

有機薄膜の電気物性

川 端 康治郎

通産省工業技術院化学技術研究所 〒305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

(1986 年 10 月 9 日 受理)

Electrical Properties of Organic Thin Films

Yasujiro KAWABATA

National Chemical Laboratory for Industry

Yatabe, Tsukuba-gun, Ibaraki 305

(Received October 9, 1986)

Recent trends on the electrical properties of organic thin films are reviewed concerning the new development of functional molecules and the expansion of the fabrication for insulators, conductors, and their composites. They include evaporated films, electrically polymerized films, and Langmuir-Blodgett films. The orientation control by liquid crystal and epitaxial growth were profitable for realizing the highly ordered structure of polymers for the improvement of conductivity. A variety of electrical devices are proposed, using conducting polymers for switches, memories, displays, and sensors. Thermal stable Langmuir-Blodgett films without long alkyl chains are fabricated.

1. はじめに

有機薄膜の電気物性に関して本稿においては、まず蒸着膜・キャスト膜・重合膜および電解重合膜等の最近の進展を中心に紹介を行う。次にラングミュア・プロジェクト (LB) 膜での電気物性について紹介し、最後に後者の特徴を生かすためにはどういう研究が今後必要かについて考えてゆくことにしたい。

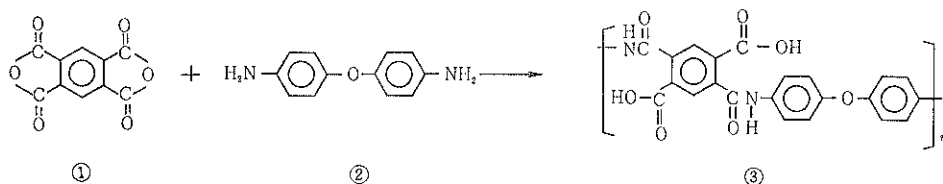
2. 有機薄膜

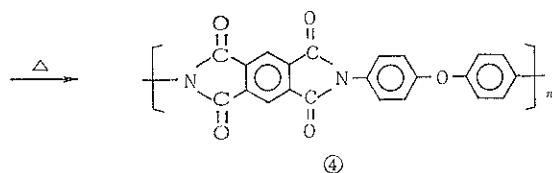
電気物性としてまず絶縁性、導電性を取り上げ、次に導電性を利用した種々の複合機能の研究例を紹介する。

2.1 絶縁体

これまで有機材料は絶縁性を利用したものについて、広く実用化されてきた。中でも、ポリイミド樹脂は耐熱性・耐薬品性などが優れていることから、液晶表示素子

の壁面配向膜や IC の絶縁膜として広範に使用されている。従来ポリイミド膜はスピンコートによる溶液成膜法により形成されているが、この方法では膜厚の制御が難しく、基板に対するポリイミド膜の密着性が不充分などの問題があった。高橋ら¹⁾は、真空中でモノマー①と②を共蒸着させ、基板上で重合反応を行わせ、ポリアミド酸③を形成し、その後基板を 250~300°C に加熱することによりポリイミド④の高分子薄膜を形成させる方法を開発した。この方法での膜の生成速度は数 100~1000 Å/min であり、後処理が不要なことを考慮するとキャスト膜と同等である上に、膜厚制御が容易であると報告している。さらに生成したポリイミドの電気物性のうち電気抵抗は $10^{15} \sim 10^{18} \Omega \text{cm}$ と従来膜と同程度である。またこの蒸着膜の上に Ti, Cu 等の金属を数 10 Å 蒸着することによりラビング処理を必要としない液晶の配向膜として働くことを見い出している。





2.2 導 電 体

有機薄膜の導電体については、①電荷移動錯体自体を薄膜として作製することが困難であることから、電荷移動錯体を高分子中に分散した薄膜と、②共役系高分子にドーピングした導電性高分子があるが、後者の方が高い導電性を示すことから、もっぱらこの分野に研究が集中している。共役系高分子としては、ポリアセチレン (PA)、ポリピロール (PP)、ポリチオフェン (PT) などがあげられる。導電性高分子の分子構造を Fig. 1 に示す。高分子の導電性を制御する原因として①分子のバンドギャップ等分子構造自身に由来するものの、②導電性高分子の分子鎖長は有限で、しかも余り長くないため、分子鎖間の導電率の影響する、③さらに、通常の一次元高分子ではその分子鎖の配列方向が様々であることがあげられる。従って、高分子の導電性を高める方法として、高

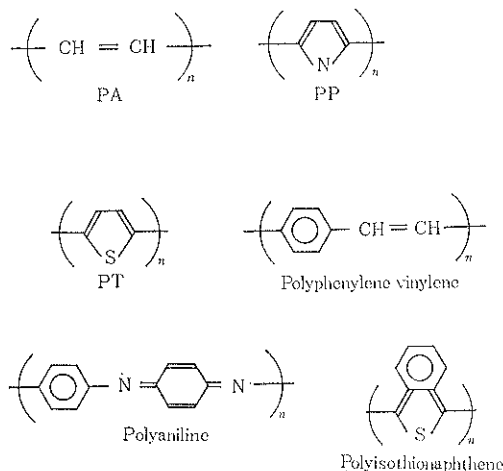
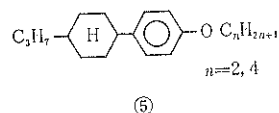


Fig. 1 Chemical structures of Conducting Polymers.

分子鎖の方向の揃った高次構造を保った薄膜を作成するための研究が進められている。

2.2.1 導電性高分子の高次構造の制御

高次構造を制御することにより導電性の向上する例をいくつか挙げる。例えば PA では尾崎ら²⁾はベンゼン結晶上でアセチレンの重合を行うことにより、エピタキシャル重合が起こり、フィブリルの配向した重合体を得ている。この PA はヨウ素をドーピングすることにより、2200 S/cm と、従来の 160 S/cm の 14 倍もの導電率向上となった。さらに荒谷ら³⁾はネマチック液晶⑤を流動によ



り配向させた状態で、アセチレンを重合した後、トランス体へ異性化し、さらにヨウ素ドーピングすることにより 4600 S/cm の値を得た。最近、赤木⁴⁾らはこの液晶を 10 K Gauss の高磁場中で配向させた後、同様な処理をすることにより 1.2×10^4 S/cm の導電率のものを得ている。これらの結果は導電性向上のための分子鎖の配列制御の重要性を明確に示している。PP の場合においても、ピロールを低温で重合した後、フィルムを延伸することにより導電性が 10 倍に向上する⁵⁾。またポリフェニレンビニレンでもフィルム状のポリマーを 10~15 倍に延伸することにより、1000 倍以上もの導電性の向上を認めている⁶⁾。以上の結果を Table 1 にまとめた。

2.2.2 導電性高分子の安定性

導電性高分子の中には 1×10^4 S/cm 以上の導電性を持つものも得られてきた。しかし、PA の場合には、ドーピング、脱ドーピング状態いずれの場合も、比較的不安定である。一方、PT は脱ドーピング状態は極めて安定で空気中でほとんど劣化しないが、ドーピング状態では不安定である。一方、PP の場合は脱ドーピング状態は不安定であるが、ドーピング状態は極めて安定である。ポリアニリンは導電率は 10 S/cm 程度と大きな値ではないが、ドーピング・脱ドーピングいずれも非常に安定であるため注目されている。

Table 1 Improvement of the conductivity of polymers by the control of higher order structure.

Polymer (Dopant)	Conductivity (S/cm)	
	Powder	Ordered structure
Polyacetylene (I ₂)	160	2200 Epitaxial growth
		4600 Oriented in LC by flow method
		12000 Oriented in LC by magnetic field
Polypyrrole (ClO ₄)	100	1005 Low temp. polymerization and stretching
Polyphenylene vinylene (H ₂ SO ₄)	3	5300 Stretching

ドーブ状態での導電性高分子の安定性を簡単に示すと次のようになる。

ポリアニオン > PP > PT ≡ PA

2.3 複合機能および他の機能

2.3.1 導電性の安定化

PA はすでに述べたように空気や水に対して不安定であるが、ドーブされた PP は安定である。そこで PA の上に PP を電解重合させた複合膜による安定化の検討がなされた。PP 不在下、空気中では 10 日で 1/5、水中では 10 分で 1/30 に電導度が減少するものが、PP で被覆することにより、空気中に 40 日間放置しても 90~95%、水中に 30 分放置しても 100% の導電率が保たれることがわかった⁷⁾。この理由は、PA のフィブリル表面全体を PP が覆うためと考えられる。

導電性高分子を実用に供するにはさらに安定性を向上させることが不可欠であるが、まだ充分な研究が進んでいない。

2.3.2 透明導電体

透明導電体は液晶やエレクトロクロミック素子・太陽電池等の電極として用いられている。従来は、金・アルミニウムの蒸着膜や酸化インジウム・酸化スズの蒸着、スパッタリングなどによる無機物が用いられてきたが、コストが高く大面積のものの製造が困難である。もし有機導電体の中に安定で透明性の高いものが出来れば、無機物をしのぐことができる。これまで研究された導電性高分子の多くは粉末状態では黒色で不透明なものである。しかし極く薄い膜にすることにより導電性と透明性を共有したものを作製することも可能となる。

Niwa ら⁸⁾はポリ塩化ビニルの薄膜の中でピロールを少量電解重合させた段階で 8 S/cm の導電性を持ちながら透光性のあるフィルムを得ることが出来ることを示した。ポリピロールはポリ塩化ビニルを母体として polymer alloy を作っており、母体の柔軟さ、強度を保ちながら導電体として働く。吉野ら⁹⁾は重合触媒 (FeCl₃ や RuCl₃) を有機溶媒にとかしたものを基板上にキャストした後、溶媒を蒸発させたものの上にピロールの蒸気を通して気相重合することにより 2~8 S/cm の導電性の薄膜を得ている。この方法でチオフェンやフランなどのモノマーも重合することができる。小塩ら¹⁰⁾は前に述べた 2 つの方法を組み合わせることにより透明導電体を得ている。具体的には、重合触媒 FeCl₃ と担持高分子 (例えばポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル) を共通溶媒に溶解し、基板上に均一に塗布・乾燥させた後、ピロール蒸気と接触させることにより重合が進み、導電率 $10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$ S/cm で透過率 80~95% 以上の複合フィルムが得られる。

これまでの例は、導電率高分子は可視領域に大きな吸収を持つが、薄膜にすることにより透過率をよくする方法であって分子の構造自体によるものではない。しかし、チオフェン誘導体であるイソチオナフテンは P 型ドーブしたものは、可視域に吸収のない透明導電体 (50 S/cm) になる。この理由はバンドギャップが 1 eV とポリアセチレン (1.5 eV) よりも小さいためドーブすることにより吸収が大幅に長波長シフトしたためと考えられ、最初の intrinsic な透明な導電高分子として注目されている¹¹⁾。

2.3.3 導電率の異方性

Hikita ら¹²⁾はリソグラフィ技術と電解重合を用いたパターン導電性フィルムの作製を提案している。この方法によれば電極間のピッチが 75 μm の場合にはピッチの方向に垂直な方向と平行な方向に 10^4 以上の導電性の面内での導電性の異方性が認められている。Ahlgren ら⁷⁾はドーブしていないポリアセチレン上にポリピロールを電解重合すると絶縁性のポリアセチレンの表面に別の層となって導電性の薄膜を形成することを見い出している。導電性の異方性については報告されていないが膜の平面方向と垂直方向に大きな異方性のあることが期待される。最近、Niwa ら¹³⁾は文献 (8) と 12) で用いた方法を応用して基板に垂直な方向と面内方向の異方性を持つポリピロールを含む薄膜をリソグラフィ技術を用いて作製している。

膜の二次的な処理 (リソグラフィや二段重合等) により膜の導電性の異方性を得た例を紹介した。一方、分子自体に導電性の異方性の機能を付与することも可能である。Wernet ら¹⁴⁾はピロールを水中で重合する時、共存させるカウインターイオンとして長鎖アルキル基を持つ界面活性剤を用いることにより生成した PP の X 線回折による面間隔がアルキル基の長さに依存すること、その間隔から部分的には LB 膜の Y 型膜に似た構造を持つものが得られたと報告し、その構造を Fig. 2 であると提案している。長鎖アルキル基の影響によりこの構造部分の導電性は PP のカラム方向とアルキル基にそった方向には大きな導電性の異方性が期待される。

対イオンではなく導電性の母体となる部分に直接長鎖アルキル基を付けることによっても導電性の異方性を当然期待できる。Sato ら¹⁵⁾は 3-位に長鎖アルキル基 (C₈~C₂₂) を持つチオフェンを電解重合し、78~10 S/cm の導電性の薄膜を得ている。この膜が層状構造を保持していれば導電性の高い異方性が期待される。

2.3.4 ヘテロ接合

有機分子を用いた p-n ヘテロ接合については、n 型分子としてマラカイトグリーンのキャスト膜の上に p 型

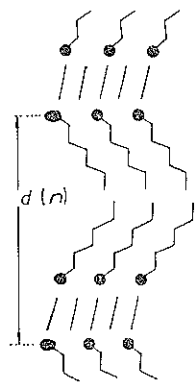


Fig. 2 Structural model of polypyrrole with the Tenside anion.

— : Pyrol

● : RSO_3^- or ROSO_3^-

分子としてメロシアンを蒸着させることにより p-n 接合を形成し、その整流性についての検討が Kudo ら¹⁶⁾により 1981 年に行われている。その後、導電性薄膜を作成する方法として、電解重合の研究が進みドーピングの量と種類を電気化学的に制御することが可能になり、p-n 接合の研究例も増加してきた。

Koezuka ら¹⁷⁾は PA とポリ N-メチルピロール(PNP)の p-n 接合を作製し、その整流性を調べた。具体的には①ガラスの上に Cr を蒸着する。②Cr の上に Au を蒸着する。③Au の上に白川法でアセチレンを重合させる。④基板を真空中加熱することによりトランス体に変性化、⑤N-メチルピロールを硫酸銅水溶液中で電解重合することにより PA 上に PNP を被覆させた。PNP は下部に金電極を持つ PA の上のみ生成したことから PA 自体は電気化学的にドーピングされていない半導体的性質を持っているものと考えられている。またドーピングされていない PA は疎水性であるため親水性の強い N-メチルピロールは PA 膜中に侵入することなく電解液と接した PA 表面でのみ重合したと考えられる。一方、このようにして得られた PNP はドーピングされているため、化学的脱ドーピングを行い半導体化した後、膜上に金蒸着してヘテロ接合素子を作製する。素子の構造と J-V 特性を Fig. 3 に示す。作成した素子はそのままではよい整流作用を示さない(a)が、この素子は上部電極を蒸着した後でも過塩素酸などの蒸気により PNP 部分の酸化状態を変えることができるので、PA と PNP のフェルミレベルを調節することにより、きわめて良好な整流特性のものを得ることができる(b)。この PA と PNP による複合膜の作製は前に述べた Ahlgren らの方法⁷⁾と同じものであり膜の構造

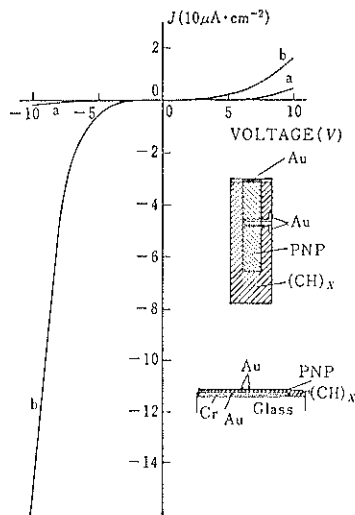


Fig. 3 J-V characteristics of the Au/(CH)_x/ PNP/Au device.

a. Before doping

b. Curve b was obtained by partial oxydizing device with HClO_4 vapor.

も同様にヘテロ膜になっていることから、彼らの場合にも整流性が期待されるであろう。

Kaneto ら¹⁸⁾は金の蒸着膜の上に PP 膜 (1 μm) を電解重合で作成し洗浄した後、さらに PT の膜を 1 μm 積層した。このようにして得た膜は両方の層を電気化学的に脱ドーピングすることができるが、 $2.5 < V_a < 3.5$ V の条件においては PP はドーピングした状態だが PT は脱ドーピング状態となる (PT と PP のエネルギーギャップはそれぞれ 2.1 と 2.7 eV)。この状態にした後、金を PT の上に蒸着することにより金属的な PP と P 型半導体の PT の間に Schottky バリヤーが形成され整流作用が認められることも報告されている。

Aizawa ら¹⁹⁾も白金上に PP を電解重合した後その上に PT を電解重合した後電解処理することにより次の 3 種類の接合を作成した。

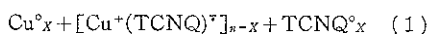
- ① PP (p-type)/PT (p-type): 電解重合時のまま
- ② PP (insulator)/PT (insulator): 2 層とも脱ドーピングしたもの
- ③ PP (p-type)/PT (n-type): PT 層のみ脱ドーピングした後 Ag/AgCl 系で PT 層に n 型ドーピングしたもの

これらの試料の PT 側にインジウムを圧着しその J-V 特性を検討した結果①と③はよい整流性を示すことを見出した。

* V_a : (印加電位) 作動極と対極との間に実際にかかる電圧。

2.3.5 スイッチング

Potemberら²⁰⁾はCuやAgの金属板とテトラシアノキノジメタン (TCNQ), テトラシアノエチレン (TCNE), テトラシアノナフトキノジメタン (TNAP) などの電子受容体との塩の薄膜 (4 μm 厚) に電圧をかけるとスイッチ特性を持つことを見出した (閾値: 2.7V, 8×10^3 V/cm)。電場によって(1)式のような部分的なレドックス反応が起こり, 生成した中性 TCNQ に沿って電子伝導が起こったものとされている。Cuの方がAgよりも安定性が良いこと, 電子受容性化合物の電子親和力は反応の可逆性やスイッチの閾値電圧に関係することが報告されている。



さらにこの現象は電場だけではなく光を照射することによっても可能であり, さらにその ON 状態がメモリー効果を示すことから新しいメモリー有機材料として注目されている²¹⁾。

横山²²⁾はこのメモリー効果を有する電荷移動錯体をポリマー中に分散した感光体 (Fig. 4) によるスイッチング現象を利用したメモリー感光体デバイスを開発した。この感光体は, 電子写真有機感光体層 (OPC) とスイッチング層 (SWL) から成る。Fig. 5 に示されるように光を利用して SWL の導電性を高め, ON 状態を保つことにより, SWL から OPC への電荷注入が容易になり, 表面電荷の打ち消しが可能になるというものである。現在までのところメモリーの半減期は室温で約3時間程度であり, 静電複写試験において50回まで可能で

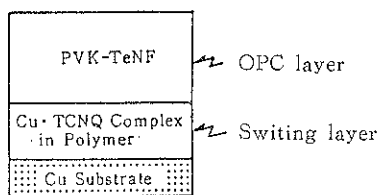


Fig. 4 Schematic representation of memory OPC.

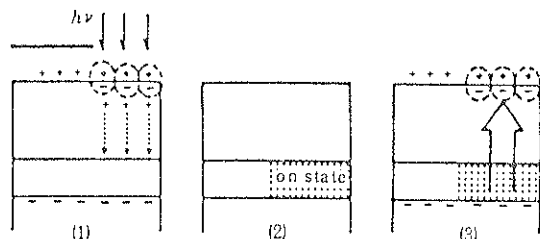


Fig. 5 Schematic procedure for memory OPC.

(1) Optical writing (2) Formation of memory (3) Reading

あることが確かめられている。またこのメモリーは加熱によって消去可能である。

2.3.6 エレクトロクロミズム (EC)

有機分子を含む系に電圧を印加することにより電気化学的方法で酸化あるいは還元反応を引き起こし, 両者での吸収スペクトルの変化を可逆的に起こすことができる。このエレクトロクロミズム現象を用いることにより表示素子としての応用の期待があり, いくつかの系が提案されている。その一つとして, 導電性高分子はドーピングにより絶縁体-金属転換及び, この絶縁体-金属体転換に伴い色が大幅に変化するため, この現象を表示素子として用いる提案がある²³⁾。色の変化の範囲は導電性高分子の種類によってはほぼ決まり, 例えば PT の場合, 赤-青間で, PP の場合, 黄-褐色-青で変化する。もともと禁止帯幅の大きな物質の場合は, ドープにより無色から着色し, 逆に前に述べたポリイソチオナフテンのように禁止帯の小さいものは, 脱ドープ状態では黒色, ドープ状態では無色となる。すなわち無色透明な金属が実現できることとなる。スイッチ速度はネマチック液晶なみで, 10^3 cycle 以上の繰り返しも可能であることが確かめられている。

2.3.7 その他の機能

導電性高分子のドーピング・脱ドーピングの電気化学反応を利用して二次電池への応用が考えられている。とりわけポリアニリンは空気中で安定であることから期待も大きい。が薄膜の電気物性というよりはむしろバルクの性質なのでここでは略した。

3. ラングミュア・プロジェクト (LB) 膜

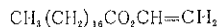
LB 膜の電子デバイスへの応用はまだ例は多くなく, 特性についても十分な検討がなされていないので化合物を中心に紹介する。

3.1 絶縁体

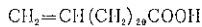
LB 膜は一層当たり $10 \sim 30 \text{ \AA}$ の厚みをもつ単分子層を積層して作製されるものであるため, 膜厚は均一で単分子層の厚みの整数倍であることが期待される。膜厚の制御をすることが他の薄膜作成法と比較して容易であるので絶縁性薄膜としての応用がまず考えられている。具体的には, MIM 型のトンネル接合素子のスペーサー²⁴⁾, MIS 型構造での FET (電界効果トランジスタ) のゲート絶縁層²⁵⁾, ショットキー型の電界発光ダイオードの効率を LB 膜絶縁層の挿入により向上させること²⁶⁾, および MISS 型スイッチ素子²⁷⁾などがあげられる。とりわけ化合物半導体の場合では Si の場合に比較して高い絶縁性を持つ酸化膜が形成されないことから注目される。絶縁体の分子素材として, まずステアリン酸バリウ

ム・カドミウム等の長鎖脂肪酸の塩が用いられてきたが、耐熱性の問題がある。次に耐熱性の大きな分子としてフタロシアニン (Pc, (t-Bu)₄Pc) が選ばれ、これを用いた素子の開発が Roberts を中心に行われている²⁸⁾。

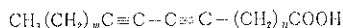
次に耐熱性を向上させる手段の一つとして、重合性分子を用いる方法がある。たとえば、ステアリン酸ビニル⑥、 ω -トリコセン酸⑦およびジアセチレンカルボン酸⑧などがあげられる。あらかじめ重合した高分子化合物を



⑥



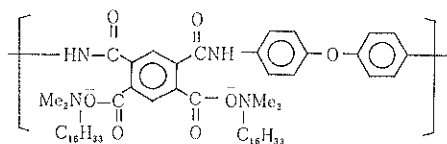
⑦



⑧

水面上に展開し、それを累積したものを絶縁体として用いることもできる。Tredgeid ら²⁹⁾はマレイン酸あるいはスチレンと 1-オクタデセンの共重合体の LB 膜を組み込んだショットキーダイオードの特性評価を行っている。この系では一度 200°C 以上に加熱してから室温に戻して J-V 特性に変化は認められなかったとのことである。

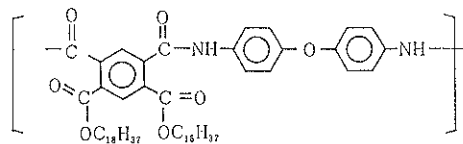
耐熱性をさらに高めるためには、熱加塑性の一本鎖のビニル化合物の重合体よりもはしご型構造を持つ熱硬化型の高分子の方が望ましいことになる。この種類の代表的な高分子としてポリイミドがあげられ、すでに 2 章において述べた。はしご型構造の高分子は有機溶媒には不溶なため LB 膜にすることはできないが、その前駆体は有機溶媒に可溶である。柿本ら³⁰⁾は⑨の構造を持つポリ



⑨

イミド前駆体と長鎖アミンの塩を水面上に展開し累積した後、無水酢酸-ピリジン溶媒中でポリイミド化することにより④の構造を持つ 1 層当たり 4 Å 程度の厚みで、長鎖アルキル基を含まない、150°C まで耐熱性の大きい絶縁膜 (導電率 10^{-14} S/cm) を得ている³¹⁾。

上北ら³²⁾は⑩のポリイミド前駆体の長鎖エステルを水面上に展開し累積した後、窒素雰囲気下、400°C で 1 時間加熱することにより、やはり長鎖アルキル基を持た



⑩

ない耐熱性のポリイミド膜を得ている。この膜の絶縁破壊強度が 1×10^6 V/cm 以上で欠陥が非常に少なく、抵抗率が $10^{14} \sim 10^{16}$ Ω cm 程度のすぐれた電気絶縁性を持っている。これまでの 2 つの報告は LB 膜に累積してから化学反応あるいは熱してその長鎖アルキル基鎖を脱離させている。一方 Engel ら³³⁾は水面上で Fig. 6 の反応を行い、長鎖基のない単分子膜を得、これを閉環することにより、ポリベンゾイミダゾール LB 膜⑪を得た。Fowler ら³⁴⁾は⑪の LB 膜を MIS 素子の絶縁体として用いることにより、400°C まで耐熱性を保持していることを見出ししている。

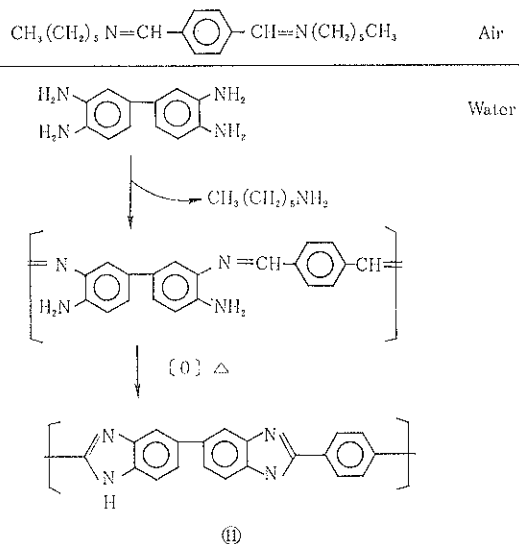
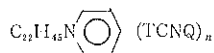


Fig. 6 Fabrication of the monolayer of poly-benzimidazole on a air-water interface.

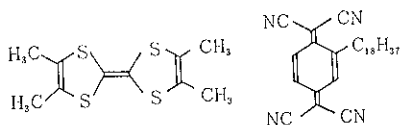
3.2 導電体

導電性をもつラングミュア・ブロッジェット膜については別に総説に記したので^{35,36)}、重複する部分は簡単に紹介し、その後の研究の進展を述べる。この節で述べる導電率は LB 膜の基板に平行な方向での体積導電率の値である。

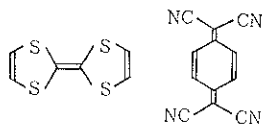
1984 年フランス原研の Barrud らはピリジニウム・TCNQ (1:1) 錯体⑫の LB 膜を作製し、この膜をヨウ素ドーピングすることにより、 10^{-2} S/cm の導電率を得た³⁷⁾。この報告はこれまでほとんど絶縁体として用いら

⑫: $n=1$ ⑬: $n=2$

れてきた LB 膜に導電性という新しい機能を付与した
ものとして注目されたが、次のような問題点がある。ま
ず、累積された直後の LB 膜の導電率は小さいので、累
積後二次処理としてヨウ素ドーピングすることにより錯体
を部分酸化状態に変えて導電性が得られる。次に、ヨウ素
は揮発性、腐食性であるため、材料としての応用には大
きな問題がある。そこで我々^{38,39)}は、あらかじめ部分酸
化状態の錯体に長鎖アルキル基を付け、この水面上の単
分子膜を累積できないかと考え、いくつかの錯体を合成
した。この中で⑬と⑭を用いて得られた LB 膜はそれぞ

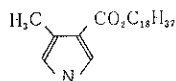


⑭



⑮

れ 10^{-2} , 10^{-1} S/cm という比較的高い導電性を示した。
その後、藤木ら⁴⁰⁾は長鎖アルキル基を持たない電荷移動
錯体⑮でも水面上に1つの錯体当たり $3 \sim 5 \text{ \AA}$ の占有面
積を持つ凝縮膜を形成する (5~10 の錯体が重なった構
造)。この膜を水平付着法で積層することにより、長鎖
アルキル基のないため、5.5 S/cm という高い体積導電
率のものが得られたことを報告した。一方、電荷移動錯
体だけではなく、導電性高分子の膜の研究も最近発表さ
れた。彌田ら⁴¹⁾はピロール誘導体⑯とオクタデカンとの
混合膜を累積した後 LiClO_4 存在下、電解重合すること
により 10^{-1} S/cm の導電率を持つ高分子 LB 膜を形



⑯

成できることを示した。

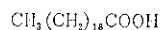
これら導電性 LB 膜の結果を Table 2 に示す。なお、 $\sigma_{\parallel}$ は基板に平行な、 $\sigma_{\perp}$ は基板に垂直な方向の体積導電率を示す。

3.3 複合機能および他の機能

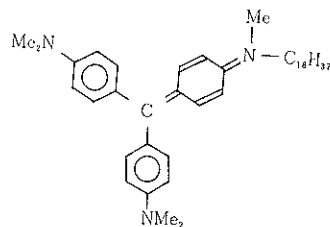
複合機能の発現を狙った研究はまだ緒についたばかりであり、例も少ない。

3.3.1 p-n 接合

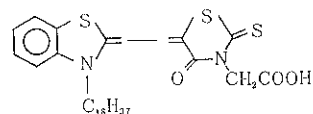
Saito ら⁴²⁾はガラス上に Al を蒸着し、その上に脂肪酸
⑰と n 型分子⑱の混合膜を3層の累積を行った上に⑰と



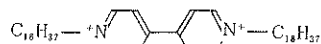
⑰



⑱



⑲



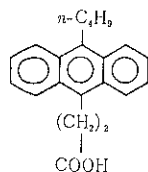
⑳

p 型分子⑱の混合膜を6層累積し、その上に Ag を蒸着
したセルを用いての光照射下の電流-電圧特性は一般に
整流性は非常に劣っているが、開放光起電力はかなり大
きく 0.7 V 程度に達することを見出した。さらに Sakai
ら⁴³⁾は n 型分子として㉑を用いることにより整流性が改
善され、また 1 V 以上の開放起電力が得られると報告し
ている。これらの結果は長鎖アルキル基を含むにもか
かわらず色素が p 型あるいは n 型として有効に働くこと
を示すとともに今後分子の開発によりさらに LB 膜光ダイ
オードの性質の向上の可能性を示唆している。

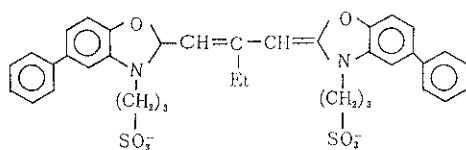
3.3.2 電界発光 (EL)

化合物半導体を用いる電界発光素子の絶縁材料として

の検討がいくつかあるが、それ以外にも有機分子自身による電界発光の研究がいくつか行われている。古くは、Roberts ら⁴⁴⁾は⑭の LB 膜を用いて、目に見える程度の発光を観察している。また Era ら⁴⁵⁾は⑮のアルミニウム



⑭

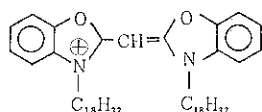


⑮

塩の単分子膜を水平付着法により累積し、シアニン色素の J 会合体が電界発光することを明らかにした。

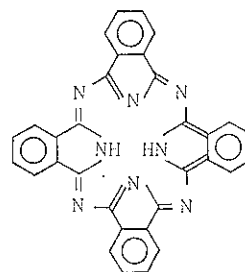
3.3.3 エレクトロクロミズム (EC)

Bücher ら⁴⁶⁾はシアニン色素⑯の J 会合体に電場をかけることによる色の変化を認めている。Yamamoto



⑯

ら⁴⁷⁾は多色表示 EC 材料として期待されているフタロシアニン⑰を用いて LB 膜化を行い、この場合もエレクトロクロミズムを示すことを見出ししている。累積したアモルファス状態の膜は EC を示すが、加熱して得た安定相ではフタロシアニンが 2 量化しており、もはや EC を



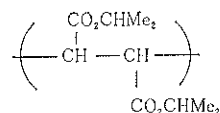
⑰

示さないことは分子配列状態と EC 機能の関係の点からも興味深い。

4. LB 膜の特徴を生かした研究とは

4.1 絶縁材料

LB 膜の極く薄いこと、耐電圧の大きいことなどからデバイスへの応用の可能性が最もよく研究されている。しかしながら、その絶縁体としての性質についての認識に大きなギャップがある。例えば、Mann ら⁴⁸⁾はステアリン酸カドミウム塩、あるいは重原ら⁴⁹⁾は⑱の 1 層膜だけで完全な絶縁層が出来ると考えているのに対して、



⑱

Tredgold ら⁵⁰⁾は単分子膜中に欠陥が存在すること、および水島ら⁵¹⁾は種々の低分子および高分子の LB 膜を 30 層程度積層しても多くのピンホールが存在していると主張している。今後絶縁材料として LB 膜を使用していくためには、このギャップの原因を明らかにする必要がある。

4.2 導電材料

Table 2 に示したように導電性 LB 膜とは言え、実際にはまだ半導体 ($10^{-10} \sim 10^2$ S/cm) の領域であり、金属

Table 2 Conductivity of Langmuir-Blodgett films.

	System	Conductivity (S/cm) $\sigma_{\parallel}$	Anisotropy $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$	Reference
Charge transfer complex	C ₂₂ H ₄₅ Py(TCNQ)+I ₂	0.01	>1	37)
	C ₂₂ H ₄₅ Py(TCNQ) ₂	0.01	$\geq 10^{10}$	38)
	TMTTF·C ₁₈ H ₃₇ -TCNQ	0.1	$\geq 10^{10}$	39)
	TTF·TCNQ	5.5	≈ 1	40)
Polymer	Pyrole deriv.	0.1	$\geq 10^{10}$	41)

Table 3 Subjects of conducting LB films.

Subject	Molecular Design	Fabrication
1. Improvement of the homogeneity	◎	○
2. Control of orientation		
• Epitaxial growth	○	◎
• Utilization of external field (electric, magnetic etc.)	○	◎
3. Development of 2 dimensional conductor	◎	
4. LB film of large $\sigma_{\perp}$	◎	
5. Processing of LB films	○	○

◎ : important ○ : necessary

の性質を示すものは得られていない。従って今後、金属領域まで導電性を高めてゆくことが必要である。このための分子設計と薄膜化技術について、①LB膜の均一性を高めること、②LB膜の高次構造を制御すること、このためにはLB膜作製時のエピタキシャル成長の可能性の検討および分子配列制御における外部場の利用があげられる。③これまで二次元の場合としてのLB膜に用いてきた導電性分子は本質的には一次元導電体であり、充分その特徴を生かすことが出来ていない。二次元導電分子を用いてLB膜を作製することが出来れば、新しい物性も期待される。④これまでの導電性の研究の多くは基板に平行な方向の導電性($\sigma_{\parallel}$)を高めるものであったが、垂直な方向($\sigma_{\perp}$)の導電性を高めることも必要である。⑤最後にLB膜の電気的性質を利用したデバイスを作製するには、その加工技術を開発することも必要であり、これを利用して新しい機能を持つ電子デバイスの開発も可能になると考えられる。これらの項目の中で分子設計と薄膜化に分けて、研究の必要度をTable 3に示した。

4.3 複合機能

LB膜を用いた複合機能の研究例はまだ非常に少ない。今後新しい機能を求めてゆくためには、新しい有機分子を開発することがまず重要であり、さらに化学、物理、電気の研究者の共同した研究が必要とされている。

謝 辞

機能性LB膜の研究につき種々御教えいただいております電総研 杉 道夫氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 高橋善和, 飯島正行, 稲川幸之助, 伊藤昭夫: 電気学会絶縁材料研究会資料 EIM-85-49 (1985).
- 2) M. Ozaki, Y. Ikeda and T. Arakawa: J. Polym. Sci., Polym. Lett. **21**, 989 (1983).
- 3) K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara and H. Shirakawa: Chem. Lett. **1984**, 1141.
- 4) K. Akagi, S. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh and T. Narahara: Synth. Met. (in press.)
- 5) M. Ogasawara, K. Funahashi and K. Iwata: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **118**, 159 (1985).
- 6) I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi and M. Hirooka: Synth. Met. (in press.)
- 7) G. Ahlgren and B. Krische: J. C. S. Chem. Commun. **1984**, 946.
- 8) O. Niwa and T. Tamamura: J. C. S. Chem. Commun. **1984**, 817.
- 9) K. Yoshino, S. Hayashi and R. Sugimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **23**, L 899 (1984).
- 10) 小塩武明, 富田清蔵: 日化 **1986**, 348.
- 11) M. Kobayashi, N. Kolaneri, M. Boysel, F. Wudl and A. J. Heeger: J. Chem. Phys. **82**, 5717 (1985).
- 12) M. Hikita, O. Niwa, A. Sugita and T. Tamamura: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L 79 (1985).
- 13) O. Niwa, M. Hikita and T. Tamamura: Synth. Met. (in press.)
- 14) W. Wernet, M. Monkenbusch and G. Wegner: Makromol. Chem. Rapid. Commun. **5**, 157 (1984).
- 15) M. Sato, S. Tanaka and K. Kaeriyama: Synth. Met. (in press.)
- 16) K. Kudo and Moriizumi: Jpn. J. Appl. Phys. **20**, L 553 (1981).
- 17) H. Koezuka, K. Hyodo and A. G. MacDiamid: J. Appl. Phys. **58**, 1279 (1985).
- 18) K. Kaneto, S. Takeda and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L 553 (1985).
- 19) M. Aizawa, T. Yamada, H. Shinohara, K. Akagi and H. Shirakawa: Synth. Met. (in press.); 山田輝之, 赤木和夫, 白川英樹, 篠原寛明, 相沢益男: 1986年電気化学秋季大会 D 206.
- 20) R. S. Potember, T. O. Poehler, A. Rappa, D. O. Cowan and A. N. Block: J. Am. Chem. Soc. **102**, 3659 (1980).
- 21) R. S. Potember and T. O. Poehler: Appl. Phys. Lett. **34**, 405 (1979).
- 22) 横山正明: 文部省特定研究“情報変換機能を持つ有機薄膜” 第五回全体会議 (1986).
- 23) K. Kaneto, K. Yoshino and Y. Inuishi: Jpn. J. Appl. Phys. **22**, L 412 (1983).
- 24) S. Hao, B. H. Blott and D. Melville: Thin Solid Films. **132**, 63 (1985).
- 25) C. D. Fung and G. L. Larkins: Thin Solid Films. **132**, 33 (1985).
- 26) M. C. Petty, J. Bately and G. G. Roberts: IEE. Pro I. **132**, 133 (1985).
- 27) N. J. Thomas, M. C. Petty, G. G. Roberts and H. Y. Hall: Electronics Lett. **20**, 838 (1984).

- 28) G.G. Roberts, M.C. Petty, S. Baker, M.T. Fowler and N.J. Thomas: *Thin Solid Films*, **132**, 113 (1985).
- 29) R.H. Tredgold and Z. El-Badwy: *J. Phys. D*, **18**, 2483 (1985).
- 30) M. Kakimoto, M. Suzuki, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto and T. Hino: *Chem. Lett.* **1986**, 823.
- 31) 鈴木正明, 岩本光正, 日野太郎, 柿本雅明, 今井淑夫: 電気学会論文誌 A **106**, 435 (1986).
- 32) 上北正和, 淡路弘: 第1回コロイドおよび界面化学特別討論会 2-11 (1986).
- 33) A.K. Engel, T. Yoden, K. Sanui and N. Ogata: "Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials, Science and Engineering" (New York, 1986) vol. 54, p.119.
- 34) M.T. Fowler, A.K. Enger, 鈴木成嘉: 第47回応用物理学会講演会 30 a-ZK-7 (1986).
- 35) 中村貴義, 松本陸良, 川端康治郎: 化学と工業 **39**, 849 (1986).
- 36) 川端康治郎, 中村貴義: 化学 (1987).
- 37) A. Ruau-del-Teixier, M. Vandevyer and A. Barraud: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **120**, 319 (1985).
- 38) T. Nakanura, M. Matsumoto, F. Takei, M. Tanaka, T. Sekiguchi, E. Manda and Y. Kawabata: *Chem. Lett.* **1986**, 709.
- 39) Y. Kawabata, T. Nakanura, M. Matsumoto, M. Tanaka, T. Sekiguchi, H. Komizu, E. Manda and G. Saito: *Synth. Met.* (in press.)
- 40) T. Fujiki and H. Tabei: *Synth. Met.* (in press.)
- 41) 彌田智一, 安藤昌儀, 金子武平, 大谷彰, 清水剛夫, 本多健一: 1986年電気化学秋季大会 B 209.
- 42) M. Saito, M. Sugi, T. Fukui and S. Iizima: *Thin Solid Films*, **100**, 117 (1983).
- 43) K. Sakai, M. Saito, M. Sugi and S. Iizima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 865 (1985).
- 44) G.G. Roberts, M. McGinnity, W.A. Barlow and P.S. Vincett: *Solid State Commun.* **32**, 683 (1979).
- 45) M. Era, S. Hayashi, T. Tsutsui and S. Saito: *J. C. S. Chem. Commun.* **1985**, 557.
- 46) H. Bucher and H. Kuhn: *Z. Naturforsch* **25b**, 1323 (1970).
- 47) H. Yamamoto, T. Sugiyama and M. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L305, (1985).
- 48) M. Mann and H. Kuhn: *Chem. Phys. Lett.* **8**, 82 (1971).
- 49) 重原淳考, 原正彦, 山田瑛, 村田敬重, 仲浜秀齊, 宮田清蔵: 第47回応用物理学会学術講演会 30 a-ZK-3 (1986).
- 50) R.H. Tredgold and C.S. Winter: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **14**, L185 (1981); **15**, L55 (1982).
- 51) 水島公一, 東 実: 第47回応用物理学会学術講演会 29 a-R-6.