

STMによる液晶分子配向状態の観察

岩 壁 靖

(株)日立製作所電子デバイス事業部 ㊟297 千葉県茂原市早野 3300

(1995年 8月28日受理)

Observation of Anchoring Structure of Liquid Crystal Molecules
by Scanning Tunneling Microscopy

Yasushi IWAKABE

Hitachi, Ltd., Electron Tube & Devices Div.
3300 Hayano, Mobara, Chiba 297

(Received August 28, 1995)

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、原子、分子が直接観察できる超高分解能顕微鏡である。STM は基板界面の分子の配向が重要である液晶分野での新しい評価方法として期待されている。本報告では、液晶の界面分野の問題を扱ううえで重要な基板上的液晶配向状態の基板依存性、化学構造依存性、基板上的混合系液晶の分子配向状態について検討した。STM による観察結果から基板の表面構造が異なるとその上の液晶分子配向状態も異なることが分子レベルで初めて確認できた。このことにより基板と液晶分子との相互作用の重要性が示された。混合系液晶化合物においても液晶分子の配向状態が観察可能なことを示し、その観察結果からバルクの液晶の混合比は基板界面の液晶の組成比に比例しないことを示した。また、アルキルシアノビフェニル系液晶化合物の単一液晶および2成分系液晶において等方相からの冷却過程でバルクの液晶の配向状態が基板との相互作用で変化し、基板に吸着する簡単なモデルで液晶分子の基板への吸着過程を表わすことができた。しかし、この簡単なモデルが成り立たない液晶化合物も存在することがわかった。一般的には液晶分子の基板への吸着過程はこのような単純なモデルでは表わすこと難しく、吸着構造は基板吸着時の液晶分子どうしの相互作用と基板と液晶分子との相互作用の二つの重要な因子で決まると考えられる。

は じ め に

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、1982年にBinnig, Rohrerらによって開発されて以来¹⁾、さまざまな領域において活発な研究が繰り広げられている。真空中ばかりでなく大気中でも試料に損傷を与えずに1個1個の原子、分子が直接観察できるメリットは大きく、有機分子、生体分子の観察に広く用いられている。特に基板界面の分子の配向が非常に重要である液晶分野での報告は他の有機分子の報告に比べて多い。本報告では、筆者らによって得られたSTM像を中心に、液晶の界面分野の問題を扱ううえで重要な基板上的液晶配向状態の基板依存性²⁾、基板上的液晶分子配向状態の化学構造依存性^{3,4)}、基板上的混合系液晶の分子配向状態⁵⁻⁸⁾について検討した結果について述べてみたい。

1. 走査型トンネル顕微鏡 (STM) の液晶への応用

液晶分子の初めてのSTM像は、1988年にFosterらによって報告された高配向熱分解グラファイト (HOPG) 上のスメクチック液晶である8CBの配列構造である⁹⁾。STM像は液晶分子の配列方向がわかるほど鮮明ではなかったが、この報告が液晶分子を分子レベルで観察した初めての例であり、STMを用いて基板上的液晶分子の配向状態を評価できる可能性を示した。翌年、IBMのSmithらは非常に分解能の高い液晶分子のSTM像を報告している¹⁰⁾。彼らの示したSTM像は置換基の区別がつくため、これにより基板上的液晶分子の詳細な配列状態が議論できるようになった。また、HOPG基板の表面構造と液晶分子の配列位置との関係についても検討し、液晶分子はアルキル基の部分で基板に吸着していること

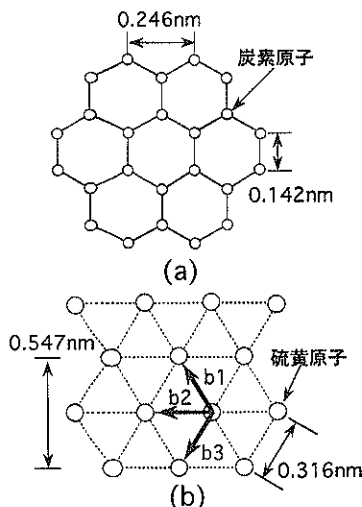


図 1 基板の表面構造 (a) HOPG (b) MoS₂

を明らかにしている¹¹⁾。このほかにもいくつかの研究機関から液晶の観察例が報告されている^{12~14)}。

2. STM 観察用試料の作製法

HOPGは有機物観察用基板として各研究機関で最もよく使用されており、液晶分子の観察もほとんど HOPG 上で行われている。著者らは液晶分子の配向状態の基板依存性を調べる観点から、HOPG 以外の基板についても検討し、液晶観察用基板として HOPG 以外に MoS₂ を選択した。図 1 (a) に HOPG の劈開面の表面構造、図 1 (b) に MoS₂ の劈開面の表面構造を示す。観察した液晶は、アルキルシアノビフェニル系液晶化合物である 7CB~12CB (BDH 社製) である。STM 用観察試料はつぎの手順で作製した。基板を劈開し、清浄表面を出した後、約 100℃ に加熱した基板上に極少量の液晶を滴下する。このとき、液晶は等方性液体になり基板上を薄く広がる。液晶が基板上に薄く広がった後、加熱をやめ室温まで自然冷却する。探針を薄く広がった液晶上に近づけ、室温、大気中で測定する。STM 観察は Pt-Ir 探針を用い、定電流モードでトンネル電流 0.05~0.40 nA、トンネル電圧 0.7~1.9 V の条件で行う。本報告では、市販のデジタルインストルメント社の大気中 STM であるナノスコープ II を使用している。

3. 基板上の液晶分子配向状態の観察

本論に入る前に、液晶について簡単に説明しておきたい。液晶は液体の流動性を示しながら、結晶の持つ光学的異方性を備えており、結晶と液体の中間の性質を示す。本報告の中で観察した液晶は、アルキルシアノビ

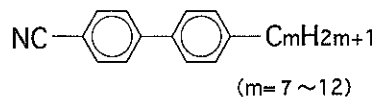


図 2 シアノビフェニル系液晶化合物の構造式

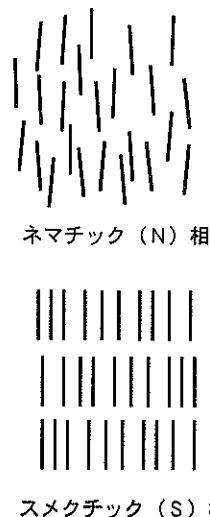


図 3 ネマチック相およびスメクチック相の分子配列構造

フェニル系液晶化合物である 7CB~12CB である。7CB~12CB は図 2 に示すようにシアノ基とビフェニルとアルキル基からなる棒状の分子であり、アルキル基の長さにより二つの液晶相のグループ (ネマチック相とスメクチック相) に分類される。両者の大きな違いは図 3 に示すようにスメクチック相には層構造があり、ネマチック相には層構造がないということである。STM を用いて観察される像はバルクの液晶分子の配向状態ではなく、基板の上に吸着した液晶分子の配向状態である。

3.1 基板上の液晶分子配向状態の基板依存性

図 4 (a) に HOPG 上の 8CB の STM 像 (走査範囲 8 nm×8 nm) を示す。STM 像から楕円状の明るい部分と棒状のやや暗い部分が存在することがわかる。前者がシアノビフェニル、後者がアルキル基であるが、このことは実験的に確認できる。たとえば次節に示したように 7CB から 12CB までアルキル基の長さを長くするとそれに応じて STM 像の棒状のやや暗い部分が長くなり、この棒状の部分がアルキル基であることがわかる。置換基が区別できることで液晶分子が基板上にどのように配向しているのかわかる。図 4 (b) に示したように 8CB 分子は HOPG 上で一つの層中でシアノ基を頭にして向かいあって二列で並んでいる (Double-Row 構造)。この構造はバルクで予想されているバイレイヤー構造¹⁵⁾に近

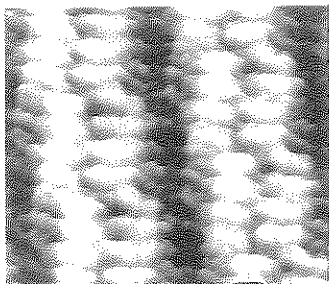
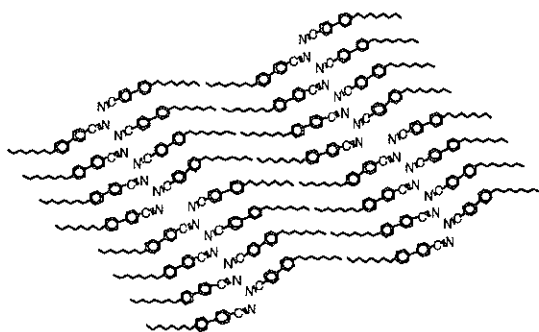
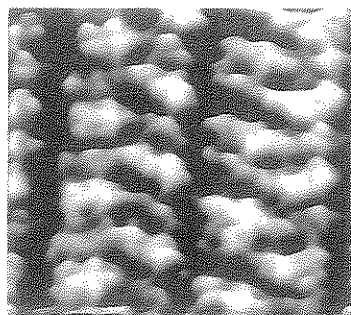
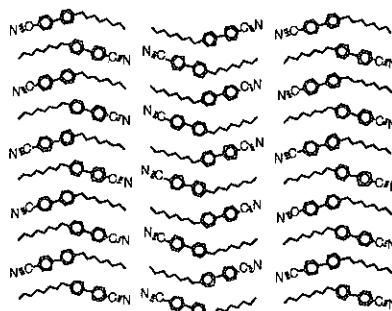


図4 (a) HOPG上の8CBのSTM像

図4 (b) HOPG上の8CBの配向モデル
(Double-Row構造)

い。8分子で1ユニットを形成しており、続くユニットとずれて階段状につながっている。IBMのSmithらは液晶分子のアルキル基の水素原子が炭素の6員環の中心に位置する構造をとり、アルキル基が最近接するように平行に並ぶモデルを提案している¹¹⁾。このとき、アルキル基どうしの間隔は0.425nmになるが、この間隔はSTM像から得られた各液晶分子のアルキル基どうしの間隔とほとんど等しい。アルキル基が液晶分子の基板への吸着に強く寄与していると考えられる。

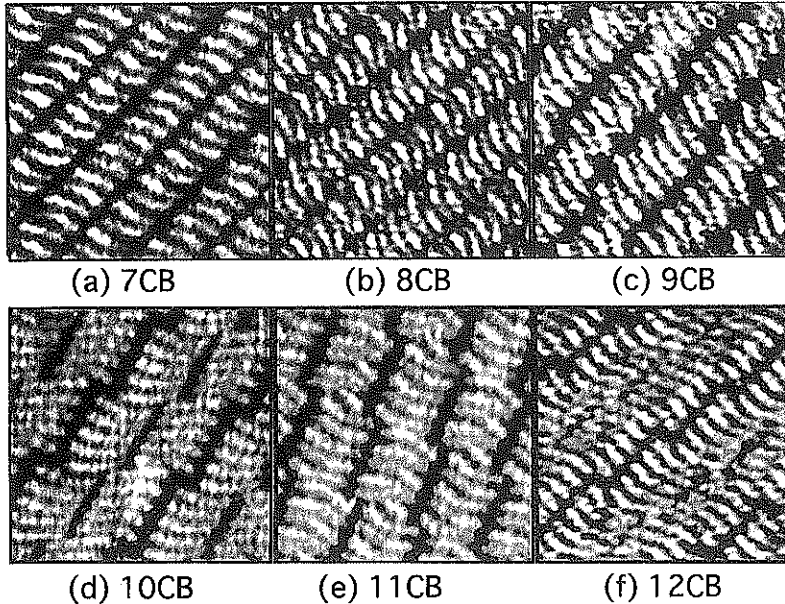
図5(a)にMoS₂上の8CBのSTM像(走査範囲5nm×5nm)を示す。STM像から8CB分子が平行に層を形成して並んでいるのがわかる。層の間隔は約2.1nmであり、8CBの分子長(2.21nm)にはほぼ等しい。楕円状の明るい部分はシアノビフェニル、棒状のやや暗い部分はアルキル基であることから、8CBはMoS₂上では図5(b)のように一つの層中で液晶分子がシアノ基の方向を交互にして並ぶ構造をとることがわかる(Single-Row構造)。この構造はHOPG上の液晶分子の配向状態(Double-Row構造)とはまったく異なる。基板の表面構造と液晶分子の配向状態との詳細な関係についてはまだ不明であるが、HOPG上とMoS₂上の8CBの配向状態を比較することにより、基板の表面構造が異なるとその上の液晶分子配向状態も異なることが分子レベルで初めて確認できた。

図5 (a) MoS₂上の8CBのSTM像図5 (b) MoS₂上の8CBの配向モデル
(Single-Row構造)

3.2 基板上の液晶分子配向状態の化学構造依存性

図6にMoS₂上のアルキル基の長さが異なる一連のアルキルシアノビフェニル系液晶化合物(7CB~12CB)のSTM像(走査範囲10nm×10nm)を示した。個々の液晶分子が明瞭に確認でき、また7CBから12CBまでアルキル基が長くなるに従ってSTM像の棒状のやや暗い部分が長くなるのがわかる。STM像から7CB~12CBの配向状態は大きく2種類に分類することができる。10CB, 12CBは図4(b)に示すようなDouble-Row構造、7CB, 8CB, 9CB, 11CBは図5(b)に示すようなSingle-Row構造をMoS₂上で形成している。MoS₂上の10CB, 12CBに見られるDouble-Row構造はHOPG上の8CBのDouble-Row構造構造とは少し異なる。たとえばアルキル基どうしの間隔はHOPG上の8CBに比べて少し広く(約0.55nm)、これは図1(b)の硫黄原子の列一つおきの間隔0.547nmに相当する。このことからアルキル基は図1(b)に示したベクトルb1, b2, b3, のどれかに沿って硫黄原子の列一つおきに並んでいると考えられる。このようなアルキル基の周期性からHOPG上と同じようにMoS₂上でもアルキル基が液晶分子の基板への吸着に強く寄与していると推定できる。

7CB~12CBの相転移挙動とMoS₂上の吸着構造との関係を表1に示す。10CBや12CBはバルクではス

図 6 MoS₂上の7CB-12CBのSTM像表 1 7CB-12CBの相転移挙動と MoS₂上の吸着構造との関係

相転移挙動	吸着構造
C-N-I (7CB)	Single-Row構造
C-S-N-I (8CB, 9CB, 11CB)	Single-Row構造
C-S-I (10CB, 12CB)	Double-Row構造

C: 結晶 S: スメクチック相
N: ネマチック相 I: 等方相

メクチック相のみをもつこと、また基板界面で見られる Double-Row 構造はバルクで予想されているバイレイヤー構造に近いことからスメクチック相のとき、液晶が基板に吸着したものと考えることができる。スメクチック液晶では液晶分子どうしの相互作用が強いためバルクの配向状態を反映した吸着構造を示したと考えられる。一方、7CB はバルクではネマチック相のみをもつことから Single-Row 構造はネマチック相のとき、液晶が基板に吸着したものと考えることができる。この Single-Row 構造は層構造をもつのでバルクで予想されている 1 軸配向とは異なる。ネマチック液晶では液晶分子どうしの相互作用よりも基板界面と液晶分子の相互作用が強いためバルクとは異なる吸着構造をとるものと考えられる。

スメクチック相とネマチック相の両方の相をもつ 8CB, 9CB, 11CB が Single-Row 構造をとるのは等方相からの冷却過程でネマチック相がスメクチック相より先に現

れるため、ネマチック相で基板に吸着したと考えられる。このモデルでは等方相からの冷却過程でバルクの液晶の配向状態が基板と液晶分子との相互作用のために変化する、基板に吸着するものと考えている。上記のようなモデルが別の系でも成り立つかどうかを調べるためつぎに混合系液晶の場合について検討した。

3.3 基板上の混合系液晶の配向状態

図 7 に 2 成分系液晶 (8CB, 12CB) の相図を示した。12CB の割合が 40% 未満ではスメクチック相とネマチック相の両方をとるが、12CB の割合が 40% 以上ではスメクチック相しかとらない。図 8 にバルクの 8CB と 12CB の混合比と STM 像から得られた MoS₂ 基板界面の 8CB と 12CB の組成比との関係を示す。図 8 から明らかなようにバルクの液晶がスメクチック相しかとらないとき、その吸着構造は Double-Row 構造となり、スメクチック相とネマチック相の両方の相をとるとき、その吸着構造は Single-Row 構造になり前節のモデルがこの系でも成り立つことがわかった。基板界面の 8CB と 12CB の組成比はつぎの三つのグループに大別できる。

3.3.1 MoS₂ 上の 2 成分系液晶 (8CB : 12CB
= 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30) の STM 像

図 9 (a),(b) に 8CB と 12CB の混合比が 80 : 20, 70 : 30 の STM 像 (走査範囲 15nm × 15nm) を示す。個々の棒状のパターンが規則的に配列しているのが観察できる。楕円状の明るいシアノビフェニル部分と少し暗い棒状のアルキル基の部分の長さは共に約 0.11nm であるので、

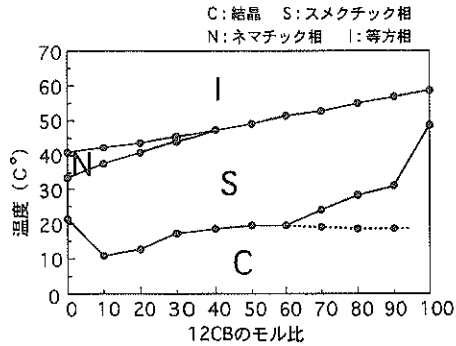


図7 2成分系液晶(8CB, 12CB)の相図

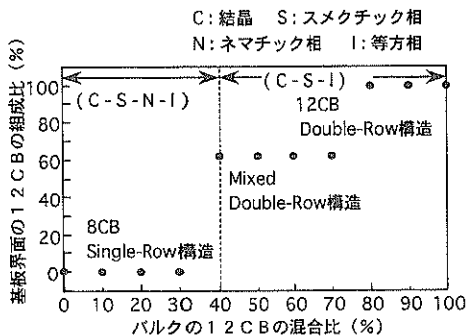


図8 8CBと12CBのバルクの混合比と基板界面の組成比との関係

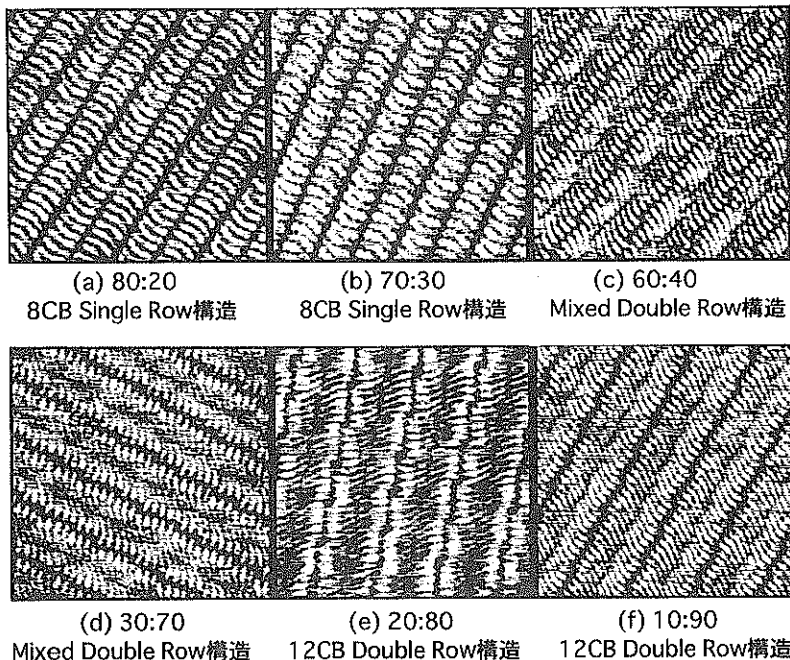
これらの分子は8CBであることがわかる。図10(a)に配向モデルを示した。8CBと12CBの混合比が90:10, 80:20, 70:30の2成分系液晶はすべて8CBのみからなるSingle-Row構造をとる。

3.3.2 MoS₂上の2成分系液晶(8CB:12CB=60:40, 50:50, 40:60, 30:70)のSTM像

図9(c),(d)に8CBと12CBの混合比が60:40, 30:70のSTM像(走査範囲20nm×20nm)を示した。楕円状の明るいシアノビフェニルと少し暗い棒状のアルキル基が存在するが、少し暗く見える部分は長さの違うものが2種類存在する。短いものは8CBのアルキル基であり、長いものは12CBのアルキル基である。図10(b)に配向モデルを示した。8CBと12CBの混合比が60:40, 50:50, 40:60, 30:70の2成分系液晶はすべて8CBと12CBからなるDouble-Row構造をとる。8CBと12CBは平均6分子の8CBのサブユニットと平均10分子の12CBのサブユニットからなる8CB-12CBユニットを形成している。つまりMoS₂上では8CBと12CBの組成比は約3:5になる。

3.3.3 MoS₂上の2成分系液晶(8CB:12CB=20:80, 10:90)のSTM像

図9(e),(f)に8CBと12CBの混合比が20:80, 10:90のSTM像(走査範囲20nm×20nm)を示す。個々の棒状のパターンが規則的に配列しているのが観察できる。少し暗く見える棒状部分は楕円状の明るい部分よりも長い

図9 MoS₂上の2成分系液晶(8CB, 12CB)のSTM像

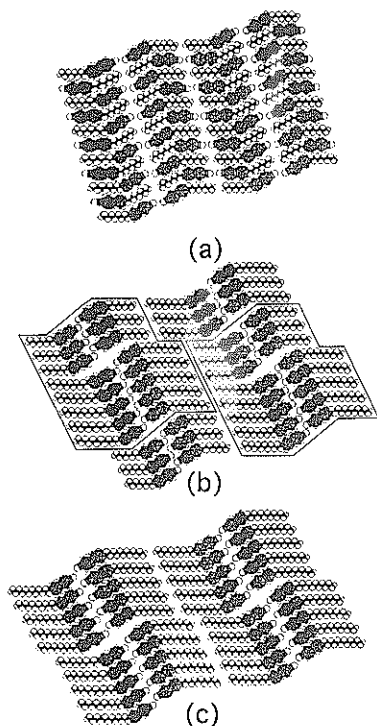


図10 MoS₂上の2成分液晶(8CB, 12CB)の配向モデル

ことからこの部分は12CBのアルキル基であることがわかる。図10(c)に配向モデルを示す。8CBと12CBの混合比が20:80, 10:90の2成分系液晶はMoS₂基板のどの部分でもすべて12CBのみからなるDouble-Row構造をとる。この構造はMoS₂上の12CBのSTM像とまったく同じである。

3.3.4 2成分系液晶のバルクの混合比と基板界面での液晶の組成比の関係

図7に示したように12CBの割合が40%以下では、12CBはバルクに存在するにもかかわらず、MoS₂上には12CBは存在しない。著者らはこの理由をつぎのように考えている。このような8CBのみで構成されるSingle-Row構造は等方性液体-ネマチック相-スメクチック相-結晶という相転移挙動を示す8CBと12CBの混合比においてMoS₂上でエネルギー的に安定な構造と考えられる。もし8CBよりも約0.5nm長い12CBが8CBのSingle-Row構造に混入すれば、構造が乱され、液晶分子で被覆される基板の領域が減少し、その構造はエネルギー的に不安定な空隙をもったものになる。それゆえ8CBのみが選択的にMoS₂基板上に吸着し、8CBのみで構成されるSingle-Row構造を形成すると考えられる。なおこの場合、12CBは基板に吸着していない液晶層に存在していると考えられる。12CBの割合が40%以上の

場合も同様にそれぞれ8CB-12CBユニットで構成されるDouble-Row構造および12CBのみで構成されるDouble-Row構造がMoS₂上でエネルギー的に安定なためこのようなSTM像が得られたものと考えられる。以上のようにバルクの8CBと12CBの混合比とMoS₂上の8CBと12CBの組成比が一致しない理由は基板と液晶分子の相互作用のためであり、基板が変わればバルクの8CBと12CBの混合比とMoS₂上の8CBと12CBの組成比の関係も変化すると考えられる。

おわりに

以上、STMを用いて液晶分子配向状態の基板依存性、化学構造依存性および基板上の混合系液晶の分子配向状態について検討し、STM以外の装置では得られない興味深い結果が得られた。特に、アルキルシアノビフェニル系液晶化合物の単一液晶および2成分系液晶において等方相からの冷却過程でバルクの液晶の配向状態が基板と液晶分子との相互作用のために変化し、基板に吸着する簡単なモデルで液晶分子の基板への吸着過程を表わすことができた。しかし、最近、アルコキシシアノビフェニル系の単一液晶化合物にはこの関係は成り立たないことを確認した。これはアルコキシ基の酸素原子と基板の相互作用のためと考えられる。一般的には液晶分子の基板への吸着過程は降温過程で最初に現れた液晶相で基板に吸着するといった単純なモデルでは表わすこと難しく、吸着構造は基板吸着時の液晶分子どうしの相互作用と基板と液晶分子との相互作用の二つの重要な因子で決まると考えられる。

最後に本研究の共同研究者である原 正彦博士(理化学研究所)、雀部博之博士(理化学研究所)に感謝いたします。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel : Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982) .
- 2) M. Hara, Y. Iwakabe, T. Tochigi, H. Sasabe, A. F. Garito and A. Yamada : Nature **344**, 228 (1990).
- 3) Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. F. Garito, H. Sasabe and A. Yamada : Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L2243 (1990).
- 4) Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. Yamada, A. F. Garito and H. Sasabe : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2542 (1991).
- 5) Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, S. Oh-hara, A. Mukoh and H. Sasabe : Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1771 (1992).

- 6) Y. Iwakabe, K. Kondo, S. Oh-hara, A. Mukoh, M. Hara and H. Sasabe : *Langmuir* **10**(9), 3201 (1994).
- 7) Y. Iwakabe and M. Hara : *Riken Review*, **No.7**, 13 (1994).
- 8) Y. Iwakabe and M. Hara : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **267**, 129 (1995).
- 9) J. S. Foster and J. E. Frommer : *Nature* **333**, 542 (1988).
- 10) D. P. E. Smith, H. Horber, Ch. Gerber and G. Binnig : *Science* **245**, 43 (1989).
- 11) D. P. E. Smith, H. Horber, G. Binnig and H. Nejdoh : *Nature* **344**, 641 (1990).
- 12) J. K. Spong, H. A. Mizes, L. J. LaComb Jr, M. M. Dovek, J. E. Frommer and J. S. Foster : *Nature* **338**, 137 (1989).
- 13) M. Shigeno, W. Mizutani, M. Sugino, M. Ohmi, K. Kajimura and M. Ono : *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L119 (1990).
- 14) M. Hara, T. Umemoto, H. Takezoe, A. F. Garito and H. Sasabe : *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L2052 (1991).
- 15) A. J. Leedbetter, J. C. Frost, J. P. Gaughan, G. W. Gray and A. Mosley : *J. Phys. Colloq.* **40**, 375 (1979).

Bookstand

コロイド科学 I. 基礎および分散・吸着

日本化学会 編

(東京化学同人 A5判 436ページ 4,800円)

コロイド科学は取り扱う物質の種類およびその形態が多岐にわたるため、アプローチの手法や考え方がさまざまであった。また従来は現象論的な扱いが主であったように思われる。本書は近年の原子・分子に関する知識の発展を踏まえ、コロイド系の構造を原子・分子のレベルに立って論ずることを意図して編集された全4巻のシリーズのうちの第1巻で、「コロイド科学の基礎」「微粒子分散系」「微細孔体」が収められている。

第I部ではコロイド科学の歴史、コロイドの性質を理解するための基礎(結合力・粒子間力・エネルギー論など)、コロイド状物質の形成におけるこれらの相互作用の働き(クラスター・ミセル・エマルジョン・ゲル)、第II部では微粒子分散体の生成・構造、分散系の安定性・性質、第III部では微細孔体と吸着、細孔表面と分子の相互作用、様々の多孔体(ゼオライト・炭素・シリカ・粘土鉱物など)が採り上げられている。

従来のコロイド関連の解説書と比べると、導入部である基礎概念の解説に力が入れている点、分散系のみでなく多孔体、層状化合物なども含めたコロイド次元の物質を広く扱っている点、コロイド物質の表面構造や吸着の問題を多くとりあげている点に特徴がある。19の章は互に関連しながら、それぞれが比較的にコンパクトにまとめられており、独立した解説として読むことも可能である。基礎的な解説から最近の話題までをカバーしており、図や写真も豊富に入れられていて読みやすい。また引用文献も多い(500件以上)点はあるがたい。続巻にも期待したい。

(吉武桂子)