

【論文】

5CB 大気中蒸着による表面電位測定(II)

山本 圭佑*、園田 大輔**、高瀬 旭**、
田口 大***、間中 孝彰***、岩本 光正***、福澤 雅弘

Surface potential measurement of evaporated 5CB molecules(II)

Keisuke YAMAMOTO*, Daisuke SONODA**, Akira TAKASE **,
Dai TAGUCHI***, Takaaki MANAKA***, Mitsumasa IWAMOTO***, Masahiro FUKUZAWA

Abstract: For the practical use of liquid crystal as a display materials, the control of arrangement of molecules on substrates is important. We measured surface potential 5CB (4-cyano-4'-pentylbiphenyl) liquid crystal molecules on various metal electrodes. The experiments were carried out at various substrate temperature and various vapor deposition time interval.

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

1. はじめに

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事からも分かるように、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物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、界面状態を明らかにする事が重要である。液晶ディスプレイ技術の発展の為には、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。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、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。その他に、回折光学素子に関する研究にも使用されている^{(8),(9)}。

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の測定を行っている。実験内容としては、昨年度、蒸発源温度変化の実験を行い、若干ではあるが、蒸発源温度が上昇するにつれて、得られる表面電位の値が高くなることを明らかにした。本年度は

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

蒸着時間間隔、基板温度、電極金属を変化させ、5CB による電極界面近傍の膜分子界面配向状態を測定した為、測定結果について比較し、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 5CB 液晶分子の構造を 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、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

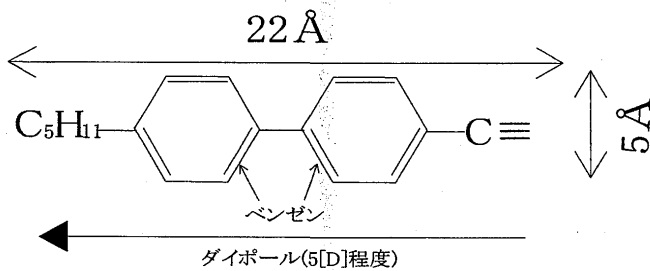


Fig.1 Molecule structure of 5CB

鏡面対象であり光学的に不活性である。本実験で使用した基板は $13\times 28\times 0.8(\text{mm})$ である。

2.2 実験装置

実験装置を Fig.2 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 で測定を行った。表面電位計のプロー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、超音波洗浄を用いて乾燥させ、その後電極として Ag,Al,Au,Sn をそれぞれ約 3000 Å の厚さで真空蒸着し測定基板とした。発生した表面電位を表面電位計, WE7000 を通して PC に保存して測定を行った。

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、基板に温度を印加するために、交流電源、スライダックを用いて温度をかける。基板温度は 30°C 、 35°C 、 40°C となっており、熱電対銅-コンスタンタンにおいて測定している。目的の基板温度になったら、ヒーターを用いて蒸発源に 80°C 一定とし温度をかける。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

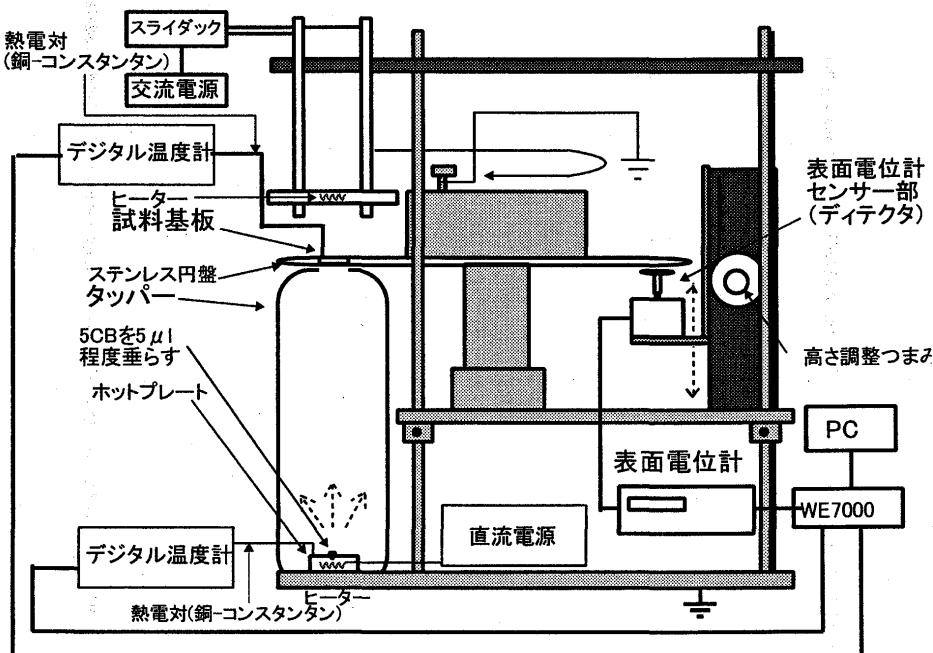


Fig.2 Surface potential measurement equipment

行う。測定後は再度円盤

を回転させ、蒸発源側へ移動させ、この動作を繰り返す。3分、5分、7分、10分毎の測定は累計50分まで測定を行い、20秒、30秒、40秒毎の測定は累計15分まで測定を行った。

3. 実験結果

3.1 基板温度変化時の表面電位測定

Fig.3~6 に各電極基板による基板温度変化の表面電位特性を示す。特性図より、基板温度 90℃における表面電位の値が最も小さく、30℃、35℃は大きい結果が得られた。全体的に見て蒸着時間が増すにつれて電位が上昇し、ある程度蒸着したところで、飽和の傾向が見られることが分かる。

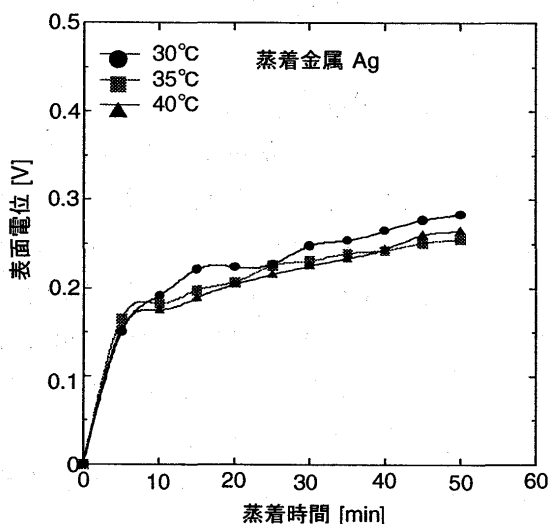


Fig.3 The surface potential characteristic in substrate temperature change of Ag

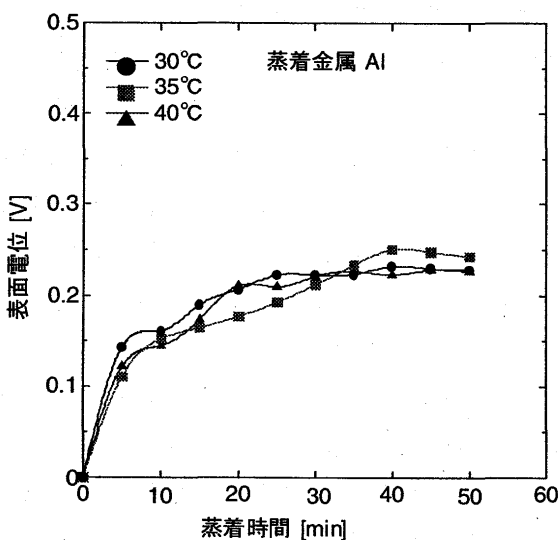


Fig.4 The surface potential characteristic in substrate temperature change of Al

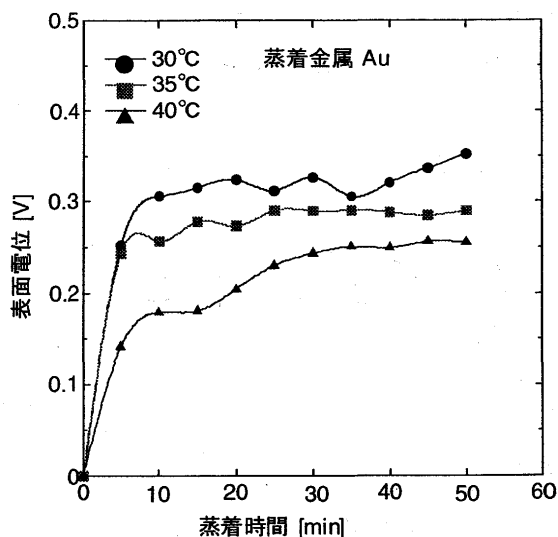


Fig.5 The surface potential characteristic in substrate temperature change of Au

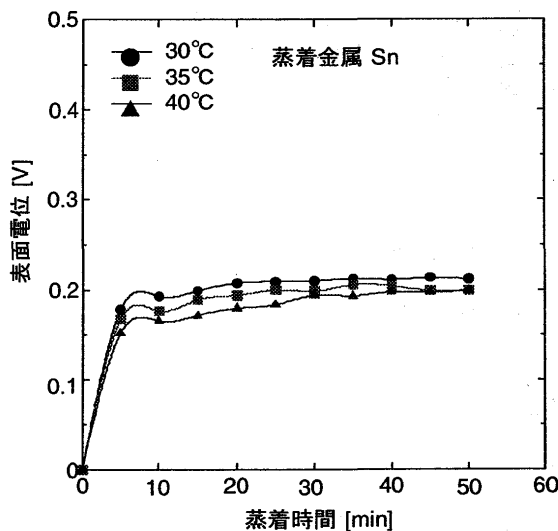


Fig.6 The surface potential characteristic in substrate temperature change of Sn

3.2 電極金属変化時の表面電位測定

Fig.7~9 に基板温度 30℃、35℃、40℃それぞれ、電極金属変化時の表面電位特性図を示す。結果より、Au 電極基板の値が最も大きく、 $Ag > Al > Sn$ 電極基板のように表面電位の値が得られている。よって大気中にて、5CB 分子を大気中蒸着することにより、各金属における電極依存性があることが分かる。

こちらのグラフにおいても、電位は蒸着開始後、表面電位が急激に上昇し、最後には飽和するといった傾向が見られた。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る。

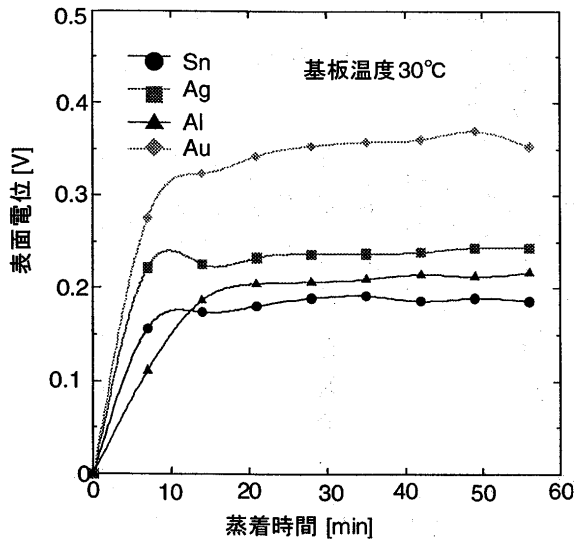


Fig.7 Surface potential characteristic of Electrode metal change of 30°C

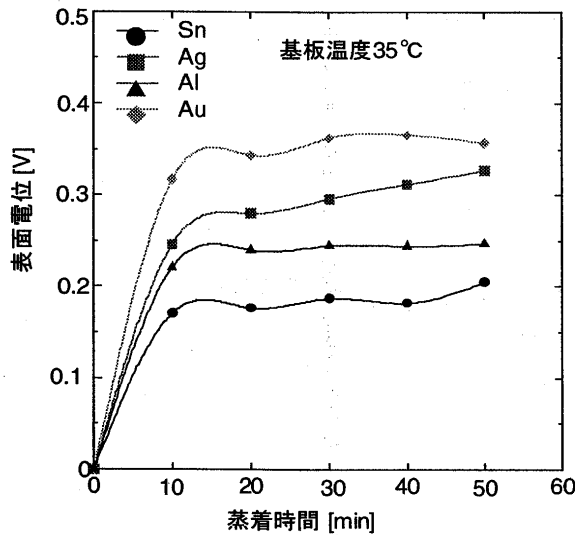


Fig.8 Surface potential characteristic of Electrode metal change of 35°C

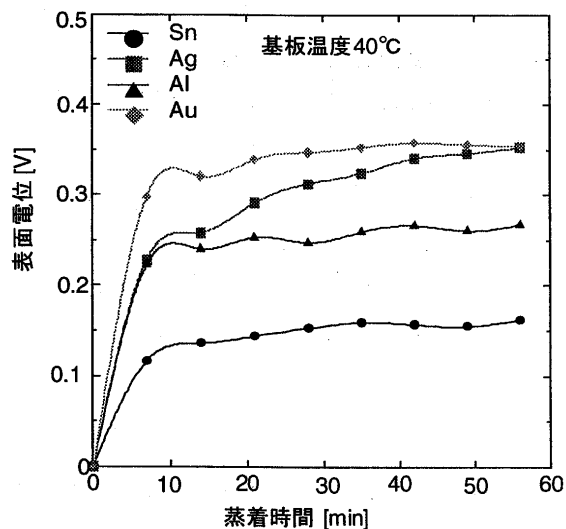


Fig.9 Surface potential characteristic of Electrode metal change of 40°C

4. 検討及び考察

4.1 表面電位による飽和特性について

Fig.3~6 までの、基板温度変化測定についても、Fig.7~9 の電極金属変化測定についても、大気中蒸着後に急激な上昇を見せ、その後、飽和するという傾向が見られている。急激に上昇した理由としては、何も付着していない基板の上に 5CB 分子が付着することにより第 1 層目が形成されたため急激に上昇しており、飽和については、2 層目以降は分子がネマチック相を示すため垂直に近い形で付着していると考えられ、双極子をもつため、電極同士が打ち消しあっているために、測定によって得られる表面電位が上昇せずに、飽和するといった結果が得られたのではないかと考えられる。

4.2 基板温度変化特性について

Fig.3~6 の特性図より、基板温度変化により基板温度 40°C の場合に小さな表面電位が得られ、その他の基板温度については若干大きな表面電位が得られた。これは 5CB 分子の持つ相転移温度が 24°C~35°C でネマチック相を示し、35°C を超えると、等方相(液状)になってしまう為、多くの分子が配列をなさずにバラバラに付着し、層をうまく形成しにくい為、このような等方相温度である基板温度 40°C の場合において、表面電位が小さいという結果が得られたのではないかと考えられる。

4.3 電極金属変化特性について

Fig.7~9 に示した特性図より、基板温度 30°C、35°C、40°C すべてにおいて、Au 電極基板が最も大きい表面電位を示しており、続いて Ag、Al、Sn の順となっている。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。各金属における仕事関数値を Table.1 に示す^{(10),(11)}。

よって、仕事関数とおりならば、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.10 に示した。

Table.1 Work function

Al	4.28 eV
Ag	4.26 eV
Sn	4.42 eV
Au	5.10 eV

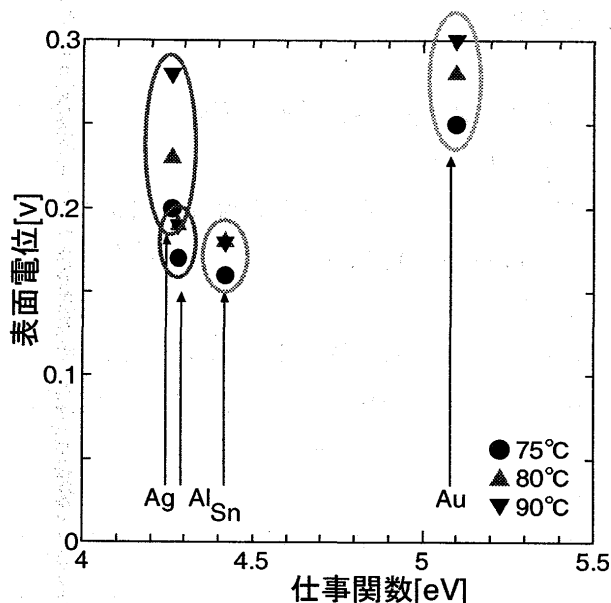


Fig.10 Surface potential-Work function characteristic

この特性図 Fig.10 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。

そこで、本実験で使用している電極自体が仕事関数に準じているのかを調べるため、最も大きく出た Au 電極基板をベースとし、Au 電極基板上に各電極を真空蒸着し表面電位を測定した。この測定に用いた電極配置の寸法 20×50×13(mm)を Fig.11 に示し、また測定結果を Fig.12 に示す。

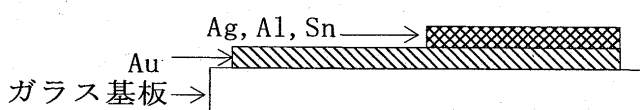


Fig.11 Electrode board

この結果より Ag 電極基板が他の電極基板と比較して、極端に小さい結果が得られた。Ag 電極以

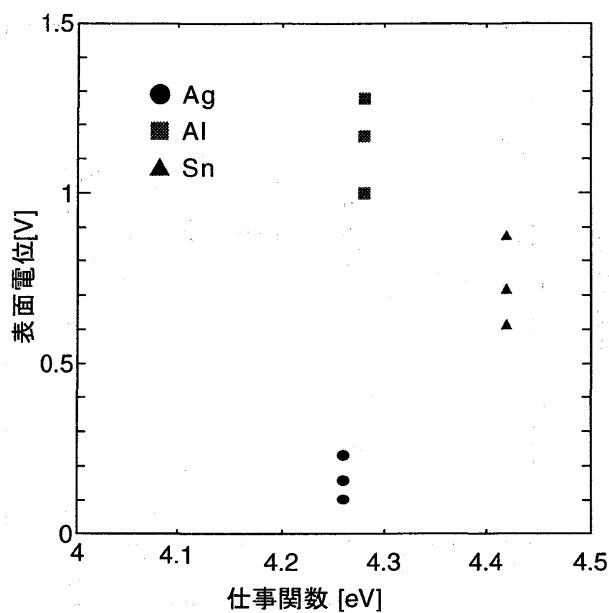


Fig.12 Surface potential-Work function characteristic II

外は、仕事関数に準じている結果が得られている。大気中実験においては、Ag 電極基板は、Au 電極基板の次に大きな表面電位が得られていたが、本測定において、小さな値が得られている要因としては、現時点では Ag 電極基板に 5CB 分子が付着しやすい性質があるのではないかと考えられる。

次に、Fig.10 において Au 電極基板が大きな値が得られた要因として Au 電極基板以外の電極基板表面に酸化膜が形成されているのではないのかと考えることができ、電極基板表面に酸化膜が形成されることで、電子の動きが抑制され、測定する表面電位の値が減少をしているのではないかと考えられる。3、6、9、12 日とそれぞれ酸化した場合の表面電位を測定し、結果を Fig.13 に示す。

Fig.13 の特性より、Ag が最も大きく、Sn、Al といった順に大きい電位が得られた。この特性図より現時点では、酸化日数を増やしても、各電極金属における、表面電位は大きくは変動しないことが分かる。電極金属では Ag が最も大きな表面電位が得られ、続いて Al、Sn という結果が得られた。これは大気中蒸着実験の結果、Ag>Al>Sn とも、仕事関数比較の測定結果 Al>Sn>Ag とも異なる結果である。これにより、Ag 電極は他の電極金属より、酸化の影響を受けにくく、5CB 分子が付着しやすいのではないかと現時点では考えられる。

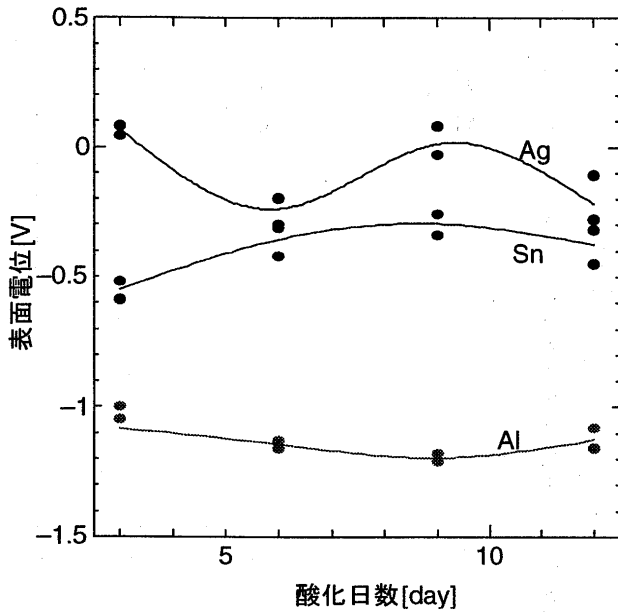


Fig.13 Oxidization days-surface potential characteristic

さらに Sn 電極は酸化に対する影響が大きいと考えられる為、基板表面に酸化膜が形成され、5CB 大気中蒸着測定を行っている際に、小さな表面電位しか得られなかったと考えられる。

上記のような、仕事関数、酸化の要因から、5CB 大気中測定を行った際の表面電位が各電極金属に電極依存性を示し、それぞれによって異なる結果が得られたのではないかと考えられる。現時点では Au 電極基板が大気中蒸着実験にて最も大きな表面電位が得られたことについては、現在検討中である。

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) 飽和傾向については、層を作りネマチック相が形成され、表面に対して 5CB 分子がもつ双極子によって、打ち消しあい、表面電位が上昇できず、飽和することが分かった。
- (2) 基板温度を変化させた際の表面電位の変化は液晶分子が持つ相転移温度に大きく依存し、液晶ネマチック相を示す場合には比較的分子が垂直に近い形で付着している為、大きな電

位が得られているが、等方相になることで、表面電位が減少することが分かった。

- (3) 電極基板を変化させることによって表面電位の値が異なる原因としては、少なからず仕事関数及び酸化膜に関係していることが分かった。

<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)
- 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) 武田 棟一：「液晶を用いた回折光学素子の作製と光学特性解析」電子情報通信学会論文誌 C Vol.J89-C pp25-33
- 10) H.B Michaelson：J.Appl.Phys.,24,439(1977)
- 11) 塚田 捷：「仕事関数」共立出版(1983)