

STM 観察による液晶シアノビフェニル系混合物の グラファイト基板上的安定分子配列と準安定構造

廉谷 勉*・瀧 正二**・岡部 弘高**
相良 和彦*・甲斐 昌一**

Observation of Stable and Metastable Alignments on Graphite Substrate in Mixtures of Alkylcyanobiphenyl Liquid Crystals by Scanning Tunneling Microscope

Tsutomu KADOTANI, Seiji TAKI, Hirotaka OKABE,
Kazuhiko SAGARA and Shoichi KAI

(Received May 7, 1996)

Abstract: We observe the specific structures of molecular alignments in the liquid crystal mixtures of n-alkylcyanobiphenyl (mCB:m=8,10,12) on the highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrates by a scanning tunneling microscope (STM). The molecular alignments of 8CB-10CB mixture, which are quite different from those already reported for each monophase 8CB and 10CB, show two different alignments and packings depending on the mixing rate. One is observed in the mixture with rather low mixing rate (less than 35%) of 8CB in 10CB in which a unit structure is composed of two 8CB molecules and four 10CB with bilayer conformations. The other is formed by a unit structure which consists of four 8CB and of six 10CB molecules in the mixture with rather high concentration (less than 70%) of 8CB. No other combination is observed. For the mixture of 10CB and 12CB, the structure with a unit consisting of two 10CB and four 12CB molecules, which is the similar type to the combination in the 8CB-10CB mixture, is only observed for the mixing rates 51% of 10CB. Other alignments are the same as each monophase of 10CB and 12CB. In the observation for the monophase 12CB, the unit consisting of six 12CB molecules, which has not been reported so far, is observed, and this is possibly a metastable structure because it appears at the domain boundary areas.

Keywords: STM, Molecular alignment, 8CB, 10CB, Liquid crystal mixture

1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (STM) が発明されて以来、原子・分子の直接観察が可能となり、現在では、原子間力顕微鏡や STM 等の走査型プローブ顕微鏡は、有機物や半導体¹⁾の表面物性の研究や生物²⁾の観察など、広い分野において利用されている。そして、物質表面の分子配列を研究する上では、非常に有効な手段として欠かせないものとなっている。一方、液晶は省エネで薄型のディスプレイとして通信端末等に幅広く用いら

れているが³⁾、応答速度・コントラスト・画質の均質性等に関して更なる改良が必要とされており、液晶分子の配列制御技術の確立が望まれている。しかしながら、その確立のためには液晶の基板上での配列メカニズムを理解しておく必要があり、したがって、種々の基板上で、かつ様々な条件の下での液晶の配列メカニズムを研究することは大変重要である⁴⁻⁷⁾。液晶の基板上での分子配列を観察する手段としては STM 観察が有効であり、既に STM によるシアノビフェニル系液晶 (mCB:m=8,10,12) の分子配列観察が、スミス^{8,9)}、岩壁ら^{10,11)}によって報告されており、そこで彼らは STM 像から配列を決定する要因を議論している。また、基板との相互作用に関しては、岩壁らが二硫化モリ

平成8年5月7日受理

* 応用物理学専攻修士課程

** 応用理学教室

ブデン基板上でシアノビフェニル系液晶の観察を行っている。特にその混合物(8CB-12CB)についても観察を行い、混合物特有の配列構造を確認している。その一方で、配列を決定する要因の一つとして、グラファイト基板上でのアルキル鎖の配列に関して、いくつかの報告がなされているが¹²⁻¹⁴⁾、ヘッド部分やアルキル鎖等の相互作用など、液晶の配列メカニズムはまだ詳細には理解されていない。

そこで我々は、これまでに単体としての配列構造が確認されている8CB, 10CB及び12CBを混合することにより、単体の時とは異なる分子間相互作用を導入し、その場合の配列構造を観察することで配列メカニズムに関する有用なデータが得られるのではないかと考え研究を行っている。今回、我々は8CBと10CB, 10CBと12CBの混合物のグラファイト (HOPG) 基板上での配列構造をSTMを用いて観察した。観察された配列構造は、これまでに観察されてきたモノレイヤー、バイレイヤーのいずれにも属さないものであった。また、12CBの観察においては、これまでに報告されている8個の分子からなるユニットの他に、6個の分子をユニットとした準安定構造と考えられる配列が観察された。本論文では、これらの詳細について議論する。

2. 実験

2.1 試料作製

8CB, 10CB, 12CBはメルク社製のものを用いた。これらの液晶の相図を図-1に示す。8CBはネマチック相とスメクチック相の双方を呈し、一方10CB, 12CBはスメクチック相のみを呈する。図-2に試料作成セルを示す。グラファイト基板を図のようにセットし、オープン室を窒素置換した後昇温し、一定時間(t_d)、かつ一定温度(T_s)保持する。その後、真空中にて徐冷するが、液晶の吸着をよくするため、吸熱用ブロック (heat sink brass block) をグラファイト基板を接着してあるディスク上に載せて、冷却速度をコントロールした。それぞれの T_s , t_d は、8CBが45°C, 45分, 10CBが65°C, 40分, 12CBが70°C, 60分, 8CB-10CB混合物が60°C, 30分, 10CB-12CB混合物が70°C, 30分である。また、8CBの混入率(r)は試料皿上での値であり、グラファイト基板に実際に吸着するものの混入率とは異なる。8CB-10CB混合物は r (8CBの混入率) = 0, 1, 2, 3, 7, 18, 24, 35, 42, 50, 70, 75, 80, 90, 100% のものを用意し、10CB-12CB混合物は r (10CBの混入

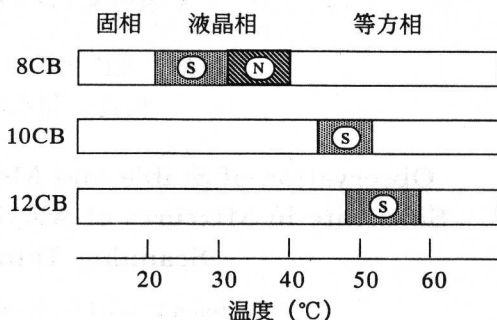


図-1 8CB, 10CBの相図 Cry:結晶, S:スメクチック相, N:ネマチック相, Iso:等方相

率) = 0, 20, 51, 80, 100%のものを用意した。

2.2 観察

観察は常温で、定電流モードで行った。水分の影響を避けるため、窒素雰囲気中で観察し、その探針には直径0.3mmの13%白金ロジウム線を使用した。また、トンネル電流、バイアス電圧は作成した試料に対して最良の像を得る値に選んだ。なお、観察に用いたSTMシステムは当研究室で製作したもので、本論文に示すSTM像はすべて本システムから得られた生画像であり、フィルター処理は一切行っていない。

3. 結果と考察

図-3に8CBのSTM像を、図-4に10CBのSTM像を、図-5に12CBのSTM像を示す。図-3, 4, 5共にビフェニルとアルキル鎖が明瞭に映っており、すでに報告されているとおり⁹⁻¹¹⁾、8CBでは8個の分子が、10CBでは10個の分子が、12CBでは8個の分子が単位ユニットを作り、バイレイヤー構造をなす。この列間隔は8CBが3.7nm, 10CBが4.2nm, 12CBが4.5nmである。図-5の12CBの配列では、図上部に6個の分子からなるユニットも存在する。それについては後に詳述する。

まず、8CB-10CB混合物では、10CBに対する8CBの混入率が小さい場合 ($r = 1 \sim 2\%$) には、10CB特有の10個の分子をユニットとした配列構造の他に、図-6(a),(b)で示されている配列構造が同一試料から観察された。その列間隔は約4.2nmであり、これは

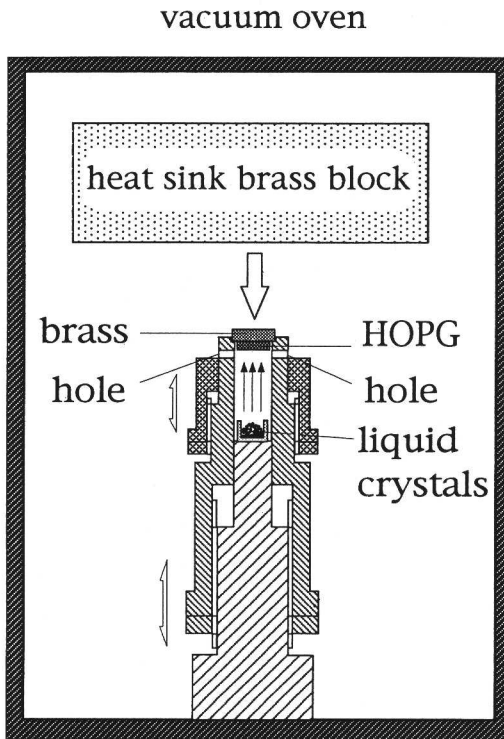


図-2 試料作成セル

図-4の10CBの層間隔と正確に一致した。図-6(a),(b)のSTM像は、ヘッドグループ及びアルキル鎖共に鮮明であり、アルキル鎖長の相違により8CBと10CBを判別すると、10CB分子4個、8CB分子2個がユニットをなして配列していることがわかる。その模式図を図-6(c)に示す。灰色の分子が8CB、白色の分子が10CBである。一つの列に着目すると、隣り合う異種の分子は、互いに逆向きに配列しており、モノレーヤー的な性質を有している。単体のときと同様、アルキル鎖がグラファイト列に平行に配列しているが¹²⁾、シアノ基については双極子の相互作用に起因して、対面することを避け、少しずれて配列している。

混入率が3%から35%の範囲では図-6に示すような、10CB分子4個、8CB分子2個がユニットをなす配列構造のみが観察された。

しかし、混入率が42%から70%の範囲に於いては図-7に示すように、再び単独の場合とは大きく異なる

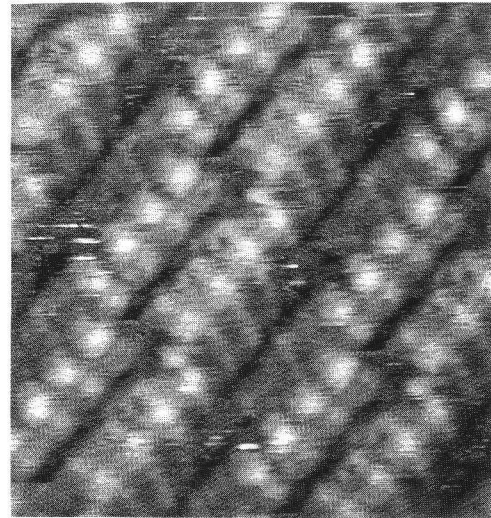


図-3 HOPG 基板上的の8CB分子配列のSTM像、トンネル電流 200pA、チップバイアス+1.2V、操作領域 7.5nm × 7.5nm

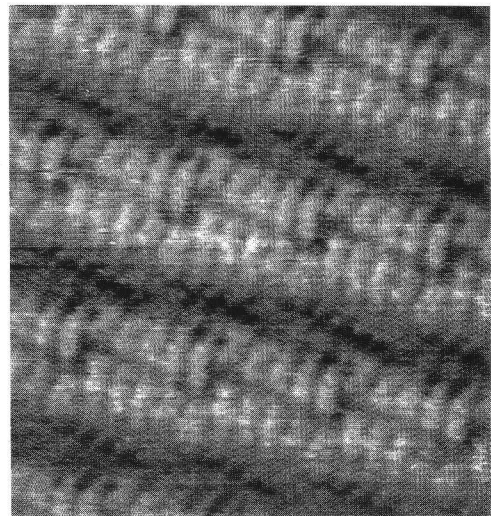


図-4 HOPG 基板上的の10CB分子配列のSTM像、トンネル電流 100pA、チップバイアス+1.6V、操作領域 12.5nm × 12.5nm

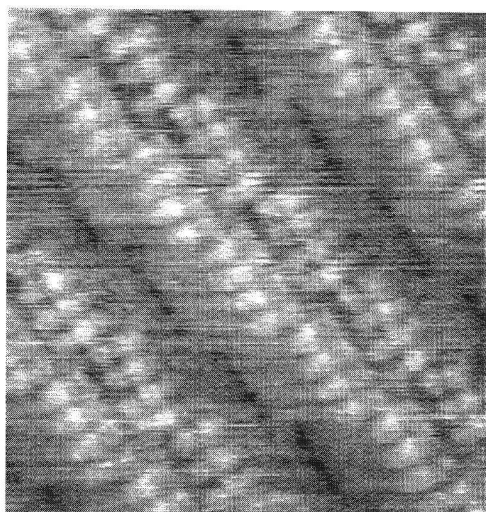


図-5 HOPG 基板上の 12CB 分子配列の STM 像 (8 個の分子からなるユニット), トンネル電流 100pA, チップバイアス+1.3V, 操作領域 9.3nm × 9.3nm

る配列構造が観察された。暗部がアルキル鎖であることを考えると、その幅の違いから 10CB と 8CB の判別ができ、10CB 分子 6 個、8CB 分子 4 個をユニットとし、列構造をなしていることがわかる。その模式図を図-7(c)に示す。この場合も図-6 と同様、一つの列に着目すると異種の分子が互いに逆向きに配列しており、モノレヤー的な性質を有している。この層間隔は約 4.4nm である。またこのユニットの規則性は、以下に述べるように局所的に乱れている領域も存在する。例えば図-7(b)の中央部においては、6 個の 8CB が向かいあっていて、その部分において列のわずかなシフトがある。これは、互いに独立に成長してきた配列の境界面と考えられる。また、混入率が 75% 以上では、8CB 特有の 8 個の分子をユニットとした配列構造のみが観察された。以上の観察結果をまとめて表-1 に示す。

次に、10CB-12CB 混合物の観察結果について述べる。混合物は、10CB の混入率が 20, 51, 80% である。混入率が 20% の場合には 10CB 特有の 10 個の分子をユニットとする領域と、12CB 特有の 8 個の分子をユニットとする領域が共に観察されたが、混合物特有の配列構造は観察されなかった。

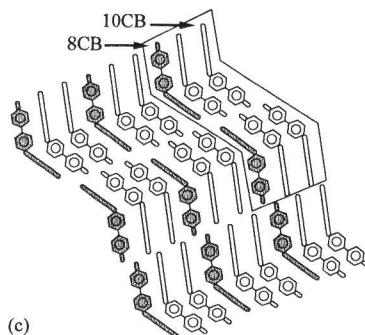
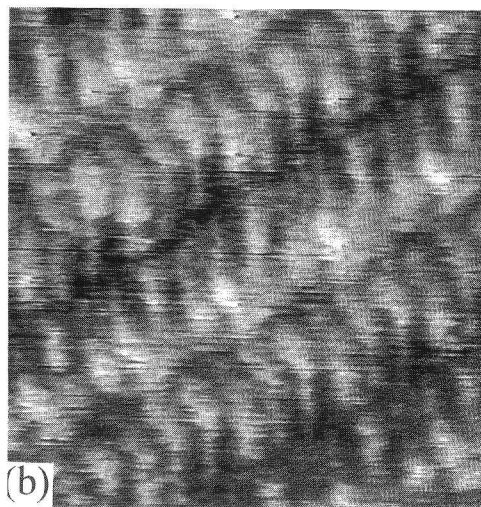
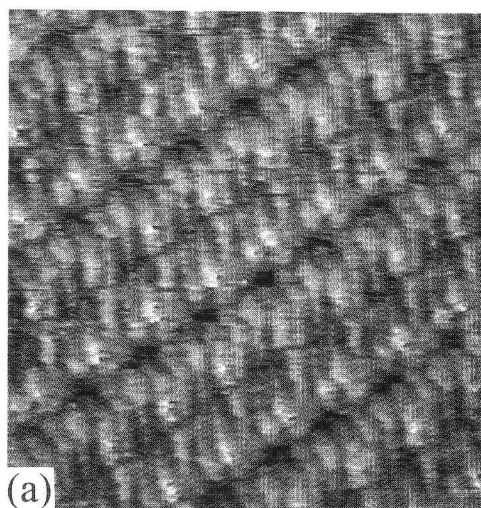


図-6 HOPG 基板上の液晶混合物 (10CB-8CB) 分子配列の STM 像, $r = 3$ to 35% (a) トンネル電流 300pA, チップバイアス+0.5V, 操作領域 14.7nm × 14.7nm, (b) トンネル電流 300pA, チップバイアス+0.5V, 操作領域 7nm × 7nm, (c) 配列模式図

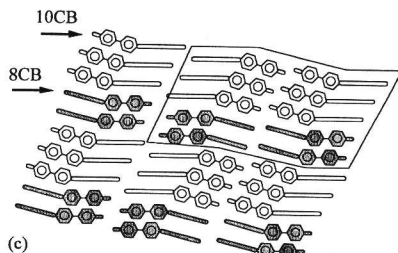
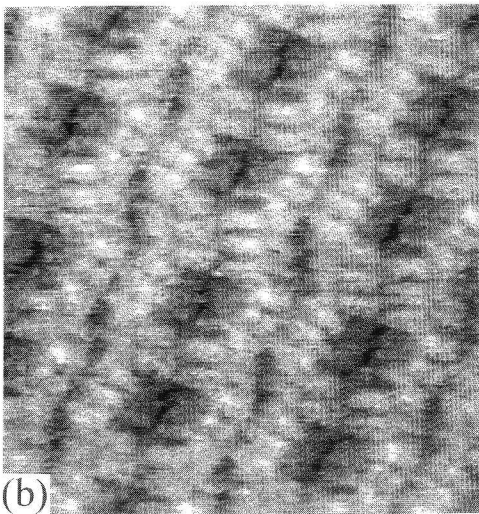
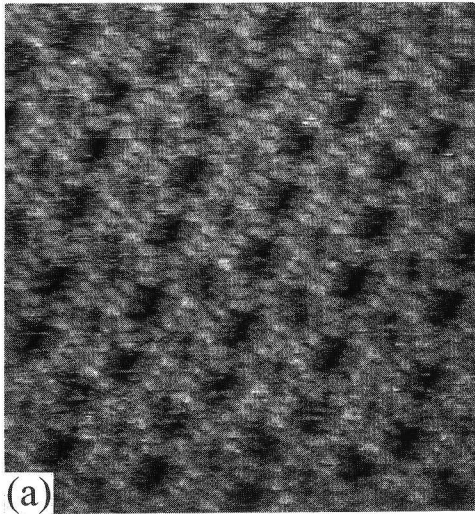


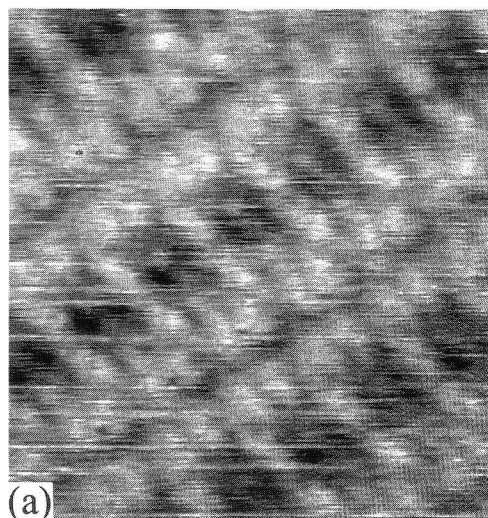
図-7 HOPG 基板上の液晶混合物 (10CB-8CB) 分子配列の STM 像, $r = 42$ to 70% (a) トンネル電流 100pA , チップバイアス $+1.2\text{V}$, 操作領域 $22.5\text{nm} \times 22.5\text{nm}$, (b) トンネル電流 100pA , チップバイアス $+1.4\text{V}$, 操作領域 $12.5\text{nm} \times 12.5\text{nm}$, (c) 配列模式図

molecular number ratio in a unit (10CB : 8CB)	mixing rate r (%)			
	1, 2	3, 7, 18, 24, 35	42, 50, 70	75, 80, 90
10 : 0	○			
4 : 2	○	○		
6 : 4			○	
0 : 8				○

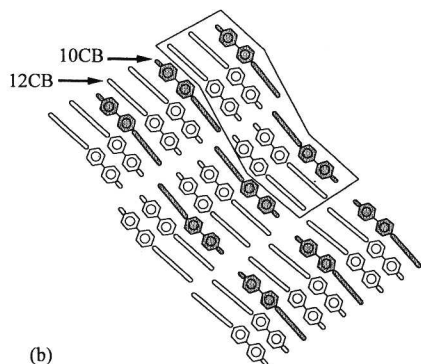
表-1 8CB-10CB 液晶混合物における 8CB の混入率 (r) と配列構造の関係

混合率が51%の場合には、20%のときと同様10CBの10個の分子をユニットとする領域と、8CBの8個の分子をユニットとする領域が観察されたが、その他に混合物特有の配列構造が観察された。その配列構造を図-8(a)に示す。この像ではアルキル鎖が鮮明には映っていないが、暗部がアルキル鎖であると考え、アルキル鎖の入るスペースから、10CB分子2個、12CB分子4個がユニットを組んでいると解釈される。その模式図を図-8(b)に示す。灰色の分子が10CB、白色の分子が12CBを表している。この構造は、8CB-10CB混合物において観察されたものと同一である。このことから、10CB-12CB混合物においても、10CB4個、12CB6個の配列構造が存在することが推測される。そこで、混入率80%の試料を作製し、観察を行った。この混入率においては、試料作成温度、保持時間を変えて多数の試料を作成し観察したが、12CBの8個の分子をユニットとする領域と、10CBの10個の分子をユニットとする領域のみが観察され、それ以外の配列構造は観察されなかった。このことから、10CB4個、12CB6個の配列構造は、安定には存在しないのではないかと考えられる。

ところで、12CB単一相の観察においては、図-5に示すように既に報告されている8個の分子をユニットとした配列が観察されたが、前に述べたように、図左上部に準安定と考えられる6個の分子からなるユニットも見られる。また、図-9に示すように8個の分子からなるユニットと、6個の分子からなるユニットが、同程度の割合で混在している領域もあり、6個の分子からなるユニットが繰り返し配列している領域も希に見られる。



(a)



(b)

図-8 (a)HOPG 基板上の液晶混合物 (10CB-12CB) 分子配列の STM 像, $r=51\%$ トンネル電流 100pA, チップバイアス+1.6V, 操作領域 9.3nm × 9.3nm, (b) 配列模式図

また、12CBの異なる配列の境界において、図-10(a)に示すような興味深い配列構造が観察された。一方、10CBにおいても境界領域について図-11に示すような像が得られている。これらの像を比較すると、10CBでは列が不連続に接続しているのに対して、12CBにおいては折れ線状に連続した列となっている。図-10(b)に、境界部右側の配列構造を示す。図の右側においては、8個の分子からなるユニットが続いているが、境界

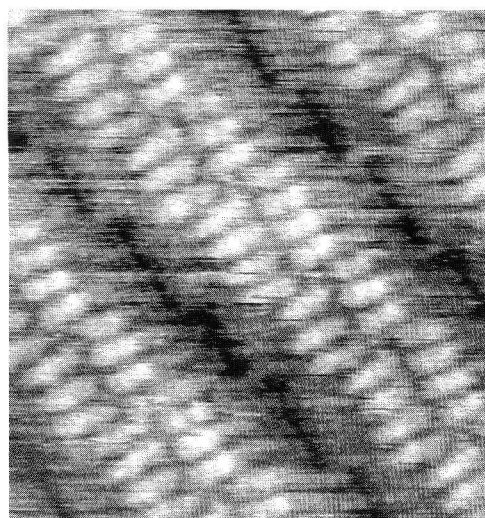


図-9 HOPG 基板上の 12CB 分子配列の STM 像 (6 個の分子からなるユニット), トンネル電流 300pA, チップバイアス+1.2V, 操作領域 9.3nm × 9.3nm

領域においては、図-10(c)の狭視野像に示すように6個の分子からなるユニットのみの配列となっている。この領域におけるアルキル鎖は他の領域と違って3つおきに明るく見えている。これは、その部分のアルキル鎖の熱運動が束縛されるためだと考えられる。準安定と考えられる6個の分子からなるユニットの配列構造は、異なる配向軸を持った二つの領域の境界に相当し、その様な領域は一般にエネルギー的に高い状態にある。従って12CB分子6個から成る配列は明らかに準安定と見なせ、10CBとの境界構造の相違は準安定ポテンシャルのバリアーの大きさに依ると考えられる。

4. ま と め

液晶の配列のSTM観察に関しては、既にシアノビフェニル系液晶について報告されており、基板とのアンカリングに関して議論されてきた。しかし、未だその配列を決定する要因について完全には解明されていない。我々は今回、シアノビフェニル系液晶混合物のグラファイト基板上での配列に関し、特徴ある構造を観察した。このような混合物に関する特徴ある配列構造は、分子配列を決定する重要な要因に関する知見を与

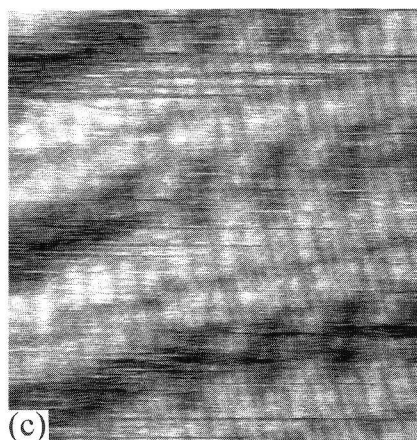
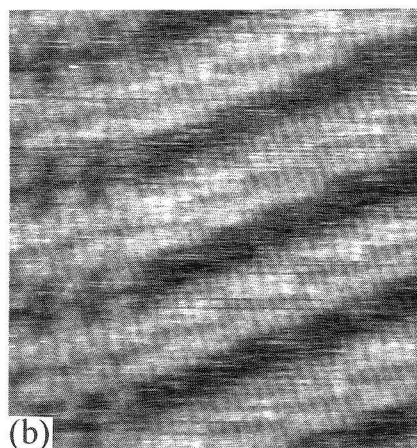
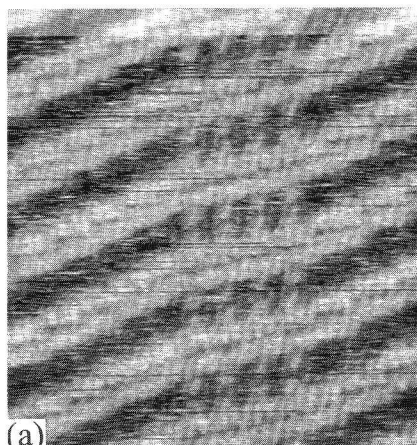


図-10 HOPG 基板上の 12CB 分子配列の STM 像 (境界領域), (a) トンネル電流 100pA, チップバイアス+1.3V, 操作領域 21.1nm × 21.1nm, (b) トンネル電流 100pA, チップバイアス+1.3V, 操作領域 14nm × 14nm (c) トンネル電流 100pA, チップバイアス+1.3V, 操作領域 9.3nm × 9.3nm

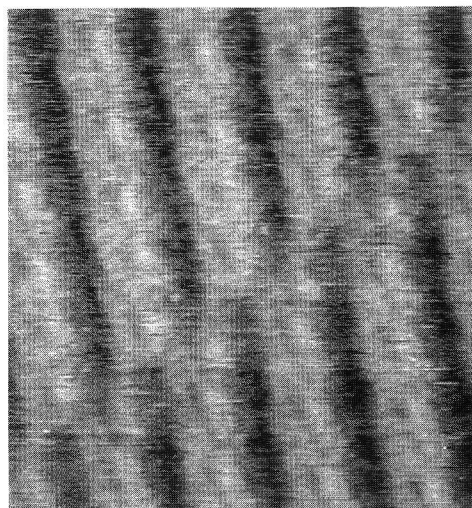


図-11 HOPG 基板上の 10CB 分子配列の STM 像, トンネル電流 100pA, チップバイアス+1.0V, 操作領域 18.5nm × 18.5nm

えるものと考えられる。

本研究では、8CBと10CB単独では、各々ただ一つの配列構造をとるのに対し、12CBにおいては準安定構造を含む2種類の配列構造が観察された。これは、アルキル鎖の炭素原子の周期とグラファイト基板の炭素原子の周期にはわずかな違いがあり、アルキル鎖の長い12CBでは、基板の炭素原子列に沿うアルキル鎖のずれが増大することで、配列ポテンシャルに2つの谷間が出現するからではないかと考えている。

今回の実験で特に注目すべき点が2つある。ひとつは、試料の混入率を段階的に順次変えたにも関わらず、8CB-10CB混合物においては、観察されたSTM像が図-6と図-7に示されている2種類の配列のみであり、10CB-12CB混合物においては図-8の配列のみであるということである。これは、分子-基板間、分子-分子間(8CB-8CB, 8CB-10CB, 10CB-10CB等)の相互作用を考えたときに、これら2つの配列構造が特に安定であることを意味し、分子-分子間相互作用のみが存在するバルクにおいては見られない界面独特の現象であるといえる。

もうひとつは、今回STMで観察された液晶混合物の2種類の配列構造は、バイレーヤーに属する配列とみな

すこともできるが、これまでに報告されているモノレーヤー、バイレーヤー構造とは異なっている点である。つまり、一つの列に着目すると隣り合う8CB分子と10CB分子がヘッドの向きを逆向きにして配列しており、モノレーヤーの要素も含んでいるとみなすことができる。また、10CB-12CB混合物についても同様のことが言える。このことから我々は、グラファイト基板上でバイレーヤー構造をとる2つの異なる液晶の混合物は、バイレーヤーの性質とモノレーヤーの性質を共有するのではないだろうかと考えている。また、バイレーヤー・モノレーヤーの性質を共有するというこの性質は、グラファイト基板上の11CBの配列構造¹⁵⁾にも当てはまることである。我々はその関連性を調べるためにも組み合わせの異なる混合物の配列構造を研究していく予定である。

参 考 文 献

- 1) K. Sarid: *Scanning Force Microscopy with Application to Electric, Magnetic and Atomic Forces*, (Oxford U.P., New York 1991).
- 2) C. Bustamante and D. Keller: *Phys. Today*, **48** 12 (1995)32.
- 3) See for example; M. Schadt: *Liq. Cryst.*, **5**(1989)57; H. Takezoe and A. Fukuda: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **255**(1994)253.
- 4) Y. M. Zhu, Z. H. Lu, X. B. Jia, O. H. Wei, D. Xiao, Y. Wei, Z. H. Wu, Z. L. Hu and M. G. Xie: *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994)2573.
- 5) Y. M. Zhu, L. Wang, Z. H. Lu, Y. Wei, X. X. Chen and J. H. Tang: *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 49.
- 6) B. Jerome: *J. Phys.*, **6** (1994) A269.
- 7) R. Barberi, M. Giocondo, G. V. Sayko and A. K. Zvedin: *J. Phys.*, **6** (1994) A275.
- 8) D. P. E. Smith, H. Hoerber, Ch. Gerber and G. Binning: *Science*, **245** (1989)43.
- 9) D. P. E. Smith, J. K. H. Hoerber, G. Binning and H. Nejh: *Nature*, **344** (1990)641.
- 10) Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. Yamada, A. F. Garito and H. Sasabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L2243; *ibid.* **30** (1991) 2542.
- 11) Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, S. Oh-Hara, A. Mukoh, H. Sasabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L1771.
- 12) G. C. MacGonigal, R. H. Berggard and D. J. Thomson: *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 28.
- 13) R. Hentschke, B. L. Schurmann and J. P. Rabe: *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 6213.
- 14) S. Taki and K. Matsushige: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 3715.
- 15) M. Shigeno: *Kotai Buturi*, **26** (1991) 243 (in Japanese).

