LB膜研究の現状^{*} Present Status of the Research on LB Films

多辺由佳^{**} 黒田新一^{**} 杉 道夫^{**}

YUCA TABE, SHIN-ICHI KURODA and MICHIO SUGI

Key words: LB films, monolayer, molecular electronics, bioelectronics, flow orientation, velocity potential, J-aggregate, optical memories

1. はじめに

近年エレクトロニクスをはじめとする分野で様々な機能を持った有機分子の集合体の研究が盛んになっている。このような分子集合体を形成する方法には種々のものがあるが、そのうちのひとつにラングミュア・ブロッジェット法(LB法)とよばれる方法がある^{1)~4)}。LB法は1930年代にI. LangmuirとK. B. Blodgettによって開発された、水面上に形成された単分子膜を固体基板上に一層ずつ移しとる成膜法で、界面化学の分野では古くから研究されていた。このLB膜が今日のように注目を浴びるきっかけとなったのは1962年に始まるH. Kuhnらの研究によるところが大きい。彼らは使いやすい製膜技術の開発を行うと同時に有機色素の分光学的研究を中心としてLB膜の分子配列秩序やその構造制御の可能性を示した¹⁾。これらの研究に刺激されてLB膜の物性研究が徐々に盛んになり、最近では「分子素子」や「バイオ素子」開発研究における具体的な作成技術の1つとしても注目されている。

2. 作成法

2.1 基本技術

1) 気水界面上の単分子膜

LB膜を作成するにあたっては、水面上に単分子膜

を形成する必要がある。以下にその手順を示そう。まず1分子中に親水基と疎水基を両方持つ両親媒性分子(成膜分子)をクロロホルムのような揮発性の有機溶媒に溶かし水面上に静かに滴下する。成膜分子はただちに水面上に広がり溶媒が蒸発した後は親水基を水中につけ疎水基を大気に出すような形で各分子がまばらに散った単分子膜を形成する(図1)。この状態は気体膜と呼ばれその挙動は二次元理想気体の式 $FA = kT$ (F は表面圧、 A は1分子あたりの占有面積、 k はボルツマン定数、 T は温度)に従う。次に圧力 F を高めて膜を圧縮していくと単分子層は液体膜状態を経て二次元固体の「凝縮膜(固体膜)」となる(図2)。固体膜では、成膜分子はその疎水基を水面上に向けて密にパッキングされた状態になっている。

2) 単分子膜の累積法

水面上に形成された単分子膜を固体基板上に移しとる方法には大きく分けて次の二つがある。

a) 垂直浸漬法

図1 気体膜

図2 固体膜

^{*} 原稿受付 平成元年 11月 30日

^{**} 電子技術総合研究所 (つくば市梅園 1-1-4)

図3 LB膜作製装置の原理

垂直浸漬法では図3に示すようなラングミュアトラフを使う。前節の方法で形成した単分子固体膜の状態をバリアを介して一定の表面圧にして保持する。この状態で界面を横切って固体基板を上下させると上昇・下降各行程ごとに単分子膜は1層ずつ基板上に移し取られていく(図4(a))。この場合、浸漬時と引上げ時とは成膜分子の向きが逆になるので、得られるLB膜は二分子層を単位胞とする層状構造を持つ(Y形膜)。成膜分子や製膜条件によっては、浸漬時のみ膜が移行する場合(X型膜)、引上げ時のみ膜が移行する場合(Z型膜)もある。

b) 水平付着法

福田らによって確立された水平付着法は図4(b)のように固体基板をほぼ水平にして水面上の単分子膜に押し付け吸着させる成膜法である⁵⁾。垂直浸漬法では累積の際水面上の単分子膜中に流動を伴うため、累積される分子の配向が変化する可能性があるが、水平付着法では水面上の分子配列を保持したまま累積することができる。また固体膜だけでなく液体膜、気体膜の単分子膜でも累積が可能であり垂直浸漬法とは相補的な関係にある。なおこの方法では理想的なX型膜が累積されると考えられる。

2.2 応用技術

成膜分子の多様化、高機能化に伴い上述のオリジナルなLB法の限界も指摘されるようになった。それと同時に、これらの限界を克服するための改良・拡張も行われている。ここではそのうちの代表的なものをい

図5 単分子掃引法

くつか紹介する。

1) 拡散吸着法⁶⁾と単分子掃引法⁷⁾

酵素たんぱくのような生体高分子はLB膜化しようとして水面上に展開すると、その高次構造が変化して活性を失うことが多い。このような表面失活を防止するためにはたんぱく水溶液の水面上に適当な成膜分子の単分子膜を形成したたんぱくを吸着・捕捉する方法が有効である(拡散吸着法⁶⁾)。拡散吸着法を手際よく行うためにはサンプリング単分子層の展開と圧縮、サンプル分子の水相からの取込み、それに形成された単分子複合層の累積の各過程を、適当な水槽を用いて行う必要がある。1つの方法として単分子掃引法⁷⁾がある。この方法は図5のようないくつかの区画に仕切られた水槽を使い、左の区画に単分子膜、右の区画にたんぱく水溶液を用意し、単分子膜を右の区画まで掃引してここでたんぱく分子を吸着させ、その後左の区画まで戻してここで基板への累積を行うという手段である。

2) 宮田法⁹⁾

従来の垂直浸漬法では、バリアでの圧縮や基板の浸漬等によって水面上の単分子膜が流動し乱れが生じる。このため今までのLB膜作成装置では適度な流動の起きうる単分子膜以外の物は成膜が難しく、固い膜のできる脂肪酸三価金属塩や逆にやわらかい色素の純粋膜を累積するのは困難であった。宮田らはバリアと一体になって動く“moving wall”とこの“moving wall”と同じ幅の基板とを用いることによってこの困難を克服した⁹⁾。この方法によれば累積の際の水面上での単分子膜の流動の発生を防ぐことができる。

3) 流動配向モデル

累積技術で最近注目を集めている問題に面内分子配

(a) 垂直浸漬法

(b) 水平付着法

図4 LB膜の累積方法

図6 メロシアニン色素

図7 LB膜の累積過程における水面上単分子膜の流動パターン

向の制御がある。LB膜の分子秩序についてみれば、膜の厚さ方向には通常単分子膜の厚さを単位とする層状構造がよく発達しているが、面内分子配向秩序の問題はこれまで手がつけられていなかった。これについて最近LB膜の累積過程で生じる流動配向を解析するモデルが提示された¹⁰⁾ので以下に紹介する。

図6のメロシアニン色素と脂肪酸カドミウム塩との単分子膜が水面上でJ会合体と呼ばれる構造を持つことは既に述べた。このJ会合体は細長い形状をしていると考えられ、これを棒状分子で近似すれば流動による配向効果を受けることがわかる。水面上単分子層を二次元理想流体とみなし基板を線分上の吸込みで代表させ水面を無限に広々と仮定すると、水面を複素平面として速度ポテンシャル $W = U + iV$ を導くことができる。例えば基板が $-a/2 \leq x \leq a/2$ にあり、 v_d という速度で累積が行われると

$$W = -\frac{v_d}{\pi} \int_{-a/2}^{a/2} \log(Z - x') dx'$$

である(図7)。このような場に細長い形状を持った分子の会合体があると、会合体は流線に沿って運動し、速度勾配から生ずる配向力を受ける。一方各粒子は回転ブラウン運動によってランダムな向きを向こうとするので、実際の配向はそのバランスで決まってくる。その結果、熱平衡における会合体の長軸の配向分布関数は、ボルツマン分布、

$$P(\theta) \propto \exp\left(-\frac{\zeta G}{k_B T} \sin^2 \theta\right)$$

となる。ここで、 θ は浸漬方向と会合体長軸のなす角、 ζ は回転摩擦係数の有効値、 G は W から計算された速度勾配である。実際前式で与えられる分布関数を用いてJ会合体由来の光吸収ピークの偏光特性を計算すると実験値とよい一致を与える¹⁰⁾。また、色素分子自体の配向分布関数は流動配向モデルに先だってESR線形のシミュレーションから得られていた分布関数とよい一致を示した¹¹⁾。さらに最近、流動配向を利用して水面上の単分子層の分子配向を制御する装置も宮田ら¹²⁾、Malcolmら¹³⁾によって考案されている。LB膜の機能を高度化していく上で面内配向制御は重要な課題の一つであるが、この流動配向モデルはその1つの手段を与えるものとして今後の発展が期待される。

2.3 二次処理

LB膜に二次的な処理を施すことによりその機能や物性を変化させることができる。有機色素のメロシアニンの一種(図6)と脂肪酸カドミウム塩の混合LB膜は作成したままの状態では色素分子がJ会合体を形成して青色を呈する。これに熱処理あるいは酸性雰囲気処理を施すとJ会合体が解離して赤色の膜となる。さらに一度解離した会合体は塩基性雰囲気処理によって再び形成される¹⁴⁾。このような会合体の生成・解離に伴う可逆的な色相変化はその他いくつかの色素についても見いだされており、光記録材料への応用の可能性から注目されている¹⁵⁾。このほか単量体成膜分子でLB膜を作成し電磁波、粒子線の照射や熱処理によって重合反応を起こさせて高分子膜を得たり、ハロゲン雰囲気処理によって導電性を向上させたりするなど、より高い機能を発現させるための広義の二次処理が色々行われている。

3. LB法の実用

前章で、LB膜作成法とその問題点について述べてきたが、よりすぐれた膜作成技術開発の努力が続けられる一方で、現時点でもLB法を材料や素子の開発その他に活用する試みも近年盛んである。以下に若干の例を紹介する。紙面の都合上紹介できない部分については文献を参照されたい⁴⁾。

3.1 エレクトロニクスへの応用例

1) 導電性LB膜

LB膜を用いた素子の作成を考えた場合、高い導電性を持つLB膜の利用は不可欠であるが、以前得られ

ていた膜の導電率は高々 10^{-8} S/cm 程度でしかなかった。最初の成功例はフランスの Barraud らによるもので、彼らは長鎖アルキル基の付いたピリジウムと TCNQ との 1:1 錯体の LB 膜に I_2 をドーピングすることにより膜面内で 0.01 S/cm 導電率を得た¹⁶⁾。それがきっかけとなって、川端らによって同様な系での 1:2 錯体はドーピングなしで同程度の高い導電率を示すことが報告され¹⁷⁾、さらに彼らは TMTTF・長鎖 TCNQ 錯体系の LB 膜でより高い導電率を得ている¹⁸⁾。ピリジニウム TCNQ 系はバンドギャップの狭い半導体であることがわかっているが¹⁹⁾、TMTTF-TCNQ 系は金属である可能性が高い²⁰⁾。また最近では $Au(dmit)_2$ で、LB 膜として初めて金属的伝導温度依存性が報告されている²¹⁾。

2) 絶縁性 LB 膜

これまで得られている LB 膜の多くは電気的に絶縁性であり、特に長鎖飽和脂肪酸 LB 膜はよい絶縁性を示す。Kuhn の研究グループによるカドミウム塩系 LB 膜導入で LB 膜の安定化がある程度可能になった²²⁾のをきっかけとして LB 膜を利用した絶縁体-半導体 (MS) 構造や金属-絶縁体-金属 (MIM) の試作と電気物性評価の研究が行われ²³⁾²⁴⁾、InP と LB 膜で構成した電解効果トランジスタでの反転層の挙動の観察などが Roberts らによって報告された²⁵⁾。また近年では長鎖アルキルを含む LB 膜が高々 200°C を耐熱限界とするのに対し、より耐熱性の優れた膜としてポリイミド膜が注目を集めている。絶縁破壊電界として、 10^8 V/m 以上、400°C 以上の耐熱性が報告されている²⁶⁾。

3) 光エレクトロニクス材料

電気分極率の非線形性によってレーザ光の高調波の発生、スイッチングなどの現象をもたらす非線形光学材料の開発研究が、LB 膜を用いてここ数年活発になってきている。特に二次の非線形効果を生ずるためには結晶構造の中心対称性を避ける必要があり、LB 法では X 型や Z 型の構造、あるいは Y 型ならば非線形性の強い単分子層と弱い層を交互に累積してやればよい (ヘテロ膜)。この手法は圧電膜、焦電膜などにもあてはまり、フランス²⁷⁾及びソ連²⁸⁾のグループにより LB 膜系での非線形光学特性が検出されて以来、各種の試みが行われている。また有機色素を含んだ LB 膜が光記録材料として注目されていることは前述の通りである。

4) バイオ関係

生体膜を形成しているりん脂質二分子膜の研究がこのところ盛んになってきているが、この脂質膜の水面

上での観察、及び LB 膜にしての相転移に関する実験もなされている²⁹⁾。また、ごく最近水銀上でたんぱく質の二次元結晶が作成された報告³⁰⁾もある。このようなバイオ関連の研究は今後一層活発になるものと思われる。

4. おわりに

第 4 回 LB 膜国際会議が 1989 年 4 月茨城県つくば市で開催された。LB 膜国際会議は 1982 年に英国で最初に開催されて以来回を追うごとに発表件数が増加し、今回は 78 件の口頭発表と 180 件のポスター発表が行われた³¹⁾。この発表を簡単に報告して今後の展望を述べたい。

発表件数で多かったのは LB 膜の構造評価、電気物性といった分野である。構造評価の中では X 線・電子線回折から SOR 光を用いた種々の方法、ESR 等の磁気共鳴を利用した方法などに加え、STM を用いた評価法も注目を集めていた。一方、電子物性については導電性 LB 膜が、光学特性の分野では非線形光学効果と分子配向との関連からの発表が行われた。この国際会議の盛況にみられるように基礎から応用まで広い範囲で注目を与える LB 膜であるが、実用化を目的とするにはまだまだ問題が残っている。これまでの研究でかなり前進してきてはいるが、例えば物理的・化学的な強度の不足、面内の分子配列を制御する技術が不完全なこと、成膜可能な分子に限られること等、まだ完全に解決されたとはいえず、これらの問題を克服するために、さきに述べた構造・物性評価に加えて、より有望な分子の設計・合成が精力的に行われている。今後、この物理・化学両面からのますますの研究努力によって LB 膜のエレクトロニクスへの応用の可能性はますますひらけるものと思われる。

最後になったが、有益な議論をいただいた、電子技術総合研究所の斎藤充喜主任研究官、池上敬一研究官、斎藤和裕研究官に深く感謝の意を表する。

参考文献

- 1) H. Kuhn, D. Mobius and H. Bucher: Spectroscopy of Monolayer Assemblies, in *Techniques of Chemistry*, ed. by A. Weissberger and B. W. Rossiter, Vol. 1, Pt. 3 B, Wiley, (1973) 577.
- 2) 福田清成, 石井淑夫: 薄膜, 「新実験化学講座」, 18 巻, 丸善 (1977) 439.
- 3) 竹中 享: 界面膜, 「化学総説」, 45 (1984) 60.
- 4) 福田清成, 杉 道夫, 雀部博之監修: LB 膜とエレクトロニクス, CMC 出版 (1986).
- 5) K. Fukuda, H. Nakahara and T. Kato:

- Monolayers Multilayers of Anthraquinone Derivatives Containing Long Alkyl Chains, *J. Colloid Interface Sci.*, **54**, (1976) 430.
- 6) D. Lang, A. K. Kleinschmidt, R. K. Zahn and W. Hellmann: Konfiguration und Längenverteilung von DNA-Molekülen in Lösung, *Biochim. Biophys. Acta*, **38**, (1964) 142.
 - 7) D. Lang, H. Bujard, B. Wolff and D. Russel: Electron Microscopy of Size and Shape of Viral DNA in Solutions of Different Ionic Strengths, *J. Mol. Biol.*, **23**, (1967) 163.
 - 8) P. Fromherz: A New Technique for Investigating Lipid Protein Films, *Biochem. Biophys. Acta*, **225**, (1971) 382.
 - 9) 桑原偉男, 春日武志, 田坂 茂, 宮田清蔵: 新しいLB装置の試作と三価金属塩ステアリン酸単分子膜の累積, 第34回応用物理学関係連合講演会予稿集, 第1分冊 (1987) 60.
 - 10) N. Minari, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito and M. Sugi: Origin of the In-Plane Anisotropy in Langmuir-Blodgett Films, *J. Phys. Sci. Jpn.*, **58**, (1989) 222.
 - 11) S. Kuroda, K. Ikegami, M. Sugi and S. Iizima: Direct Observation of In-plane Molecular Alignment in LB Films of a Merocyanine Dye Using ESR Spectroscopy, *Solid State Commun.*, **58**, (1986) 493.
 - 12) S. Miyata, H. Kumehara, T. Kasuga and A. Satomi: Designing of a New LB trough to Control Molecular Orientation on the Water Surface, Paper Printed at 4th Int. Conf. on LB Films, Tukuba, (1989. 4).
 - 13) B. R. Malcolm: An Apparatus for the Study of Molecular Monolayers Compressed at the Air-Water Interface with Uniform Shear, Paper printed at 4th Int. Conf. on LB Films, Tukuba, (1989. 4).
 - 14) M. Sugi, M. Saito, T. Fukui and S. Iizima: Modification of Optical and Photoelectronic Characteristics by Vapour Phase Treatments in Langmuir Blodgett Films of Merocyanine Dyes, *Thin Solid Films*, **129**, (1985) 15.
 - 15) M. Sugi: Molecular Engineering in Japan - A Prospect of Research on Langmuir-Blodgett Films, *Thin Solid Films*, **153**, (1987) 305.
 - 16) 金子双男, 柴田雅章, 小林敏志: ポリジアセチレンLB膜の色相転移と諸特性, 電気情報通信学会技術報告, OME 87-3 (1987).
 - 17) T. Nakamura, M. Matsumoto, F. Takei, M. Tanaka, T. Sekiguchi, E. Manda and Y. Kawabata: Conducting Langmuir-Blodgett Films of 1:2 Charge Transfer N-Docosylpyridinium-(TCNQ)₂, *Chem. Lett.*, (1986) 709.
 - 18) M. Matsumoto, T. Nakamura, E. Manda, Y. Kawabata, K. Ikegami, S. Kuroda, M. Sugi and G. Saito: Highly Conducting Langmuir-Blodgett Films of the TMTTF-C_nTCNQ System, *Thin Solid Films*, **158**, (1988).
 - 19) K. Ikegami, S. Kuroda, M. Saito, K. Saito, M. Sugi, T. Nakamura, M. Matsumoto and Y. Kawabata: Random-exchange Heisenberg Antiferromagnetic Chains in Langmuir-Blodgett Films of N-docosylpyridinium-bistetracyanoquinodimethane, *Phys. Rev.*, **B 35**, (1987) 3667.
 - 20) K. Ikegami, S. Kuroda, M. Sugi, M. Saito, S. Iizima, T. Nakamura, M. Matsumoto, Y. Kawabata and G. Saito: ESR Study on LB Films of TMTTF-OCTADECYLTCNQ, *Synth. Metals*, **19**, (1987) 669.
 - 21) K. Ikegami, S. Kuroda, M. Saito, K. Saito and M. Sugi: Electron Spin Resonance Study on Langmuir-Blodgett Films of Complexes of Alkylammonium and Metal-(dmit)₂ Anion, Paper presented at 4th Int. Conf. on LB Films, Tukuba, (1989. 4).
 - 22) H. Kuhn: Energetübertragung in Monomolekularen Schichten, *Naturwissenschaften*, **54**, (1967) 429.
 - 23) P. S. Vincett and G. G. Roberts: Electrolytical Photoelectrical Transport Properties of Langmuir-Blodgett Film and a Discussin of Possible Device Applications, *Thin Solid Films*, **68**, (1980) 135.
 - 24) G. G. Roberts, P. S. Vincett and W. A. Barlow: AC and DC Conduction in Fatty Acid Langmuir Films, *J. Phys.*, **C 11**, (1978) 2077.
 - 25) G. G. Roberts, K. P. Pande and W. A. Barlow: InP/Langmuir-film m. i. s. f. e. t., *IEE Solid State Electron Devices*, **2**, (1978) 169.
 - 26) M. Uekita, H. Awaji and M. Murata: Heat-Stable Aromatic Polymer Precursors as Langmuir-Blodgett Film, *Thin Solid Films*, **160**, (1988) 21.
 - 27) F. Kaijzer and J. Messier: Solid State Polymerization and Optical Properties of Diacetylene Langmuir-Blodgett Multilayers, *Thin Solid Films*, **1**, (1983) 109.
 - 28) N. N. Akhmediev, E. D. Mishina and V. R. Novak: Second-harmonic Generation on Reflection from a Molecular Langmuir Layer, *JETP Lett.*, **37**, (1983) 207.
 - 29) H. M. McConnell, L. K. Tamm and R. M. Weis: Periodic Structures in Lipid Monolayer Phase Transition, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **81**, (1984) 3249.
 - 30) M. Matsumoto, H. Yoshimura, S. Endo & K. Nagayama: Two-Dimensional Crystals of a Protein Monolayer on Mercury, Paper presented at 4th Int. Conf. on LB Films, Tukuba, (1989. 4).
 - 31) 第4回LB膜国際会議のプロシーディングはThin Solid Films 178-180 (1989) として刊行された.