

LB 膜研究の現状と問題点

雀 部 博 之

理化学研究所 〒351-01 和光市広沢 2-1

(1990 年 1 月 9 日 受理)

Present Status of LB Film Researches

Hiroyuki SASABE

RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research)
2-1 Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-01

(Received January 9, 1990)

最近 5 ケ年にわたる LB 膜研究の流れを、電子機能、光機能及び生体機能の面から眺めた。それぞれの分野で導電性、非線形光学、タンパク機能などの新しい応用分野が着実に拓かれつつある。

1. はじめに

LB 膜は、親水性の原子団と疎水性の原子団を併せもつ、両親媒性分子を水面上に単分子膜として展開し (L 膜)、それを固体基板に移し取って幾層にも累積したもので、この手法を開発した Langmuir と Blodgett の名前を冠して LB 膜と称している。単分子膜は二次元的な分子集合体であり、LB 法を用いて分子のパッキングを規則的な配列、即ち、二次元結晶を創製することができる。この特徴を活かして種々の電子デバイス、光デバイス等を構築できる。

LB 膜に関する研究の歴史は長いが、近年の基礎研究から応用開発に至る展開は目覚ましいものがある。隔年に開催されている LB 膜国際会議も、第 1 回 (英国ダーラム)、第 2 回 (米国スケネクタディ)、第 3 回 (西独ゲッテンゲン)、第 4 回 (日本筑波) と回を重ねる毎に発表件数、参加者数ともに飛躍的に増大し、1989 年 4 月の第 4 回では、258 件、389 名にも達している。この背景には LB 膜をエレクトロニクスや非線形光学などの高機能デバイスに応用することが十分に期待できる点が挙げられる。ここでは最近の LB 膜研究・開発の話題をざっと眺めることにする。

2. 電子機能性 LB 膜

成膜分子を電荷移動型錯体になると、導電性が高くな

る。先駆的な研究として、Barraud ら (サクレ原子力研) はドコシルピリジニウム-TCNQ (テトラシアノキノメタン) を塩の形 (図 1) で単分子膜として水面に展開し、35 dyn/cm の表面圧で基板の上に数十層累積した¹⁾。累積したままのドコシルピリジニウム-TCNQ LB 膜の X 線回折像にはシャープな 1 本の (001) 反射しか観測さ

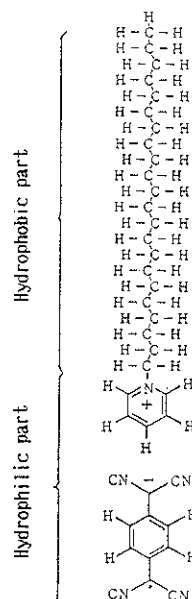


図 1 ドコシルピリジニウム-TCNQ 錯体。

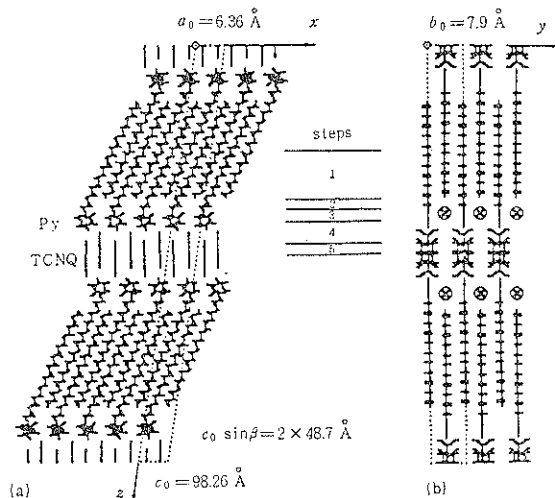
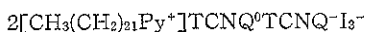


図 2 ドコシルピリジニウム-TCNQ LB 膜の結晶構造¹⁾。
(a) b 軸方向から見た構造, (b) a 軸方向から見た構造。

れず, その周期は $66 \text{ \AA}$ である。ヨウ素ドーピングを行なうと膜厚方向の周期が $48.7 \text{ \AA}$ になり, 20 次までの (001) 反射が観測されると共に (011) の反射が現れる。即ちヨウ素ドーピングによって, 単なる単分子膜の積み重ねで膜間に相関のない構造だったものが三次元結晶化したことになる。膜法線投影の電子密度分布からドコシルピリジニウムのアルキル鎖間距離は $22.6 \text{ \AA}$ であり, head-to-head あるいは tail-to-tail のような中心対称構造を予測できる。向かい合った 2 枚の単分子膜のアルキル鎖は互にかみ合った構造 (櫛形構造) で, 図 2 のような構造モデルが得られる。化学構造は



で表され, ドコシルピリジニウム-TCNQ 2 分子に対して I_3^- 1 イオンの形である。川端ら (化技研) はドコシルピリジニウム-TCNQ にさらに TCNQ を付加させた 1:2 錯体系で, ヨウ素ドーピングなしでも高い導電率が得られることを示した²⁾。

電荷移動錯体 LB 膜は杉 (電総研), 川端らを中心に, TTF (tetrathiafulvalene)-TCNQ や, 有機超電導体の TMTTF (tetramethyltetrathiafulvalene)-TCNQ 系が検討されている³⁾。後者は, TCNQ にテトラデシル基 ($-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$) を付けた分子 (C_{14}TCNQ) と TMTTF を 2:3 の割合に混合した系で, 1 S/cm 程度の高い体積導電率を示す。さらに, ESR シグナルには 150 K 付近で結晶に見られるのと同様なパイエルズ転移が観測される。この転移は圧力により誘起される電荷密度波あるいはスピン密度波の揺らぎであり, 結晶に比較してきわめて低圧で起こる (図 3)。

ポリピロール等の導電性高分子の電解重合手法を利用

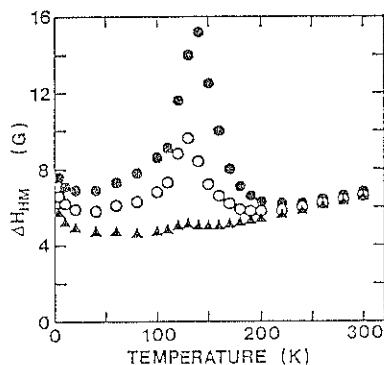


図 3 $(\text{TMTTF})_3(\text{C}_{14}\text{TCNQ})_2$ 累積膜の ESR 線幅の温度依存性³⁾。雰囲気ガスの圧力の影響: ● 860 Torr, ○ 460 Torr, ▲ 10 Torr

した導電性 LB 膜もある。清水ら (京大) によると⁴⁾, ピロール誘導体 (octadecyl 4-methylpyrrole-3-carboxylate, 4-methyl-1-octadecylpyrrole-3-carboxylic acid) の単分子累積膜をネサ電極上に形成し, $\text{LiClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ のような電解液に一部浸漬して, ネサ電極を陽極, 電解質を陰極として $4\sim 5 \text{ V}$ の電圧を印加すると, 浸漬部分から電解重合が起こりポリピロールが得られる。この重合膜は ClO_4^- でドーピングされており, 膜面内では 10^{-1} S/cm , 膜厚方向では 10^{-11} S/cm と大きな導電率異方性を示す。Tripathy ら (ローウェル大) はヘキサデシルピロール HDPy の LB 膜を作成し, 基板上で重合させてポリピロールを得た⁵⁾。HDPy の面積-表面圧曲線の液相から固相への変化ははかなり緩やかで, また累積膜の重合はなかなか難しい。そこで, HDPy とピロール Py との 1:1 混合系とするとこの欠点はほとんど解

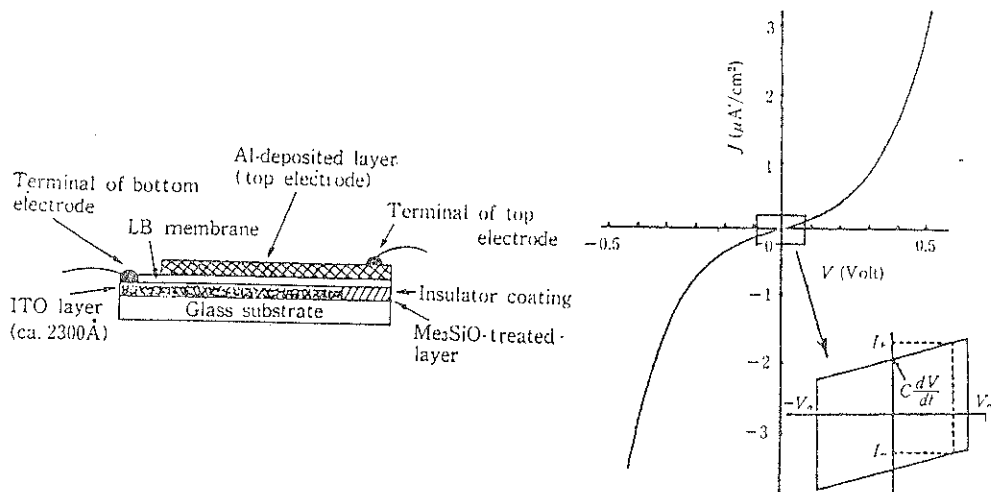


図 4 ポリマール酸エステル LB 膜を用いた MIM セルの電圧-電流特性⁶⁾。

消され、シャープな転移になると共に重合もしやすくなる。これは HDPy と Py が交互に並ぶことによって気/水界面での分子のパッキングが良くなるためと解釈されている。この PPy はドーピング可能であり、通常のバルクの PPy と同程度の導電率が得られる。

LB 膜を絶縁層とする MIM (metal/insulator/metal) あるいは MIS (metal/insulator/semiconductor) 型のショットキーバリアー光電変換素子、トンネルダイオード、電界効果トランジスタ (FET) 等の研究も行なわれている。これらの素子への応用にはピンホール等の欠陥が問題となるが、分子の選択あるいはその高次構造の制御により、分子のパッキング状態を最適化できるようになりつつある。重原ら (理研) はポリマール酸エステルをネサガラス基板上に累積し Al 蒸着膜を対電極としたセルを作製した⁶⁾。このセルは図 4 のような電圧-電流特性を示し、良好なショットキーバリアーの形成が認められた。中桐ら (キャノン) は金電極上にスクアリウム色素 LB 膜を累積したセルを構成し、メモリースイッチング素子を作成した⁷⁾。

3. 光機能性 LB 膜

光機能性としては、光電変換、非線形光学効果、光ディスク (波長選択性)、フォトレジスト等が挙げられる。

フタロシアニンにアルコキシ基を導入した分子を ITO のような透明電極基板上に累積して構成した MIM ショットキーバリアー型光電変換素子の例を表 1 に示す⁸⁾。変換効率はあまり良くないが比較的大きな短絡電流が得られ、光センサーとしての応用が可能である。

レーザー光のような高出力の光を物質に照射すると分極に非線形性が現れる。特に電子分極を生じやすい分子

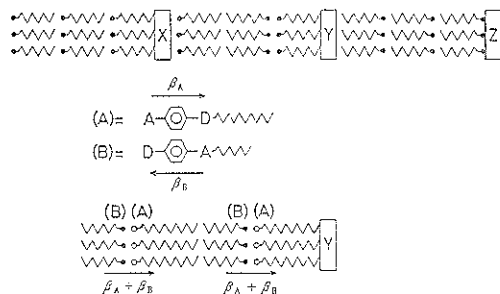


図 5 X, Y, Z 型 LB 膜と交互ヘテロ LB 膜。

構造を有し、かつ高次構造に反転対称心をもたないものは第二高調波発生 (SHG : second harmonic generation) を顕著に発現する。LB 膜の場合、累積方法により X 型、Y 型、Z 型の 3 種類の構造が存在するが、SHG 活性の極性構造となるのは単分子膜、X 型、Z 型及び交互ヘテロ累積膜である (図 5)⁹⁾。

4-nitro-4'-N-octadecylazobenzene の単分子膜でも LiNbO_3 と同程度の SHG 感受率が得られている。直線偏光した基本波の反射 SH 光の偏光成分の解析より分極軸の傾き角が見積もられる。GEC のグループは、メロシアン誘導体 (吸収端 $\sim 650 \text{ nm}$) 及びヘミシアン誘導体 ($\sim 590 \text{ nm}$) の LB 膜の直線偏光による SHG や面内配向について研究している¹⁰⁾。メロシアンは空気中の水分や二酸化炭素によってベンゼン構造となり、共役系が小さくなるために SHG 強度は減少してしまう。二分子膜の場合には、対称心を有するために $\chi^{(2)} = 0$ となる。ヘミシアニンの Z 型累積膜で SHG が観測されているが、安定な Z 膜が得られ難い。安定な Y 型膜で極性構造を付与する方法として交互ヘテロ累積がある。ヘミシアンと ω -トリコセン酸との交互ヘテロ累積により、

表 1 フタロシアニン LB 膜の MIM, MIS セルの光起電力特性⁹⁾。

半導体層			パラメーター			
M	R	d (Å)	V_{oc} (V)	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	ff	$\eta \cdot 10^2$ (%)
Cu	n-C ₆ H ₁₁ O	1450 (MIM)	0.65	0.26	0.27	5.7
		2350	0.66	0.22	0.27	2.4
		2900	0.67	0.26	0.29	1.8
		3800	0.63	0.12	0.29	2.3
		4650	0.74	0.22	0.30	2.1
		5050	0.68	0.21	0.27	1.2
Cu	n-C ₆ H ₁₁ O	5050 (MIS)	0.78	0.20	0.35	1.8
Ni	n-C ₆ H ₁₁ O	2100 (MIM)	0.70	0.41	0.36	2.5
		2300	0.77	0.18	0.3	6.4
		3350	1.0	0.34	0.28	4.3
		5050	0.80	0.29	0.43	5.8
Ni	n-C ₆ H ₁₁ O	5050 (MIS)	0.82	0.28	0.44	5.1
Co	n-C ₆ H ₁₁ O	1650 (MIM)	0.43	0.12	0.25	1.1
Zn	n-C ₆ H ₁₁ O	2050 (MIM)	0.77	1.2	0.38	8.8
Zn	n-C ₆ H ₁₁ O	2050 (MIS)	0.88	1.1	0.44	11
Cu+Zn		3000 (MIM)	0.85	3.7	0.43	33.8
Cu	n-C ₆ H ₇ O	2500 (MIM)	0.67	1.8	0.29	8.7
Ni	n-C ₆ H ₇ O	2500 (MIM)	0.78	2.1	0.31	1.26
Zn	n-C ₆ H ₇ O	2500 (MIM)	0.82	5.4	0.38	44
Cu+Zn		2600 (MIM)	0.88	9.6	0.46	97
Ni+Zn		2600 (MIM)	0.89	10.5	0.45	105

MIM : ITO/Pc/Al

MIS : ITO/Pc/Ar-Cd/Al (Ar-Cd : アラキシン酸カドミニウム)

 0.4 mW/cm² の白色光照射

 V_{oc} : 開放端電圧 J_{sc} : 短絡電流密度 ff : 曲線因子 η : 変換効率

SHG が観測されている。この交互ヘテロ LB 膜の累積数と SHG との関係は膜厚の二乗に比例せず、累積するにつれ配向の割合が変化しているものと考えられている。このような交互ヘテロ膜では非線形光学応答を示す色素の濃度が希釈される問題がある。そのため、図 5 のような双極子モーメントを有する色素の交互ヘテロ累積により、超分子分極率 β を相加的に増加しようとする試みがある。加成性を有する交互ヘテロ膜では、脂肪酸との交互ヘテロ膜よりも大きな $\chi^{(2)}$ が観測されている (表 2)¹¹⁾。このように LB 法によって極性構造の制御がある程度可能であり、導波路、ファイバーのクラッド等への応用が試みられている。

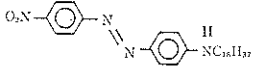
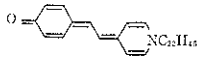
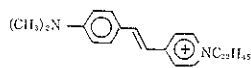
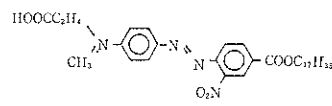
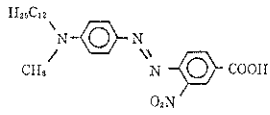
光記録用 LB 膜は、電子的応用の場合とは異なり、多少の欠陥があっても問題とならない。また、フォトクロ

ミック性を有する色素分子の種類は多く、フォトンモードでの多重記録が可能となる。色素分子の J 会合体は吸収が鋭く吸収強度も大きいから、多重記録に適している。瀬戸ら (ソニー) は異なる J 吸収帯を有する 2 種のシアニン色素をそれぞれ 25 層、6 層累積した LB 膜を作製し、繰返し記録、多重記録が可能なることを示した¹²⁾。一方、安藤ら (松下電器) はスピロピラン誘導体¹³⁾、川口ら (テイジン) はメロシアニン色素¹⁴⁾ の J 会合体を用いて、書換可能な多重記録を行なっている。

4. 生体分子 LB 膜

タンパク、抗原-抗体等の生体分子を単分子膜化する試みも盛んに行なわれている。タンパクを含む LB 膜を作成するには幾つかの問題点を克服しなくてはならない。

表 2 LB 膜の第二高調波発生 (SHG)⁽¹¹⁾。

色 素	累積数	β (10^{-30} esu)	$\chi^{(2)}$ ($1\text{ C}^{-2}\text{esu}$)	$\overline{\phi}$ (°)
(1)	1		28~42	
				
(2)	1	2500~2900		9
				
(3)	1	190		20
				
(3)/ ω -トリコセン酸	Y 型交互ヘテロ膜	160		25
(4)	1		788 $\pm$ 72	52
				
(5)	1		1600 $\pm$ 143	65
				
	Z 型12層		34	
(5)/アラキジン酸	Y 型交互ヘテロ膜		132	
(4)/(5)	Y 型交互ヘテロ膜		115	

即ち、タンパクの機能を損うことなく単分子膜あるいは二重膜に一定の面内分布で高密度に再構成すること、そのままの状態を固体基板上に移し取ることである。

Möhwald ら (マインツ大) は、光合成細菌の反応中心タンパク (RC) と集光性クロロフィルタンパク (LHCP) をリン脂質単分子膜に組み込み、フィルムバランス、蛍光顕微鏡、電子顕微鏡により構造を調べている¹⁵⁾。界面活性剤で可溶化したタンパクを希釈し、まず水面に少量展開しておく。その上に脂質単分子膜を展開して 1~5 dyn/cm の低圧に保ち、タンパク分子が膜に侵入するのを待ってから表面圧を上昇させ、膜にタンパク分子を固定化する。LHCP と RC の両方を同時に膜に混ぜると、LHCP から RC へのエネルギー移動が起こり、LHCP の蛍光が消光する。また、RC の褪色 (867 nm) の回復時間は溶液中では 60~100 ms であることが知られているが、基板に移し取った後でも 80 ms の値が得られた。

天然タンパク質である紫膜は 7 本の α -ヘリックスから構成されたバクテリオロドプシン (bR) の二次元的な規則配列構造を取っている¹⁶⁾。膜タンパクである bR は 248 個のアミノ酸からなり、216 番目のリジンに光があったと、これにシッフ塩基を介して結合していたレチナ

ール分子のトランス-シス異性化が生じ、塩基部にあるプロトンが解離される。bR の光化学反応サイクルは図 6 で表され、M 中間体では光吸収域が変化する ($\lambda=570\text{ nm}$ から 412 nm に変化する)¹⁷⁾。解離されたプロトンは紫膜の内側 (あるいは裏, plasmic side) から外側 (あるいは表, external side) に向かって移動する。その結果、膜の両側には電位差を生じ、起電力が発生する。したがって、紫膜の単分子膜を作成し水平付着法で累積して擬似三次元結晶構造を実現すれば、タンパクを用いた光電変換素子となる。図 7 は ITO (透明電極) 基板上に紫膜 LB 累積膜をのせ、さらに対電極として Al を真空蒸着して構成したサンドイッチ型セルの光照射に伴う電流変化の例である (古野ら: 理研)¹⁸⁾。この累積膜は表裏が常に一方方向を向いているため、効率よく裏から表へのプロトン移動が起こる。光に対してセンシティブな bR に紫外線, X線, 放射線等を照射して突然変異を引き起こし、光化学サイクルの中間体 M の寿命を長くする試みがなされている。Oesterhelt, 大友ら (マックス-プランク研) は¹⁹⁾, bR の 96 番目のアスパラギン酸がアスパラギンに変異した株が、明・暗順応型及び酸性条件下での吸収スペクトルは通常の bR のものと同じであるに

- (1988).
- 8) 重原淳孝, 山田 瑛: 金属表面技術 **39**, 497 (1988).
- 9) I. Ledoux, D. Josse, P. Fremaux, J.-P. Piel, G. Post, J. Zyss, T. McLean, R. A. Hann, P. F. Gordon and S. Allen: *Thin Solid Films* **160**, 217 (1989).
- 10) I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky and C. M. Montgomery: *Electron Lett.* **21**, 169 (1985).
- 11) 和田達夫: “高機能高分子材料” (ミマツデータシステム, 東京, 1988) p. 347.
- 12) 瀬戸順悦: 日経ニューマテリアル 11月16日号, p. 138. (1987).
- 13) E. Ando: Extended Abstr. of 4th Internatl. Conf. on LB Films. (Tsukuba, 1989) p. 194.
- 14) T. Kawaguchi: Extended Abstr of 4th Internatl. Conf. on LB Films (Tsukuba, 1989) p. 528.
- 15) W. M. Heckl, M. Loesche and H. Möhwald: *Thin Solid Films* **133**, 73 (1985).
- 16) P. N. T. Unwin and R. Henderson: *J. Mol. Biol.* **94**, 425 (1975).
- 17) T. Kouyama, K. Kinoshita, Jr. and A. Ikegami: *Adv. Biophys.* **24**, 123 (1988).
- 18) T. Furuno, K. Takimoto, T. Kouyama, A. Ikegami and H. Sasabe: *Thin Solid Films* **160**, 145 (1988).
- 19) J. Otomo, J. Soppa and D. Oesterhelt: *Proc. Yamada Conference XXI* (1988) p. 319.
- 20) C. Lecomte, C. Baudin, F. Berleur, A. Ruaudel-Teixier, A. Barraud and M. Momenteau: *Thin Solid Films* **133**, 103 (1985).