

表面再構成過程を利用した無機／有機

ヘテロ界面超格子の作製に関する研究

神戸大学工学部助教授

上 田 裕 清

1 研究の背景と目的

情報化社会とも呼ばれる現在の社会を支えている電子技術は、シリコンに代表される無機半導体中での電子や光の振る舞い、相互作用を基盤としている。無機半導体の物性は原子集合体の全体に広がるバンド構造で示される。この広がりを感じこめるための微細加工化が盛んに行われ素子の高密度、高集積化が急速に進展している。しかし、キャリア電子の統計的ゆらぎや絶縁耐圧条件などの制約から微細化の限界は0.2から0.1 μ m程度と考えられている。一方、有機分子は本質的に1個の孤立系でも安定で固有の物性を有していることから、次世代の光電子情報デバイスへの応用が期待されている。最近、有機化合物の電気物性や光電変換特性に薄膜を用いた研究が数多く報告されているが^{1~3)}、薄膜の構造と物性との関連について検討した例は少ない^{4~7)}。異方構造をもつ有機化合物の光・電子機能は、分子相互の空間的配置により著しく変化することから、分子素子の実現に向けた分子集合体の組織化や分子配列制御技術の確立が急務となっている。

本研究では、アルカリハライド単結晶劈開面上に各種有機化合物を蒸着し、アルカリハライド結晶表面の再構成過程を利用して無機／有機ヘテロ界面超格子膜を作製するとともに光・電子特性に及ぼす膜中の分子配向の効果について検討した。

2 研究方法・研究内容

無機／有機ヘテロ界面作製のための機能性有機化合物として三次非線形感受率の最も大きな化合物の1つであり光学材料として期待されているジアセチレン(1,6-ジ-(N-カルバゾイル)-2,4-ヘキサジイン; DCHD)、p型の有機半導体として既に感光体材料として用いられているオキソ金属フタロシアニン(チタニルフタロシアニン; TiOPc、バナジルフタロシアニン; VOPc、フッ素化バナジルフタロシアニン; VOPcF_x)および有機化合物の中で数少ないn型の半導体特性を有するペリレン(N,N'-ジメチルペリレン-3,4,9,10-ビスカルボキシイミド; Me-PTC)を、また、無機イオン性結晶基板として空气中で劈開したアルカリハライド(KCl, KBr)の(001)劈開面を用いた。図1に有機分子の構造を示した。各種有機化合物を10⁻³Paの真空中でアルカリハライド劈開面上あるいはインジウムスズ酸化物透明導電性ガラス(ITOガラス)上に真空蒸着し、得られた薄膜の構造を可視吸収スペクトルおよび電子顕微鏡を用いて解析した。

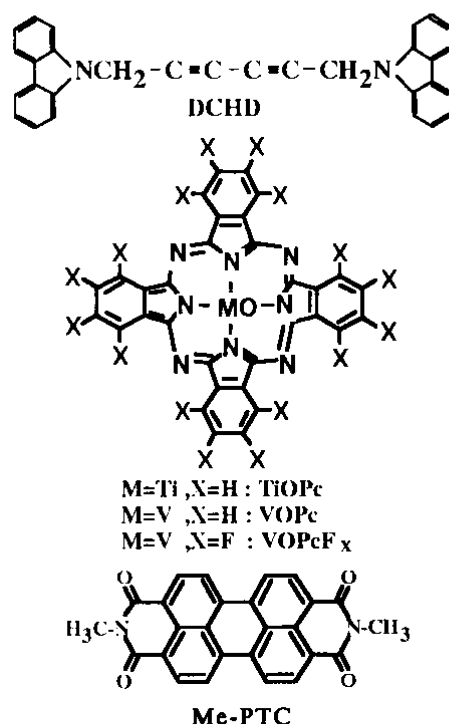


図1 ジアセチレン、フタロシアニン及びペリレンの分子構造

3 研究成果

3-1 無機/有機ヘテロ界面超格子の作製と膜構造

ITOガラスのような多結晶基板上では、無配向多結晶薄膜が得られるのみで吸着分子と基板結晶との一定の関係は認められなかった。無機/有機ヘテロ界面超格子、いわゆるエピタキシー膜の作製にはアルカリハライドなどの結晶性基板を用いることは不可欠であり、さらに基板の熱処理、基板温度および蒸着速度など蒸着条件に依存していた。

(a) ジアセチレン

あらかじめ150℃で加熱処理した後、30℃に保ったKCl上にDCHDを蒸着すると、膜には図2(a)に示すように互いに直交した針状あるいは薄片状結晶が観察された。針状および薄片状結晶の長軸は下地結晶の[110]方向に一致していた。膜の電子回折像には 1.76 nm^{-1} と 0.46 nm^{-1} の回折斑点による単結晶パターンが観察され、また、膜のX線回折パターンにDCHDのモノマー結晶の(h00)面からの回折ピークのみが観察されることからDCHD結晶はその(100)面で下地に接し、 $(100)[010]_{\text{DCHD}} \parallel (001)[110]_{\text{KCl}}$ の関係で配向成長していた。結晶中の分子配置からDCHD分子は図3のように基板上で斜立して基板結晶の[110]方向のK⁺イオン列に沿って配向吸着していた。このときDCHD結晶(単斜晶系²⁾: $a=1.36\text{ nm}$ 、 $b=0.455$ 、 $c=1.76\text{ nm}$ 、 $\beta=94.0^\circ$)のb軸とc軸の周期は、KCl結晶の(110)面間隔 $d_{110\text{KCl}}=0.445\text{ nm}$ の1.02および3.96倍となり、下地結晶とDCHD結晶のミスフィットは+2.2%および-1.1%で吸着分子と下地結晶とは強い相互作用を形成していた。DCHD配向膜に紫外線を照射すると膜の色は白から青に変化した。膜の可視吸収スペクトルには照射時間の経過とともに図4に示すように600nm付近に共役二重結合の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく吸収ピークが現われ、DCHDモノマーは図5のようにアセチレン型あるいはブタトリエン型の全共役系の主鎖構造を形成して固相で重合した。この変化はcrystal engineering、すなわち反応性結晶の設計の可能性を示すものとして注目されている。紫外線照射後の膜には、図2(b)のように結晶の長軸方向に沿って亀裂が観察された。膜の電子回折像はモノマー結晶からの回折像と類似していたが、その面間隔は僅かに異なっていた。DCHD配向膜は紫外線照射により結晶の形態を

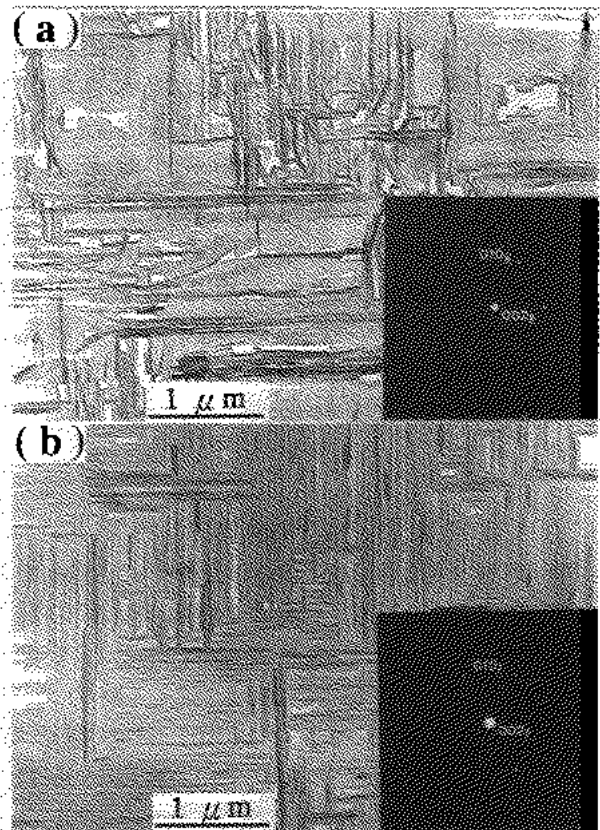


図2 KCl(30℃)上のDCHDモノマー膜

(a)とポリマー膜(b)の電顕像と回折像

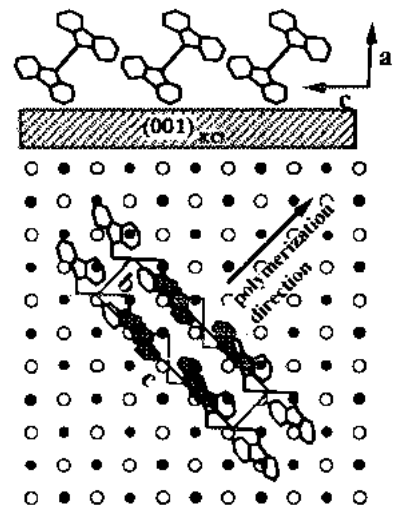


図3 KCl上のDCHDの吸着模式図

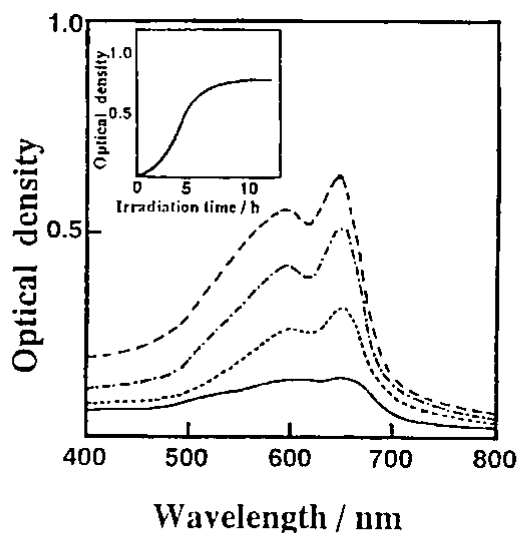


図4 紫外線照射によるDCHD

膜の吸収スペクトル変化

変えずに同じ結晶軸の配向を保ったままトポタチックに重合してポリマー配向膜に変化することが明かとなった。

(b) フタロシアニン

図6にはTiOPc、VOPc及びVOPcF_x薄膜の可視吸収スペクトルを示した。ITOガラス上に蒸着したTiOPc、VOPc膜は、700~900 nmに大環状π電子共役系のπ→π*遷移に基づく吸収ピークを示した。また、KBr基板上的膜ではITO上の膜と比較して吸収ピークがブロードになり、膜中の分子間の相互作用の違い、あるいは結晶構造の違いを示唆している。一方、VOPcF_x膜では吸収ピークの極大が650 nm付近に認められた。このブルーシフトは、フタロシアニン分子中に電子吸引力性基であるフッ素原子が導入されたため共役環の電子密度が低下したことによると思われる。

室温に保ったKBr上に各種フタロシアニンを蒸着すると薄膜は微細な粒子から形成され、膜の電子回折像も環状となり一定の配向は認められなかった。一方、基板温度を200℃に高めて蒸着すると図7に示すようにTiOPc及びVOPc膜では下地結晶の[110]方向にエピタキシャル成長した矩形結晶が観察された。初期成長段階(〜10 nm厚)の膜の回折像にはいずれも1.40 nmの繰り返し周期を持つ正方晶系の単結晶パターンが観察された。VOPcF_x膜では、微細な矩形結晶が下地結晶の[100]方向に対して互いに53°の角度をなして配向成長し、膜の電子回折像も1.47 nmの繰り返し周期を持つ正方晶系の単結晶パターンが互いに53°の角度をなして、 $h+k=2n$ の消滅則を満たして現れていた。

TiOPc^{9,10)}及びVOPcF_x¹¹⁾の結晶構造として数種の結晶多形が報告されているが、正方晶系の構造については未だ報告されていない。一般にエピタキシャル成長の核形成は、下地結晶と吸着分子との相互作用により解釈されている。アルカリハ

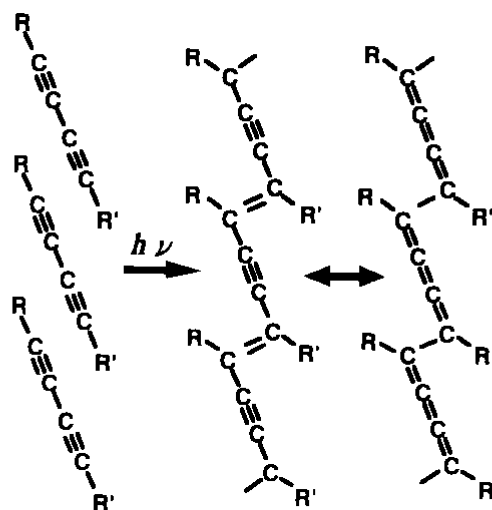


図5 ジアセチレンの固相重合

模式図

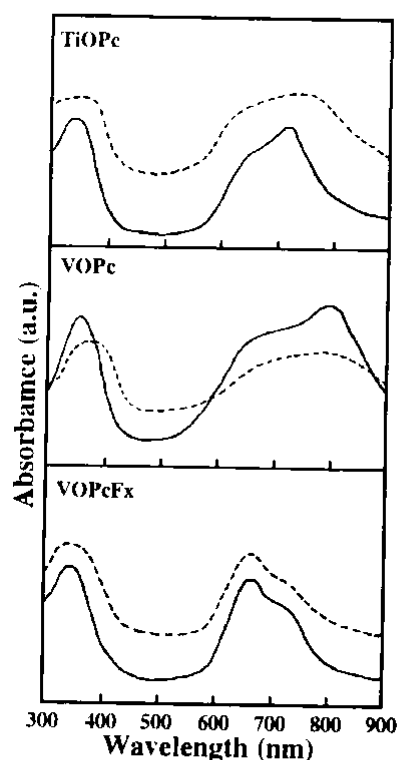


図6 ITO (—) 及びKBr (---) 上に蒸着した各種Pc膜の可視スペクトル

ライド上のフタロシアニン分子では下地表面のアルカリ金属イオンとフタロシアニンのアザポルフィリン環中の電子過剰なN原子が強く相互作用し、結晶核を生成することが知られている^{1,13)}。電子顕微鏡像及び電子回折像の解析から、TiOPcおよびVOPc分子では図8のように $3 \times 3-R45^\circ$ の、また、VOPcFx分子では $\sqrt{10} \times \sqrt{10}-R \pm 26.5^\circ$ の格子整合構造をとることが明らかとなった。金属原子が分子平面上にないオキソ金属フタロシアニン分子は極性を有し、基板結晶と分子間に作用するクーロン力の束縛のもとで、分子間ポテンシャルエネルギーを最小にするように分子間距離や配列方向が決まり、正方格子をとってエピタキシャル成長すると思われる¹⁴⁾。膜厚が増加するにしたがい結晶は大きく成長した。しかし、結晶の晶癖および成長方向は初期形成膜と同じであったが、各結晶からの電子回折像にはバルクの結晶構造に基づく回折斑点が認められた。すなわち、基板結晶に依存した構造は高々十数層の厚さにおいてのみ観察され、その後膜厚の増加につれて図9に示すように中間相を経てバルクの結晶構造に変化した¹⁵⁾。

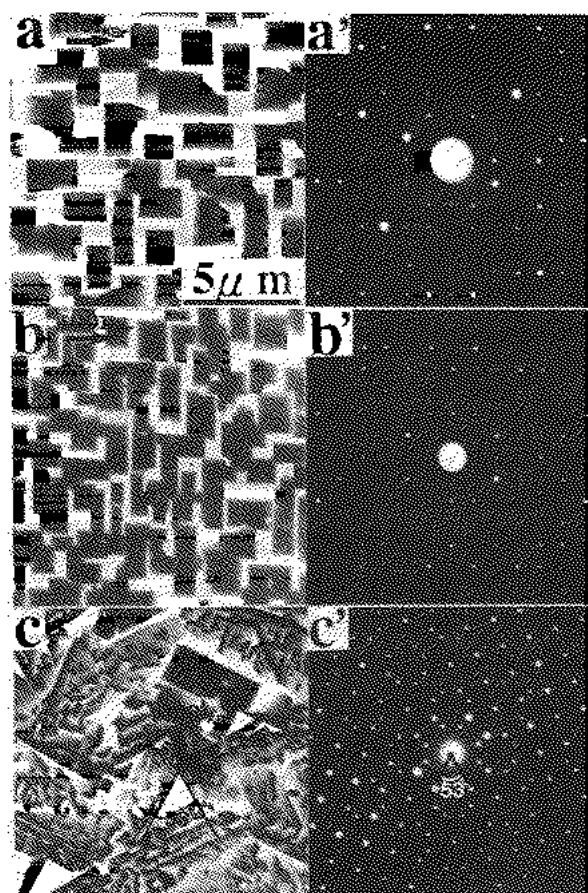


図7 200℃に保ったKBr上に蒸着したTiOPc(a, a'), VOPc(b, b')及びVOPcFx(c, c')膜の電顕像と回折像

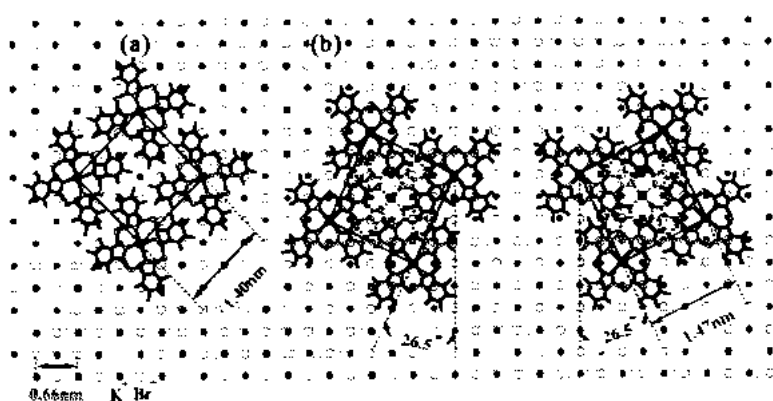


図8 KBr上のTiOPc(a)及びVOPcFx(b)の吸着模式図

(b) ペリレン

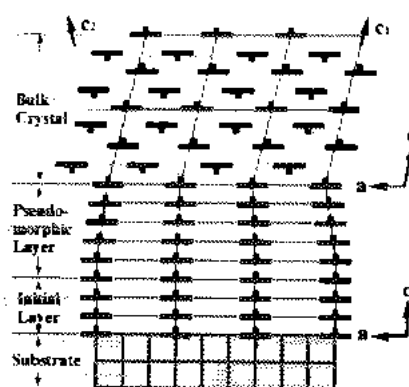


図9 TiOPc膜の膜厚の増加による構造変化

図10に室温、100℃および150℃に保ったKBr上に蒸着したMe-PTC膜の電子顕微鏡像と電子回折像を示した。基板温度が室温の時、膜は下地結晶の $[110]$ 方向

に沿う約100 nmの微細な矩形結晶による連続膜から形成されていた。膜の電子回折像にはMe-PTC結晶（単斜晶系¹⁰⁾： $a=0.3874\text{ nm}$ 、 $b=1.5580\text{ nm}$ 、 $c=1.4597\text{ nm}$ 、 $\beta=97.6^\circ$ 、 $z=2$ 、空間群 $P2_1/c$)の101と020回折点とその高次反射による単結晶パターンが直交して現われていたが、010および106回折点とその高次反射による単結晶パターン、および a 軸投影の単結晶パターンも重なって現われていた。400℃に保った基板上では膜は互いに直交する短冊状結晶から形成され、結晶の長軸は基板結晶の $[110]$ 方向に沿って配向成長していた。膜の回折像には101と020回折点とその高次反射による単結晶パターンが互いに直交して現われ、短冊状結晶の短軸方向はMe-PTC結晶の b 軸と一致していた。一方、150℃に保った基板上では膜は基板結晶の $[110]$ 方向と $\pm 15^\circ$ の角度をなす4方向に成長した不連続な薄板状結晶から形成されていた。膜の回折像には (020) 面と (106) 面からの回折斑点とその高次反射による単結晶パターンが互いに 30° の角度をなして現われ、全体としては4方向に現われていた。電子回折像の解析から、KBr上で基板温度により図11に示す3種類の吸着形態をとっていた。(a)に示した吸着形態ではMe-PTC結晶の (101) 面が基板面と接し、Me-PTC分子は基板面に対して約 45° の角度をなして吸着していた。(b)の吸着形態では結晶の (001) 面が基板面と接し、基板面に対して約 30° 斜立したMe-PTC分子が基板結晶の $[110]$ 方向に沿って配向吸着していた。Me-PTC結晶は基板結晶と $(001)[010]_{\text{Me-PTC}} // (001)[110]_{\text{KBr}}$ の関係で配向成長していた。また、(c)の吸着形態では結晶の (102) 面が基板面と接していた。Me-PTC分子は分子面を基板面に平行にして基板結晶の $[110]$ 方向に沿って結晶核を形成し、配向吸着していた。Me-PTC結晶は、基板結晶と $(102)_{\text{Me-PTC}} // (001)_{\text{KBr}}$ 、 $[010]_{\text{Me-PTC}} \perp [110]_{\text{KBr}} = \pm 15^\circ$ の関係で配向成長していた。基板温度が室温のとき、3種の配向をとる結晶が混在していたが、(b)の形態が優勢であった。100℃および150℃に保った基板上ではそれぞれ(b)および(c)の形態をとって配向成長していた。

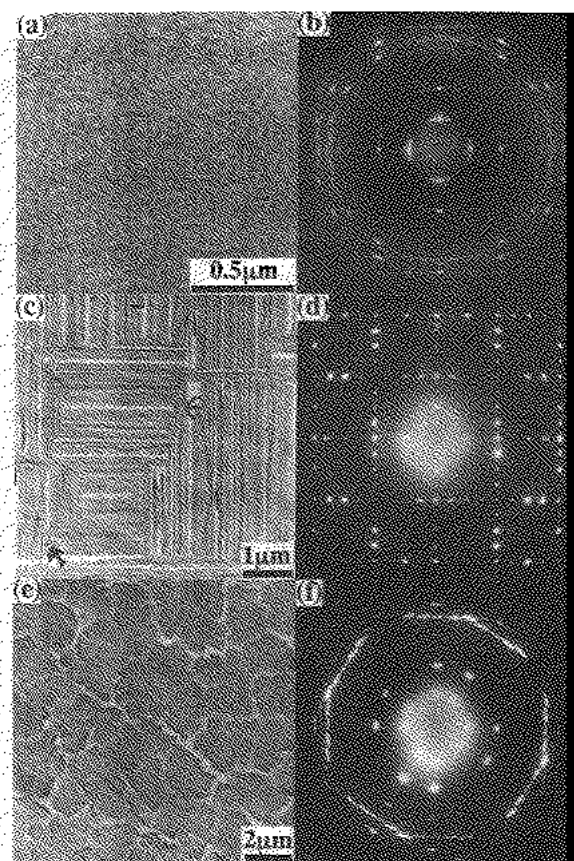


図10 30℃(a, b)、100℃(c, d)及び150℃(e, f)に保ったKBr上に蒸着したMe-PTC膜の電顕像と電子回折像

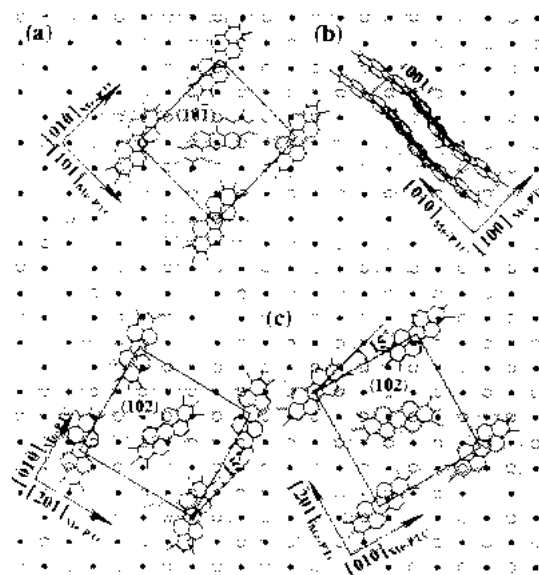


図11 KBr上のMe-PTCの吸着模式図

3-2 有機薄膜の光・電子特性に及ぼす分子配向の効果

蒸着条件、特に基板温度を選択することにより無機／有機ヘテロ構造エピタキシャル膜の作製が可能となった。各種エピタキシャル膜を用いてその光・電子特性に及ぼす膜中の分子配向の効果について検討した。

(a) 非線形光学特性

図12はガラス上およびKCl上に作製したDCHDポリマー膜の第3次高調波（TH）強度の面内異方性を実験配置とともに示した。ガラス上に作製した無配向多結晶膜ではTH強度は回転角に依存せずほぼ一定の値を示した。一方、エピタキシャル膜のTH強度は回転角に依存して変化し、励起光の偏向方向が下地結晶の[100]方向（回転角=0、90、180°）に平行のとき最小値が、また、[110]方向（回転角=45、135°）、すなわちDCHDポリマー結晶のb軸（DCHDポリマーの主鎖方向）と一致したとき最大値が得られた。F. KajarとJ. Messierによるとポンプ光の電界方向とポリジアセチレンの主鎖方向が角度 ψ をなすとき発生するTH、 $E_{3\omega}$ は次式で表わされる¹⁷⁾。

$$E_{3\omega} \propto \chi^{(3)} \cdot \cos^4 \psi \cdot E_{\omega}^3$$

$\chi^{(3)}$: 単結晶の非線形光学定数
 E_{ω}^3 : 励起光の光電場

図中の実線は上式による理論曲線であり、実測値と良い一致を示した。このことからDCHDポリマー膜の配向性が高いことがわかる。KCl上に作製したエピタキシャル膜の第3高調波発生（THG）に対する非線形光学定数 $\chi^{(3)}_{\text{THG}}$ 値は 1.20×10^{10} esuで、ガラス上に作製した無配向膜の値(0.67×10^{10} esu)と比較して約2倍であった。VOPcの配向膜でも同様の配向効果が報告されており¹⁸⁾（配向膜： 0.67×10^{10} esu、無配向膜： 0.37×10^{10} esu）、分子配列制御による非線形光学特性の向上が認められた。

(b) 光電変換特性

図13(a)は、所定の温度に保ってITOガラス及びKBr基板上に200 nm蒸着したTiOPc薄膜を用いた湿式電池（ITO / Pc / I₂⁻、I⁻ / Pt）の暗時及び光照射時の電流－電圧曲線を示した。いずれの電池も暗時にはITOガラスを正極とする整流性を示し、光照射時にはカソードイックな光電流が認められ、TiOPcはp型の半導体特性を示した。KBr基板上の配向膜を用いた電池では、ITOガラス上の無配向膜を用いた電池と比較して短絡光電流の値が約4倍に向上した。VOPc薄膜を用いた湿式電池も

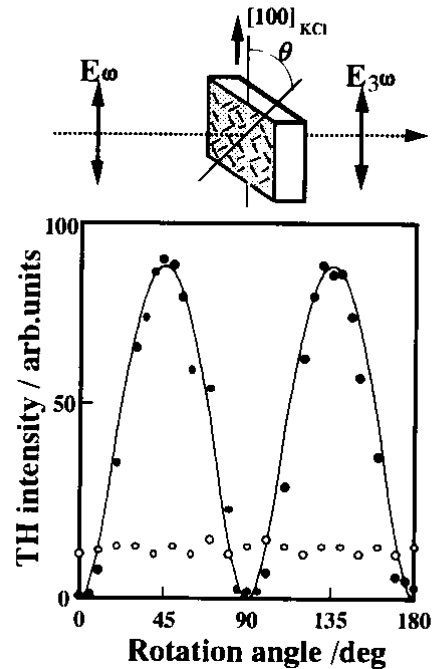


図12 KCl上のDCHDポリマー膜のTHG面内異方性

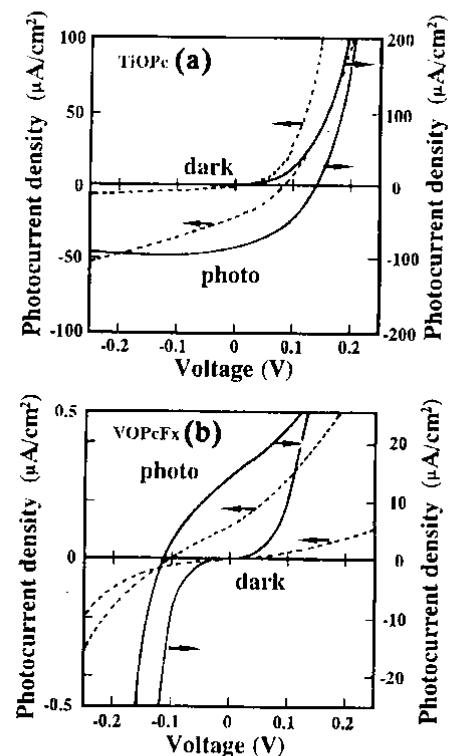


図13 TiOPcおよびVOPcFx多結晶膜(…)と配向膜(-)を用いた電池のI-V特性

TiOPc薄膜を用いた電池と類似した電流－電圧特性を示し、p型の半導体特性を示した。一方、VOPcF_x薄膜を用いた湿式電池では(b)のように光照射時にアノードックな光電流が認められ、VOPcF_xはn型の半導体特性を示すことが明らかとなった。フタロシアニン化合物はp型の半導体として知られているが、オクタシアノ金属フタロシアニンや塩素化銅フタロシアニンなどある種のフタロシアニン化合物がn型の半導体特性を示すことが報告されている^{19, 20)}。TiOPcやVOPc薄膜では図14

(a)に示すように界面で光励起したキャリアが電子とホールに分離し、電子は溶液を還元させホールが対極に移動するp型半導体特性を示す。一方、VOPcF_x薄膜ではフタロシアニン分子中のベンゼン環に電子吸引力基であるフッ素原子が導入されることにより、分子中の π 電子共役系の電子密度が減少すると思われる。その結果、界面でのエネルギーバンドの曲がりの向きが図14(b)に示すように逆になり、光生成したキャリアが電子とホールに分離すると電子は対極方向に移動し、ホールは溶液からの電子流入で満たされるn型の半導体特性を示すものと思われる。図15には、ITOガラス上およびKBr基板上に蒸着したTiOPc膜の光吸収スペクトルと、それぞれの膜を用いた電池を溶液側及びITOガラス側から光照射して得られる光電流アクションスペクトルを示した。ITOガラス上の無配向膜を用いた電池では溶液側から光照射したとき、膜の光吸収スペクトルと光電流アクションスペクトルは良く一致し、一方、ITO側から光照射したときは吸収ピークの最大値で最小の光電流値を示した。このことは、ITOガラス側から光照射したときフタロシアニン薄膜が光フィルターとして作用していることを示している。したがって、キャリアの光生成の活性領域は薄膜と溶液の界面であることが明らかとなった。一方、KBr基板上的配向膜を用いた場合、光照射の方向によらず薄膜の光吸収スペクトルと類似したアクションスペクトルが得られたが、光電流の値はITOガラス側から照射したときの方が大きな値を示した。このことは、それぞれの基板上でのフタロシアニン薄膜の形態の違いによると思われる。既に示したようにITOガラス上の膜は密に詰まった連続膜からなり、また、フタロシアニンの疎水性のため電解質溶液は膜中に浸透することができず、キャリアは図16のように膜表面と溶液との界面で生成すると思われる。一方、

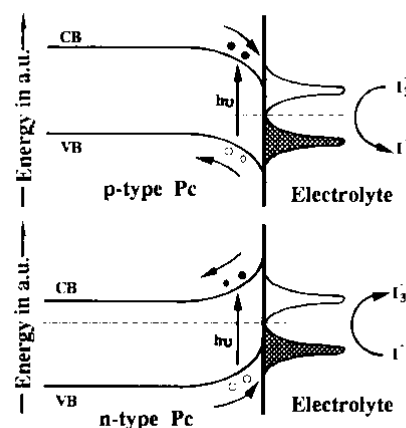


図14 pおよびn型半導体のバンドモデル

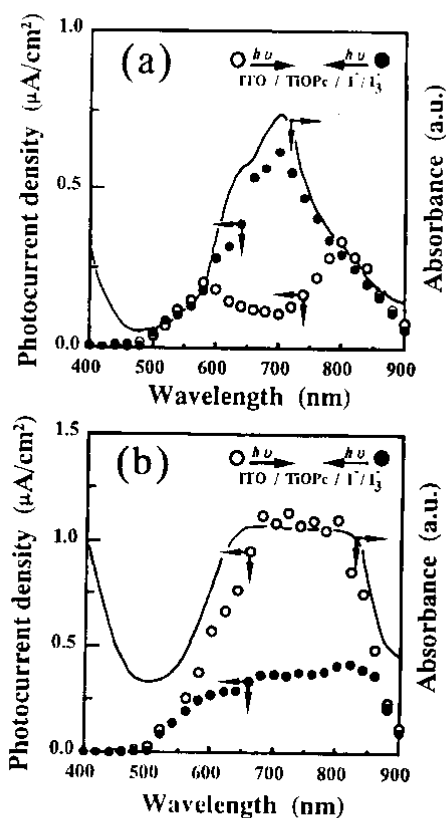


図15 TiOPc多結晶膜(a: ITO 20℃)と配向膜(b: KBr 200℃)を用いた湿式電池の溶液側(●)及びITO側(○)から光照射した光電流アクション及び可視吸収スペクトル

KBr基板上では不連続な矩形結晶から形成されているため、結晶の隙間を通じて電解質溶液がITOガラスの近くまで進入し、ITOガラス近傍で生成したキャリアが光電流に有効に寄与していると思われる。

図17にMe-PTC膜を用いて作成した湿式電池の暗時およびITO側から白色光を照射した時の電流-電圧曲線を示した。暗時に薄膜電極を負極とする明確な整流性が認められ、光照射時には酸化電流が観察された。ITO側から光照射した時の光電流値は、薄膜側から光照射した時と比較して約2倍大きな値を示した。また、光電流値は時間の経過とともに減少し、酸化電流から還元電流に変化して一定値に達した。光電流値が一定値に達するまでに要する時間は、連続膜を用いた電池の方が長くなっていた。n型の半導体特性を示すペリレン化合物は、ハロゲンのドーピングによりフェルミレベルが正方向に移動してp型の半導体特性に変化する²¹⁾。今回、湿式電池の電解質溶液として0.5mM I₂/0.1M KI溶液を用いたことから溶液中のヨウ素が膜中にドーピングされ、ペリレンの半導体特性がn型からp型に変化したと思われる。微粒子の連続膜から形成される電極では膜表面で溶液と接し、ヨウ素は表面層から徐々にドーピングされる。一方、大きく成長した配向膜から形成される電極では、結晶の隙間を通じて溶液がITO表面まで浸透し、ITO近傍の結晶表面からもドーピングされられると思われる。したがって、ヨウ素ドーピングによる半導体特性の変化は、配向膜から形成される電極で速やかに進むと思われる。また、薄膜電極を取り出して1日乾燥後、再び電池を構成して電流-電圧測定を行なうと酸化光電流が観察された。膜中にドーピングされたヨウ素は乾燥により容易に脱離すると思われる。

表1には、各基板上の配向構造の異なる各種フタロシアニン薄膜を用いた湿式電池の性能パラメーター（短絡光電流： I_{sc} 、開回路電圧： V_{oc} 、フィルファクター： ff 、入射光に対する変換効率： η' ）を示した。VOPc膜を用いた電池では基板の種類による性能パラメーターの著しい差は見られなかった。一方、TiOPc、VOPcF_x膜を用いた電池ではKBr基板上の配向膜を用いることで、室温に保って蒸着したITOガラス上の無配向膜と比較して、TiOPcでは短絡光電流で約4倍、変換効率で約9倍、

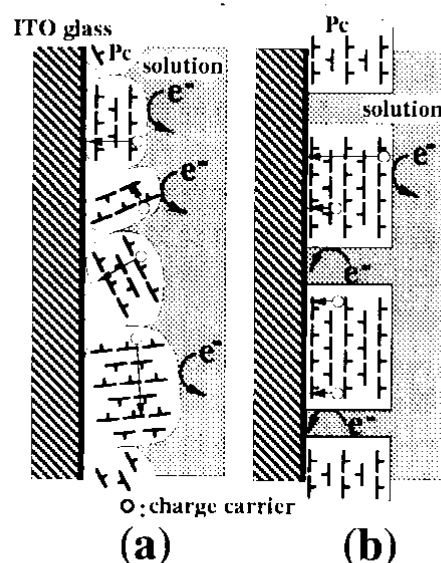


図16 多結晶膜(a)及び配向膜(b)を用いた湿式電池の溶液界面での光キャリア発生模式図

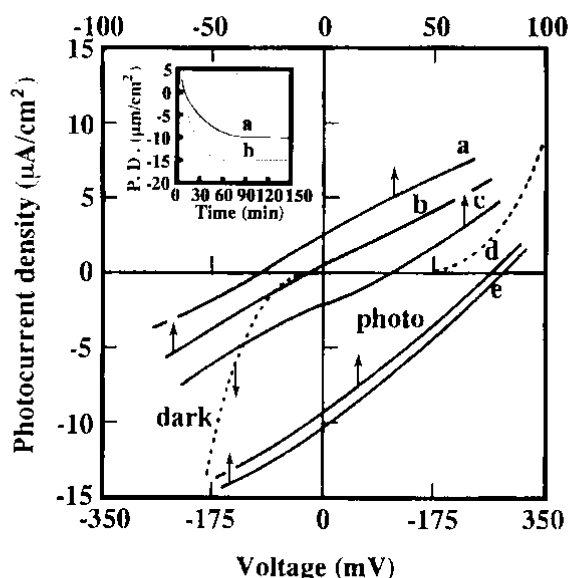


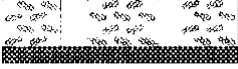
図17 Me-PTC膜を用いた湿式電池の暗時及び光照射時の電流-電圧特性の経時変化：(a) 5 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 1 hr, (e) 2 hr.

表 1 各種フタロシアニン薄膜を用いた湿式電池の性能パラメータ

Sample	Substrate	Substrate temp. °C	I_{SC} $\mu A / cm^2$	V_{OC} mV	FF	η %
TiOPc	ITO	20	21.6	91.5	0.30	0.60×10^{-3}
		200	32.0	101.5	0.28	0.90×10^{-3}
	KBr	200	83.9	141.6	0.46	5.13×10^{-3}
VOPc	ITO	20	9.34	52.3	0.31	1.49×10^{-4}
		200	8.38	34.5	0.29	8.45×10^{-5}
	KBr	200	9.80	77.5	0.34	1.93×10^{-4}
VOPcF _x	ITO	20	0.12	101.5	0.25	3.01×10^{-6}
		200	0.26	108.8	0.29	8.36×10^{-6}
	KBr	200	13.7	226.5	0.29	9.66×10^{-4}

VOPcF_xでは短絡光電流で約100倍、変換効率で約300倍と著しい向上がみられた。ITO上の多結晶膜では光励起したキャリアの移動度が小さく、電荷分離した電子とホールは容易に再結合すると思われる。一方、KBr上の配向膜では分子の重なりによるキャリアの移動度が大きく、結晶粒界での電子とホールとの再結合が抑制され、光励起したキャリアが光電流としてより有効に寄与すると思われる。表2にはMe-PTC膜を用いた電池の性能パラメータと電極の形態および分子配向を示した。KBr上の配向膜を用いた電池の変換効率は、ITO上の無配向膜と比較して約3倍向上し、分子配列制御による効果が認められた。一方、基板温度を高めて蒸着した膜を用いた電池では、いずれの基板を用いたときも室温で作製した膜を用いた電池と比較して性能は低下した。150℃に保ったKBr上に蒸着した膜ではMe-PTCは分子面を基板面に対して平行に配向吸着し、最もキャリアーの移動が容易と思われるが、各パラメータの値は約20~30%低下した。高度に配向したKBr上の膜では各結晶子が大きく成長して膜厚が厚くなりバルク抵抗が増加したこと、また、各結晶子間には多数の空隙が存在し、電極の有効面積が狭くなったためと思われる。

表 2 Me-PTC湿式電池の性能パラメータと膜中の結晶形態模式図

Substrate (°C)	I_{sc} $\mu A/cm^2$	V_{oc} mV	FF	η (%)	Morphology and orientation
ITO (20)	10.1	80	0.25	2.1×10^{-4}	 continuous polycrystalline film with small granules
(150)	6.2	40	0.24	0.6×10^{-4}	 polycrystalline film with discrete crystallites
KBr (20)	23.2	103	0.25	6.1×10^{-4}	 continuous epitaxial film with small granules
(100)	13.4	140	0.26	4.8×10^{-4}	 epitaxial film with tabular crystallites
(150)	15.0	85	0.29	3.7×10^{-4}	 epitaxial film with laminate crystallites

4 生活や産業への貢献および波及効果

フタロシアニンやペリレンなど有機薄膜を用いた光・電気物性に関する研究は多いが、膜の構造との関連についての研究はほとんどない。本研究では、蒸着条件を制御することにより無機結晶上に分子配向を制御した機能性有機薄膜が形成されることを明らかにし、さらに配向と光・電子特性の関係を明らかにした。これらの知見は無機半導体上への有機分子の周期的配置のための基礎的指針を与え、無機／有機超構造による二次元量子井戸アレーの構築あるいは有機分子励起子の閉じ込めなどヘテロ量子効果を利用した分子メモリー素子や光情報素子の実現に多大の貢献がなされるものと期待される。

5 参考文献

- 1) G. A. Chamberlain: *Solar Cells*, 8, 47(1983)
- 2) M. Hiramoto, H. Fujiwara and M. Yokoyama: *J. Appl. Phys.*, 72, 3781(1992)
- 3) 森川尚、安達千波矢、筒井哲矢、斉藤省吾: 日化誌, 9, 962(1990)
- 4) H. Yanagi, S. Douko, Y. Ueda, M. Ashida and D. Wöhrle: *J. Phys. Chem.*, 96, 1366(1992)
- 5) H. Yanagi, M. Imamura and M. Ashida: *J. Appl. Phys.*, 75, 2061(1994)
- 6) Y. Ueda, T. Kuriyama, T. Hari and M. Ashida: *J. Electron Microsc.*, 43, 99(1994)
- 7) 上田裕清、倪 静萍、戸田泰弘、張 貴博、柳 久雄: 日化誌, 6, 491(1996)
- 8) V. Enkelmann, G. Schleier, G. Wegner, H. Eichele and M. Schwoerer: *Chem. Phys. Lett.*, 52, 314(1977)
- 9) W. Hiller, J. Strahle, W. Kobel and M. Hanack: *Zeit. Krist.*, 159, 173(1983)
- 10) 織田康弘、本間知美、藤巻義英: 日本写真学会誌, 29, 250(1990)
- 11) S. Isoda, S. Hashimoto, T. Ogawa, H. Kurata, S. Moriguchi and T. Kobayashi: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 247, 191(1994)
- 12) N. Uyeda, M. Ashida and E. Suito: *J. Appl. Phys.*, 36, 1453(1964)
- 13) M. Ashida: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, 2625(1966) *ibid.* 39, 2632(1966)
- 14) 多田博一、小間篤: 表面科学, 14, 452(1993)
- 15) Y. Ueda, M. Watanabe and H. Yamaguchi: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 267, 175(1995)
- 16) E. Hadicke and F. Graser: *Acta Cryst.*, C42, 189(1986)
- 17) F. Kajar and J. Messier: *Thin Solid Films*, 132, 11(1985)
- 18) 多田博一 等: 第56応用物理学会予稿集26p-SQ-3
- 19) D. Wöhrle, R. Bannehr, B. Schumann and N. Jaeger: *J. Mol. Catal.*, 182, 255(1983)
- 20) H. Yanagi, M. Wada, Y. Ueda, M. Ashida and D. Wöhrle: *Makromol. Chem.*, 193, 1903(1992)
- 21) M. Hiramoto, K. Ihara and M. Yokoyama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 3803(1995)
- 22) H. Yanagi, Y. Toda and T. Noguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 3808(1995)