九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

ラングミュア・ブロジェット膜と分子素子

杉，道夫
電子技術総合研究所超分子部分子機能研究室

https://doi.org/10.15017/6584

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 4 (2), pp.175-188, 1991-03-30. 九州大学機能物質科学研究所
バージョン：
権利関係：

Rep. Inst. Adv. Mat.
Study, Vol. 4 No. 2
pp. 175～188 (1990)

ラングミュア・ブロジェット膜と分子素子

杉　　道　夫*

Langmuir-Blodgett Films and Molecular Devices

Michio SUGI

A summary is given of the research on Langmuir-Blodgett films concerning the molecular electronics aiming at the utilization of phenomena characteristic of molecules or molecular domains in electronics. Background of the concepts of molecular electronics, molecular electronic devices and biochipis is briefly touched upon. Examples of the research are shown with respect to the prerequisites of the advance in molecular electronics: 1) development of novel molecular species, 2) Extention of the molecular assembly technique, 3) Characterization of molecular domains, and 4) Search for device functions.

1．はじめに

水面に有機分子で形成した単分子層をつぎつぎと固体の表面に積み重ねると分子の次元の厚みをもつ薄膜ができる。この薄膜作製法を考案者であるLangmuirとBlodgettに因んでラングミュア・ブロジェット法（ＬＢ法），また，こうして作った薄膜をラングミュア・ブロジェット膜（ＬＢ膜）と呼ぶ。従来，界面化学の分野で行なわれてきたＬＢ膜の研究が1980年代になって俄に盛んになった主な原因は，界面化学の中よりも，むしろ，外にあるようであり，エレクトロニクスの分野もこの近年のいわゆる「ＬＢブーム」に少なからず関係がある。

現在のマイクロエレクトロニクスの主役はシリコンに代表される無機半導体である。完全性の高い半導体結晶を育成し，それに微細加工を施す技術は，目覚ましい発展を続けている。メモリ集積回路では，すでにメガビットがクリアされ，微細加工はサブミクロンの時代へと移りつつある。微細化も従来からの二次元面内の加工に止まらず，垂直方向の多層化や三次元化が研究課題となり，完全性の高い半導体結晶薄膜の作製法の開発が進み，ＳＯＩ（silicon on insulator）とかＳＯＳ（Silicon on sapphire）などの言葉も今ではすっかり馴染み深いものとなっている。

このような無機半導体の育成技術とプロセス技術の展開と比べて，有機エレクトロニクスの進歩は地味だが，具体的に事例を検討すれば，着実な進展があったことは明らかである[1]。液晶表示装置（ＬＣＤ，liquid crystal display）は，電力消費量の少なさのためディジタル時計，ポケット・カルキュレータ，電子手帳など，小型の携帯用機器に好んで用いられてきたが，高性能化・大面積化が進むとともに，液晶テレビジョンやラップトップ型パーソナル・コンピュータが誕生した。現在，このＬＣＤの量産を巡って各社間の熾烈な競争が行なわれている。電子複写機も，中型・小型のものは有機光導電体（ＯＰＣ，organic photoconductor）を用いたものが多くなっている。また，オーディオ機器には強誘電性の高分子膜が用いられている。これらはみな，三十年前には存在しなかったもので，当時，有機電子材料といえば，電線の被覆，回路基板あるいはコンデンサの誘電スペーサなど，もっぱら絶縁材料であった。

先端的な分野としては，近年，有機物で高い導電性を示す材料，すなわち，電荷移動錯体や導電性高分子など合成金属の研究が盛んであり，常温超伝導の夢の実現や蓄電池への応用などの期待が寄せられている。

受理日　平成３年１月28日
＊）電子技術総合研究所超分子部分子機能研究室
本論文は，1990年機能物質科学研究学術講演会（1990年11月29日）に於ける講演内容をまとめたものである。

またフォトクロミズム，非線形光学現象，光電変換，電界発光において，有機材料が無機材料を超える可能性があることが注目され，これらの方面の研究も近年活況を呈している。さらに，酵素，抗体などの生体高分子の特異機能を利用したバイオセンサーの研究も活発に進められている。

有機物がもっぱら絶縁材料として使われた頃は，材料の内部のミクロな秩序は余り問題でなかった。有機物は，普通，優れた絶縁体であり，どのような形で利用するにせよ，主流は加工が容易な非晶質系の高分子材料であった。これに対して，絶縁性を超える機能をめざす，所謂，機能性材料では，分子あるいは分子領域を高秩序に配列・配向させてやることが必要になることが多い。たとえば，ポリ弗化ビニリデン薄膜では強誘電性を得るためにタクティシティーを制御することが必須であり，また，電荷移動錯体ではスタックの形成は金属導電性のため必要条件である。

マイクロエレクトロニクスでは，すでに述べたように，薄膜化・多層化への動向が顕著であり，有機材料もその例に洩れない。バルク材料からスタートし，延伸・圧延などの二次加工で薄膜の形にするときは，加工性と分子の配列・配向秩序とは一般にトレードオフの関係にある。結晶化度を高めれば材質が脆くなり加工に耐えなくなる。

未来指向の研究として，無機半導体の分野では，素子の寸法が分子や原子の次元に迫るときに期待される物理現象の利用を図る，所謂，量子効果デバイスや微細効果デバイスが研究対象となってきた。有機材料の分野でこれと呼応するのが分子電子デバイス[2]やバイオチップ[3]であろう。二十年ほど前の辞典のなかに次のような記述が見いだされる。

「molecular electronics 半導体集積回路のきわめて初期において，ウエスチングハウス社から提案された言葉で，その内容は〝固体の分子領域あるいは領域内に起こる現象に依存する〟からであるとされていた。その目的とするところは，従来の回路をそのまま半導体へもちこむのではなくて，機能を半導体内へもちこもうとするものである。・・・この考えはその後大きい発展はないが，常に半導体部品屋の夢であり，次段の発展はこの方面である可能性も多い」[4]。このように分子エレクトロニクスの概念の起源は古いが，永年，日の目を見ることがなかった。この概念が再発見は，近年の分子電子デバイス構想とバイオチップ構想による些か唐突なインパクトによるところ大である。しかしながら両構想は厳しい批判[5),6)]に曝されて色褪せ，インパクトは速やかに収束していった。これらの構想には，巨視的領域から分子領域へ迫る具体的指針と，分子領域での構成要素間の位置制御への道程の展望が欠けていたからである。

分子エレクトロニクスの提案とほぼ同じころ，ＬＢ膜をモデル系として，のちに「分子工学（molecular engineering)」と呼ばれることになる新領域が誕生していた。この新領域の提唱者 H. Kuhn は，分子工学には分子組織化技術，すなわち，分子を操作して目的に叶う集合系を組み立てる技術が不可欠であること，機能をもつ分子集合系の設計にあたり生体系のアーキテクチャが学ぶべき手本となること，および，分子工学の一領域として分子サイズのエネルギー変換デバイス・情報処理デバイスの追求の可能性があることを指摘している[7]。分子エレクトロニクス概念の再発見はエレクトロニクスの分野に分子工学への関心を呼び起こすことになった。

ＬＢ法やその他の薄膜作製法を用いた最近の機能性有機超薄膜の研究は多分に分子エレクトロニクスの再出発という意義をもつものであろう。分子エレクトロニクス研究の進歩に必須の要件は，

(1) 新規分子の開発
(2) 分子組織化技術の拡張
(3) 分子領域の構造・物性評価
(4) 素子機能の探索

の四項目に集約することが出来よう[8]。本稿では，まず，ＬＢ法の概略を記し，ついで，これらの項目に即して分子エレクトロニクス関連のＬＢ膜研究の動向の概観を試みる。

2．ラングミュア・ブロジェット法の概略[9]

疎水基の末端に親水基が結合した分子には気一水界面に吸着する傾向がある。典型的な例は，ステアリン酸 $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ で，$CH_3(CH_2)_{16}$-が疎水基，-COOHが親水基である。親水基は水に溶け込もうとし，疎水基は水を嫌うので，分子全体としては水面付近に止まる傾向を示すことになるのである。このような分子を総称して界面活性分子といい，親水・疎水のバランスの良いものは気一水界面の吸着して単分子層となる。この種の分子を成膜分子あるいは成膜物質と呼ぶことにしよう。

2．1 水面単分子層

水面上の単分子層はタテ・ヨコだけでタカサのない

二次元系の性質をもち，成膜分子が疎らに散っているときは「気体膜」の状態である。成膜分子を仕切板で寄せ集め，面積を小さくしてゆくとやがて成膜分子が密に充塡した「凝縮膜」の状態となる。気体膜と凝縮膜との中間の領域での挙動は，一般に，成膜分子の種類や水相（単分子層の展開に使う水）の条件に大きく左右される。

水面に成膜分子を展開する代表的なやり方は揮発性の有機溶媒を用いる方法である。一般には，たとえばベンゼンやクロロホルムのように水に対する溶解度の小さいものを使う。成膜分子の溶液をピペットやシリンジで水面にたらしてやると，溶液は水面上に薄く広がってゆく。溶媒が揮発したあと，水面には成膜分子が単分子層の状態で残される。

2.2 単分子層の累積法

水面上の単分子層を固体基板上に移す方法には，大きく分けて二通りのやり方がある。垂直浸漬法と水平付着法である。

2.2.1 垂直浸漬法

水面単分子層に十分な表面圧をかけて凝縮膜の状態とする。図1のように垂直に基板を上下してやると，一枚また一枚と基板の表面に単分子層が付いてくる。これがLangmuirとBlodgettの考察した方法である[10]。したがってＬＢ法は狭義にはこの垂直浸漬法を指す。

この例では引き上げ時と浸漬時とで成膜分子の向きが逆さまになり，出来た膜は二分子層を単位胞とする層状構造をもつ。この形の膜はＹ型膜と呼ばれる。このほか，図2(a)のように浸漬行程だけ単分子層が付く

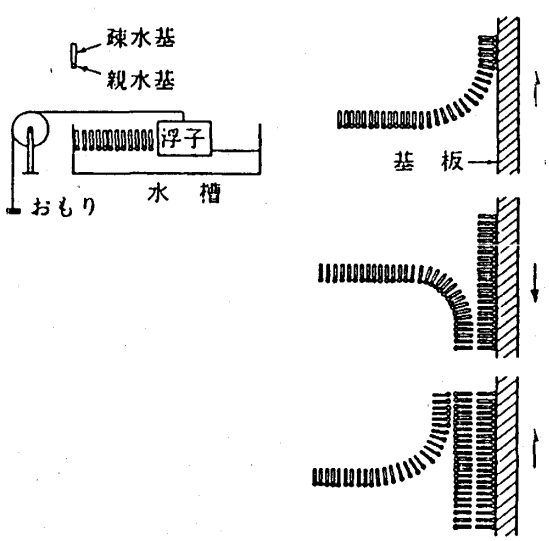


図1　垂直浸漬法

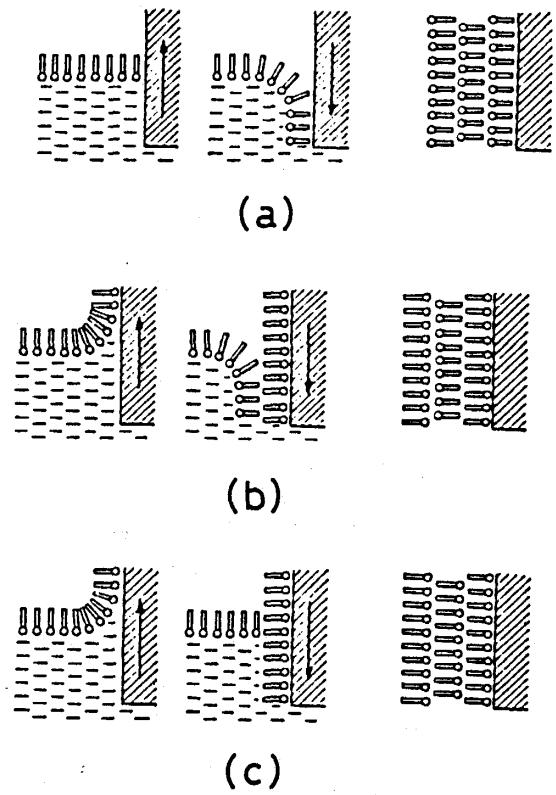


図2　累積の型　a）X型　b）Y型
c）Z型

X型，(c)のように引き上げ行程だけのＺ型も知られている。これらはＹ型と違い，単位胞は単分子層そのものである。

2.2.2 水平付着法

図3のように，水平に構えた基板をゆっくりと降ろして水面に接触させると単分子層が水面から基板へ移行する。この方法を確立した埼玉大学の福田らによれば，水平付着法は前述の垂直浸漬法と相補的な特徴をもつ。垂直浸漬法がおおむね親水基部位・疎水基部位のはっきりとした成膜分子に限られるのに対し，水平付着法は，むしろ，タンパク，エステルなど親水基・疎水基の区別のはっきりしない成膜分子に向いている[11]。また，垂直浸漬法とくらべて単分子層が基板へ移る際の乱れが少なく，理想的なＸ膜を作れることも水平付着法の長所として指摘されている。

2.3 ＬＢ法の特徴

表1[12),13)]に示したようにＬＢ法は界面吸着法の一種であり，熱平衡からのずれが少なく，様々な物質に適用できる。ナノメータ程度の大きさの分子からオリゴマー，ポリマー，球状タンパク，さらには紫膜のようにマイクロメータの大きさの天然の分子組織体の断片

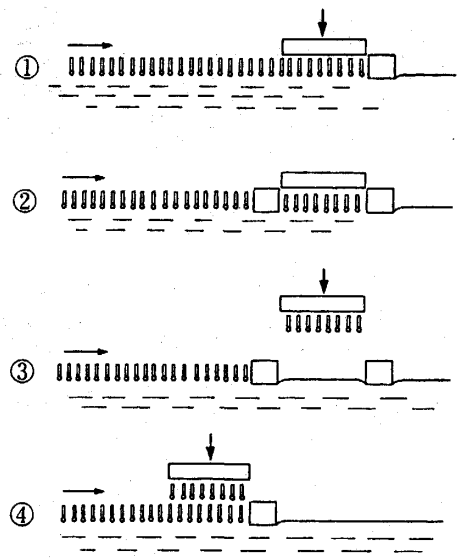


図3　水平付着法

まで，寸法の分布は数ケタにわたる。分子の形も，疎水基として長鎖アルキル基をもつ成膜分子が多かったが，長鎖アルキル基のないものやタンパクなど親水基・疎水基の別のはっきりしない成膜物質の例の近年著しく増加している。中性分子のみならず，イオン性有機物，錯体など，熱分解しやすいものにも適用可能である。

原理から明らかなようにＬＢ膜は組成と構造に多様な可能性をもつ。各種の成膜分子を取り揃え，単一成分の純粋単分子層，多成分系の混合単分子層などを構成素材として，同じものを累積すればホモＬＢ膜が，違うものを組み合わせれば各種の超構造をもつヘテロＬＢ膜が出来る。図２に示したＸ・Ｙ・Ｚの三種の型の組合せも考慮すると超構造の種類はさらに多くなる。これらのことから，ＬＢ膜では膜の厚みの方向に一次元の分子組織化が行なわれ得ることが分かる。

表1　有機薄膜作製法

成膜エネルギー		
小	① 界面吸着法	気相吸着法
		液相吸着法
		単分子累積法（ＬＢ法）
	② 蒸着法	熱蒸着，レーザー蒸着
		ＭＢＥ
		イオン蒸着
	③ 電着法	電気鍍金
		電解重合
	④ スパッタ法	マグネトロンスパッタ
		イオンビームスパッタ
	⑤ ＣＶＤ法	熱ＣＶＤ
		光ＣＶＤ
大		プラズマＣＶＤ

３．最近のＬＢ膜研究から

３．１　新規分子の開発

近年，ＬＢ膜系での機能の発現や向上をめざし多数の成膜分子が開発されている。エレクトロニクスとの関連でそれらを機能別に分類すれば，①絶縁性超薄膜，②導電性ＬＢ膜，③半導性ＬＢ膜，④非線形光学および光記録関連の光エレクトロニクス材料，⑤レジスト等の微細加工用材料，⑥デバイス機能ＬＢ膜などである。研究が多岐にわたっているので主要な成果を個別に紹介することは本稿の範囲を超える。ここでは①～③について述べる。④，⑤については，それぞれ，成書[14),15)]や解説[16)]を参照されたい。また，⑥については本章４節で触れる。

３．１．１　絶縁性超薄膜

現代のマイクロエレクトロニクスにおいても有機物を用いた絶縁膜・保護膜の役割は依然として大きい。すでに述べたように，ＬＢ膜は単分子層を重ねた超薄膜である。したがって，単分子層の厚みの整数倍に対応する均一な膜厚をもつことが期待される。実際，このことは早くから注目されていた[17)]。

初期の試みで有名なのは1961年の Miles と McMahon の報告[18)]である。彼らは，真空蒸着法によってガラス基板上に Sn 帯状電極を形成し，その上にステアリン酸バリウムの単分子層を１枚付け，さらにその上に Pb 帯状対電極を蒸着形成してＭＩＭ（金属―絶縁体―金属）トンネル接合素子を作製した。2.9Kにおける Ｉ－Ｖ（電流―電圧）特性に両電極金属の超電導ギャップに依る挙動が見いだされたが，彼らのトンネル接合素子は特性のばらつきと経時変化が大きく，実用には程遠いものであった。彼らは素子特性改善の指針として，①成膜分子や電極金属原子の拡散を防ぐため，単分子膜中の遊離酸成分を減らす，②成膜分子としてより融点の高いもの用いることや二重結合をもつ酸を用いて分子間に架橋することにより膜の安定性を増す，③分子次元で平滑な金属膜を実現する，の三項目を指摘している。三十年前に示されたこれらの指針は，その後の主要な研究動向を先取したもので，今日もなお意義を持ち続けている。

膜の安定性についてはカドミウム塩系ＬＢ膜の導入でかなり改善された[19)]。この後，ＬＢ膜を利用した絶縁

体一半導体（MS）構造や金属一絶縁体一金属（MIM)構造の試作と電気物性評価が行なわれ[17),20)], InPとLB膜とで構成した電界効果トランジスタ（図4）での反転層の挙動の観察[21)]などが報告された。この方面の研究では, Robertsら, Tredgoldら, および, Larkinsらの寄与が大きい。

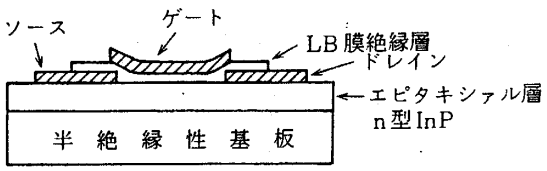


図4　LB膜を用いたMIS型構造

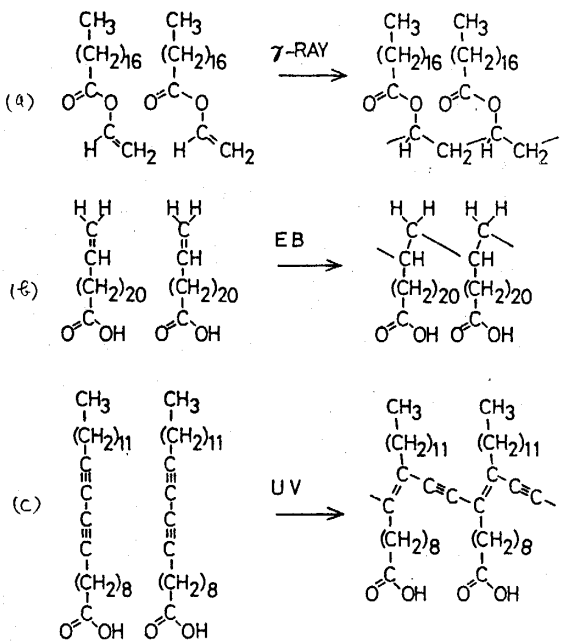


図5　固相重合によるポリマー膜の形成
(a)ステアリン酸ビニル
(b)　w-トリコセン酸
(c)ジアセチレン誘導体

分子間の架橋についても，単量体成膜分子のLB膜に二次処理を施すことによって様々な高分子膜が得られるようになった(図5)。しかしながら長鎖アルキルをふくむLB膜は,重合したものでも高々200°Cが耐熱限界とされる。さらに耐熱性のすぐれた膜には，柿本ら[22)]，および，上北ら[23)]のポリイミド膜(図6(a), (b))がある。いずれも成膜の容易な前駆体高分子のLB膜を作り，二次処理によって長鎖アルキル成分を除去する。

3.1.2　導電性LB膜[24)]

有機導電性材料と超薄膜・多層化技術との結合には様々な応用が期待される。また，未来の分子エレクトロニクスの配線材料のプロトタイプとしてこの結合は重要である。有機導電性材料には電荷移動錯体と共役系高分子の二つの系統があるが，いずれもLB膜系としての報告例がある。

LB膜での最初の成功例は，フランスのBarraudら[25)]によるもので,成膜物質は,長鎖アルキルピリジニウムとTCNQ(テトラシアノキノジメタン)との1：1電荷移動錯体(C_{22}PyTCNQ，図7(a))である。機能性部分は単分子層の親水基側界面に並び，法線方向はアルキル鎖で隔てられるので，高い導電性は膜面内方向に現われる。作製したままでは高抵抗だったが，沃素をドープしてTCNQアニオンの一部を還元したところ膜面内の導電率$\sigma\parallel$として室温で0.01 Scm^{-1}が得られた。

ドーピングの要らない真性導電性LB膜は我が国で開発された。川端らは長鎖ピリジニウムとTCNQの1：2錯体（$C_{22}Py(TCNQ)_2$，図7(b)）を用い，累積したままの状態で，室温値$\sigma\parallel$～0.01 Scm^{-1}のLB膜を得た[26)]。さらに，川端，斎藤らは，TMTTF(テトラメチルテトラチオフルバレン）と長鎖TCNQの1：1錯体（TMTTF・C_{18}TCNQ，図7(c)）のLB膜で$\sigma\parallel$～0.1 Scm^{-1}，3：2錯体（$(TMTTF)_3$

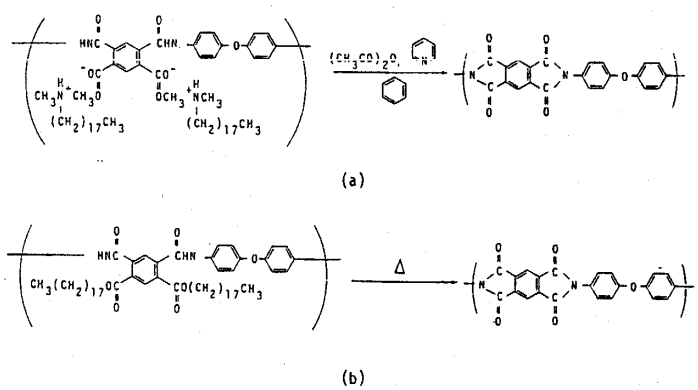


図6　二次処理によるポリイミド膜の形成

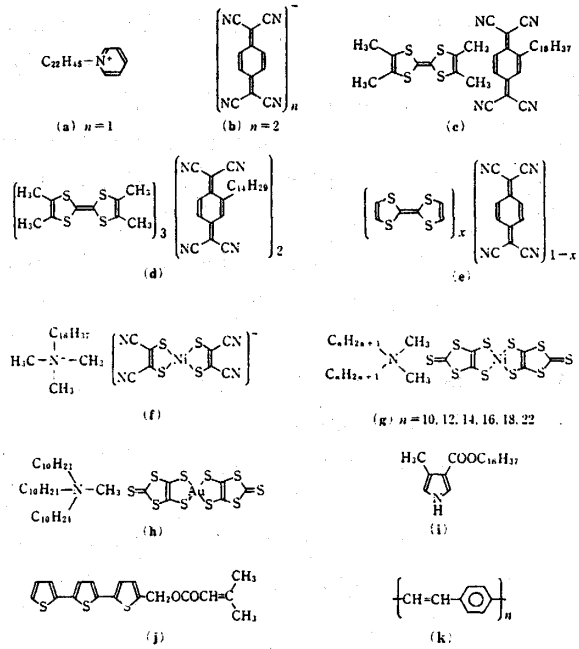


図7　導電性ＬＢ膜の成膜分子

$(C_{14}TCNQ)_2$，図7(d)）で$\sigma\parallel$～1 Scm^{-1}を得ている[27]。以上はいずれも長鎖アルキル置換基をもつ電荷移動錯体ＬＢ膜だが，アルキル基をもたないものの例として，藤木らのＴＴＦ$_x$　ＴＣＮＱ$_{1-x}$膜系（図7(e))[28]があり，導電率の室温値としてσ～10 Scm^{-1}が報告されている。

このほかこの方面での最近の展開として，遷移金属錯体ドナーを用いた，緒方および讃井らの報告（図7(f))[29]と，川端，中村らの報告(図7(g))[30]がある。ごく最近，川端，中村らは，この種の錯体のＬＢ膜系（図7(h)）のドーピングにより，$\sigma\parallel$～30 Scm^{-1}を達成した[31]。これまでの導電性ＬＢ膜では導電率が温度の上昇とともに増加する活性化型の電気伝導がみられたが，この膜系において初めて温度の上昇とともに導電率が減少する金属伝導型の挙動が観察された。

導電性高分子をＬＢ膜にしたものに，清水，本多らのポリピロールＬＢ膜がある[32]。長鎖アルキルをもつピロール誘導体（図7(i)）でＬＢ膜を作製したのち電解重合して得る。重合とともにアニオンがドープされ$\sigma\parallel$～0.1 Scm^{-1}の高分子膜となる。この系では分子構造に対応して膜面内導電率と膜の法線方向の導電率の比が$\sigma\parallel/\sigma\perp$～$10^{-10}$に達する異方性が実測されている。また，Watanabe, Rubnerらは，これとは別のピロール誘導体によるＬＢ膜を発表している[33]。

法線方向の導電率$\sigma\perp$の向上を試みたものに，田坂ら[34]，および，中原ら[35]のオリゴチオフェン・ポリチオフェンＬＢ膜（図7(j)）がある。また，本章1節1で述べた，成膜性の良い前駆体高分子のＬＢ膜に二次処理を施す方法も導電性ＬＢ膜の作製に適用され始めた。柿本，今井らは，この方法でポリフェニレンビニレン（ＰＰＶ，図7(k)）の超薄膜を得ている[36]。

3.1.3　半導性ＬＢ膜

染料・顔料などの有機色素は，一般に半導体の性質をもつ[37]。生物界では，クロロフィルという色素の光導電性を利用して光電エネルギー変換が行われている。合成色素は，早くから銀塩写真においてハロゲン化銀乳剤の分光感度を制御する増感剤・減感剤として用いられてきたが，これも光導電性の利用に他ならない。また，すでに述べたように電子写真では有機光導電体が商用機に用いられている[1]。

生体系の光電変換過程の解明が進むにつれて，人工の光電変換素子との間のギャップもまた明らかになってきた。生体系では分子あるいは分子領域間のエネルギー・電荷の授受が問題であるのに対し，人工系では在来の巨視的デバイスからの類推が有効であることが多い。しかしながら，通常の無機半導体デバイスの作動には数オングストロームの大きさの単位格子が10^3層以上も関与している。したがって，微視的領域の物性の利用をはかる分子エレクトロニクスを展開するためには，このギャップを埋める必要がある。

このギャップの解消のため二つの道が考えられる。その一つは巨視的デバイスの作動原理から出発し，逐次，デバイスを構成する分子の数を減らしてゆく「ボトムアップ」のアプローチであり，他の一つは少数の分子の複合体の物性にデバイス作動のプロトタイプを求める「トップダウン」のアプローチである[16]。前のアプローチでは，半導性単分子層を構成単位とするＬＢ膜系は有用なモデル系を提供する[7),8),16]。このような観点から各種の色素の長鎖アルキル置換体の合成が行なわれてきた。

図8に，そのような半導性単分子層の成膜分子の例を示す[8,38]。アラキン酸(C_{20})は成膜性にすぐれ，絶縁性である。ＣＶは，水溶性染料のクリスタルバイオレットの誘導体で，ステアリル基($C_{18}H_{37}$-)によって界面活性が与えられている。可視域に光導電性がありｎ型の半導性を示す。ＰＱはパラクワットの置換体で，二本のステアリル基をもち，ｎ型で可視域には光導電性はない。ＭＸおよび6-CH_3-ＭＳはメロシアニン系色素のステアリル基置換体でｐ型の半導性を示し，可視域に光導電の感度をもつ。ＰＹはピレンにパルミチン

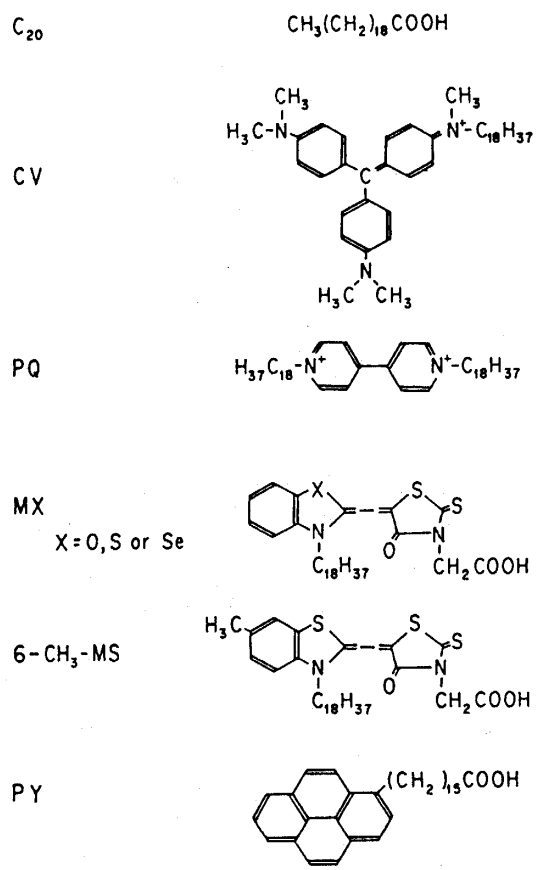


図8　半導性学分子層の成膜分子

酸残基を結合し界面活性型分子としたものである。p型で可視域感度はない。これらのうち，CV，PQ，MXおよび6-CH_3-MSでは機能性部分はI親水基側界面にあり，PYでは疎水基側界面にある。おのおの，C_{20}と混合すると安定な水面単分子層を形成し，容易にY型膜（図3参照）として累積できる。これらの単分子層で各種のホモおよびヘテロ膜系を作製し，光電測定を行なったところ，それぞれショットキー型ダイオードおよびp-n型ダイオードに類似の特性が得られた[38)-41)]。なお，デバイス作動の観察に必要な層数の下限は5～7層であった。

3.2　LB法の拡張

分子組織化手法としてのLB法の効用を高めるため，様々な工夫が行なわれている[42)]。以下にいくつか例を紹介しよう。

3.2.1　水面単分子層の形成法

多成分から成る単分子複合層の場合，個々の成分の全てが界面活性分子である必要はない。たとえば，脂肪酸をCa^{2+}，Ba^{2+}，Cd^{2+}など，二価金属イオンを含む水相上に展開してやると，金属セッケンの膜が出来る[9,14)]。このような対イオンの取り込みによる塩の形成は有機イオンの場合にも起きるところから，拡散・吸着法と呼ばれ，水溶性有機物をLB膜化するのに用いられる。

成膜分子の種類や水相の条件によって水面単分子層が複数の異なる凝縮相をもつ場合がある。その場合，各凝縮相はそれぞれ分子の充塡の状態が異なる。極端な場合，分子がしぼりだされ，表面圧Fの上昇とともに，単分子層，二分子層，三分子層・・・というように次々と多層構造が形成されることが近年，武田，竹中ら[43,44)]によって明らかにされた。また，2成分系においても超単分子層の形成が起きることがある。表面圧が低いときは混合単分子層であるが，高圧になると両成分が相分離してそれぞれ上層・下層に並んでヘテロ構造となる。川端ら[45)]の報告以来，このような相分離を伴う超単分子層は各種の2成分系に見いだされている[16)]。

3.2.2　累積技術

垂直浸漬法では，累積にともなって水面単分子層に不均一な流動が生じて変形が起こる[46)]。このような流動変形は，一方ではLB膜面内の分子配向を制御する手段としての可能性をもち[47)]，他方では膜質の劣化の原因になる[46,49)]。

水平付着法は流動変形を避ける一つの方法である。在来の水平付着法（図3）は垂直浸漬法の浸漬行程に相当するが，引き上げ行程に相当するのが石井の方法である。基板は予め水中に沈めておき，水面単分子層を形成したのち，これを徐々に浮上させ下から水面に接触させる。これを繰り返せばZ型相当の膜になり，また，この操作を在来の水平付着法と交互に行なえば乱れの少ないY型膜の作製が可能である[50)]。

垂直浸漬法で流動変形の影響を抑える方法が宮田ら[51)]によって考案された。図9に示すように，仕切板と一体となって動く一対の可動壁と，この可動壁の内法に等しい幅をもつ基板を用いることによって，累積中に不均一な流動が起きるのを防ぐ。

LB技術の普及とともに，装置の自動化が盛んに試みられている。基板の上下動機構の回数，速度，上・下死点での待時間のプログラム化は多くの商用機器に採用されており，無人化装置やプログラムに従ってヘテロLB膜を作製する装置も試作された。とりわけA，B二種の単分子層を交互に積むための「交互ヘテロLB膜作製装置」は，LB膜系での非線形光学効果および圧電，焦電性の実現と関連して活況を呈している[15)]。

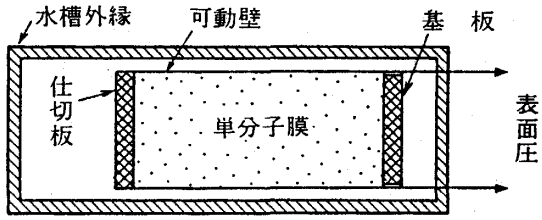


図9　宮田らの方法

3．2．3　二次的操作

ＬＢ膜を基板から剝がして他の基板に載せたり，他のＬＢ膜系に組み込んだりすることが出来れば分子組織化手法としてのＬＢ法の効用が高められる。実際，そのような方法がすでに開発されている[42,52]。図10にＬＢ膜の積み換え手順を示す。水槽をポリビニルアルコール（ＰＶＡ）溶液で置換し基板を上き上げる。乾燥後，ＰＶＡ膜を剝がすと，多分子層が一緒に付いてくる。この膜片を水に浮かべるとＰＶＡ膜は水にとけ，多分子層片だけが水面に残る。この多分子層片は適当な成膜分子で周囲を埋めて表面圧をかけてやると多分子層としての形を保ち，再び累積することが出来る。水面単分子層をモデル系とした化学反応の研究は古くから界面化学の一分野として研究されてきた。それらは，主として，気―水界面における素過程の解明という観点からの研究であった[9,14,16]。近年，応用指向のＬＢ膜研究が盛んになるとともに，特性のすぐれた超薄膜を得ることを目的とし，前駆体たる水面単分子層の改質手法として化学反応を利用する試みが行なわれるようになった[14,16,42]。たとえば，不飽和結合をもつ重合性成膜分子を水面上で重合させて累積し，高分子ＬＢ膜を得る方法，水面上での置換反応によって目的とする機能を害なう成分を除去する方法などが報告されている。

また，水面上での重合反応にさきだって熱処理を行なうことにより膜面内配向性を高める試み，水面単分子層の局所加熱により水面に多分子層を形成する試みなどが報告されている。

ＬＢ膜に二次処理を施して物性を改変する試みも，近年，盛んになってきた[16]。最も古典的な例はスケルトン化である。ステアリン酸などでＬＢ膜を作る場合，水相の水素イオン濃度を酸性側にしておくと，遊離酸と金属塩との混合膜が出来る。これをベンゼンに浸漬すると，遊離酸成分が抜けて，分子次元の空隙をもつ多孔質の膜になる[53]。

単量体成膜分子でＬＢ膜を作り，γ線，電子線あるいは紫外線を照射して重合させ高分子膜を得る方法も二次処理の一種である（図５）。また，すでに述べたように，成膜性の良い前駆体高分子でＬＢ膜を作製し二次処理を施して目的とする高分子超薄膜を得る方法もある（図６）。

有機色素を含むＬＢ膜では色素分子の配列によって色相が非常に異なることがある。図11に示すように，メロシアニンＬＢ膜は作製したままの状態でＪ会合体という結晶状の配列をもち，青色を呈する[16]。90°C位の穏やかな熱処理を施すと，Ｊ会合体が解離して赤色の膜になる。同様な青→赤の変化は，酸性雰囲気処理によって室温でも起きる[54]。赤膜は，塩基性雰囲気によってJ会合体が再生し，再び青くなる。このような色素会合体の形成と解離に伴う可逆的な色相変化は，シアニン，スクアリリウム，アゾベンゼンなど他の色素膜に

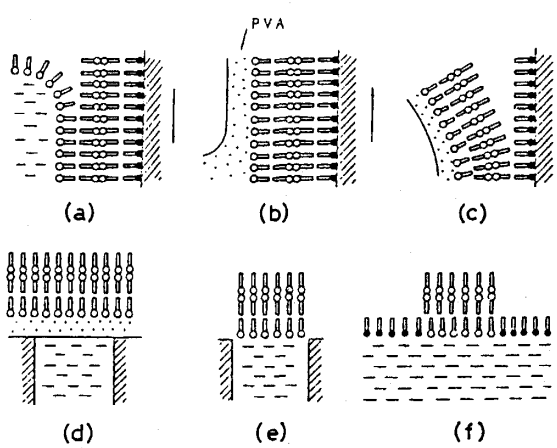


図10　ＬＢ膜の積み換え操作

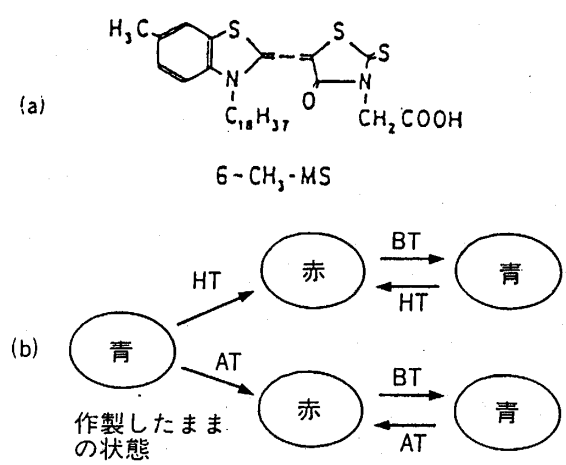


図11　メロシアニン含有ＬＢ膜の色相変化
HT：熱処理
BT：塩基性雰囲気処理
AT：酸性雰囲気処理

表2　各種の評価法

液面単分子層の評価
界面化学的手法，(例：表面圧-面積等温曲線，表面電位，表面粘弾性)
反射・吸収スペクトル
蛍光顕微鏡による分光・観察
X線回折
電気伝導度の in situ 測定
ＬＢ膜の評価
赤外・可視・紫外分光，ラマン分光
X線・電子線・中性子線回折
ＳＯＲ光源の利用，(例：EXAFS，XANES，定在波法)
電子分光法，(例：ＸＰＳ，ＵＰＳ，ＰＩＥＳ)
磁気共鳴吸収法，(例：ＥＳＲ，ＮＭＲ，ＥＮＤＯＲ)
電子顕微鏡
ＳＴＭ・ＳＴＳ・ＡＦＭ
その他各種の構造解析法・分光法および各種機能に対応する物性測定法

も見いだされ，光記録材料への応用の可能性から関心を呼んでいる。

3．3　構造・物性評価

現実のＬＢ膜は，多かれ少なかれ分子の配列・配向の乱れや組成の偏りを含んでいる。したがって，ＬＢ膜系での機能の発現を目的とする研究では，物性と構造の相関関係の検討が大切である。また，ＬＢ膜形成技術を分子組織化技術として拡充するためにも，不完全性の種類と程度を評価し，その出現機構を把握することは重要である。

3．3．1　水面上の単分子層の評価

ＬＢ膜の品質の向上には，出来上がった膜の評価だけでは十分でなく，前駆体たる水面単分子層を評価することも必要である。

表2に各種の方法を示す。表面圧―面積等温曲線（F-A曲線），表面電位および表面粘弾性の測定は，界面化学の伝統的手法として重要である[9]。とりわけF-A曲線の測定は成膜条件の割り出しに必須であり，ＬＢ膜の作製にあたってルーティンとして行われている。Ｆ―Ａ曲線から得られる物理量はマクロな領域での一種の平均値である。このカテゴリーに属する手法として最近開発されたものに，非水液面での単分子層の導電率測定がある。川端らのグループは，絶縁性のグリセリン液面上に形成した導電性単分子層のＦ―Ａ曲線と導電率―面積（σ―Ａ）曲線同時測定を行い，σ―Ａ曲線はＦ―Ａ曲線より常に低い表面圧で立ち上がることを見出だした[55]。

単分子層の微小領域の観測手段の進歩により，水面単分子層のクラスター形成など局所的な構造・組成の不均一が観測され，平均として与えられる測定値の内容が議論されるようになってきた。反射スペクトルや吸光スペクトルの測定，蛍光プローブを用いた発光測定に顕微分光の手法を組合せた新しい水面単分子層観察法が，Mobius ら[56]，McConnell ら[57]，および，Mohwald ら[58]によって考察された。これらの新手法の適用により，単分子層内の分相やクラスター形成について，続々と新知見がもたらされている。

シンクロトロン軌道放射（ＳＯＲ）は高輝度の光源を提供する。これにより，水面単分子層のＸ線解析が出来るようになり，欧州[59]，およびアメリカ[60]のグループから，いくつかの成膜分子について，凝縮相の出現に先立つクラスター形成を示すデータが相次いで発表された。

3．3．2　ＬＢ膜の評価

固体基板上での評価法として，Ｘ線回折，電子線回折，中性子線回折など在来の構造解析法は依然として重要な手段である[14,16]。紫外，可視，赤外，ラマンなど電子遷移あるいは分子振動に関する各種の分光法も，直線偏光を用いることによって，遷移双極子モーメントの配向に関する情報を得られ，早くからＬＢ膜の評価に用いられてきた[61]。赤外およびラマン分光については，京大化研の竹中らによって，単分子層一枚の評価が可能であることが示された[62]。

膜厚測定法として最も直截なスタイラス法は従来，

無機系の堅牢な薄膜に対して広く用いられてきたが，十分の注意を払えばＬＢ膜に対しても適用可能であることが分かった[45]。

電子分光法は，試料系の電子を一定のエネルギーで励起して自由電子とし励起エネルギーと自由電子の運動エネルギーの差から電子準位に関する知見を得る方法で，原理的に薄膜系の評価に適する測定法である。従来からＬＢ膜系に対し用いられてきたＸ線光電子分光法（X-ray photoelectron spectroscopy, ＸＰＳ），紫外光電子分光法（ultraviolet photoelectron spectroscopy, ＵＰＳ）に加えて，近年，東大の原田らによってＬＢ単分子膜および多分子膜にペニングイオン化電子分光法（Penning ionization electron spectroscopy, ＰＩＥＳ）が適用され有効性が証明された[63]。ＰＩＥＳの特徴は，励起にイオンを用いるため侵入深さが非常に浅く，試料系の表面に配向した電子軌道からの情報が直接に得られることである。

すでに述べたように，ＳＯＲによる高輝度Ｘ線によって各種の測定が可能になった。たとえば，上野らは電子分光により，脂肪酸の金属塩のＬＢ膜の価電子帯のエネルギー―運動量分散関係を求めている[64]。また，ＥＸＡＦＳ（extended X-ray absorption fine structure），ＸＡＮＥＳ（X-ray absorption near edge structure）など蛍光Ｘ線解析法[65]，定在波法[66]もＬＢ膜系に適用され有効性が証明された。

磁気共鳴法，すなわち，電子スピン共鳴法（electron spin resonance, ＥＳＲ），核磁気共鳴法（nuclear magnetic spin resonance, ＮＭＲ）および電子核二重共鳴法（electronnuclear double resonance, ＥＮＤＯＲ）は，スピン間相互作用や微視的環境がg-値・線形・線幅などの挙動に及ぼす各種の摂動の解析からミクロな構造を調べる有力な構造解析手法である[14),16),67]。ＮＭＲは感度の制約から薄膜系への適用がしばしば困難であり，ＥＳＲ，ＥＮＤＯＲは非対電子の存在が前提となるが，導電性ＬＢ膜[68]や暗状態で安定なスピン種をもつ色素ＬＢ膜，あるいは，光活性を示すＬＢ膜系の評価に用いられ成功を収めている[69]。

電子顕微鏡は，早くから微小領域の観察手段として用いられており[70,71]，いまでは個々の分子の像を観察することも可能となった。最近，ＬＢ膜の不均一なテクスチュアやミクロな欠陥を示す像[72]が発表される一方，単分子層の積層秩序を証拠だてるＬＢ膜断面の像[73]が提示されるなど，各種のＬＢ膜の秩序性が論議されている。

あらたな手段として有望視されているのが走査型トンネル顕微鏡（scanning tunnelingmicroscope）とその関連技法である。ＩＢＭおよびStanford大のグループ[74]によって黒鉛のへき開面上のアラキン酸カドミウム二分子膜の像が得られて以来，様々な試みが発表されている。

以上のほか，各種の構造解析手法，分光法および目的とする機能に対応する物性測定法が有効であることは言うまでもない。

３．３．３　累積過程の解析

既に述べたように，基板上のＬＢ膜のみならず，水面上の単分子層の評価手段は，新手法の導入により，近年，著しく発展した。各種の方法によって得られる知見を基に，ＬＢ膜形成過程を特徴付けるパラメータを参照して，良質なＬＢ膜を得るための様々な指針が提示されている。しかしながら，その種の指針はおおむね経験則であり，個々のパラメータについての議論は定性的なものに止まっている。この原因の一つに，累積過程の動的な様相についての知見の不足が挙げられる。

最近，電総研のグループは，累積過程に関するパラメータでＬＢ膜の膜面内異方性を記述する定量的なアプローチを試み，垂直浸漬法における水面単分子層の流動変形の効果の解析モデルを導出した[47),75]。ここでは，流動配向効果は，６個のパラメータを含む解析解で表現される。このモデルをメロシアニン―脂肪酸混合ＬＢ膜系での実験結果と比較したところ，良い一致がみられた[67,75,76]。

３．４　素子機能の探索

さまざまな機能性ＬＢ膜が既存の材料・デバイスの改良をめざし，あるいは未来のエレクトロニクスへの里程として研究されている。ＬＢ膜系におけるデバイス類似機能の発現の試み，および，各種のデバイスプロトタイプの提案はすでに1960年代より行なわれ，多数の報告がある。それらを個別に論ずることは本章の範囲を超える。成書や総説を参照されたい[14,16,77]。ここでは，最近のトピックスの幾つかを紹介する。

３．４．１　分子整流器

1974年 Aviram と Ratner は分子整流器のアイデアを提示した[78]。図12に示すように，電子受容性原子団（ＴＣＮＱ(A)）と電子供与性原子団（ＴＴＦ(D)）とをアルキル鎖で結合した分子を金属電極の間に挟んでやると整流特性が得られる筈である。したがって，ＬＢ法等の活用により分子配向の揃った単分子層が形成で

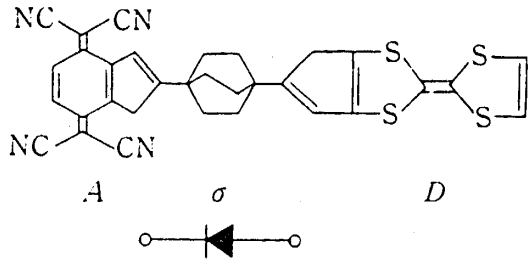


図12　分子整流器

きれば分子の厚みのスイッチ素子が実現できる筈だとの趣旨である。よく知られたことだが，この提案は分子一個による素子作動の可能性を示唆しており，いわゆる分子電子デバイスの概念の一つの祖型と考えられるものである。

以来，この種の分子の合成やＬＢ膜やデバイス構造の試作と評価をぐって各種の試みが行なわれてきたが，実験的検証は，今尚，課題として残されている。

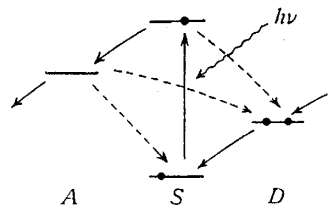
３．４．２　光駆動電子ポンプ

有機色素を含むＬＢ膜による光ダイオードについてはすでに本章１節で述べたが，そのような「ボトムアップ」のアプローチに対し，「トップダウン」のアプローチの例としては，光駆動電子ポンプのデバイスプロトタイプをＬＢ膜系で実現する試みがある。このアイデアは1972年の H. Kuhn の提案[79]に遡るものであるが，近年の実験として，藤平ら[80]の研究や山崎ら[81]の研究が知られている。藤平らは，図13(a)に示したようなアクセプタ(A)，ドナー(D)およびセンシタイザ(S)の３個の原子団を含むトライアド成膜分子を合成し，その単分子層を金の半透膜上に堆積したものを電極として電気化学系を構成した[80,82]。各原子団は，単分子膜中で図13(b)のように，Au/Ａ－Ｓ－Ｄの順に並ぶことが期待された。この通りの配列が実現されているならば，光照射によりＳに発生した光励起子は，解離の際に，電子はＡへ，ホールはＤへと移動する筈である。すなわち，光アノード電流が観測されることになる。結果は，これらの予想を裏付けるものであった。

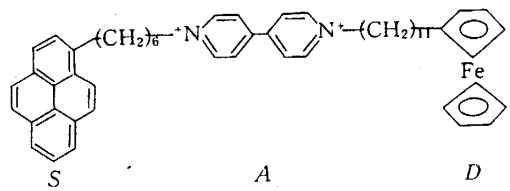
この種のＬＢ膜デバイスプロトタイプは生体機能の分子レベルでのシミュレーションと見ることができ，また，分子領域間の情報・エネルギーの授受に関する定量的な設計指針を得るためにも極めて有用である。

３．４．３　双安定光スイッチ

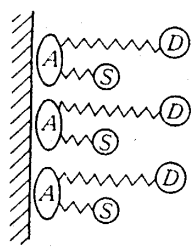
光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換素子はまた光スイッチ素子と見做すことが出来る。在来の光ダイオードは光照射の間だけ配電力が出たり導電度が増加したりする単安定型スイッチ素子である。



(a)　励起子の電荷分離



(b)　分子構造



(c)　ＬＢ膜

図13　トライアド分子による光駆動電子ポンプ

ごく最近，橘，川端らは双安定型の光スイッチ現象を示すＬＢ膜を発表した(図14)[83]。アゾベンゼンとピリジン（ＴＣＮＱ）$_2$錯体（導電性ＬＢ膜 C_{22}Py（ＴＣＮＱ）$_2$の機能部位(図７(b)参照)をアルキル鎖で結合して一個の分子としたもので，光受容部であるアゾベンゼンのシス・トランス光異性化反応によってアルキル鎖を介して錯体部分の導電率が変化する仕組みである。

３．４．４　情報変換ＬＢ膜

センシング機能をもつ薄膜としてのＬＢ膜の研究[14,16,84]も，近年，盛んである。とくに，分子やイオンを検知する化学センサーでは膜内での被検物質の拡散が律速過程となることが多い。膜厚が薄いと応答速度があがり，感度やダイナミックレンジの制御にも有利になる。森泉らは拡散・吸着法（本章２節参照）を用いてグルコース酸化酵素（ＧＯＤ）をＬＢ膜系に固定し，特性のすぐれたグルコース・センサーを試作している[84]。また，岡畑らはＧＯＤ－脂質複合体を水面上に

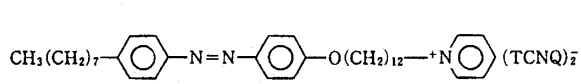


図14　双安定光スイッチ機能をもつ成膜分子

展開することにより，優れた応答特性をもつＬＢ膜を作製している[85]。また，相沢らは，多重機能型光学センサー，すなわち，被検物質との結合による光学特性の変化を利用する化学センター薄膜をＬＢ法によって多層化し，多重機能を賦与する試み[86,87]を発表している。このほか，薄膜への被検物質の吸着量を高感度で検知するため表面弾性波素子と結合する試み[88]が行なわれている。

4．おわりに

以上，「分子あるいは分子領域に特有の現象」のエレクトロニクスへの利用を図る分子エレクトロニクスの概念の起源から始めて，ＬＢ膜研究と分子エレクトロニクスとの関わり合いを述べてきた。

分子エレクトロニクスの研究の進歩に必須の要件は新規分子の開発，分子組織化技術の拡張，分子領域の構造・物性評価および素子機能の探索が合い伴って進展することにある。これらの何れにおいても，ＬＢ法およびＬＢ膜はなんらかの役割を演じている。拙稿が，近年，ますます多岐に亙るようになったＬＢ膜研究を理解するうえでの一助となるならば望外の幸せである。

末筆ながら，本稿は平成２年11月29日の九州大学機能物質科学研究所学術講演会での講演に基づくものである。ここに同講演会にご推挽頂いた西村教授，入江教授ならびに関係者各位に深謝いたします。

引用文献

1）たとえば，谷口彬雄（編）：有機エレクトロニクス材料（サイエンスフォーラム，1986）.
2）F. L. Carter: Molecular Electronic Devices, ed., F. L. Carter (Marcel Dekker, New York, 1982) p. 51.
3）J. H. McAlear and J. H. Wehrung: Molecular Electronic Devices, ed., F. L. Carter (Marcel Dekker, New York, 1982) p. 175.
4））菊池　誠，垂井康夫（編）：図解半導体辞典（日刊工業，1968）p. 290.
5）R. C. Haddon and A. A. Lamola: Proc. Natl. Acd. Sci. USA 82 (1985) 1874.
6）K. Tanaka, S. Yamanaka, T. Koike and T. Yamabe: Phys. Rev. B32 (1985) 2731.
7）H. Kuhn: Naturwissenschaften 54 (1967) 429.
8）M. Sugi: Molecular Electronic Devices, edited by F. L. Carter, R. E. Siatkowski and H. Wohltjen (Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1988) p. 441.
9）成書として，たとえば，新実験化学講座18，界面とコロイド（丸善，1977）.
10) K. B. Blodgett: J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 1007.
11) K. Fukuda, H. Nakahara and T. Kato: J. Colloid Interface Sci. 54 (1976) 430.
12) 科学技術庁研究調整局：新材料創製のための素材のハイブリッド化に関する報告書(昭和60年６月) p. 58.
13) 雀部博之：応用物理　56 (1987) 146.
14) 福田清成，杉　道夫，雀部博之（編）：ＬＢ膜とエレクトロニクス（シーエムシー出版，1986）.
15) 加藤政雄，中西八郎（編）：有機非線形光学材料（シーエムシー出版，1985)).
16) 杉　道夫：松本　元(編)，バイオエレクトロニクス（丸善，1989）p. 1.
17) 総説として，たとえば，V. K. Agarwal: Electrocomponent Sci. Tech. 2 (1975) 1, 75.
18) J. L. Miles and H. O. McMahon: J. Appl. Phys. 32 (1961) 1176.
19) B. Mann and H. Kuhn: J. Appl. Phys. 42 (1971) 4398.
20) 総説として，たとえば，P. S. Vincett and G. G. Roberts: Thin Solid Films 68 (1980) 135.
21) G. G. Roberts, K. P. Pande and W. A. Barlow: IEE Solid State Electron Devices 2 (1978) 169.
22) M. Suzuki, M. Kakimoto, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto and T. Hino: Chem. Lett. 1986 (1986) 395.
23) M. Uekita, H. Awaji and M. Murata: Thin Solid Films 160 (1988) 21.
24) 総説として，たとえば，中村貴義，松本睦良，川端康治郎：化学と工業　39 (1986) 849.
25) A. Ruaudel-Teixier, M. Vandevyver and A. Barraud: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 120 (1985) 319.
26) T. Nakamura, M. Matsumoto, F. Takei, M. Tanaka, T. Sekiguchi, E. Manda and Y. Kawabata: Chem. Lett. 1986 (1986) 709.
27) M. Matsumoto, T. Nakamura, E. Manda, Y. Kawabata, K. Ikegami, S. Kuroda, M. Sugi and G. Saito: Thin Solid Films 160 (1988) 61.
28) M. Fujiki and H. Tabei: Synth. Met. 18 (1987) 815.
29) M. Watanabe, H. Kamiyama, K. Sanui and N. Ogata: Polymer Preprints, Jpn. 36 (1987) 3242.
30) T. Nakamura, H. Tanaka, M. Matsumoto, H. Tachibana, E. Manda and Y. Kawabata: Chem. Lett 1988 (1988) 1667.
31) T. Nakamura, K. Kojima, M. Matsumoto, H. Tachibana, T. Tanaka, E. Manda and Y.

Kawabata: Chem. Lett. 1989 (1989) 369.
32) T. Shimidzu, T. Iyoda, M. Ando, A. Ohtani, T. Kaneko and K. Honda: Thin Solid Films 160 (1988) 67.
33) I. Watanabe, K. Hong, M. F. Rubner and I. H. Loh: Synth. Met. 28 (1989) C473.
34) S. Tasaka, H. E. Katz, R. S. Hutton, J. Orenstein, G. H. Frederickson and T. T. Wang: Synth. Met. 16 (1986) 17.
35) H. Nakahara, J. Nakayama, M. Hoshino and K. Fukuda: Thin Solid Films 160 (1988) 87.
36) Y. Nishikata, M. Kakimoto and Y. Imai: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988 (1988) 1040.
37) 成書として，たとえば，H. Meier: Organic Semiconductors (Verlag-Chemie, Weinheim, 1974).
38) M. Sugi, K. Sakai, M. Saito, Y. Kawabata and S. Iizima: Thin Solid Films 132 (1985) 69.
39) M. Saito, M. Sugi, T. Fukui and S. Iizima: Thin Solid Films 100 (1983) 117.
40) M. Saito, M. Sugi and S. Iizima: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 379.
41) K. Sakai, M. Saito, M. Sugi and S. Iizima: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 865.
42) 総説として，たとえば，H. Kuhn: Thin Solid Films 178 (1989) 1.
43) T. Takenaka, K. Harada and M. Matsumoto: J. Colloid Interface Sci. 73 (1980) 569.
44) F. Takeda, M. Matsumoto, T. Takenaka, Y. Fujiyoshi and N. Uyeda: J. Colloid Interface Sci. 91 (1983) 267.
45) Y. Kawabata T. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Nakamura, H. Komizu, K. Honda, E. Manda, M. Saito, M. Sugi and S. Iizima: J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 5270.
46) たとえば，B. R. Malcolm: Thin Solid Films 134 (1985) 201.
47) M. Sugi, N. Minari, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito and M. Saito: Thin Solid Films 178 (1989) 157.
49) M. F. Daniel and J. T. T. Hart: J. Mol. Electron. 1 (1985) 97.
50) D. Day and J. B. Lando: Macromolecules 1980 (1980) 1478.
51) 粂原偉男，宮田清蔵：信学技報　87 (1987) OME87－1.
52) O. Inacker, H. Kuhn, D. Mobius and G. Debuch: Z. Phys. Chem. (NF) 101 (1976) 337.
53) K. B. Blodgett: Phys. Rev. 51 (1937) 964.
54) M. Sugi, M. Saito, T. Fukui and S. Iizima: Thin Solid Films 129 (1985) 15.
55) T. Nakamura, F. Takei, M. Tanaka, M. Matsumoto, T. Sekiguchi, E. Manda, Y. Kawabata and G. Saito: Chem. Lett. 1986 (1986) 323.
56) H. Gruniger, D. Mobius and H. Meyer: J. Chem. Phys. 79 (1983) 3701.
57) H. M. McConnell, L. K. Tamm and R. M. Weis: Proc. Nat. Acad. Sci. USA 81 (1984) 3249.
58) M. Losche and H. Mohwald: Rev. Sci. Instrum. 55 (1984) 1968.
59) K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, L. A. Laxhuber and H. Mohwald: Phys. Rev. Lett. 158 (1987) 2224.
60) P. Dutta, J. B. Peng, B. Lin, J. B. Ketterson, M. Prakash, P. Georgopoulos and S. Ehrlich: Phys. Rev. Lett. 158 (1987) 2228.
61) 総説として，たとえば，竹中　亨：化学総説　45 (1984) 60.
62) F. Kimura, J. Umemura and T. Takenaka: Langmuir 2 (1986) 96.
63) H. Ozaki, Y. Harada, K. Nishiyama and M. Fujihira: J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 950.
64) N. Ueno, W. Godeke, E. E. Koch, R. Engelhardt, R. Dudde, L. Laxhuber and H. Mohwald: J. Mol. Electronics 1 (1985) 19.
65) H. Oyanagi, M. Sugi, S. Kuroda, S. Iizima, T. Ishiguro and T. Matsushita: Thin Solid Films 133 (1985) 181.
66) T. Nakagiri, K. Sakai, T. Ishikawa and T. Matsushita: Thin Solid Films 133 (1985) 219.
67) S. Kuroda, K. Ikegami and M. Sugi: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 190 (1990) 111.
68) K. Ikegami, S. Kuroda, M. Saito, K. Saito, M. Sugi, T. Nakamura, M. Matsumoto and Y. Kawabata: Phys. Rev. B35 (1987) 3667.
69) S. Kuroda, M. Sugi and S. Iizima: Thin Solid Films 99 (1983) 21.
70) R. D. Neuman: J. Colloid Interface Sci. 53 (1975) 161.
71) F. Kopp, U. P. Fringeli, K. Muhlethaler and Hs. H. Gunthard: Biophys. Struct. Mechanism 1 (1975) 75.
72) N. Uyeda, T. Takenaka, K. Aoyama, M. Matsumoto and Y. Fujiyoshi: Nature 327 (1987) 319.
73) T. Shimidzu, T. Iyoda, M. Ando, A. Ohtani, T. Kaneko and K. Honda: Thin Solid Films 160 (1988) 67.
74) D. P. E. Smith, A. Bryant, C. F. Quate, J. P. Rabe, Ch. Gerber and J. D. Swalen: Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 84 (1987) 969.
75) N. Minari, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M.

Saito and M. Sugi: J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 222.
76) S. Kuroda, K. Ikegami, K. Saito M. Saito and M. Sugi: Thin Solid Films 178 (1989) 369.
77) 斉藤和裕，杉　道夫：電学誌　108 (1988) 1023.
78) A. Aviram and M. A. Ratner: Chem. Phys. Lett. 29 (1974) 277.
79) H. Kuhn: Chem. Phys. Lipids 8 (1972) 401.
80) M. Fujihira, K. Nishiyama and H. Yamada: Thin Solid Films 132 (1985) 77.
81) I. Yamazaki, N. Tamai, T. Yamazaki, A. Murakami, M. Mimuro and Y. Fujita: J. Phys. Chem. 92 (1988) 5035.
82) M. Fujihira and H. Yamada: Thin Solid Films 160 (1988) 125.
83) H. Tachibana, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Komizu, E. Manda, H. Niino, A. Yabe and Y. Kawabata: J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 3080.
84) T. Moriizumi: Thin Solid Films 160 (1988) 413.
85) Y. Okahata, T. Tsuruta, K. Ijiro and K. Ariga: Langmuir 4 (1988) 1373.
86) M. Aizawa, M. Matsuzawa and H. Shinohara: Thin Solid Films 160 (1988) 477.
87) M. Aizawa, K. Owaku, M. Matsuzawa, H. Shinohara and Y. Ikariyama: Thin Solid Films 180 (1989) 227.
88) B. Holcroft and G. G. Roberts: Thin Solid Films 160 (1988) 445.