

【論文】

5CB 大気中蒸着温度変化による表面電位測定

福澤 雅弘、園田 大輔、藤本 靖広、山形 壮弥、
田口 大*、間中 孝彰*、岩本 光正*

Temperature dependence on surface potential of evaporated 5CB molecules

Masahiro FUKUZAWA, Daisuke SONODA, Yasuhiro FUJIMOTO, Takaya YAMAGATA,
Dai TAGUCHI*, Takaaki MANAKA*, Mitsumasa IWAMOTO*

Abstract: Control of orientational alignment of molecule on substrate is important in liquid crystal applications. In this report, orientational ordering process was examined by surface potential measurement, using evaporated 5CB (4-cyano-4'-pentylbiphenyl) liquid crystal molecules. The experiments were carried at various substrate temperatures, evaporation temperatures, and others, using various metal electrodes.

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

1. はじめに

液晶とは気体、液体、固体の3態のどれにも属さず、液体の流動性と固体（結晶）の光学的性質を併せ持つものであり、基礎科学的に興味深いだけでなく、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極めて魅力的な物質・材料である⁽¹⁾。

数年前までは視野角や応答速度などが弱点と言われていた液晶ディスプレイだが、現在ではそれらも大分改善され、ノートパソコン、携帯ゲーム機、携帯電話等至る所で使用されている。このような小型ディスプレイ用材料としてはネマティ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事ながら、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す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⁽²⁾⁻⁽⁶⁾。

液晶材料に関する研究としては、現在、光第二次高調波発生法(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。

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、昨年度は、蒸発源温度を80℃一定とし、基板温度を変化させて実験を行い、若干ではあるが、基板温度が高くなるにつれて、表面電位の値は減少する事が明らかになった。

本年度は、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

電気工学科

* 東京工業大学電子物理工学専攻

態を測定した為に、測定結果について比較を行い、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°C ～ 35°C でネマティック相を示し、以下の温度では結晶相、以上の温度では等方相を示す。5CB 分子はネマティック相とは、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揃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。

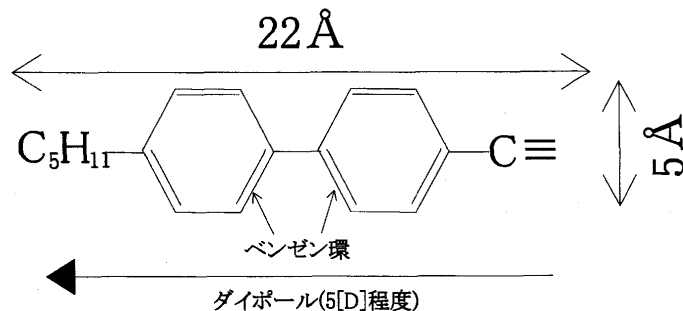


Fig.1 Molecule structure of 5CB

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 3000 \AA 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。

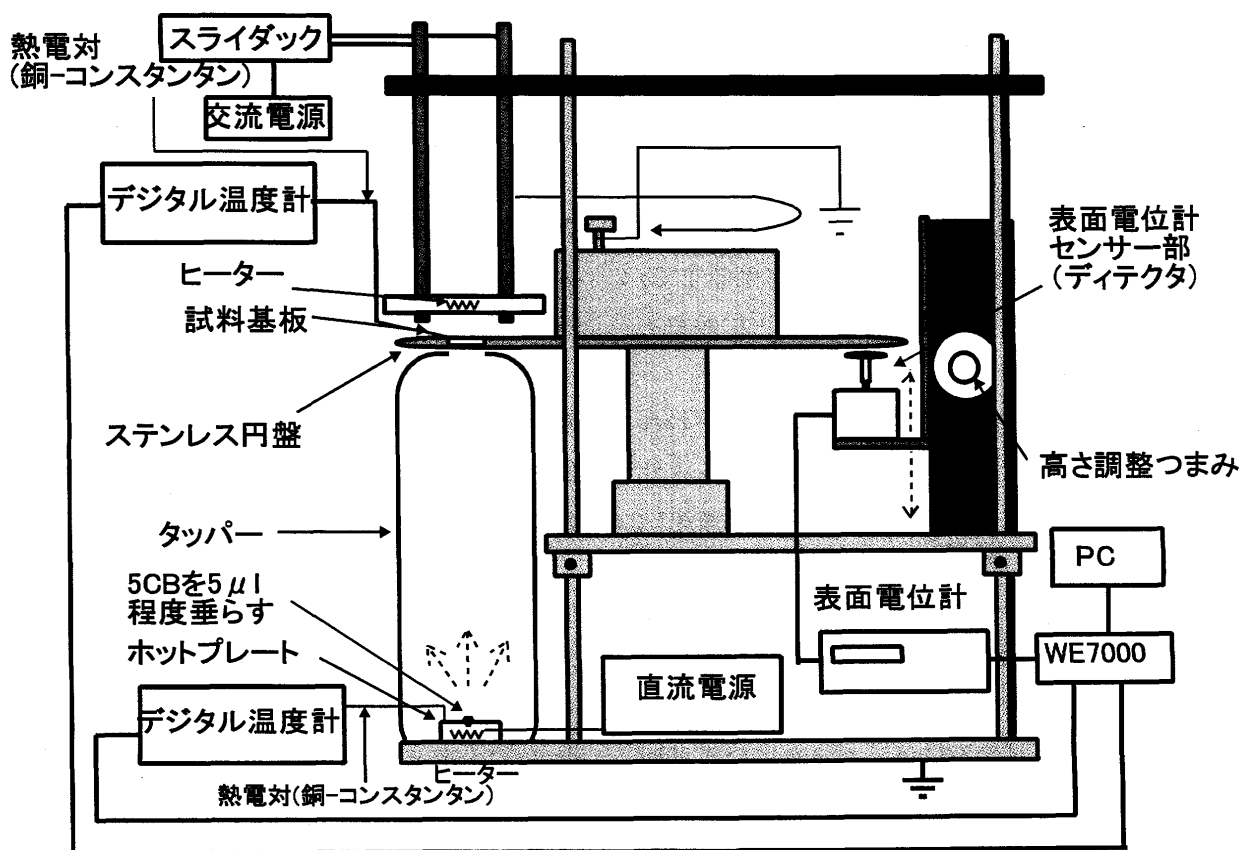


Fig.2 Surface potential measurement equipment

2.3 実験方法

蒸発源となるホットプレートに5CBを5 μ 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。零調整終了後、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 $^{\circ}$ C、35 $^{\circ}$ C、40 $^{\circ}$ Cとなっており、熱電対は銅-コンスタンタンを用いて測定をしている。目的の基板温度になったら、ヒーターを用いて蒸発源温度を75 $^{\circ}$ Cまたは90 $^{\circ}$ 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、20秒、30秒、40秒、3分、5分、7分、10分毎に表面電位の測定を行う。この時の表面電位は表面電位計、WE7000を通しPCに保存される。そして、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。秒毎の測定は累計15分まで測定を行い、分毎の測定は累計50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図を示す。特性図より、どの金属においても基板温度40 $^{\circ}$ Cにおける表面電位の値が最も小さくなり、30 $^{\circ}$ C、35 $^{\circ}$ Cでは40 $^{\circ}$ Cよりも大きな値が得られた。全体的に見て蒸着時間が増加するにつれて表面電位が上昇し、ある程度蒸着したところで、表面電位の値が大きく変化せず飽和の傾向が見られることが分かった。Ag、Au電極基板において基板温度を変化させると若干ではあるが表面電位に差が見られた。しかし、Al、Sn電極基板においては基板温度を変化させても表面電位に大きな差は見られなかった。

3.2 蒸発源温度変化時の表面電位測定

Fig.3~6の特性図の蒸発源温度が75 $^{\circ}$ C、80 $^{\circ}$ C、90 $^{\circ}$ Cと上昇するにつれて表面電位の値も若干ではあるが上昇する傾向が見られることが分かる。しかし、蒸発源

温度75 $^{\circ}$ Cと80 $^{\circ}$ Cでは表面電位の値に大きな差は見られなかった。

またFig.7~9より、蒸発源温度75 $^{\circ}$ Cの場合、20分程度で飽和する傾向が見られ、90 $^{\circ}$ Cの場合では、10分程度で飽和する傾向が見られた。

3.3 電極金属変化時の表面電位測定

Fig.7~9に基板温度30 $^{\circ}$ C、35 $^{\circ}$ C、40 $^{\circ}$ C、蒸発源温度75 $^{\circ}$ C、90 $^{\circ}$ Cにおける電極金属変化時の表面電位特性図を示す。結果より、Au電極基板の表面電位の値が最も大きく、Ag>Al>Sn電極基板の順で表面電位の値が得られた。よって大気中において、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事が分かる。

また、特性図より、蒸発源温度75 $^{\circ}$ C、90 $^{\circ}$ C共に、表面電位は蒸着開始後に急激に上昇し、Ag、Au電極基板においては若干ではあるが表面電位が上昇し続けるという結果が得られ、Al、Sn電極基板では飽和してしまい安定した表面電位の値が得られた。しかし、最終的にはどの金属も飽和するという傾向が見られた。

この特性図において蒸発源温度90 $^{\circ}$ Cは実線のみで表し、75 $^{\circ}$ Cはプロットと実線で表している。

4. 検討及び考察

4.1 基板温度変化について

Fig.3~6の特性図より、基板温度40 $^{\circ}$ Cの場合には30 $^{\circ}$ C、35 $^{\circ}$ Cに比べ表面電位が小さくなるという結果が得られた。これは5CB分子の持つ特徴として、温度が24 $^{\circ}$ C~35 $^{\circ}$ Cでネマティック相を示し、35 $^{\circ}$ C以上では等方相(液相)に変化する為に、基板温度40 $^{\circ}$ Cの場合において、5CB分子の配列が上手くいかず基板にバラバラに付着し、層を形成しにくくなった為に、表面電位の値が30 $^{\circ}$ C、35 $^{\circ}$ Cに比べ小さくなったのではないかと考えられる。また、基板温度35 $^{\circ}$ Cの場合において、表面電位の値が30 $^{\circ}$ Cより小さく、40 $^{\circ}$ Cより大きくなったのは、ネマティック相と等方相の両方の性質を示したため、このよ

うな結果になったのではないかと考えられる。

4.2 蒸発源温度変化について

Fig.3~9 の特性図より、蒸発源温度 75°C の場合には表面電位が 90°C の時に比べ小さくなるという結果が得られた。これは 5CB 分子が 71°C 付近で蒸発する為、蒸発した量が少ない為に表面電位の値が蒸発源温度 90°C の場合に比べ小さくなったのではないかと考えられる。また、蒸発源温度 75°C と 80°C に大きな差が見られなかったのは 5CB 分子の蒸発量に大きな差が無かった為と考えられる。

蒸発源温度 90°C の場合に蒸着開始時の表面電位の値を見ると他の温度よりも急激に上昇するという結果が得られた。これは若干ではあるが、5CB 分子には、温度依存性があるのではないかと考えられる。

4.3 電極金属変化について

Fig.7~9 の特性図より、基盤温度 30°C、35°C、40°C 全てにおいて、Au>Ag>Al>Sn 電極の順で表面電位が大きくなるという結果が得られた。電極金属の変化によって、表面電位の値が変化している原因として、仕事関数の異なる影響が考えられる。仕事関数とは、電子を取り出す為に必要な最小限のエネルギーである事から、仕事関数の値が大きい物質では表面電位の値が小さくなるのではないかと考えられる。各金属の仕事関数値は、Al が 4.28eV、Ag が 4.26eV、Sn が 4.42eV、Au が 5.10eV となっている⁷⁾。

よって、仕事関数値通りならば、発生する表面電位の値は Ag>Al>Sn>Au の順に高くなるはずである。しかし、本実験の結果を見ると Au>Ag>Al>Sn の順に表面電位の値が大きくなっているのが見れ取れる。Au 電極以外の電極を比較して見ると、表面電位の値は仕事関数値に沿っており、仕事関数値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。酸化膜の形成によって、電子

の動きが抑制されるために、Au 電極基板以外の電極基板の表面電位の値が減少したのではないかと考えられる。また、仕事関数値ではあまり差が見られない Ag と Al の表面電位の値に違いが見られたのは、Al の酸化をしやすいという特性のために Ag の表面電位の値よりも減少するという結果が得られたのではないかと考えられる。

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かを調べるために、表面電位の値が最も大きい 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、その表面電位の測定を行った。この測定に用いた電極の寸法 20×50×13(mm) を Fig.10 に示し、また実験結果を Fig.11 に示す。

この結果より、Ag 電極基板を他の電極基板と比較すると、極端に小さくなるという結果が得られた。仕事関数値に順ずるならば Ag 電極基板の表面電位の値が最も大きくなり、Au 電極基板の表面電位が最も小さくなると考えられる。大気中実験においては、Ag 電極基板は Au 電極基板の次に表面電位の値が大きくなるという結果が得られていたが、本測定において Ag 電極基板の表面電位の値が小さくなった要因としては、現時点では Ag 電極基板に 5CB 分子が付着しやすい為に表面電位の値が Au 電極基板の次に大きくなったのではないかと考えられる。

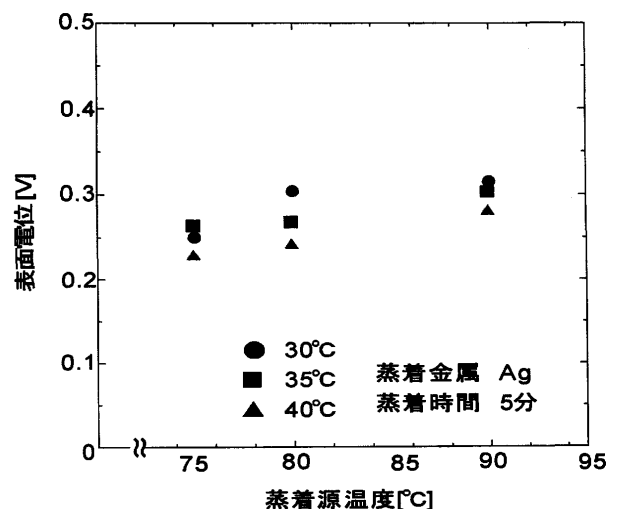


Fig.3 The surface potential characteristic in substrate temperature change of Ag

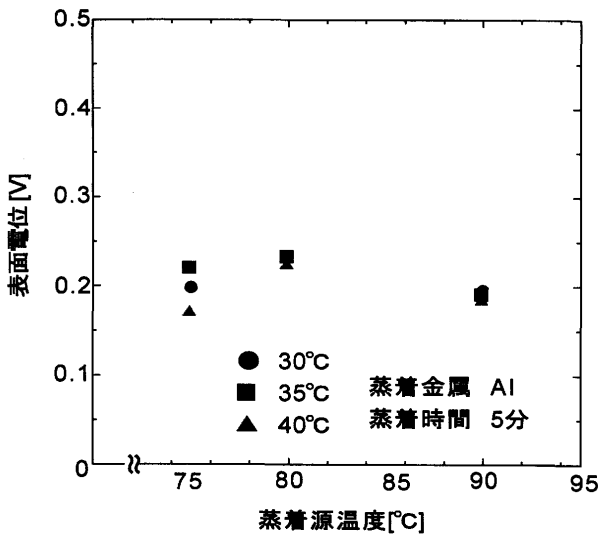


Fig.4 The surface potential characteristic in substrate temperature change of Al

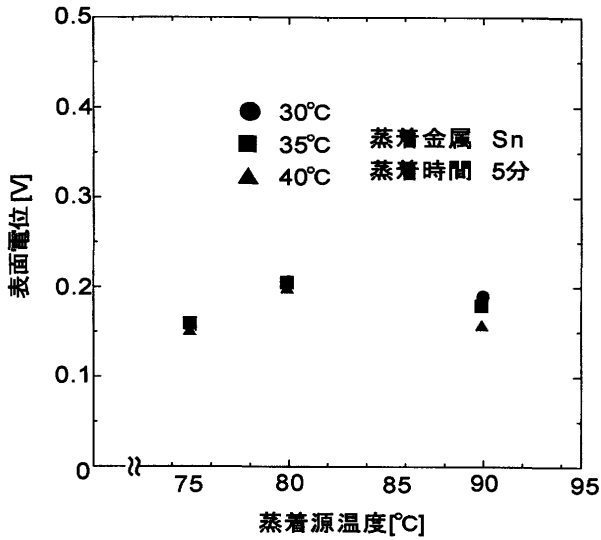


Fig.5 The surface potential characteristic in substrate temperature change of Sn

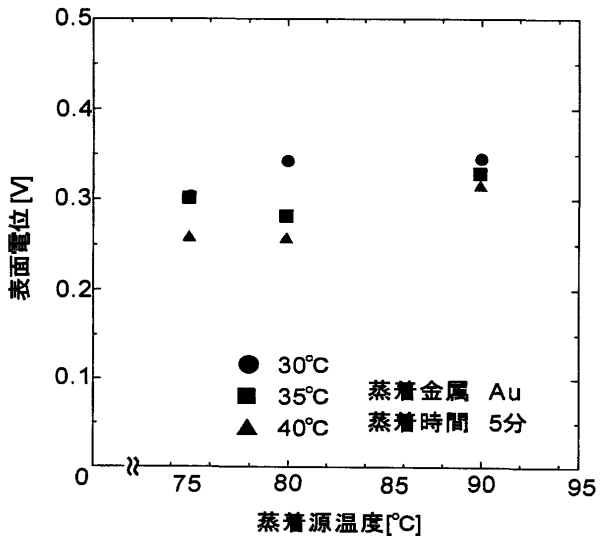


Fig.6 The surface potential characteristic in substrate temperature change of Au

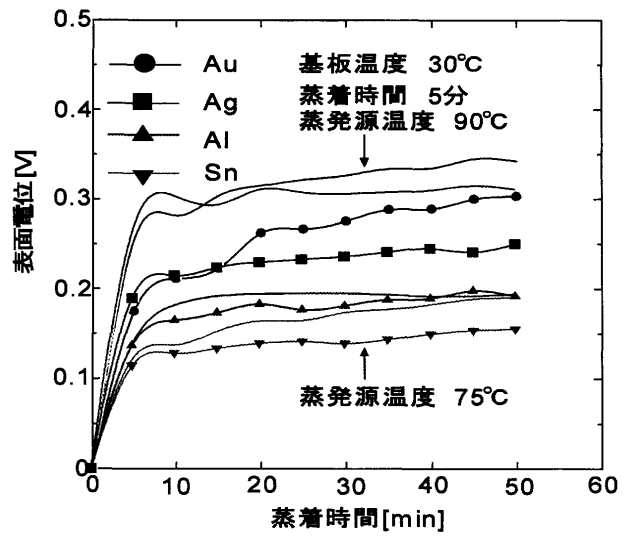


Fig.7 Surface potential characteristic of Electrode metal change of 30°C

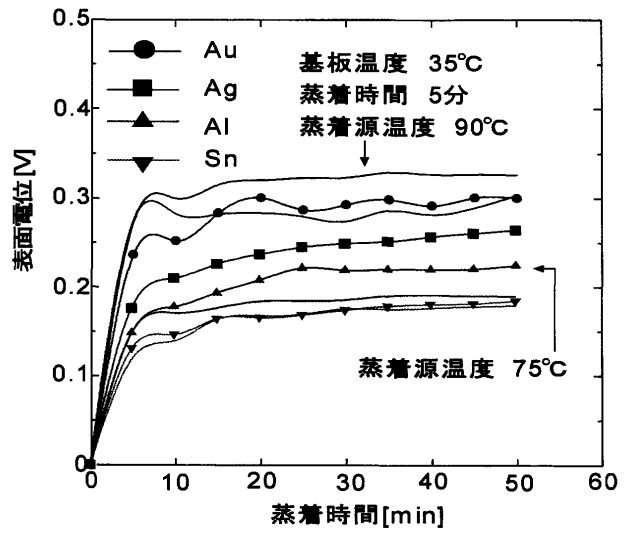


Fig.8 Surface potential characteristic of Electrode metal change of 35°C

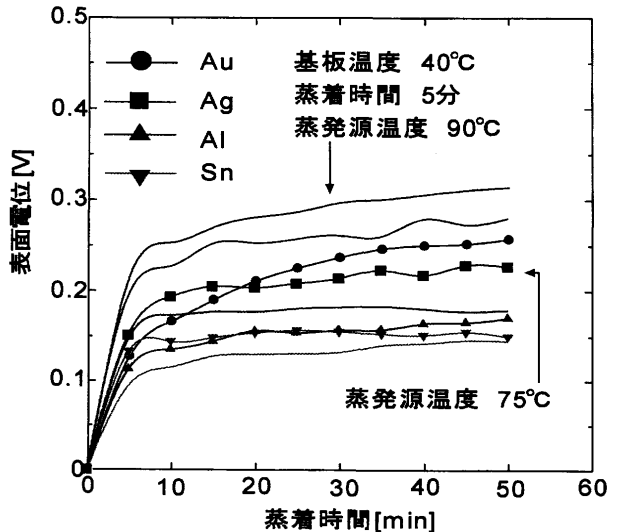


Fig.9 Surface potential characteristic of Electrode metal change of 40°C

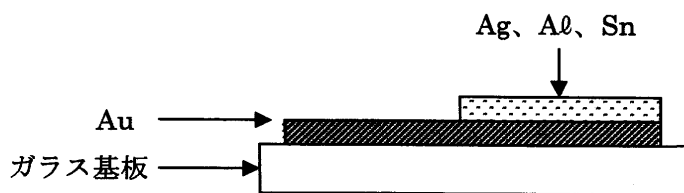


Fig.10 Electrode board

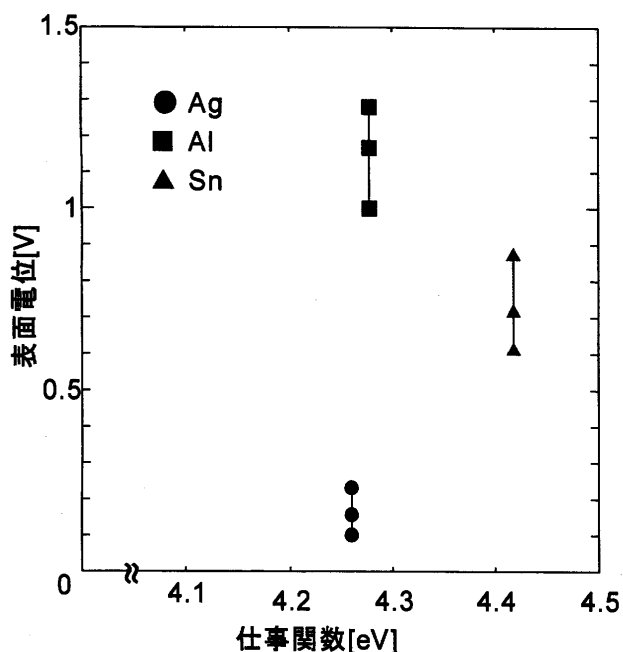


Fig.11 Surface potential - Work function characteristic

5. 結論

今回の研究にて得られた結果をもとに、検討及び考察を行い、下記に結論を示す。

- (1) 飽和の傾向が見られたのは、各電極基板にネマティック相の膜が形成され、表面に対して 5CB 分子が持つ双極子により、お互いを打ち消しあい、表面電位が上昇できず、飽和する事が分かった。
- (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もつ相転移温度に依存し、液晶相であるネマティック相を示す場合には比較的分子が垂直に近い形で電極基板に付着している為、大きな電位が得られているが、等方相になる事によって、分子が垂直でなくなるために表面電位が減少する事が分かった。

- (3) 蒸発源温度を変化させた際の表面電位の変化は 5CB 分子の蒸発量の違いにより若干ではあるが表面電位が変化するという事が分かった。

6. 今後の課題

- (1) 基板の酸化が表面電位にどの程度影響を及ぼすのかを理論的に計算を行う。
- (2) 表面電位の値が仕事関数値に準じているかどうかを調べるために、今回使用した金属以外の金属を用い、表面電位の測定を行う。
- (3) 今後は 5CB ではなく、8CB 等の試料を用いて表面電位の測定を行う。

<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ティック液晶の分子再配合」電気学会全国大会 講演論文集 [2] pp646 (2000)
- 7) 塚田 捷：「仕事関数」共立出版 (1983)