測定基板として用いた。発生した表面電位を表面電位計とペンレコーダーを用いて測定を行った。

2.3 実験方法

蒸発源となるホットプレートに 5CB 分子を $5\mu\text{l}$ 滴下し、表面電位計を用いて基板表面に対し、零調整を行う。調整終了後、ヒーターより蒸発源に目的の温度、 75°C 、 80°C 、 90°C をかける。そして円盤を回転させ測定側から蒸着側へ移し、目的の

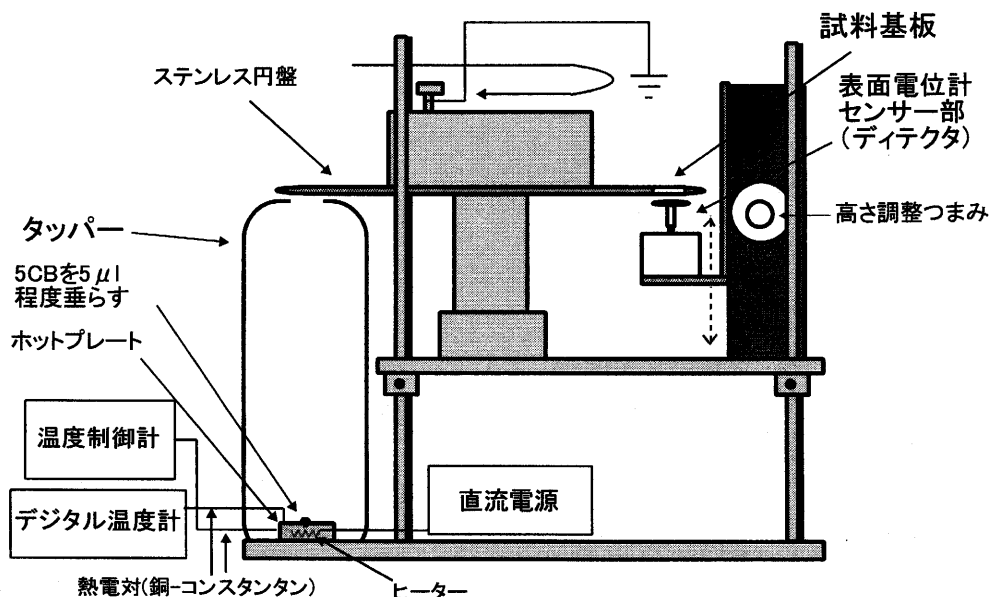


Fig.3 Surface potential measurement equipment

時間間隔、3分、5分、7分、10分、20秒、30秒、40秒毎に表面電位測定を行う。測定後は再度円盤を回転させ、蒸発源側へ移動させ、この動作を繰り返し行う。3分、5分、7分、10分毎の測定に関しては累計50分まで測定を行い、20秒、30秒、40秒毎の測定に関しては累計15分まで測定を行った。

3. 実験結果

3.1 蒸着時間間隔変化時の表面電位測定

Fig.4に蒸発源温度80°CのAu電極による蒸着時間間隔変化の表面電位特性を示す。蒸着時間が増すにつれて、全体的に電位が上昇している。時間間隔が大きいほうが、大きい表面電位の値を示している。すべての特性においても、飽和傾向が見られる。

3.2 蒸発源温度変化時の表面電位測定

Fig.5~8にAg、Al、Au、Sn電極基板における蒸発源温度(75°C、80°C、90°C)を変化させた表面電位特性を示す。

ここでの値は実験を行った回数の平均を取っている。平均の幅を線で示している。これらの特性図からでは、温度に対する基板表面に発生する電位の違いは顕著には現れていない。しかし、平均の幅を見ると、Al、Sn電極基板を用いた場合は他の電極より狭いことが分かる。飽和関係としてはAg電極基板では6分付近、Al電極基板では5分付近、Au電極基板では10分付近、Sn電極基板では5分付近より飽和の傾向があることが分かった。

3.3 電極金属変化時の表面電位測定

Fig.9~11にそれぞれ、75°C、80°C、90°Cにおける電極金属(Ag、Al、Au、Sn)を変化させた際の表面電位特性を示している。こちらも平均を取っており、平均の幅を線で示している。

これらの特性図より、すべての温度においてAu電極基板の場合が最も大きい表面電位の値を示しており、Al、Snの値が小さな値を示している。蒸発源温度が上昇するにあたって、すべての電極基

板の表面電位の値は短い時間で急上昇し飽和に向かう。Al、Sn電極基板の表面電位の値に関しては、蒸発源温度に関係なく、ほぼ一定になっている。Au、Ag電極基板の表面電位の値に関しては、蒸発源温度が上昇するに従って表面電位の値も上昇している。更に、蒸発源温度、電極基板が変化しているにも関わらず、すべての場合において飽和傾向が見られる。

平均の幅に関しても、Al、Sn電極基板の場合では他の電極基板より、温度変化による幅が短く値として安定していることが分かった。

4. 検討及び考察

5CB分子を大気中において基板表面に蒸着させ、蒸着時間間隔、蒸発源温度、電極金属変化による測定結果より検討及び考察を行った。

4.1 蒸着時間間隔変化特性について

Fig.4の特性図から、どの蒸着時間間隔についても、時間が増加するにつれ表面電位が増加している。このことから基板表面に5CB分子が付着していることは明らかである。ここで時間間隔によって、発生している電位に変化が現れている。それは、タッパー内に5CB分子が充満することによって、5CBがもつ双極子により反発や打ち消し効果があり、測定間隔の違いにより、間隔が短いほうがうまく層が形成されず、電位の値が低くなっていると考えられる。

4.2 蒸発源温度変化特性について

Fig.5~8の特性図から、蒸発源温度変化による大きな表面電位の相違は見られない。これは、蒸発源の温度が75°C以上になると、5CB分子の蒸発があまり変化しないためではないかと考えられる。しかし、顕著には現れていないが、蒸着開始からの表面電位の値を見ると、90°Cの蒸発源温度が他の温度よりも急激な上昇を見せている。よって、5CB分子には、若干ではあるが、温度に対する依存性があると考えられる。以後、今までの温度に加え、更に他の温度において測定を行うことに

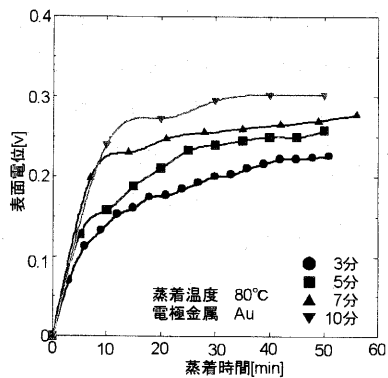


Fig.4 Surface potential characteristic of evaporation time

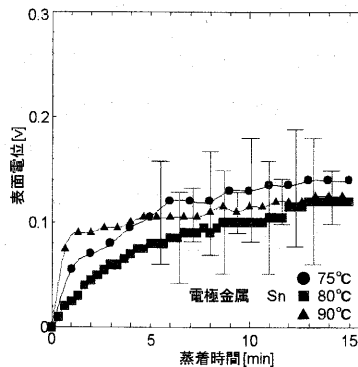


Fig.8 Surface potential characteristic of temperature change of evaporation of Sn

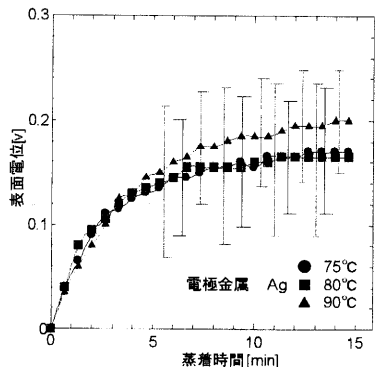


Fig.5 Surface potential characteristic of temperature change of evaporation of Ag

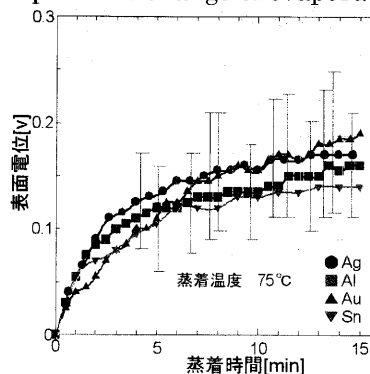


Fig.9 Surface potential characteristic of Electrode metal change of 75°C

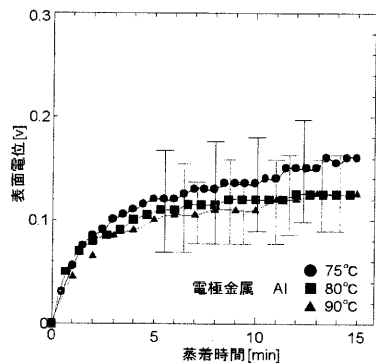


Fig.6 Surface potential characteristic of temperature change of evaporation of Al

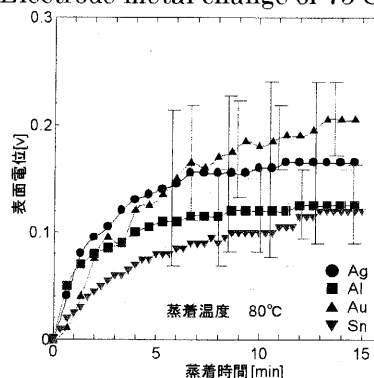


Fig.10 Surface potential characteristic of Electrode metal change of 80°C

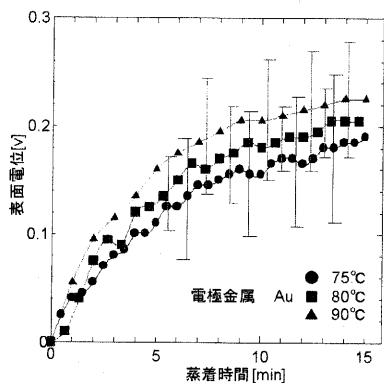


Fig.7 Surface potential characteristic of temperature change of evaporation of Au

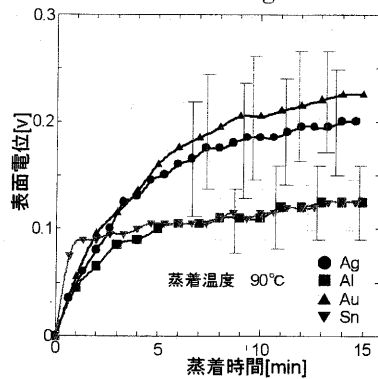


Fig.11 Surface potential characteristic of Electrode metal change of 90°C

よって 5CB 分子の温度依存特性を詳細に検討を行っていく。

4.3 電極金属変化特性について

Fig9～11 に示した特性図より、75℃に関しては、表面電位の値は $Au > Ag > Al > Sn$ 、80℃に関しては同様に $Au > Ag > Al > Sn$ 、90℃に関しては、 $Au > Ag > Al = Sn$ のようになっていることが分かる。電極金属が変わることによって、表面電位の値が変化している原因としては、仕事関数による影響が考えられる。仕事関数とは、電子を取り出すために必要な最小限のエネルギーであることから、仕事関数の大きい物質は表面電位が小さくなると考えられる。各金属における仕事関数値を Table.1 に示す⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

よって、仕事関数通りならば、発生する表面電位の値は $Ag > Al > Sn > Au$ のようになるはずである。しかし、本実験の結果とは異なっている。ここで、Table.1 の値を利用し、仕事関数・表面電位特性図を Fig.12 に示した。Fig.12 の(a)には、秒ごとに測定を行った際の値、(b)には分ごとに測定を行った値を示している。

Table.1 Work function

電極	仕事関数[eV]
Al	4.28
Ag	4.26
Sn	4.42
Au	5.1

Fig.12 より、Au 電極基板の値を除けばある程度ではあるが、仕事関数値に沿っており、仕事関数が大きくなるにつれて、表面電位の値は減少している。Au 電極基板の表面電位の値が大きくなっている原因としては、Au 電極基板以外の電極基板に酸化膜が形成されているのではないかと考えられる。酸化膜が形成されることによって、電子の動きが抑制されるため、Au 電極基板以外の電極基板の表面電位の値が減少していると考えられる。また、仕事関数値には、あまり差がない Ag と Al の表面電位の違いは、Al が持つ酸化しやすい特性のため、Ag の値よりも減少しているのではないかと考えられる。

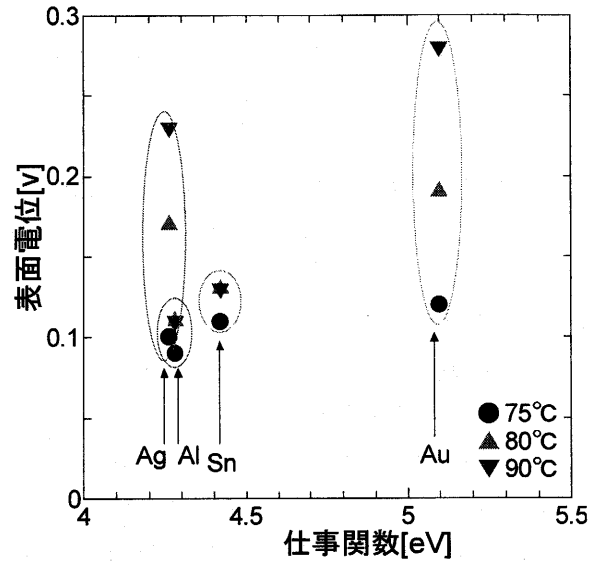


Fig.12 (a) Surface potential -Work function characteristic (I)

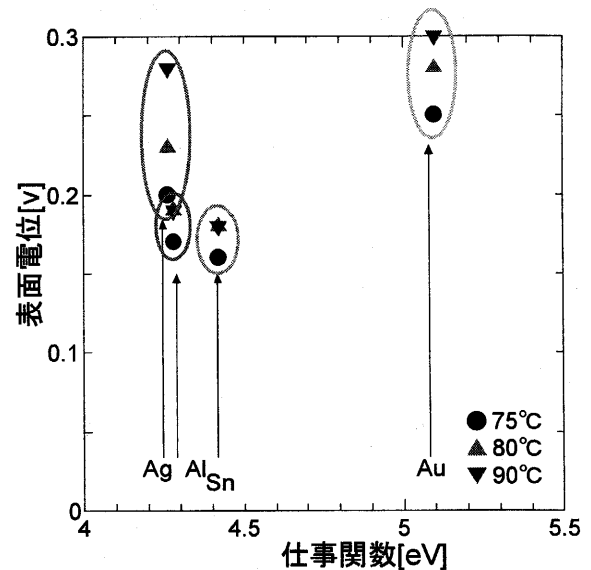


Fig.12 (b) Surface potential -Work function characteristic (II)

4.4 分子の配向状態

今までの結果より、すべての実験結果において蒸着時間が増加するにつれて表面電位の値が飽和するという結果が得られている。これは、層が累積されるに連れて、基板表面からの表面力が低下し、5CB 分子が持つ双極子モーメントの影響だけでは、累積することができず、撥水効果を持つため飽和すると考えられる。

5. 結論

今回の研究にて得られた結果をもとに、検討考察を行って、下記に結論を示す。

- (1) 蒸着時間間隔を長くするにつれて、基板表面に発生する表面電位の値が上昇することが分かった。
 - (2) 蒸発源の温度を変化させた際の表面電位の変化は現時点では、顕著な変化は現れなかった。
 - (3) 電極基板を変化させることによって生じる、表面電位の変化は、Au 電極基板の場合に最大値を示すことが分かった。更に Au 電極基板を除いたすべての場合において仕事関数に依存していることが分かった。
 - (4) ある一定時間を過ぎると、基板表面に発生する表面電位の値について飽和の傾向がみられることが分かった。
- 6) 宇戸 禎仁：「三相電界印加によるネマチック液晶の分子再配向」電気学会全国大会 講演論文集 [2] pp646 (2000)
 - 7) 澤田 温：「液晶材料の誘電特性・絶縁特性に関する検討」電気学会全国大会 講演論文集 [2] pp139 (2003)
 - 8) Drevensek Olenik：「Structure and polarity of 8CB films evaporated onto solid substrates」THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL E 11,pp169~pp175 (2003)
 - 9) H.B Michaelson：J.Appl.Phys.,24,439(1977)
 - 10) 塚田 捷：「仕事関数」共立出版(1983)

最後に、本研究にご助言を頂いた東京工業大学電子物理工学専攻の岩本研究室の方々に深く感謝致します。また、ともに実験を行ってきた本研究室の皆さんに感謝します。

<参考文献>

- 1) 液晶便覧編集委員会：「液晶便覧」丸善株式会社(2000)
- 2) 吉野 勝美：「垂直配向した強誘電性液晶の広視野角特性」電気学会誌 A 124 巻 4 号 (2004)
- 3) 比嘉 一：「表面電位および SHG 測定による蒸着液晶単分子膜の界面分子配向に関する研究」東京工業大学 理工学研究科 修士論文 2003
- 4) 田口 大：「偏光吸光度測定による大気中蒸着薄膜成長過程のその場観察」東京工業大学 理工学研究科 修士論文 2004
- 5) 中西 祐司、宇戸 禎仁：「電解液中の液晶の電気工学応答」電気学会全国大会 講演論文集 [2] pp127 (2004)