LB ヘテロ膜による導電膜と絶縁膜

正員 日野 太郎 (神奈川大)

非会員 伊藤 和哉 (神奈川大)

Electrical Conductor and Insulator Formed by Langmuir-Blodgett Heterofilms

Taro Hino, Member, Kazuya Itoh, Non-member (Kanagawa University)

Langmuir-Blodgett (LB) heterofilms consisting of the polar and nonpolar LB films are prepared and resistivity of the heterofilms is investigated. Sample structure is Al/polar LB film/nonpolar LB film/Au (polar/nonpolar) or Al/nonpolar LB film/polar LB film/Au (nonpolar/polar). Arachidic acid LB film (Y type) is used as the nonpolar LB film, and 2-pentadecyl 1-7, 7', 8, 8'-tetracyanoquinodimethane, protoporphyrin dimethyl ester, mesoporphyrin dimethyl ester and polyamic acid alkylamine salts LB films (Z type) are utilized as the polar LB film. According to the experimental results, the LB heterofilm of nonpolar/polar has the electrical conductivity higher than the metal conductivity. On the other hand, the heterofilm of polar/nonpolar is insulator. It is expected that such conducting and insulating properties of LB heterofilm would be applied to the molecular electronics which is a new technology in the future.

キーワード：LB ヘテロ膜，無極性 LB 膜，有極性 LB 膜，導電膜，絶縁膜

1. ま え が き

Langmuir-Blodgett (LB) 膜は本来絶縁性であるが、最近では導電性 LB 膜も注目され、本研究に用いた C_{15} ・TCNQ (2-pentadecyl-7, 7', 8, 8'-tetracyanoquinodimethane) の LB 膜もその一つで、 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の低抵抗が得られたという報告⁽¹⁾⁽²⁾もある。著者らは Y 形に累積されたほぼ無極性と考えられるアラキジン酸 (arachidic acid, C_{20}) LB 膜と上述の Z 形で極めて大きい分極をもつ C_{15} ・TCNQ の有極性 LB 膜を重ねて〔無極性 LB 膜／有極性 LB 膜〕の構造の LB ヘテロ膜を累積し、その面内方向に $10^{-8} \sim 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$ にも及ぶ金属のもつ抵抗よりもはるかに低い超低抵抗を観測した^{(3)~(5)}。この二次元の超低抵抗はヘテロ膜内に形成される深いポテンシャル井戸によるものと考えられる。すなわち、有極性 LB 膜の分極電荷による静電誘導でヘテロ膜内に電界が発生し、深いポテンシャル井戸ができ、ここに電子雲が充満して二次元導電面が形成されると考えられる。更に、この導電面には室温における超電導状態が実現している可能性も

ある⁽⁶⁾。

このように、超低抵抗の原因が有極性膜の分極電荷にあるとすれば、無極性 LB 膜と有極性 LB 膜の累積順序を逆にして〔有極性 LB 膜／無極性 LB 膜〕構造の LB ヘテロ膜を累積すれば、ポテンシャル井戸は発生しないむしろその障壁は高くなり、かえって絶縁性が増加すると考えられる。そうなれば、無極性と有極性の LB 膜の累積順序を逆にただけで、超低抵抗の導電性膜と高抵抗の絶縁性膜とが容易に得られることになる。

本研究では、無極性膜として Y 形のアラキジン酸 (C_{20}) LB 膜を用い、有極性膜としては上述の C_{15} ・TCNQ のほか、プロトポルフィリン (PPDM)、メソポルフィリン (MPDM)、ポリアミド (PAAS) などの Z 形 LB 膜を使用して各種の LB ヘテロ膜作り、ポテンシャル井戸の形成や抵抗値などについて検討を行った。

2. 実験方法

<2.1> 試料 試料は表 1 に示すような 8 種

図 1 LB 膜の分子

Fig. 1. Molecules of LB films.

類で、これらは有極性膜と無極性膜の累積順序が逆になった 4 組である。各 LB 膜の単分子膜層数は 4～7 層であって、表中の「構造」の中に示してある (4 層は 4L で示す)。図 1 に使用した LB 膜の成膜分子を示す。

図 2 は試料構造の概略図で、LB ヘテロ膜は有極性 LB 膜と無極性 LB 膜がシリコンウェーハの基板に対して順序が互いに逆に累積されている対のものが作られている。

まず、シリコン基板上面に形成されている SiO₂ 絶縁膜 (厚さは約 5,000 Å) の上に薄い Al の蒸着膜が作られる。この膜の厚さは薄過ぎて測定できないが、同時にガラス基板上に蒸着された Al 膜面に幅 10 mm, 間隔 30 mm の一対の電極を着けて測定された

表 1 試料
Table 1. Samples.

記号	LB ヘテロ構造	Al 蒸着膜の抵抗 (kΩ)	Au 蒸着膜の抵抗 (Ω)
C ₂₀ /PPDM	Al/C ₂₀ (4 L)/PPDM(7 L)/Au	4.0	>10 ⁷
PPDM/C ₂₀	Al/PPDM(7 L)/C ₂₀ (6 L)/Au	2.0	>10 ⁷
C ₂₀ /MPDM	Al/C ₂₀ (6 L)/MPDM(7 L)/Au	1.5	>10 ⁷
MPDM/C ₂₀	Al/MPDM(7 L)/C ₂₀ (6 L)/Au	1.0	>10 ⁷
C ₂₀ /PAAS	Al/C ₂₀ (4 L)/PAAS(6 L)/Au	0.88	>10 ⁷
PAAS/C ₂₀	Al/PAAS(6 L)/C ₂₀ (4 L)/Au	0.88	>10 ⁷
C ₂₀ /TCNQ	Al/C ₂₀ (5 L)/C ₁₅ -TCNQ(5 L)/Au	0.60	>10 ⁷
TCNQ/C ₂₀	Al/C ₁₅ -TCNQ(4 L)/C ₂₀ (4 L)/Au	2.1	>10 ⁷

C₂₀: アラキジン酸 (arachidic acid) LB 膜

PPDM: プロトポルフィリン (protoporphyrin dimethyl ester) LB 膜

MPDM: メソポルフィリン (mesoporphyrin dimethyl ester) LB 膜

PAAS: ポリアミド (polyamic acid alkylamine salts=polyamic acid に

N, N-dimethyl-N-hexadecylamine を加付したもの) LB 膜

C₁₅-TCNQ: 2-pentadecyl-7, 7', 8, 8'-tetracyanoquinodimethane

4 L, 5 L, ...: 4 単分子層, 5 単分子層...

抵抗値: Au, Al 膜の抵抗は幅 10 mm で長さ 30 mm の面方向の値

図 2 試料の構造

Fig. 2. Schematic illustration of the sample.

抵抗値は数百 Ω～数 kΩ (表 1) である。次にこの Al 蒸着膜の上に LB ヘテロ膜が累積され、そしてこのヘテロ膜の上に薄い Au の膜が Al 蒸着膜と重なる位置に蒸着される。この Au 蒸着膜の抵抗値は Al 蒸着膜の場合と同じように測定して、10⁷ Ω 以上 (表 1) と相当に大きい。Au 蒸着膜は図に示すようにその片方の端で Al 蒸着膜と直接接している。最後に上述の Au 蒸着膜の上に 3.3 mm の間隔で 9～10 個の Au 電極が図のように蒸着された。なお Al 蒸着膜の代わりに Au を用いると LB 膜の累積が困難であり、上部の Au 蒸着膜の代わりに Al 蒸着膜を用いると、その表

面に生じる自然酸化膜 Al_2O_3 を電流が通るときの発熱によって電極部分が焼失する。

(2・2) 電位分布の測定 図2に示されるように、1-p 電極間に電圧 V が印加され、p-n 電極間の電圧 v_s が測定された。n は任意の電極を示しているので、電圧 v_s を測定して電極 p を基準とした各電極の電位分布が求められる。この測定法を「三端子法」と略称する。また、図2の両端の電極1と9の間に電圧 V を印加して、各隣接電極間の電圧降下 v_s を四端子法で測定して各電極の電位分布を求めた。

3. 実験結果

(3・1) 電圧降下による電極の電位分布 四端子法で得られた各試料の電位分布特性は図3に代表される。すなわち、従来の超低抵抗を示した〔無極性LB膜/有極性LB膜〕構造の試料（以後これを順積層試

図3 LBヘテロ膜試料の各電極間の電圧降下
Fig.3. Voltage drops between the electrodes in LB heterofilm samples.

図4 順積層試料と逆積層試料の
電流-電圧特性

Fig.4. Current-voltage characteristics of the normal deposition and the reverse deposition samples.

料と呼ぶ)は図中の C_{20}/TCNQ と C_{20}/PPDM であり、これらの特性は両端の電極を含む電極間1-2, 8-9で電圧降下が大きく、その他の中間の電極間ではこれが小さい。この抵抗値はAlやAuの蒸着膜の抵抗より極めて小さく、前報⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾で説明したようにLBヘテロ膜中に形成される深いポテンシャル井戸の中を電流が流れて超低抵抗を示すものと考えられる。他方、LB膜の累積順序が逆になっている〔有極性LB膜/無極性LB膜〕構造の試料（以後これを逆積層試料と呼ぶ）を図中に TCNQ/C_{20} , PPDM/C_{20} で示してあるが、それらの特性には両端の電極間で特に大きな電圧降下が見られていない。すなわち、各電極間はほぼ抵抗値が等しく、この値は大体電極が着けられているAu蒸着膜の抵抗値と同程度で非常に大きく、従ってこの逆積層試料を流れる電流は順積層試料の電流よりも極めて小さい。更に両試料とも電流-電圧特性はオーミックであって、その例を図4に示す。

(3・2) 順積層試料と逆積層試料の抵抗値 順積層試料と逆積層試料では、その抵抗値に大きな差の現れることを前節で概略的に示したが、本節では図2で説明した三端子測定によってその差異がより明りようになることを示す。

図5は順積層試料の C_{20}/TCNQ について、1-p 電極間に電流を流したときの各電極の電圧分布である。接地されたp電極を変えた幾つかのデータをあげてあるが、電流の流出する電極1とpを含む電極間を除いて2~(p-1)の電極間ではほとんど電圧降下が認められない。従って、この順積層試料では抵抗は非常に小さい（約 $10^{-2} \Omega$ 程度）。そして、p-n(n>p)電極間の電圧はほぼ一定で相当に大きい。更に、このと

図5 順積層試料についての各電極間の
電圧降下

Fig.5. Voltage drops between the electrodes on the normal deposition sample.

図 6 逆積層試料についての各電極間の電圧降下

Fig. 6. Voltage drops between the electrodes on the reverse deposition sample.

きに流れる電流は 0.1 A 程度に大きい場合もある。

これに対し逆積層試料の TCNQ/C₂₀ では、図 6 のような結果が得られた。すなわち、1-p 電極間では電圧降下がほぼ均等で、p-n 電極間では電圧降下がほとんど零である。そして 1-p 電極間の電流は図中に示したように非常に小さく、また電極 p を変えてもそれほど変化しない。

図 5、図 6 の順積層と逆積層の試料についての結果を比較すると、次のような顕著な相違が見られる。

(1) 順積層試料では p-n (n > p) 電極間に電圧が発生するが逆積層試料ではこれが発生しない。

(2) 順積層試料では 1-p 電極間に流れる電流は大きく、この間の抵抗は小さいが、逆積層試料では電流は非常に小さく、電極が着けられている Au 蒸着膜を電流が流れていると考えられ、抵抗はこの Au 蒸着膜の抵抗値にほぼ等しく相当大きい。

(3) 順積層試料では 1-p 電極間で電圧降下は不規則であるが、逆積層試料では電極間隔に対してほぼ均等に電圧が降下している。

以上から C₂₀/TCNQ の順積層試料では、既報^{(3)~(5)}にも述べたように、LB ヘテロ膜内にフェルミ準位以下の深いポテンシャル井戸が形成され、この井戸に充填した電子ガスによって二次元の超低抵抗面が形成され、LB ヘテロ膜の面内方向抵抗が極めて小さくなると考えられる。これに反して、TCNQ/C₂₀ の逆積層試料では、LB ヘテロ膜面内抵抗は非常に大きい。

このように、順積層試料と逆積層試料に見られる導電性と絶縁性は有極性 LB 膜を C₁₅・TCNQ 以外の膜に変えても全く同様である。図 7 は順積層、逆積層の C₂₀/PPDM と PPDM/C₂₀ の試料についての結果で、p=5 の場合だけを示してあるが、上述の (1)~(3)

図 7 C₂₀/PPDM と PPDM/C₂₀ の試料についての各電極間の電圧降下

Fig. 7. Voltage drops between the electrodes on the C₂₀/PPDM and the PPDM/C₂₀ samples.

図 8 C₂₀/MPDM と MPDM/C₂₀ の試料についての各電極間の電圧降下

Fig. 8. Voltage drops between the electrodes on the C₂₀/MPDM and the MPDM/C₂₀ samples.

の特徴が現れている。5 番電極以外を p 電極とした場合も全く同様である。図 8 は同じく C₂₀/MPDM と MPDM/C₂₀ の一対の試料についての結果であるが、やはり特徴は同様である。最後に、C₂₀/PAAS と PAAS/C₂₀ の試料では前者の順積層試料についての結果を図 9 にあげた。p-n 電極間 (n > p) の電圧が 0.1 V 以下と小さいので、これらを拡大して (b) 図に示してある。この試料では 2-(p-1) 電極間にある程度の電圧降下があるので、ポテンシャル井戸はそれほど低抵抗にはなっていないと考えられる。また、逆積層の PAAS/C₂₀ 試料では抵抗が非常に大きく、吸収電流の消滅に長時間かかり、図 9 のような三端子測定は無理であった。これは容量の効果が大きくなったためと考えられる。両端の電極間の電流-電圧特性は図 4 に既

図 9 $C_{20}/PAAS$ の試料についての各電極間の電圧降下

Fig. 9. Voltage drops between the electrodes on the $C_{20}/PAAS$ sample.

表 2 順積層(〔無極性/有極性〕)と逆積層(〔有極性/無極性〕)の試料における LB ヘテロ膜の抵抗

Table 2. Resistances of LB heterofilm in the normal deposition and reverse deposition samples.

LB ヘテロ膜	電流 (A)	抵抗 (Ω)*	抵抗比**
$C_{20}/PPDM$	1.0×10^{-1} (1 V 印加)	1.0×10^{-1}	1.0×10^9
$PPDM/C_{20}$	2.0×10^{-8} (1 V 印加)	1.0×10^8	
$C_{20}/MPDM$	3.0×10^{-2} (1 V 印加)	2.4×10^1	2.7×10^6
$MPDM/C_{20}$	1.2×10^{-8} (1 V 印加)	6.4×10^7	
$C_{20}/PAAD$	6.0×10^{-3} (1 V 印加)	6.0×10^1	8.3×10^9
$PAAD/C_{20}$	3.0×10^{-11} (1 V 印加)	5.0×10^{10}	
$C_{20}/TCNQ$	7.5×10^{-2} (1 V 印加)	1.0×10^{-2}	1.1×10^9
$TCNQ/C_{20}$	2.0×10^{-8} (1 V 印加)	1.1×10^7	

* : 電極幅 10 mm, 電極間隔 3.3 mm の抵抗値

** : (有極性/無極性) と (無極性/有極性) LB ヘテロ膜の抵抗の比 (例えば, $PPDM/C_{20}$ と $C_{20}/PPDM$ の LB ヘテロ膜の抵抗の比)

に示されているが, 抵抗値は $5 \times 10^{10} \Omega$ と大きい。

以上述べた 8 個の試料についての電流や抵抗あるいは逆積層と順積層の試料の抵抗比などをまとめて表 2 に示した。抵抗比は $10^6 \sim 10^9$ であって大きな差が見られる。順積層試料では抵抗が 10^{-2} ～数 Ω で導電性

図 10 順積層試料の等価抵抗回路

Fig. 10. Equivalent resistance circuit of the normal deposition sample.

である。逆積層試料にも Au の蒸着膜があるので, 抵抗値はこの蒸着膜の抵抗より大きくならないが, Au と Al の蒸着膜のない試料では抵抗は大きく, 良好な絶縁膜の性質を示した⁽⁴⁾。

〈3・3〉 等価抵抗網による試料の表示と電流通路

図 2 の試料の構造では, Al 蒸着膜, ポテンシャル井戸の面, Au 蒸着膜, 更に基板のシリコンなどが平行になっていて, これらはそれぞれ抵抗をもっている。また, 膜面と垂直方向に電流通路を考えれば, 各電極直下の Au 蒸着膜とポテンシャル井戸の間の LB 障壁, ポテンシャル井戸と Al 蒸着膜の間の LB 障壁および SiO_2 膜に抵抗がある。従って, 試料は図 10 のような抵抗網で等価的に表すことができる。ここで, R_1 , R_2 , R_3 および R_4 は上記の各膜や面の隣接電極間の抵抗を示し, r_1 , r_2 および r_3 はやはり上記の垂直方向の抵抗である。

図 2 に示した三端子測定で, 逆積層試料に見られるように電流が表面の Au 蒸着膜を流れる場合 (図 10 に電流 I_1 で示す) と, 順積層試料のように電流が LB ヘテロ膜に侵入してポテンシャル井戸の中を通るとき (電流 I_2 で示す) を考える。まず, 電流が I_2 となる後者の場合は, 電極 p と点 p_1 との間には

$$V_{s0} = r_1 I_2 \quad (1)$$

のような電圧が発生する。しかし, 表 1 に示すように Au 蒸着膜の抵抗 R_1 は非常に大きいのにに対して, 順積層試料のポテンシャル井戸の抵抗 R_2 は極めて小さいと考えられ, また障壁抵抗 r_1 も後に示すように R_1 に比べて十分に小さい。よって順積層試料では次の関係がある。

$$R_1 \gg R_2, R_1 \gg r_1 \quad (2)$$

図 11 LB ヘテロ膜中のポテンシャル図
Fig. 11. Potential diagram in LB heterofilm.

従って、p-n 電極間 ($n > p$) にはほぼ (1) 式に示す電圧 v_{s0} が発生すると考えられる。Al 蒸着膜、 SiO_2 膜などを通過して電流がより内部を流れた場合も同じように考えることができる。

これに反して、 I_1 で示すように電流が Au 蒸着膜を流れる逆積層試料では、p-n 電極間に電圧は発生しない。これは図 11 で説明するように、ポテンシャル井戸が形成されないで R_2 も r_1 も非常に大きく、(2) 式とは反対に

$$R_1 \ll R_2, R_1 \ll r_1 \dots \dots \dots (3)$$

となって、電流は I_1 で示すように Au 蒸着膜を通るものと考えられる。抵抗はほぼ R_1 となって非常に大きく、電流は大変小さい。

〈3・4〉 LB ヘテロ膜中のポテンシャルと障壁抵抗

LB ヘテロ膜の有極性膜は大きい分極電荷をもっているから、ヘテロ膜の両面に接する Au と Al の蒸着膜が直接に接触して同電位になっている本試料では、図 11(a) に示すように分極電荷 $\pm P$ のため両側の蒸着膜に $\pm Q$ 、無極性膜に $\pm q$ 、更に有極性膜にも $\pm p'$ などの分極電荷が誘起される。従って、ヘテロ膜中に図のように電界 E_1 と E_2 が発生することになる。 $\text{C}_{20}/\text{TCNQ}$ の順積層試料については既に発表⁽³⁾⁽⁴⁾したが、(a) 図のように Au, Al のフェルミ準位よりはるかに低いポテンシャル井戸が発生していると考えられ、井戸の深さ H は

$$H = (1/\epsilon_0) \{d_1 d_2 / (d_2 \epsilon_{r1} + d_1 \epsilon_{r2})\} P \dots \dots (4)$$

で求められた。ここで、 ϵ_0 , ϵ_{r1} および ϵ_{r2} はそれぞれ真空誘電率、無極性 LB 膜と有極性 LB 膜の比誘電率である。また、 d_1 と d_2 は両膜の厚さである。この計算では単純に静電誘導だけを考えたが、 $\text{C}_{15} \cdot \text{TCNQ}$ 分子の双極子モーメントの測定値⁽⁷⁾である 13 デバイ (debye) を用いて分極 P を求めて H を計算すると、

10 eV ほどの大きい値が得られる。障壁の高さ ϕ は 1 eV 程度であるから (簡単のために Al と Au の蒸着膜に接する障壁の高さを同じ値の ϕ とした)、井戸の深さの計算値はフェルミ準位よりはるかに深いことになる。一方、LB 膜の累積順序を逆にした逆積層試料では、誘起された分極電荷によって図 11(b) に示すように、ポテンシャルは高くなって井戸は発生していない。このことは次のように理解される。

図 11(a) の順積層試料では、電界 E_1 , E_2 は Au と Al の面から膜の内部に向かって

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= -Q/\epsilon_0 \epsilon_{r1} \\ E_2 &= -(P-Q)/\epsilon_0 \epsilon_{r2} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

で表される。また、

$$H = E_1 d_1 = E_2 d_2 \dots \dots \dots (6)$$

である。よって、(5), (6) 式より (4) 式が得られ、ポテンシャル井戸の深さ H を求めることができる。一方、(5) 式と (6) 式の P , Q , E_1 , E_2 および H のすべての符号を変えれば、図 11(b) で示す逆積層試料に適用できる式になる。すなわち逆積層試料は図 11(b) に示したように、電界の方向は全く逆になりポテンシャル井戸はできなく障壁は高くなり、その高さの増加は井戸の深さと同じである。 $\text{C}_{20}/\text{TCNQ}$ の順積層試料でポテンシャル井戸が 10 eV 程度と非常に深く計算されたので、 $\text{TCNQ}/\text{C}_{20}$ の逆積層試料では大変障壁が高くなると考えられる。このように、順積層試料と逆積層試料では LB ヘテロ膜内に形成されるポテンシャルが極端に異なり、前者では LB ヘテロ膜の抵抗は低下して導電膜になるが、後者では抵抗が増加して LB 膜本来の絶縁性を更に高めた膜になると考えられる。

ここで、順積層試料の三端子測定によって図 11(a) に示す障壁抵抗 r_1 を求めることを考える。この場合、図のようにポテンシャル井戸が発生してその抵抗が低下し、電流が井戸中を通過するとすれば、電流通路は図 10 の I_2 となる。図 10 の r_1 は図 11(a) の r_1 にあたり、これは Au 蒸着膜から LB 膜の三角障壁を通して井戸にいたる障壁抵抗を示している。Au 蒸着膜の抵抗 R_1 は $10^7 \Omega$ 以上であって、ポテンシャル井戸の抵抗 R_2 や障壁抵抗 r_1 よりも十分大きく前述の (2) 式の関係が成り立つので、p-n 電極間に発生する電圧 v_{s1} は (1) 式の v_{s0} にほぼ等しいであろう。すなわち、

$$v_{s1} \doteq v_{s0} = r_1 I_2 \dots \dots \dots (7)$$

つまり、

$$r_1 \doteq v_{s1}/I_2 \dots \dots \dots (8)$$

図 12 順積層試料における障壁抵抗

Fig. 12. Barrier resistances in the normal deposition sample.

よって v_{s1} と I_2 を測定して r_1 を求めることができる。図 12 にこのようにして得られた r_1 を示した。この値は電極直下のその面積に相当する広さの部分の抵抗である。電極の場所によってこの値は違って、ポテンシャル井戸は不均質であると考えられるが、抵抗値は図に見られるように数 Ω ~ 数百 Ω である。この値は障壁の厚さが LB ヘテロ膜の厚さであるとしたときの長方形障壁の抵抗値(トンネル抵抗値)より極めて小さい。ポテンシャル井戸の形成によって障壁の厚さが実効的に非常に減少したためと考えられる。

4. 検 討

〈4・1〉 順積層試料の抵抗と LB ヘテロ膜成膜分子の極性 順積層試料では、電流が Au 蒸着膜を通して更に障壁も通り抜けてから試料面の方向に流れることが明らかになった。この場合、電流の通路としては LB ヘテロ膜中のポテンシャル井戸のほかに、Al 蒸着膜や基板のシリコンなどがある。これについては、前報⁽³⁾⁽⁵⁾で検討した結果、電流の通路はポテンシャル井戸であるという結論を得た。そして電流-温度特性に金属 Al や半導体であるシリコンのような温度依存性のないことがその最も大きな理由であった。図 13 に順積層試料である $C_{20}/PAAS$ についての室温(300 K) から約 30 K に及ぶ範囲の抵抗の温度特性が示されている。この試料は比較的抵抗が高いものであり、温度低下と共にいくらか抵抗が小さくなる傾向があるが、温度依存性はほぼ見られなく、Al や Au または半導体であるシリコンの温度依存性とは違っている。

表 2 にあげた抵抗値と LB ヘテロ膜の厚さから、この膜の抵抗率を計算すると表 3 のようになる。 $C_{20}/TCNQ$ 試料の LB ヘテロ膜の値が最も低く、 $10^{-5} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の金属の値より $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 倍も小さい。

図 13 順積層試料についての抵抗の温度依存性

Fig. 13. Temperature dependence of resistance on the normal deposition sample.

表 3 順積層([無極性/有極性])試料における LB ヘテロ膜の抵抗, 抵抗率

Table 3. Resistances and resistivity of LB heterofilm in the normal deposition samples.

	単分子膜の厚さ (Å)	LB ヘテロ膜の厚さ (Å)	LB ヘテロ膜の抵抗 (Ω)	LB ヘテロ膜の抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	金属の抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
C_{20}	35				
PPDM	15				
MPDM	15				
PAAD	38				
$C_{15} \cdot TCNQ$	28				
$C_{20}/PPDM$		245	1.0×10^{-1}	7.4×10^{-7}	
$C_{20}/MPDM$		315	2.4×10^1	2.3×10^{-5}	
$C_{20}/PAAD$		230	6.0×10^{-1}	4.2×10^{-6}	
$C_{20}/TCNQ$		315	1.0×10^{-2}	9.5×10^{-8}	
金 属					$10^{-5} \sim 10^{-6}$

LB ヘテロ膜の抵抗: 電極幅 10 mm, 電極間隔 30 mm で測定したときの膜面方向の抵抗

なお、このアラキジン酸 (C_{20}) LB 膜と $C_{15} \cdot TCNQ$ の LB 膜から成るヘテロ膜では上の値より相当低い抵抗率も測定されていて、室温における超電導状態の可能性もある^{(3)~(6)}。その他の試料ではほぼ金属と同じ程度の抵抗率であった。 $C_{15} \cdot TCNQ$ 分子の双極子モーメントの大きさとその極性は前述したように測定されているが⁽¹⁾、他の成膜分子のものは不明である。しかし、いずれも順積層試料で超低抵抗を示し、逆積層試料で高抵抗の絶縁性を表すことから、分子の極性は $C_{15} \cdot TCNQ$ 分子と同様に基板側が正極であると考えられる。

〈4・2〉 LB ヘテロ膜の膜面に垂直方向の抵抗

図 11(a) に示したように、順積層試料では膜面に垂直の方向を見ると、ポテンシャル井戸の発生で障壁の厚さが減少するために、抵抗は r_1 , r_2 によって示

図 14 LB ヘテロ膜面に垂直方向の電流-電圧特性

Fig. 14. Current-voltage characteristics perpendicular to the surface of LB heterofilms.

ように小さくなる。しかし逆積層試料では、(b)図に見られるように井戸は形成されることはなく、かえって障壁は高くなり抵抗は増大する。この膜面に垂直方向の抵抗例を図 14 にあげる。順積層と逆積層の試料の抵抗値の比は 10^{10} 倍にも及び、順積層試料では電流-電圧特性がオーミックであるのに対して、逆積層試料では絶縁体に見られるような非直線性を示す。なお、抵抗の低い順積層試料は有極性 LB 膜と無極性 LB 膜が各々 5 単分子層からなるが、逆積層試料ではこれらが各々 2 単分子層からなっていて、LB ヘテロ膜はより薄いものである。

5. おわりに

無極性 LB 膜として Y 形のアラキジン酸 LB 膜を取上げ、有極性 LB 膜としては Z 形の C_{15} ・TCNQ、プロトボルフィリン、メソボルフィリンおよびポリアミドの各 LB 膜を用いて、累積順序が[無極性 LB 膜/有極性 LB 膜]である順積層試料と逆の順序の[有極性 LB 膜/無極性 LB 膜]である逆積層試料の 8 種の LB ヘテロ膜の試料について LB ヘテロ膜の面方向と面に垂直方向の抵抗を検討した。いずれの LB 膜を用いても順積層試料の抵抗は金属の値と同程度に低く、ことにアラキジン酸と C_{15} ・TCNQ との LB ヘテロ膜の試料では金属よりも相当低い値が得られた。これは、ヘテロ膜の中にフェルミ準位より低いポテンシャル井戸が発生して、これが二次元の導電面となるからと考えられる。これにひきかえ、逆積層試料では抵抗は $10^9 \sim 10^{10}$ 倍以上も大きくなり絶縁性を示した。これはヘテロ膜中にポテンシャル井戸ができないばかりか、かえって LB ヘテロ膜による絶縁障壁が高くな

るためと考えられる。このように LB 膜の累積順序を変えるだけで、導電性膜と絶縁性膜を得ることができる。更に、導電性と絶縁性の間で広く抵抗を変えた膜も作ることができると期待される。このような技術の開発は将来 LB 膜を分子エレクトロニクス素子の回路構成に用いることの可能性を示している。

終りにあたり、串田正人氏(現、千葉大学工学部助手)の御援助を感謝します。

(平成 3 年 4 月 12 日受付)

文 献

- (1) T. Nakamura, F. Takeji, M. Matsumoto, T. Sekiguchi, E. Manda, Y. Kawabata & G. Saito: "Conducting monolayer of simple charge transfer complex on a glycerin sub-phase", *Chemistry Letters*, p. 323 (1986)
- (2) Raudel-Teixier, M. Vandevyver & A. Barraud: "Novel conducting LB films", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120, 319 (1985)
- (3) T. Hino: "Ultralow resistivity in Langmuir-Blodgett heterofilms", *Japan. J. Appl. Phys.*, 29, L486 (1990)
- (4) 日野・串田: [LB ヘテロ膜面内における超低抵抗], 電学論 A, 110, 639 (平 2-9)
- (5) T. Hino & M. Kushida: "Ultralow resistivity in Langmuir-Blodgett heterofilms of much less than the metal resistivity and ultrahigh current density", *Japan. J. Appl. Phys.*, 29, 2792 (1990)
- (6) T. Hino: "Possible evidence for superconducting phenomena in Langmuir-Blodgett heterofilms observed at room temperature", *ibid.*, 30, L361 (1991)
- (7) 日野・権・姜: [熱刺激電流による LB 膜の分極測定], 電学論 A, 107, 409 (昭 52)

日 野 太 郎 (正員)

昭和 2 年 5 月 31 日生。28 年 3 月東北大学工学部電気工学科卒業。35 年 3 月東京工業大学大学院電気工学専攻博士課程修了。東京工業大学理学部助手、助教授、教授を経て、現在東京工業大学名誉教授、神奈川大学工学部電気工学科教授。45 年 3 月～46 年 3 月アメリカ・イリノイ大学客員準教授。工学博士。誘電体、電気絶縁体の研究に従事。応用物理学会、IEEE 会員。

伊 藤 和 哉 (非会員)

昭和 43 年 5 月 23 日生。平成 3 年 3 月神奈川大学電気工学科卒業。神奈川大学大学院工学研究科修士課程に在学中。