

OVERVIEWS (2)

ラングミュア・プロジェクト膜研究の新展開

杉 道 夫

電子技術総合研究所 〒305 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4

(1985年1月25日 受理)

An Advanced Stage of Langmuir-Blodgett Film Studies

Michio SUGI

Electrotechnical Laboratory.

1-1-4 Umezono, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305

(Received January 25, 1985)

A summary is given of Langmuir-Blodgett (LB) films, which are ultrathin organic films with controllable structures of molecular dimensions. The preparation techniques, both fundamental and advanced, are reviewed so that the characteristic features of LB films can be understood. The recent trends towards applications in electronics are also outlined, together with the historical background. It is shown that the recent "boom" in LB films represents in reality an advanced stage which has been attained after a period that is longer than the decades of fundamental studies.

1. 序

新技術の可能性の模索のなかで、ラングミュア膜と呼ばれる分子超薄膜が関心を集めるようになった。このラングミュア膜は、ラングミュア・プロジェクト膜（略してLB膜）、単分子累積膜あるいは分子アセンブリ膜などとも呼ばれ、50年ほど前にGeneral Electric社のI. LangmuirとK. B. Blodgettによってその作成法が考案されて以来、界面化学の領域ではよく知られていたものである。

LB膜は、単分子累積膜とも呼ばれることからわかるように、成膜分子の単分子層をいったん水面上に形成し、それに操作を施すことによって一層ずつ固体基板上に積むことによって作成される。

今日、LB膜に寄せられる関心の源淵は、1962年にはじまるH. Kuhnと彼の共同研究者の研究にある。Kuhnは1966年9月、ウィーンで開催されたGesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzteの第104回会議において“単分子累積膜におけるエネルギー移動”と題して、その時点での成果を総括する講演をおこなっているが、その冒頭に次のような思想が開陳されている¹⁾。

化学者は、今日、大小様々の分子を、予め描いた計

画に従い段階を踏んで原子から組立てることが出来るけれども、さまざまに作り上げた分子を次々に集積して予定どおりの秩序をとらせることには成功していない。しかしながら、生体組織においては、分子が高度な秩序系を形成しており、若干個の分子が機能単位を構成して協調動作している。つまり、その分子配列に特有な特性を発現しているのである。したがって所与の構造の分子集合体を作成することは、化学者にとり最も重要な長期目標の一つである。

分子を次々と組合わせて生体組織を模倣する努力が重ねられるであろう。たとえば、光合成の働きをもつ葉緑体のモデルやミトコンドリアのモデルを作る試みである。しかしながら、天然の手術とは別に、想像の所産である何らかの分子配列を作る努力もなされよう。そのような集合体のなかで、分子は、その配列の様式で決まる有用な特性、たとえば情報の蓄積や処理に役立つ特性を発現し、それによって部品が分子次元にまで縮小された器械が出現することとなる。

この遠大な目標に向かう努力に、さまざまな途が考えられるが、可能性の一つは、A分子の単分子層を基板に積み、それをB分子の単分子層で覆い、さらにその上にC分子の単分子層を置く、という方法である。

こうすれば簡単な分子秩序系ができる。配列は少なくとも膜面に垂直な方向には計画どおりの分子領域の秩序をもつことになる*。(以下、略)

一方、電子工学の分野では、これとほぼ同時期に“分子エレクトロニクス (molecular electronics)” の概念が提案されていた。

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内に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、次段階の発展はこの方面である可能性も多い。(菊池 誠, 垂井康夫編: 図解半導体用語辞典, 日刊工業新聞社, 昭和 43 年: モレキュラー, エレクトロニクスの項, p. 290 より)

しかしながら、現実の集積回路は、この半導体屋の夢をよそに、従来の回路をそのまま半導体にもちこむことからスタートし、巨視的な素子構造の微細化を追求してきた。IC から LSI, LSI から VLSI と微細加工技術が分子のサイズに近づくにつれて、その発展の限界の論議が始まった。最近では三次元回路や超格子素子の研究に見られるように分子領域の現象が対象とされるようになっている。

このように、電子工業の領域では 1980 年代に至って、素子・材料技術の進展が俄かに分子エレクトロニクスの概念の復活を促すこととなった。分子エレクトロニクスは、欧州では Kuhn 学派の影響のもとに LB 膜の電気物性研究、物理化学的研究の蓄積の基礎の上に再出発した²⁾。アメリカでは、導電性高分子材料の研究との結び付きが強く、LB 膜との縁は浅かったが³⁾、事態の進展につれて、分子配列の統御の重要であることの認識が深まり、分子組織体構築法としての LB 膜作成技術への期待と関心がたかまってきた⁴⁾。

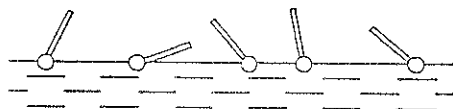
本稿では、まず LB 膜の作成技法とその関連技術の概略の紹介によって分子組織体構築法の現状に理解を深め、ついで、エレクトロニクスへの応用を志向した近年の研究例を紹介する。

2. LB 膜作成技術

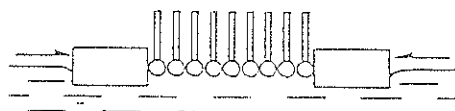
2.1 基本技術

疎水基の末端に親水基の付いた分子、たとえばステアリン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-COOH}$ は、単分子の層となって水

○ hydrophobic group
○ hydrophilic end



(a)



(b)

Fig. 1 Monolayer on water surface. Molecules are dispersed to form a 2-dimensional gas (a), and densely packed to form a 2-dimensional solid (b).

面上に拡がる性質を示す⁵⁾。親水基と疎水基（親油基ともいう）を併有する分子を一般に“表面活性分子”と呼ぶが、分子全体として親水性が強いと水に溶けて水溶液となり、疎水性が勝てば相分離してしまう。ステアリン酸のように両者の釣合い、すなわち、“両親媒性のバランス”が適度であると、分子は浮きも沈みもならず水面に束縛されるようになる。このような分子を揮発性溶媒に溶かして水面上に滴下することによって単分子層を形成してやることできる。溶媒が揮発してしまったあとは単分子層が残される。

水面単分子層は二次元系の挙動を示す。Fig. 1(a)のように分子がまばらに散っているときは“気体膜”で、その挙動は、二次元理想気体の式、

$$FA = kT \quad (1)$$

で表わされる。ここに、 F は表面圧、 A は一分子当り面積で、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

Fig. 1(b)のように表面圧 F をたかめて A を十分小さくすると分子間相互作用が強まり、二次元固体の状態、“凝縮膜”となる。凝縮膜では F と A との間にはほぼ直線関係がみられるようになる。この直線部分を $F \rightarrow 0$ に外挿した面積値 $A_{F \rightarrow 0}$ は、極限面積と呼ばれ、膜中における分子の断面積にあたり、分子の構造や配列、配向を知るのに役立つ。 $F-A$ 曲線の挙動を知っておくことは、

* 著者抽訳、原文はドイツ語。

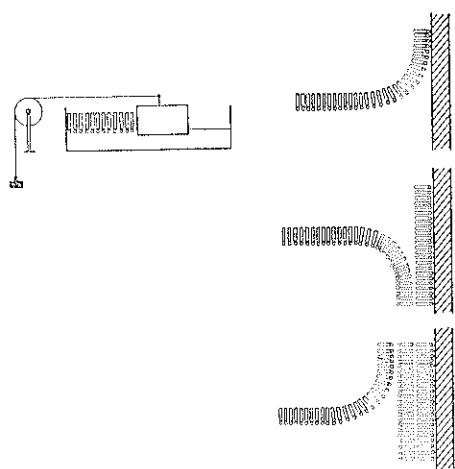


Fig. 2 Schematic representation of vertical dipping method. Each molecule is symbolized with hydrophilic (o) and hydrophobic (=) groups.

良質の LB 膜を得るための必要条件である。

水面単分子層を水面から固体基板へ移すには大きく別けて二通りの方法がある。

(1) 垂直浸漬法

水面単分子層に十分な表面圧をかけ、凝縮膜の状態にする。この状態を保ちながら Fig. 2 に示すように、水面を横切る方向に基板を上下してやる。上下各行程毎に一枚の単分子層が基板の上に積もってゆく。LB 法は、狭義にはこの方法を指す。Fig. 2 の例では、引上げと浸漬とで、成膜分子の向きが逆し、出来た LB 膜は二分子層を単位胞とする層状秩序をもつ。この構造の LB 膜を Y 型膜という。

成膜分子や作成条件によっては、Y 型のほか、Fig. 3 (a) のように浸漬行程のみ単分子層の付く X 型、(c) のように引上げ行程のみに付く Z 型が出来ることもある。これらは Y 型と違って成膜分子はつねに一方方向に向いていて、単分子層自体が単位胞に対応している。

(2) 水平付着法

わが国の伝統工芸“墨流し”は、天然タンパクの一種“膠(にかわ)”の単分子層に吸着された炭素微粒子が水面にえがきだす美しい流紋を紙や布に移し取る染色技法であるが、この技法で用いられてきたのが水平付着法のプロトタイプである。Fig. 4(a) のように基板を水平に保持し、上から水面に触れさせて単分子層を移しとる。

水平付着法は、埼玉大学の福田らのグループにより改良、発展をみた。かれらの示す所によれば⁶⁾、水平付着法は垂直浸漬法と相補的な特徴をもち、垂直浸漬法が極性の強い成膜分子の累積に適するのに対し、水平付着法

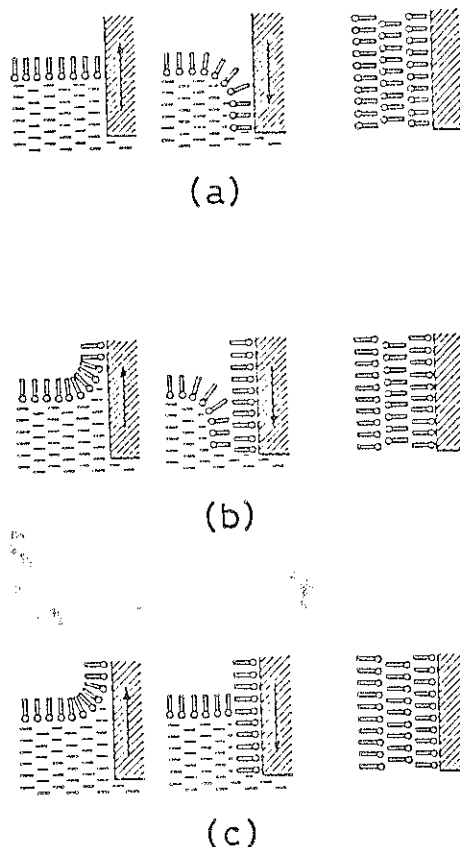


Fig. 3 Types of LB films according to the manners of monolayer deposition. (a) X-type; (b) Y-type; (c) Z-type.

は、タンパクやエステルなど極性の弱いものに向いており、また、凝縮膜のみならず気体や液体の状態の単分子層にもしばしば有効であること、垂直法と比べて操作中の単分子層への擾乱が少なく、理想的な X 型膜が作成されとのことである。

在来の水平付着法は、垂直法の浸漬行程に対応する移し取り過程であるが、近年、石井⁷⁾は、Fig. 4(b) に示されるような引上げ行程に相当する方法を提示している。水平に保持された基板は予め水中に沈められ、単分子層を水面に形成したのち浮上させる。この石井法を在来法と交互に行うことにより、理想的な Y 型膜も作成可能とおもわれる。

2.2 LB 膜の特徴

LB 法の特徴としてまず挙げられることは、他の成膜法の多くと比較して成膜に要するエネルギーが小さいことであろう。真空蒸着法やスパッタ法が常温、常圧から著しくかけはなれた環境に成膜物質をおき、巨視的な物理量を制御することによって成膜を行うのに対し、LB 法

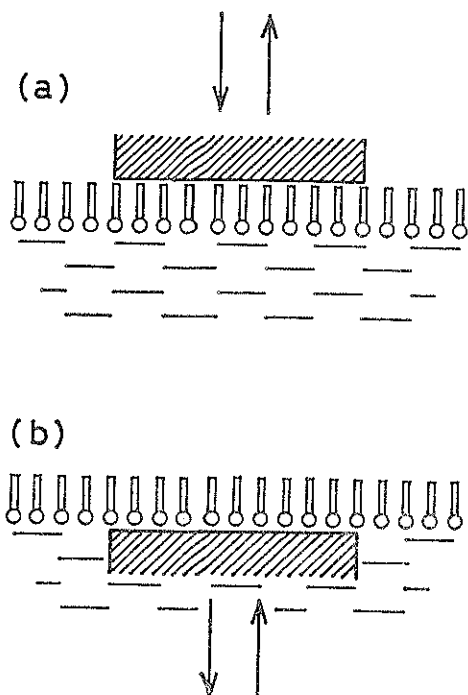


Fig. 4 Horizontal lifting method (a) and its version (b) after T. Ishii.

は、常温、常圧下での吸着現象を利用する。吸着現象を利用した他の成膜法と比べてみると、気相吸着法、液相吸着法ともに固体表面へ直接、成膜分子を吸着させるため、成膜分子同志の配向、配列が統御しにくく、分子の密な充填がなされにくいのに対し、LB 法では、一旦、水面という流動性を有つ界面に吸着させ、表面圧をかけて配向させるので、成膜分子自身の自己組織能を活用することができ、より高度の分子配列秩序を得ることができる。このため均質な大面積の膜を作るのが容易で、成膜時および成膜後の分解・劣化あるいは経時変化のおそれもない。

LB 膜系のデザインには多種・多様の可能性がある。Fig. 5 に若干例を模式化して示す⁹⁾。成膜分子によっては(b)のように、複数の異なる凝縮相をもつことがあり、それぞれに対応して分子配向の違う単分子層が作られる。水平付着法を用いれば、液相や気相に相当する分子配列の単分子層も得られよう。いろいろな単分子層を部品として、(d)のような“ホモ LB 膜”のみならず(f)のような“ヘテロ LB 膜”を作ることもできる。単分子層として用いられるのは、(c)のような“純粋単分子層”ばかりでなく、(e)のような“混合単分子層”もあることは言うまでもない。これらに、Fig. 3 に示した X, Y, Z の三種の型のヴァリエーションを導入すると、

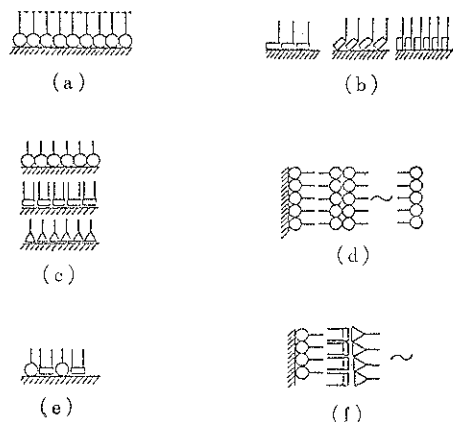


Fig. 5 Various structures constructed by LB technique. The circles, rectangles and triangles symbolize the versatile head groups. The straight lines attached to the heads refer to the hydrophobic ends (Revised after Ref. 8).

自由度はさらに増大する。膜の作成は、予め定めた手順を踏んで単分子層を累積してゆけばよい。膜厚制御のためのモニタ系やフィードバック系は、原理的にはなくてもよい。

2.3 高等技術

LB 技術を強化、拡大して分子の集積技術としてより有効なものとする試みが行われてきた。そのような試みの若干例を紹介しよう⁹⁾。

(1) 単分子複合層の利用

酸あるいは塩基を成膜分子として用いるときは、条件によっては、水相中から対イオンを取り込み、塩のかたちで単分子層になる。たとえば、ステアリン酸などの直鎖脂肪酸は、水相に微量の金属イオンを添加しておくとき Ba 塩、Ca 塩、Cd 塩、Co 塩、Mn 塩、Pb 塩などのさまざまな金属セッケン LB 膜になる¹⁰⁾。このことは早くから知られていたが、金属イオンよりかなりサイズの大きい有機イオンの取り込みも起こりうるようになった。den Engelsen¹¹⁾ は、ステアリン酸をローダミン 6 G (塩基性色素) 水溶液の水面に展開することにより、色素塩の LB 膜を作成している。さらにサイズが大きい高分子イオンの取り込みの例としては、塩基性タンパクの一種であるチトクローム c (Cyt-c) の単分子層と水溶性のポリ酸である DNA による複合層の形成がある。これには、Cyt-c・DNA 混合液を水面に展開する Kleinschmidt の方法¹²⁾ と、水面上の Cyt-c 単分子層が水溶液中から DNA を釣上げる Lang の方法¹³⁾ があるが、いずれも酸と塩基との相互作用による複合層の形成によるものである。

先に述べた“墨流し”も複合層形成の一例である。墨汁は炭素微粒子と膠の懸濁液であり、これを水面上に展開すると、炭素微粒子は膠分子とともに水面に留まり、単分子複合層となる。

(2) 単分子掃引法

生体高分子の水面単分子層を形成するさい問題となるのは表面失活である。たとえば、酵素タンパクの活性はその高次構造と密接に関連しており、水面に展開するさいコンホメーションが変化して失活することが多い。この現象が表面失活とか表面変性とか呼ばれるが、これを防止するのに上述の Lang の方法が有効である。ちなみに、Kleinschmidt の方法で作成した Cyt-c・DNA 複合層中の DNA のコンホメーションは水溶液中の DNA 分子と著しく異っているが、Lang の方法によれば DNA の水中でのコンホメーションが良く保存された複合層を得ることができる^{13), 14)}。このさい、いずれの方法でも、Cyt-c 分子は表面変性を蒙り、たんなるカチオン性のシートとして DNA を捕集する役割を果たしているにすぎない。

タンパク分子のコンホメーションを保存することを目的とする場合は、タンパク水溶液の水面に適当な成膜分子の単分子層を形成して吸着・捕捉する。Fromherz¹⁵⁾は、アラキシン酸やステアリン酸メチルの単分子層を使って酵素活性の保たれた複合 LB 膜を作成している。

水相から水面単分子層への拡散・吸着を利用するこれらの方法を用いる場合、単分子掃引法 (monomolecular sweeping technique) という方法が使われる^{13), 15)}。いくつかの区画に分かれた水槽を使い、Fig. 6 のような手順で行う。

(a) 左の区画で単分子層を展開し、仕切板により所定の表面圧をかける。

(b) 二枚の仕切板を連動させ、面積を一定に保ちながら右手へ掃引してゆく。

(c) 右の区画には、目的とする分子の水溶液が入れてあり、単分子層は溶質分子を十分吸着するまで右の区画にとどめておく。

(d) 吸着複合層形成の頃合いを見計らって、ふたたび掃引して左の区画へもどす。

(e) 左の区画で累積を行う。

中央の区画は左右の区画の水相が混じり合うのを防ぐため、掃引直前に注水し、直後に排水する。

(3) 積み換え技法

いったん作成した LB 膜を基板から剝離し、他の基板に載せたり、他の LB 膜系へ組み込んだりする方法が、H. Kuhn の研究グループで開発された¹⁶⁾。Fig. 7 に、その操作手順を示す。

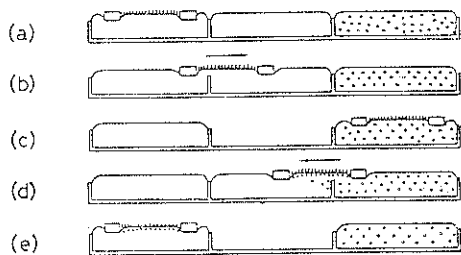


Fig. 6 Monomolecular sweeping technique after D. Lang and P. Fromherz. The adsorbent monolayer is transferred from the spreading subphase to a clean subphase and then to the adsorbate solution. The adsorbate molecules are sampled and the resulted compound film is transferred backward again.

(a) 所定の仕様で単分子層を累積し、最後の浸漬行程を終了したところで停止し、水相をポリビニルアルコール (PVA) 溶液で置換する。

(b) 基板を引上げると、表面が PVA 溶液の薄層に覆われて上ってくる。

(c) 乾燥後、PVA 薄膜を剝離すると多分子層が一緒に付いて剝れる。

(d) 剝離膜片を裏返えて表側から水面に接触させる。

(e) PVA が水中へ溶失し、多分子膜片が水面に残される。

(f) 膜片の周囲の水面を適当な単分子層で埋め、表面圧をかけて膜片の型崩れを防ぎながら他の基板に載せる。

PVA のかわりにポリスチロールなど水に不溶のポリマーを使うと、剝離膜片を新たに基板として、LB 膜の裏側から単分子層を重ねてゆくこともできる¹⁷⁾。この方法を用いる際、どの単分子層間で剝離するかについて、すでに大略の指針が見出されており、膜の仕様を決めるときにウィークポイントを仕込んでおくことができる。

(4) 分子複合体層の利用

LB 膜の構成単位としては、典型的な単分子層ばかりか、すでに述べたように吸着複合層も用いられる。また、上述の積み換え技法では、多分子膜片を水面上において単分子層と同様の操作を施す。

これらのことから、高度な分子複合体を成膜単位とする LB 技法の可能性が容易に推測されよう。そのような実例が、すでに報告されているのである。

Hwang, Korenbrot および Stoeckenius¹⁸⁾ による紫膜 (purple membrane) を含む LB 膜がその一例である。紫膜は、ある種の好塩性細菌が低酸素、明所で生育するとき、その細胞膜中に形成してくる紫色のパッチ状部分

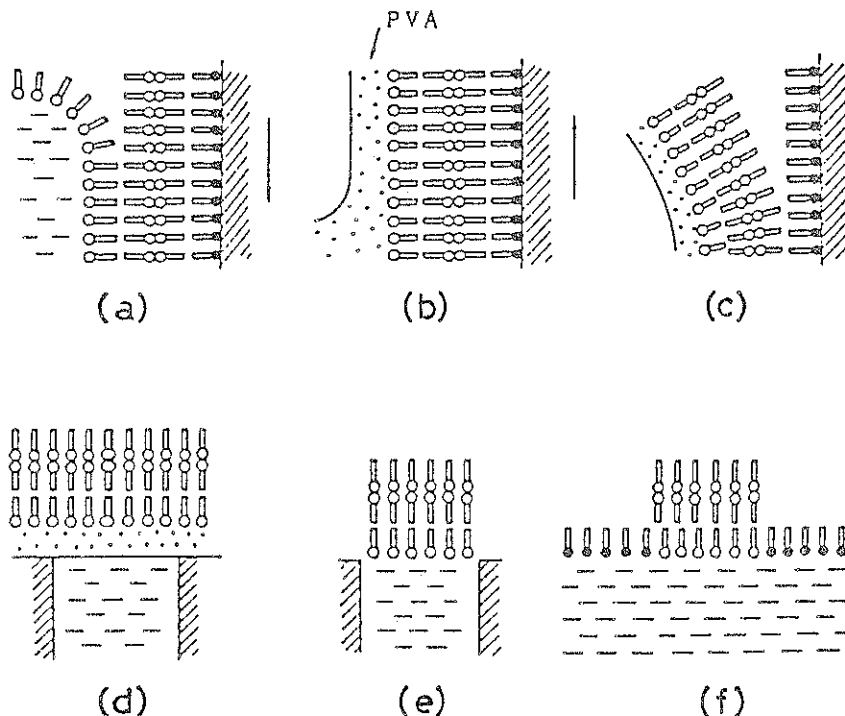


Fig. 7 Manipulation of monolayer package after O. Inacker et al. After a dipping stroke, poly (vinyl alcohol) (PVA) solution is introduced into the trough. The sample is raised out of the trough and the PVA is dried. On peeling off the PVA film, a monolayer package is separated from the substrate. The package is retrieved on the water surface by dissolving the PVA.

であり、板状の膜片（長径 $1\mu\text{m}$ 位の楕円型）として単離されるものである。成分の 75% はバクテリオロドプシンという色素タンパク、25% が脂質で、膜片中ではバクテリオロドプシンは三量体を形成し、この三量体が膜面内に六方格子状に配列しているとされる。生体での紫膜の機能は光駆動プロトンポンプであり、膜を介して H^+ イオンに濃度差を生じる。この濃度勾配の利用により、ATPase が ADP と無機リン酸から ATP を合成する。つまり、光エネルギーを ATP の形で化学エネルギーに変換し貯蔵する。このような生体の機能単位の研究にも LB 法は高配向薄膜試料を作成する手段として利用されているのである。

もう一つの例は、光合成反応中心タンパク複合体の LB 膜である。光合成系には、アンテナクロロフィルによって光励起子の形で搬送された光エネルギーを受容し、電荷分離を行う反応中心が存在する。ある種の光合成細菌の反応中心タンパク複合体は単離することができるが、Tiede, Mueller および Dutton¹⁹⁾ は、これを成膜単位とする LB 膜の作成に成功している。

(5) “バイオ・チップ” 技法

墨流しという古来の伝統工芸で用いられたタンパク単分子膜が、新たな粧いのもとに華々しい再登場し、各方面で論議をよんでいる。McAlear ら²⁰⁾ により半導体微細加工技術への応用の試みがそれである。まず、シリコンなどの基板の表面へ合成タンパクの一種、ポリリジン (Poly-lys) の単分子層を水平付着法で付ける。つぎに、その上からポリメチルメタクリレート (PMMA) のレジスト膜をかぶせ、電子ビームで描画する。PMMA は電子線照射により脱重合するので、アルコールに浸漬すると照射部位のレジスト膜は溶失し、下地の Poly-lys が露出する。これを AgNO_3 溶液に浸漬すると Poly-lys 露出部位に Ag^+ イオンが吸着される。これを還元処理し、導電性銀の配線パターンを得る。

McAlear ら²¹⁾ は、さらに高度のタンパク単分子膜利用法を提案している。抗体タンパクの単分子膜によって、特定の分子（抗原）のみを結合させる。これが“バイオ・チップ”として喧伝された彼らのアイデアの根幹をなすものである。彼らは、生物工学と提携して各種の抗体タンパクを取揃えることにより、三次元的な分子組織体を意のままに作成できると主張してい

る。現在のところ、実証例が殆んどなく、また、先に述べた表面失活の問題など疑問の点が多い。

2.4 将来の展望

これまで見てきたところから、分子の集積技術のシーズは、実証的データの乏しい“バイオ、チップ”技法にまつまでもなく、LB法とその発展による高等技術のなかに備わっていると言えよう。単分子複合層の活用は、単分子掃引法とともに膜組成および構造のデザインの自由度を大幅に増大させ、特に生体分子をインタクトな状態で膜系中に取り込み、その機能を分子組織体中で発現させるための有力な手段を提供すると期待される。

積み換え技法は、LB膜系の単分子層の面内の二次微細加工の可能性を保証することとなる。電子線、X線あるいはイオンなどの粒子線による二次加工を想定するとき、加工対象となる単分子層や多分子層を越えて、近傍に損傷が波及するおそれがあり大きな制約があるが、積み換え技法の組織的活用は、対象とする分子層を加工してしまってから膜系へ組み入れることにより、この制約を軽減させるであろう。

これらに加えて、生体の分子複合体を成膜単位として用いたLB膜の例は、人工の分子複合体成膜単位の作成とそれを用いることによる分子組織体の階層的構築法を示唆する。ヘテロLB膜を二次加工して刻離、裁断しコーティング処理などで安定化することができれば、各種の複合体成膜単位が得られよう。それらを水面上で操作して複合体ヘテロLB膜を構築する。このような方式が、バイオ・チップ技法の実現をまたずとも、分子の三次元的組織化にかなりよく応えるものとなることは自明であろう。

3. 成膜分子の開発

G. L. Gaines²²⁾の“Insoluble Monolayers at Liquid-gas Interfaces”は、1966年に出版されたこの方面の研究に関する古典的名著であるが、同書の巻末に付された成膜化合物索引(Index of Film-Forming Compounds)は187の項目を収録しているが、以来二十年近くが経過した現在、成膜物質の数は、おそらくその十倍を超えているかもしれない。

実際、近年の研究で目立うのは新成膜分子による機能性賦与の試みである。それらの研究例からエレクトロニクスに関連の深いものを選んで紹介しよう。

3.1 在来型LB膜とその改良

すでに述べたように、直鎖脂肪酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$ (以下 C_n と略す)はよく知られた成膜分子であり、 $n=16\sim 22$ のものは容易にLB膜化される。そのさい、水相の組成により、遊離酸のみならず、各種の金属塩の膜

がえられること²³⁾もすでに記した。これらを一括して、“在来型LB膜²¹⁾”と称する。在来型のなかでは、 Cd^{2+} 塩膜が構造安定性にすぐれており、これを用いて電極間のスペーサとしたコンデンサ型試料では、一分子膜ではトンネル電導^{24), 25), 26)}、多分子膜ではホッピング(あるいは熱励起に介助されたトンネル電導ともいう)が主たる導電機構であること²⁷⁾が明らかにされている。いずれの場合も膜は良好な絶縁性を示し、応用の可能性が示唆されていた。G. G. Robertsらは、すでに1978年にこのCd塩膜絶縁層を用いた n 型InPの電界効果トランジスタ(MIS型FET)を発表、InPにおいて初の反転層の挙動の観察に成功した²⁸⁾。

在来型LB膜の欠点は耐熱性と機械的強度の不足である。Cd塩膜の例では、室温においてゴム弾性の挙動がみられ、負の熱膨張係数を示し²⁹⁾、100°C内外の温度域で不可逆的な構造変化を蒙り、それ以上の温度では層状秩序が破壊される³⁰⁾。また、膜に軽くピンセットなどを触れる程度で容易にキズがつく。

在来型LB膜のこのような欠点を改善し、技術的応用の可能性を拡張しようとするのが近年盛んになってきた重合LB膜の研究である。成膜分子の配列をなるべく乱さないようにしながら、分子と分子とを共有結合でむすび、欠点の克服を図ろうというわけである。

重合LB膜は、これより前から低次元系での重合反応機構の研究などの理学的見地からの研究がすすめられてきており³¹⁾、その作製のし方は二種に分けられる。第一の方法は、単量体成膜分子の水面単分子層を重合したのち基板へ積むやり方で、第二のものは、単量体単分子層を基板に累積し、一旦LB膜としてから重合させる方法である。

応用との関連で近年注目されてきたのは、この二つのうちの第二の方法すなわち累積後重合法である。Fig. 8にその代表例を示す。いずれも付加重合するための不飽和結合部位をそなえている。(a)はステアリン酸ビニル³²⁾、 γ 線を照射することによって重合させる。この単分子膜をスペーサー層として用いたジョセフソン素子が報告されている³³⁾。(b)は ω -トリコセン酸、重合膜は耐蝕性がよく、電子線レジストへの応用が試みられており³⁴⁾、分解能600Åのデータが発表されている³⁵⁾。(c)はジアセチレンの誘導体で、紫外線などで重合させる³⁶⁾。耐熱性として230°Cまで保つとされている³⁷⁾。この膜系については、絶縁膜としての用途³⁸⁾のほか、非線型光学素材としての可能性^{39), 40)}、メモリ素子への応用⁴¹⁾などが検討されている。

Fig. 8の(a), (b), (c)は、重合部位が、それぞれ、親水基近傍、疎外基末端付近、中央部付近にある。これ

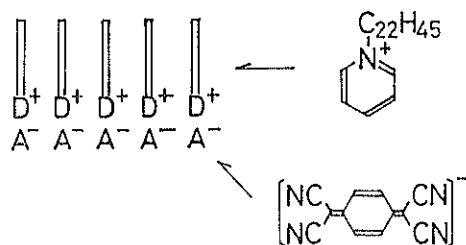


Fig. 10 A Complex monolayer composed of docosyl pyridinium cations and TCNQ anions after A. Ruau-del-Texier et al. (Ref. 50).

(1) I型およびII型式膜分子

I型分子の祖型は、クロロフィル、トコフェロールなどの生体関連分子に求められよう。とりわけ、クロロフィルは光合成の研究と関連し、LB膜の形での物理化学的研究が早い時期から行われてきている⁴⁸⁾。合成されたI型分子の数は多く、Kuhnグループで写真の分光増感機構の研究のため各種のシアニン系色素の長鎖置換体が系統的に開発されたのち、メロシアニン系、キサンテン系、チアジン系、トリフェニルメタン系、長鎖をもつピリジン、ピオロゲンなどのヘテロ環化合物、キノン類などが報告されている⁴⁹⁾。II型分子としては、フェロセン、スチルベンの変換体、ピレンなどの芳香族の誘導体が知られているが、その種類はまだあまり多くはない。

I型分子に関する最近のトピックスの一つに、金属電導性のLB膜がある。Ruau-del-Texier, Barraud および Vandevyver⁵⁰⁾は、1984年6月、イタリアの Abano Terme で開催された低次元合成金属コンファレンスで電荷移動錯体LB膜の膜面内方向の導電性について報告した。かれらは、Fig. 10に示すように、*n*-ドコシルピリジニウムカチオンとTCNQ⁻から成る単分子複合層を形成し、それを累積することによりY型膜を得た。アルキル鎖2本に相当する間隔で並ぶ親水性界面は、おのこのTCNQのスタックとピリジニウムとから成る1対1の錯体で構成される。これに熱処理とよびヨウ素ドーピングを施すことによって、面内方向導電度 $\sigma_{\parallel} \approx 10^{-1} \text{Scm}^{-1}$ が得られたとのことである。ここに、法線方向成分 $\sigma_{\perp}$ は絶縁体的であり、大きな異方性 $\sigma_{\parallel} \gg \sigma_{\perp}$ が実現されたという。

報告された $\sigma_{\parallel}$ の値そのものは、さほどのものではないかもしれないが、将来の研究動向に及ぼす影響ははなはだ大であろう。

第一に、この報告は、かねてから予想されていた錯体界面の形成による $\sigma_{\parallel}$ の増大を実証するものであり、各種の理論的予測、たとえば常温超電導に関する二次元モ

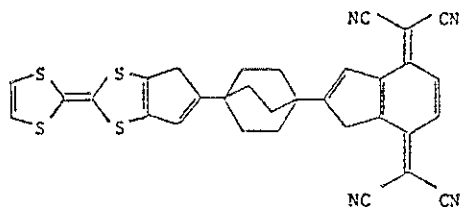


Fig. 11 A proposed chemical structure of molecular switch after A. Aviram and M. A. Ratner (Ref. 51).

デル系、を検討する手段としてのLB膜の効用を強く示唆するものである。

第二に、 $\sigma_{\parallel}$ が金属的であり、かつ $\sigma_{\parallel} \gg \sigma_{\perp}$ の性質を示す超薄膜は、これを二次的に加工することにより容易に一次元化することが出来ることが予想される。 α , γ を膜面内の二軸とすれば、たとえば、電子線やX線などを用いてグレーティング状に描画し、照射部位の錯体を分解させてやれば、 $\sigma_x \gg \sigma_y$ のように一軸に沿った金属電導性を賦与することが出来る。このような膜素材は、いわゆる分子エレクトロニクスを実現させるに当り、不可欠の配線用材料を提供するものであろう。

第三に、このような二次元錯体超薄膜は、新しい機能素子の可能性を拓くものであろう。 $\sigma_{\perp}$ が十分小さく法線方向の絶縁性が十分大であるならば、このような薄膜にソース、ドレイン、ゲートの三電極を取付けることにより、電界効果トランジスタ(FET)類似の能動素子が得られよう。Fig. 10の例をとれば、X型あるいはZ型膜の作製、あるいは一層おきに絶縁単分子層を用いた交互ヘテロ膜の作製により、TCNQ⁻、ピリジニウム残基、アルキル鎖の配列順序の反転がないようにすれば、ゲート電圧によるTCNQスタックへの電荷移動量の制御ができ、 $\sigma_{\parallel}$ が変化する筈である。また、Y型膜のままでも、ある種の閾値スイッチ素子の作動が発現する可能性がある。

次に、一個の成膜分子に二つの機能性原子団を持たせた例を紹介しよう。Fig. 11に示すようなI+II型の成膜分子の単分子層を金属電極で挟んで分子整流器とするというアイデアがAviramとRatner⁵¹⁾により1974年に提案されている。分子は一端にTTF残基(電子供与体)、他端にTCNQ残基(電子受容体)を備えており、閾値スイッチとして働らく。このアイデアは永く矚目の見なかったが、近年、実現へ向けての研究が再開されたとのことである⁵²⁾。

(2) III型成膜分子

III型分子は、他と比べ実例が少く、もっとも研究の進展が遅れている。この種の分子で分子電線の効果、すなわちキャリアの輸率の向上が見出された例としては、

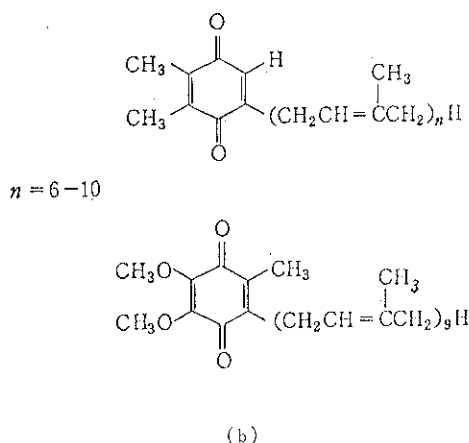
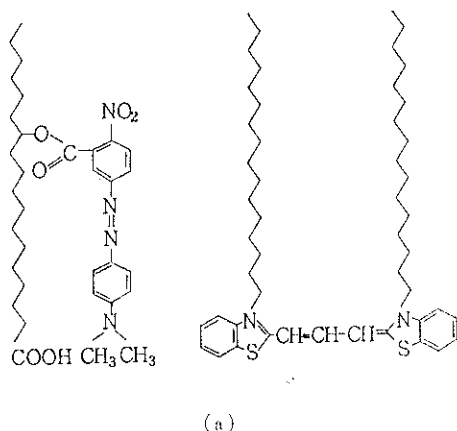


Fig. 12 Examples of “molekulare Drähte”. (a) an azobenzene (left) enhances the photoconductivity of a Type I cyanine (right) by about a decade; (b) ubiquinone (upper) and plastoquinone (lower) have the similar effects on chlorophyll LB films.

Fig. 12 (a) の組み合わせによるものが挙げられる。I 型のシアニン色素とアラキニン酸 (C_{20}) との混合 LB 膜の法線方向の光導電度 $\Delta\sigma_{\perp}$ は、第三の成分としてアゾベンゼン誘導体を添加することによって約 1 桁大きくなった⁵³⁾。

III 型相当の生体分子としては、プラストキノンとユビキノンの例 (Fig. 12 (b)) が知られている。いずれもイソプレノイド鎖をもつキノンで、生体内では電子伝達系に役割を演ずる分子である。Janzen と Bolton⁵⁴⁾ は、これらを添加したクロフィル LB 膜の $\Delta\sigma_{\perp}$ は、無添

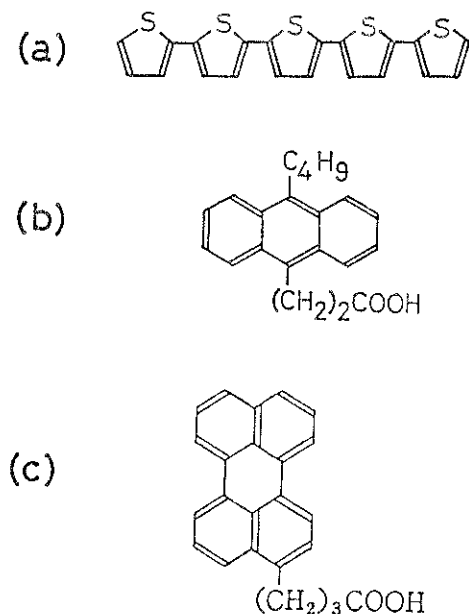


Fig. 13 Examples of non- or lightly-substituted film-forming materials.

加のものより約 1 桁大であることを報告している。

このほか、導電性向上の報告はまだ知られていないが、国武らの二分子膜形成物質⁵⁵⁾、あるいは生体膜標識用蛍光色素などには III 型相当の分子構造をもつものがあり、電気的、光電的特性の研究の進展が期待される。

(3) 軽置換型成膜分子

この型の成膜分子の組織的開発は近年始まったばかりであり、その多くは分子エレクトロニクス概念の復興に代表される研究動向を反映するものと言える。Fig. 13 にその例を示す。(a) はペンタチエニル。軽置換型と言うよりむしろ無置換型と言うべきであろう。報告されたのは、この型としては例外的に早く 1974 年の Schoeler, Tews および Kuhn の光導電現象の論文⁵⁶⁾に現われたものである。LB 膜としては、近紫外域に感度の極大をもつ光導電性を示すが、近年、この種のヘテロ環化合物重合体のドーピングによる金属導電性の発現が見出されたところから、新たな可能性が生れてきている。(b) は、アントラセンの置換体。G. G. Roberts ら⁵⁷⁾は、この分子を使って電界発光 (EL) LB 膜を作製した。彼らは、成膜性の報告のあるドデシル基 $C_{12}H_{25}$ 置換の分子からスタートし、アントラセン骨格の 10 位のアルキル鎖を次々と短くした分子を試みた。ブチル基 C_4H_9 置換の分子も水相の水素イオン濃度を上げ $pH \approx 4$ とし、9 位の側鎖端のカルボキシル基 $-COOH$ の電離を抑えることにより LB 膜化することができ、膜は顕著な電界発光を示した。なお、ICI の研究グループは、他の芳香族や

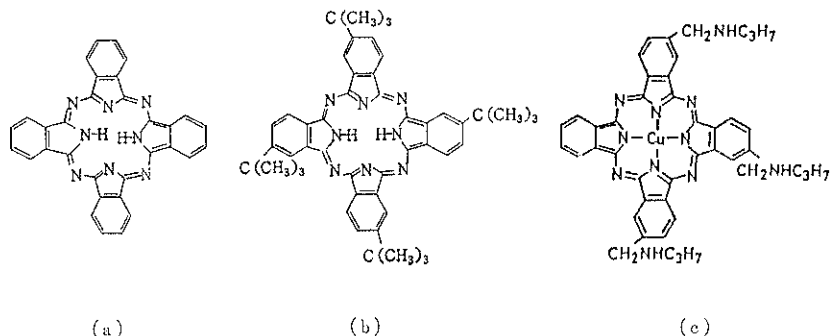
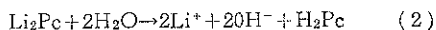


Fig. 14 Non- or lightly substituted phthalocyanines as film-forming molecules.

ヘテロ環の軽置換体につき成膜性と EL 特性を検討している⁵⁸⁾。(c)はその一例で、バリレンの置換体である。

Fig. 14 は、各種のフタロシアニン系色素で、いずれも LB 膜化の報告があるものである。フタロシアニン系色素は顔料として耐光性、耐薬品性にすぐれ、また有機光導電体として電子写真機器等に実用に供されている。一般に水、有機溶媒にとけず、永く、水面膜の形成などは考慮の外にあったと思われる。Roberts の研究グループはフタロシアニンの電子材料として優れた性質に注目し、近年、一連の研究を行っている。(a)はメタルフリーフタロシアニン (H_2Pc) である。 H_2Pc は揮発性溶媒、ベンゼンやクロロホルムに溶けないので、有機溶媒に比較的溶けやすいジリチウムフタロシアニン (Li_2Pc) からスタートして成膜する⁵⁹⁾。 Li_2Pc は水面上で、



のようにメタルフリーフタロシアニンとなって水面分子層を形成する。この H_2Pc LB 膜のエレクトロクロミズムが最近報告された。Yamamoto, Sugiyama および Tanaka⁶⁰⁾は、ITO 基板/ H_2Pc /KCl 水溶液の系で、 H_2Pc の電圧印加による顕著な吸光スペクトル変化を観察している。

(b)は H_2Pc に 4 個の 3 級ブチル基 $-C(CH_3)_3$ を付けた置換体で、有機溶媒に十分な溶解度を持ち、また、水面膜の安定性も向上している⁵⁹⁾。(c)は銅フタロシアニン ($CuPc$) の誘導体。置換基に工夫が加えられており、非対称な配置をとることによって分子配向の制御が企てられている⁶¹⁾。この分子の LB 膜はガス検知特性を持ち、センサへの応用が検討されている⁶¹⁾。

一般に、長鎖アルキルをもたない軽置換型分子では、重置換のものに比べて強い凝集性が期待される。 π 電子系間に働くファン、デル・ワールスカは、一般に σ 電子系間の力より強いからである。ちなみに、Roberts³⁷⁾によれば、軽置換フタロシアニン系 LB 膜で $400^\circ C$ に達する耐熱性が見出されているという。

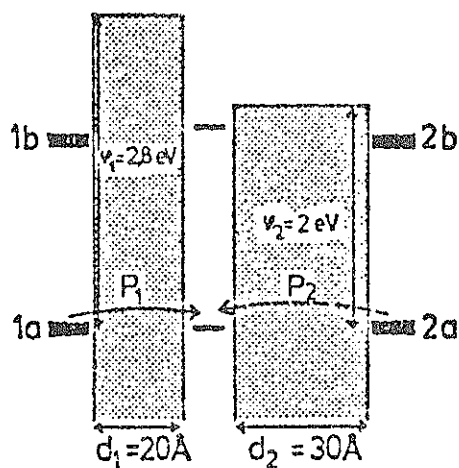


Fig. 15 Light-driven electron pump proposed by H. Kuhn (Ref. 62).

(4) 機能性ヘテロ LB 膜

ヘテロ LB 膜分子組織体が Kuhn らの研究グループによって組織的に物理化学の領域に導入され、写真の増感機構の解明などの一連の研究にモデル系として活用されたことは著名な例である⁶²⁾。ここでは、電子機能の発現を企図した研究について述べる。

電子機能についても、我々は Kuhn の足跡を見出すことになる。Fig. 15 は、1972 年、Kuhn が提案した“光駆動電子ポンプ”⁶³⁾である。図の 1, 2 は同一な溶液であり、一枚の膜で仕切られている。a, b は溶質分子の最高被占準位および最低空準位であるとする。膜には、基底準位が a に、励起準位が b に対応するような色素分子を埋め込んであるが、色素と溶液 1, 2 とを隔てるバリアは非対称に作られている。左のバリアは薄くて高く、右のバリアは厚くて低い。色素を光で励起してやると、電子の一部は熱エネルギーに介助され右のバリアを越えて準位 2b へ移る。イオン化した色素の基底準位へは左のバリアを通してタンネリングにより 1a から電子

が補充される。したがって、膜は光照射によって電子を $b \rightarrow a$ だけ押し上げるポンプとして働く。逆反応を防ぐためには、色素の励起準位が右のバリアの頂上より kT 程度低くなり、 $2b$ より kT かそれ以上高くなるようにしておく。さらにイオン化した色素の基底準位への電子の輸率 P_1, P_2 については $P_1 \gg P_2$ が必要であるが、これは容易に満たすことのできる条件で、図中に与えられた数値に対して、WKB 近似の式

$$\frac{P_1/P_2 = \exp\left[-\frac{2d_1\sqrt{2m\phi_1}}{\hbar}\right]}{\exp\left[-\frac{2d_2\sqrt{2m\phi_2}}{\hbar}\right]} \quad (3)$$

は、 $P_1/P_2 \cong 10^4$ を与える。ここに、 m は電子の質量、 $\hbar$ はディラック定数である。

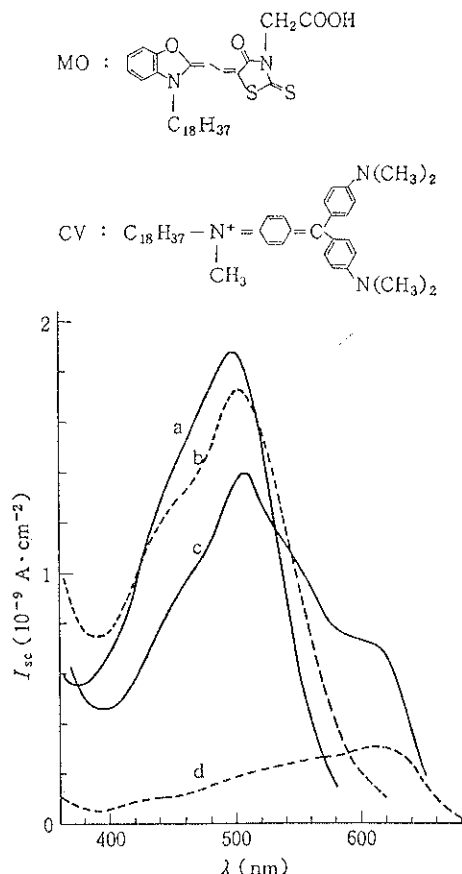


Fig. 16 Spectral dependence of the short-circuit photocurrent in Al/MCV/NMO/Ag diodes for 0.4 mWcm^{-2} monochromatic light: (a) $M=0, N=9$; (b) $M=1, N=4$; (c) $M=3, N=4$; (d) $M=7, N=2$, where M and N are the numbers of monolayers deposited (Ref. 66).

この光駆動電子ポンプのアイデアは、しかしながら、今日まで実現を見ていない。LB 膜系における 1 V 程度の大きさの光起電力は、この型のヘテロ膜系ではなく、むしろ既存の半導体素子のアナロジーに端を発する有機色素薄膜光ダイオード^{64), 65)}の延長線上に見出された。

最近, Saito ら⁶⁶⁾および Sakai ら⁶⁷⁾は p-n 接合光ダイオードに類似の特性をもつ色素含有ヘテロ LB 膜の作製を報告している。

Saito ら⁶⁶⁾は、P 型分子としてメロシアニン色素の一種 (MO と略す)、n 型分子としてトリフェニルメタン色素の一種 (CV と略す) を用い、それぞれアラキシン酸 (C_{20}) と混合して成膜し Al/MCV, NMO/Ag のヘテロ構造とした。ここに、 M, N は単分子層の数であって、上記は、Al 電極付基板の上に CV 含有単分子層を M 枚、MO 含有層を N 枚、順次累積し、その上に Ag の対電極を形成したサンドイッチ型セルを示す。Fig. 16 に分子の構造式と、さまざまな M, N のセルの短絡光電流 I_{sc} の光波長依存性を示してある。 M, N を変えることによってショットキーセルの特性から p-n セルの特性まで段階的に変化する。吸光スペクトルとの比較によって、 500 nm ピークが MO に、 620 nm のショルダーが CV にアサインされた。Fig. 17 は電流-電圧性で Al/3CV, 6MO/Ag のセルからのデータである。一般に整流性は非常に劣っているが、開放光起電力はかなり

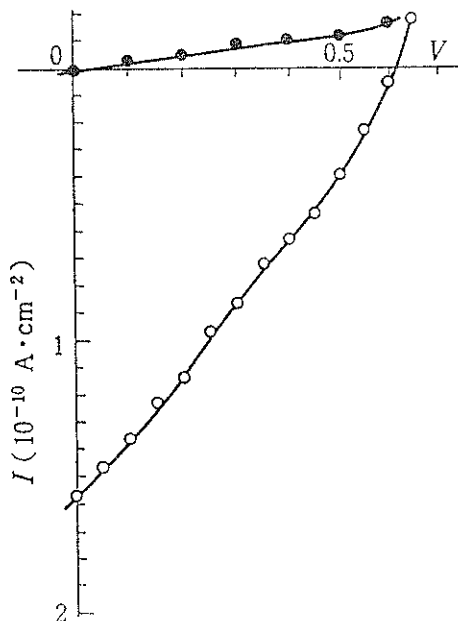


Fig. 17 I-V curves for an Al/3CV/6MO/Ag diode in the dark (●) and under illumination (○) from an incandescent lamp (2 mWcm^{-2}) (Ref. 66).

大きくて、 $V_{oc}=0.7$ ボルト程度に達する。

Sakai ら⁶⁷⁾は、*n*型分子としてジステリアルルビオロゲン (PQ と略) を用いることにより整流性が改善されることを示し、また $V_{oc} \geq 1$ V の起電力がえられることを見出した。このことは、*n*型および*p*型分子の系統的な開発と評価により LB 膜光ダイオードの性能向上がなされることを示唆する。

4. 結 語

近年、隆盛を迎え、多岐にわたるようになった LB 膜研究の諸様相のなかから、本稿では分子組織体構築法としての作成技術の現状とエレクトロニクス関連の研究の若干例を紹介した。

構築法のシーズは、実証性の乏しい“バイオ・チップ技法”を除外しても LB 膜関連技法のうちに備わっていることが理解される。“バイオ・チップ”と“分子電子デバイス”のいささか唐突なインパクトが鎮静化しつつある今日、その起点である米国においてすら、Kuhn 学派の二十余年にわたる業績の正当な評価が浸透しつつあるといわれる。

電子材料の三大要素である絶縁体、半導体および導体について成膜性分子素材の開発と評価が始められている。とりわけ、高機能の半導性分子素材の探求と、新たに端緒の開かれた導電性分子素材の開発は今後の重要課題であろう。それらの新成膜分子の評価に LB 技法が不可欠であることは言うまでもない。

おわりに、本稿で触れえなかった重要課題を一つ指摘しておきたい。それは、LB 膜の構造、機能の評価手法の整備と開発である。構造解析については、竹中⁶⁸⁾のすぐれた総説を参照されたい。また、LB 膜への電子スピン共鳴法の適用については、黒田⁶⁹⁾による文献がある。

謝 辞

本稿の執筆にあたり、電子技術総合研究所、基礎部長、石黒武彦博士、飯島 茂部品基礎研究室長、斎藤充善主任研究官および微生物工学研究所、主任研究官、三宅 淳博士より貴重な御教示をいただいた。ここに記し感謝する。

文 献

- 1) H. Kuhn: *Naturwissenschaften* **54** 429 (1967).
- 2) 総説としてたとえば、
G. G. Roberts, P. S. Vincett and W. A. Barlow: *Phys. Technol.* **12** 69 (1981).
- 3) 総説として、たとえば、
石本晃、皆川重量: *応用物理* **52** 589 (1983).
- 4) たとえば、
F. L. Carter: *J. Vac. Sci. Technol.* **B1** 959 (1983).
- 5) 成書として、たとえば、
福田清成、石井淑夫: *新実験化学講座* **18** (丸善, 1977) p. 215.
- 6) たとえば、
K. Fukuda, H. Nakahara and T. Kato: *J. Colloid Interface Sci.* **54** 430 (1976).
- 7) 石井淑夫: 私信
- 8) 入山啓治、杉 道夫: *表面* **17** 645 (1979).
- 9) 総説として、たとえば、
H. Kuhn: *Thin Solid Films* **99** 1 (1983).
- 10) K. B. Blodgett: *J. Am. Chem. Soc.* **57** 1007 (1935).
- 11) D. den Engelsen: *J. Colloid Interface Sci.* **45** 1 (1973).
- 12) A. K. Kleinschmidt, D. Lang, D. Jackert and R. K. Zahn: *Biochim. Biophys. Acta* **61** 857 (1967).
- 13) D. Lang, A. K. Kleinschmidt and R. K. Zahn: *Biochim. Biophys. Acta* **38** 142 (1964).
- 14) M. Sugi, M. Fuke and A. Wada: *Polym. J.* **1** 457 (1970).
- 15) P. Fromherz: *Biochim. Biophys. Acta* **225** 382 (1971).
- 16) O. Inacker, H. Kuhn, D. Möbius and G. Debusch: *Z. Phys. Chem. (NF)* **101** 337 (1976).
- 17) H. Kuhn: *McGraw-Hill Yearbook of Science and Technology*, (McGraw-Hill, New York, 1977) p. 68.
- 18) S. B. Hwang, J. I. Korenbrot and W. Stoeckenius: *J. Membr. Biol.* **36** 115 (1977).
- 19) D. M. Tiede, P. Mueller and P. L. Dutton: *Biochim. Biophys. Acta* **681** 191 (1982).
- 20) J. H. McAlear and J. M. Wehrung: *Digest Tech. Papers 1981 Symp. VLSI Tech.* (1981) p. 82.
- 21) J. H. McAlear and J. M. Wehrung: *US Patent* **4, 103, 064** (1978).
- 22) G. L. Gaines, Jr.: *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces* (Interscience, New York, 1966).
- 23) 総説として、たとえば、
福田清成、中原弘雄: *化学総説* **40** (1983) p. 82.
- 24) B. Mann and H. Kuhn: *J. Appl. Phys.* **42** 4398 (1971).
- 25) E. E. Polymeropoulos: *J. Appl. Phys.* **48** 2404 (1977).
- 26) E. E. Polymeropoulos: *Solid State Commun.* **29** 883 (1978).
- 27) 総説として、
杉 道夫: *表面* **22** 262 (1984).
- 28) G. G. Roberts, K. P. Pande and W. A. Barlow: *IEE Proc. Solid State Electron Devices* **2** 169 (1978).
- 29) T. Fukui, M. Sugi and S. Iizima: *Phys. Rev.* **B22** 4898 (1980).

- 30) 福井常勝, 松田彰久, 杉 道夫, 飯島 茂; 電総研彙報 **41** 423 (1977).
- 31) 総説として, たとえば,
福田清成: 膜 **2** 444 (1977).
- 32) A. Celmel, T. Fort and J. B. Lando: J. Polym. Sci. A **10** 2061 (1972).
- 33) G. L. Larkins, Jr., E. D. Thompson, E. Ortiz, C. W. Burkhart and J. B. Lando: Thin Solid Films **99** 277 (1983).
- 34) A. Barraud, C. Rosilio and A. Ruauadel-Teixier: J. Colloid Interface Sci. **62** 509 (1977).
- 35) A. Barraud, C. Rosilio and A. Ruauadel-Teixier: Thin Solid Films **68** 91, 99 (1980).
- 36) B. Tieke, G. Wegner, D. Naegle and H. Ringsdorf: Angew. Chem. Int'l Ed. **15** 764 (1976).
- 37) G. G. Roberts: Proc. 2nd Int. Conf. INFOS, Erlangen, 1981, ed. M. Schulz and G. Pensl (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg and New York, 1981) p. 56.
- 38) K. K. Kan, G. G. Roberts and M. C. Petty: Thin Solid Films **99** 291 (1983).
- 39) F. Grunfeld and C. W. Pitt: Thin Solid Films **99** 249 (1983).
- 40) 永井愛作, 村山直広, A. F. Garito: ジョイント・シンポジウム「有機薄膜」要旨集 (1983) p. 21.
- 41) E. G. Wilson: Electronics Lett. **19** 237 (1983).
- 42) 杉 道夫, 入山啓治: 日本物理学会誌 **35** 345 (1980).
- 43) V. Enkelmann and J. B. Lando: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **15** 1843 (1977).
- 44) G. Fariss, J. B. Lando and S. Rickert: Thin Solid Films **99** 305 (1983).
- 45) たとえば,
B. Tieke, G. Lieser and K. Weiss: Thin Solims **99** 95 (1983).
- 46) M. Sugi, T. Fukui, S. Iizima and K. Iriyama: 電総研彙報 **43** 625 (1979).
- 47) P. S. Vincett and G. G. Roberts: Thin Solid Films **68** 135 (1980).
- 48) 総説として, たとえば,
入山啓治, 杉 道夫: 表面 **17** 644 (1979).
- 49) 総説として, たとえば,
杉 道夫, 斎藤充喜, 福井常勝, 飯島 茂: 固体物理 **17** 744 (1982).
- 50) A. Ruauadel-Teixier, A. Barraud and M. Vandevyver: Int'l Conf. Phys. Chem. Low-Dim. Synthetic Metals (Abano Terme, 1984) Session P-1, 66.
- 51) A. Aviram and M. A. Ratner: Chem. Phys. Lett. **29** 277 (1974).
- 52) R. M. Metzger and C. A. Panetta: to appear in Proc. 2nd Int'l. Workshop on MED (Washington: 1983).
- 53) E. E. Polymeropoulos, D. Möbius and H. Kuhn: J. Chem. Phys. **68** 3918 (1978).
- 54) A. F. Janzen and J. R. Bolton: J. Am. Chem. Soc. **101** 6342 (1979).
- 55) 総説として,
国武豊喜: 化学総説 **40** p. 122 (1983).
- 56) U. Schoelr, K. H. Tews and H. Kuhn: J. Chem. Phys. **61** 5009 (1974).
- 57) G. G. Roberts, T. M. McGinnity, W. A. Barlow and P. S. Vincett: Solid State Commun. **32** 683 (1979).
- 58) J. H. Steven, R. A. Hahn, W. A. Barlow and T. Laird: Thin Solid Films **99** 71 (1983).
- 59) S. Baker, M. C. Petty, G. G. Roberts and M. V. Twigg: Thin Solid Films **99** 53 (1983).
- 60) H. Yamamoto, T. Sugiyama and M. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **24** L 210 (1985).
- 61) S. Baker, G. G. Roberts and M. G. Petty: IEE Proc. **130** Pt. 1 260 (1983).
- 62) 総説として, たとえば,
羽田 宏: 表面 **21** 458 (1983).
- 63) H. Kuhn: Chem. Phys. Lipids **8** 401 (1972).
- 64) H. Meier, W. Albrecht and U. Tschirwitz: Photogr. Sci. Eng. **18** 276 (1974).
- 65) K. Kudo and T. Moriizumi: Jpn. J. Appl. Phys. **20** L553 (1981).
- 66) M. Saito, M. Sugi, T. Fukui and S. Iizima: Thin Solid Films **100** 117 (1983).
- 67) K. Sakai, M. Saito, M. Sugi and S. Iizima: Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) accepted for publication.
- 68) 竹中 享: 化学総説 **45** (1984) p. 64.
- 69) 黒田新一, 杉 道夫, 斎藤充喜, 飯島 茂: 電子材料研究会資料 FEM-83-31 (1983).