総説

LB 膜—評価から制御へ—

杉 道 夫

電子技術総合研究所 (〒305 つくば市梅園 1-1-4)

A New Trend in the Research on Langmuir-Blodgett Films —from the Characterization towards the Control—

Michio SUGI

Electrotechnical Laboratory

(1-1-4 Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken 〒305)

A review is given of the recent Langmuir-Blodgett (LB) film studies together with the outline of the LB technique and its merits and demerits from the viewpoint of developing the molecular assembly technology to arrange the molecules according to the need. Trials of systematic control of the film quality are now emerging on the basis of the recent advances in the characterization techniques. The analytic model of flow orientation effect is touched upon as an example of research along this line.

1 はじめに

有機分子を水面に展開して単分子層とし、これをつぎつぎと固体の表面に積み重ねると分子の次元の厚みをもつ薄膜ができる。ゼネラル・エレクトリック社の Langmuir と Blodgett¹⁾ がこの方法を考案したのは 60 年程も昔のことであり、ラングミュア・プロジェクト法 (LB 法) とかラングミュア・プロジェクト膜 (LB 膜) とかの呼び名は彼らにちなんで付けられたものである。

従来、界面化学の分野で行われてきた LB 膜の研究は 1980 年代に至ってにわかに隆盛を迎えたが、その主な原因は界面化学の中よりも、むしろ、外にあるようで、近年のいわゆる「LB ブーム」には電子材料研究の分野が少なからず関係している²⁾。

シリコンや化合物半導体を用いる電子素子の研究では 1970 年代後半以来、超格子素子・三次元回路素子などの新概念が次々と提示され、原子・分子素材から直接に超薄膜や多層構造を作製する技術の開発がすすめられてきた。これとともに、有機電子材料の分野でも薄膜化・多層化をめざした研究が盛んになってきている³⁾。

有機材料の薄膜化・多層化においても、無機材料の場合と同様、分子素材からバルク素材を経ず、直接、超薄膜や多層構造を作製する技法が求められることになる。LB 法はこのような要求に応える技法のひとつとして注目されたのである。

LB 膜という特定の物質が存在しないことは言うまで

もない。LB 法で作った膜は、素材として何を用いようとも、皆、LB 膜である。このことは、“真空蒸着膜”や“スパッタ膜”という“化学物質”が存在しないのと同じで、どちらも眼のつけどころは“WHAT (何を積み重ねるか)”ではなく、“HOW (どのように積み重ねるか)”なのである。

LB ブームの開始以来 10 年ほどが経過し、この間、新しい成膜分子の開発、LB 技法の改良、構造・機能評価法の開発、新しい機能の探索など、多岐にわたる研究がすすめられてきた⁴⁾。限られた紙面で主要な成果を網羅することは到底不可能である。

最近の研究に顕著に見られる動向の一つは、評価手法の目覚ましい発展を踏まえて、膜質評価から膜質制御への展開の試みである⁵⁾。本稿では、まず LB 法の原理と特徴を概観し、つぎに LB 膜の膜質制御指針の導出の試みの一例として、水面上での単分子層の流動が LB 膜の性質に及ぼす影響を定量的に評価する試みを紹介する。

2 LB 法の原理と特徴

疎水基の末端に親水基が結合した分子は気-水界面に吸着する傾向がある。そのような分子を界面活性分子といい、親水・疎水のバランスの良いものは気-水界面に吸着して単分子層となる¹⁾。この種の分子を成膜分子あるいは成膜物質と呼ぶことにしよう。

成膜分子を展開するにはよく揮発性の有機溶媒が用いられる。成膜分子の溶液を水面にたらしやると、溶媒

が揮発したあとに水面には成膜分子が単分子層の状態に残される。水面単分子層は二次元系の性質をもち、成膜分子が疎らに散っているときは「気体膜」の状態だが、分子を寄せ集めてゆくと密に充填した「凝縮膜」の状態となる¹⁾。

水面単分子層を固体基板上に移すには垂直浸漬法と水平付着法の二通りの方法がある¹⁾。

垂直浸漬法では、まず水面単分子層を凝縮膜の状態とし、Fig.-1のように垂直に基板を上下してやる。一枚また一枚と基板の表面に単分子層が付いてくる。この例では引き上げ時と浸漬時とで成膜分子の向きが逆になり、できた膜は二分子層を単位胞とする層状構造をもつ。この形の膜はY型膜と呼ばれる。このほか、Fig.-2(a)のように浸漬行程だけ単分子層が付くX型、(c)のように引き上げ行程だけのZ型も知られている。X・

Fig.-1 Schematic representation of the vertical dipping method.

Z型では単分子層そのものが単位胞である。

水平付着法は、水平に構えた基板をゆっくりと降ろして水面に接触させる。単分子層は水面から基板へ移行する。この操作を繰り返すとX型に相当する多層膜ができる。この方法を確立した福田らは、垂直浸漬法が典型的な成膜分子に限られるのに対し、水平付着法はタンパク、エステルなど親水基・疎水基の区別のはっきりしない成膜分子に向くことを指摘している。

LB法は常温・常圧下の成膜法であり、様々な中性・イオン性物質に適用できる。ナノメートル程度の大きさの分子からオリゴマー、ポリマー、球状タンパク、さらには紫膜のような生体分子組織の断片まで、寸法の分布は数けたにわたる。

LB膜の組成と構造が多様であることは成膜原理から明らかであろう。各種の成膜分子を取り揃え、単一成分の純粹単分子層、多成分系の混合単分子層などを素材として、同じものを累積すればホモLB膜が、違うものを組み合わせれば各種の超構造をもつヘテロLB膜ができる。Fig.-2に示したX・Y・Zの三種の型の組み合わせも考えると超構造の種類はさらに増える。

早くも1960年代初期にLB法のこのような可能性に着目し、分子間エネルギー移動・電子移動に関する様々の優れた研究を通してこのことを実証したのはKuhnと彼の弟子たちであった²⁾。このアプローチは、今日「分子工学」として知られている³⁾。提唱者Kuhnによれ

Fig.-2 Different types of structures of LB films.

ば、分子工学には分子組織化技術、すなわち、分子を操作して目的に叶う集合系を組み立てる技術が不可欠であり、機能をもつ分子集合系の設計にあたっては生体系のアーキテクチャが学ばべき手本となる。さらに彼は分子工学の一領域として分子サイズのエネルギー変換素子・情報処理素子の追求の可能性あることを指摘している^{5), 6)}。これらはまさに前に述べた近年の有機電子材料研究の薄膜化・多層化の動向を先取しており、この二つの流れの出会いが「LB プーム」となったのである。

3 LB 膜の膜質制御の問題点

LB 膜とその前駆体である水面単分子層の評価の手段は、近年、新手法の導入と開発により目覚ましく発展してきた⁴⁾。これとともに、新たな知見をもとに LB 膜の形成過程を特徴付ける各種のパラメーターを参照して良質な LB 膜を得るための様々な指針が提示されている⁴⁾。

しかしながら、それらの膜質制御指針の大部分は経験則であり、パラメーターの取り扱いが定性的なものに止まっている。この原因の一つとして、累積過程の動的な様相について知見が不足していることが挙げられよう。たとえば、LB 膜系にしばしば見られる膜面内異方性と累積過程との相関関係はほとんど理解されていなかった。

ここで、垂直浸漬法による累積過程を考えてみよう。累積の際、基板は水面を垂直に横切って上死点と下死点の間を往復する。しかしながら、水面単分子層の挙動だけに限ると、基板が上へ動くか下へ動くかはあまり問題でない。累積が進むにつれて単分子層は基板に向かって押し寄せ、次々と水面から消えてゆく。この際、単分子層は広い水面から基板という限られた領域へと絞り込まれてゆく。つまり、垂直浸漬法には一般に水面単分子層の流動や変形が付きものである。

もし水面を二次元の宇宙に見立てるなら、水面単分子層は星間物質、基板はブラックホールということになるであろう。ところで、単分子層は希薄な星間物質とは違って、凝縮膜、つまり二次元固体である。したがって、垂直浸漬法では固体の流動・変形が問題となる。

固体が外力に対してズルズルと連続的に変形する性質は塑性と呼ばれる。たとえば、身近な例ではバターや練り歯磨きの塑性がある。古来、塑性を利用して、鍛造、圧延、延伸、深絞り、引き抜きなどの加工技術が発展してきた。美術・工芸用の金箔は純金を叩き延ばして作る。その厚さは、普通のもので 10^{-7} m、薄いものでは 10^{-9} m 位で、「金 1 もんめ(匁) (3.75 g) で 8 畳敷 (13 m²)」と俗に言われるのはうそ(嘘)ではない。また、様々なプラスチックフィルムが圧延法や延伸法で製造されている。

このような塑性加工は、一般に、結晶粒の形や並び方

など、素材のミクロな組織に変化を及ぼし、その結果、機械的強度、磁性、電気伝導度などの物理的性質も変化する。このことは、累積過程に伴う流動・変形もまた単分子層のミクロな組織に何らかの変化を及ぼすことを暗示している。

4 累積過程での流動配向効果の解析

前章に述べた観点から、電子技術総合研究所のグループは LB 膜の膜面内異方性の定量記述を試み、単分子層の流動・変形に伴う分子の配向効果を 6 個のパラメーターで表す「流動配向解析モデル」を導出した^{7)~12)}。さらにこのモデルとメロシアン-脂肪酸混合 LB 膜系での実験結果と比較したところ、両者が良く一致することが確認された^{7)~11), 13)~17)}。以下にモデルの概略、実験との比較、膜面内分子配向の制御指針について述べる。

4.1 流動配向解析モデル

モデルの構成は、(1) 水面上での運動を支配する速度ポテンシャルの評価、及び、(2) このポテンシャル場における粒子の回転運動の記述の二つから成る^{7)~11)}。

垂直浸漬法の累積過程を単純化すると Fig.-3 のような模式図が描ける。速度ポテンシャルの評価のため仮定したことは、

- (1) 水面単分子層は二次元の理想流体とする。
- (2) 基板は線分状の吸い込みで代表させる。
- (3) 水面単分子層は無限に大きいとする。

である。

基板が実軸上 $-a/2 \leq x \leq a/2$ にあり、速度 v_d で累積が行われているとき、速度ポテンシャル $W=U+iv$ は

$$W(z) = -(v_d / \pi) \int_{-a/2}^{a/2} \log(z-x') dx', \quad (1)$$

The equipotential and the stream lines are shown by the broken and the solid curves, respectively.

Fig.-3 Schematic representation of the flow during the LB deposition process.

と書ける。ここに、 $U=\text{const}$ は等ポテンシャル線、 $V=\text{const}$ は流線を表す。

式 (1) で与えられる場の中での細長い粒子 (棒状分子や針状結晶など) の運動を考える。粒子の中心の速度ベクトルは $\text{grad } U$ であり、粒子長軸の配向は、 U の二次微分を要素とする速度勾配テンソル G によって生ずる中心回りの角速度 $\omega = d\theta/dt = U_{xx} \sin 2\theta + U_{xy} \cos 2\theta$ に支配される。ここに、 θ は粒子の長軸が y -軸となす角である。

粒子の並進運動に伴う速度勾配テンソル G の変化と比べて回転運動が充分速く緩和するとすれば、基板のごく近傍の ω の値だけが意味をもつ (局所熱平衡)。また、基板へ移る際、配向が凍結されるとすれば、 y -軸方向は基板の浸漬方向に一致する (配向の凍結)。この二つの仮定のもとでは、流動によるトルクと回転ブラウン運動との兼ね合いで決まる配向分布関数はボルツマン分布、

$$P(\theta) \propto \exp \{ -(\zeta G/k_B T) \sin^2 \theta \}, \quad (2)$$

で与えられる。ここに、 G は $|x| \leq a/2, y \geq 0$ における速度勾配テンソルの大きいほうの固有値で、

$$G = (4/\pi) (v_d/a) (1 - 4x^2/a^2)^{-1}, \quad (3)$$

と書ける。 ζ は粒子の回転摩擦係数で、単分子層の塑性挙動を考慮してビンガム流体の形

$$\zeta G = \zeta' G + \tau_0, \quad (4)$$

を仮定する。式 (2) の配向分布関数 $P(\theta)$ は $\theta=0$ で極大となり、浸漬方向に配向することが分かる。

光学吸収の二色比 R は、浸漬方向に平行な偏光に対する吸光度と垂直な偏光に対する吸光度の比であり、

$$R = \{ I_0 (\zeta G/2 k_B T) + I_1 (\zeta G/2 k_B T) \cos 2\alpha \} / \{ I_0 (\zeta G/2 k_B T) - I_1 (\zeta G/2 k_B T) \cos 2\alpha \}, \quad (5)$$

で与えられる。ここに、 I_i は、 i 次の変形ベッセル関数、 α は粒子の長軸と遷移双極子モーメントとの間の角である。

モデルをさらに精密化するためには、局所熱平衡と配向の凍結の二つの仮定の適用限界を検討することが必要である。流動配向をマルコフ過程として積分表示式を導出し、数値計算によってこれら二つの仮定の検討を進めている。現在までに、これらの仮定に基づく近似は水面上の分子配向挙動を必ずしも厳密に反映しないが、できた LB 膜の分子配向の定量的な記述には充分有効であるという結果が得られている¹⁵⁾。

4.2 実験との比較

Fig.-4 (a) は、実験に用いたメロシアン (DS) と脂肪酸 (アラキジン酸, C_{20}) の分子式である。[DS]: [C_{20}]=1:2 混合 LB 膜は 590 nm 付近に顕著な光学吸収 (J-バンド) を持つ。光吸収の異方性から、このバンドの遷移双極子モーメントは膜面内であって、浸漬方向

Fig.-4 (a) Chemical formula of the merocyanine dye, and (b) schematic representation of the J-aggregate.

に配向する傾向を示すことが分かっている^{18), 19)}。

また、J-バンドに随伴して DS 分子数百個に一個程度の電子スピンが見いだされる。ESR 信号は顕著な異方性を示し、線形の解析により、Fig.-4 (b) のような描像が得られた^{13), 14)}。DS の発色団は細長い会合体を形成し、その長軸は浸漬方向に配向するが、 $p\pi$ 軌道軸はこの長軸と $\theta_0 \approx 60^\circ$ の角をなす。 $p\pi$ 軌道軸と遷移双極子モーメントの直交関係により $\alpha \approx 30^\circ$ であり、光学吸収から導かれる描像と一致する。

Fig.-5 は、二色比 R を式 (3) で計算した固有値 G に対してプロットしたもので、 $a, v_d, |x|/a$ の違う試料からのデータを一括して示した一種のユニバーサル・プロットである。図中の破線は $\alpha=33.5^\circ, \zeta=5.0 \times 10^{-20} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}, \tau_0=6.2 \times 10^{-21} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ に対応し、最小二乗法で求めたものだが、二色比の実験値を再現しているだけでなく、ESR の結果とも一致する。

Fig.-5 Dichroic ratio R at 590 nm band plotted against the larger eigenvalue G of the velocity gradient tensor.

4.3 膜面内配向の制御指針

式(2)と式(5)は、無次元量 $c \equiv \zeta G/2 k_B T$ が流動配向に重要な役割を演じていることを示す^{11), 12)}。二色比 R は c と傾き角 α に支配され、 $c \rightarrow 0$ で $R=1$, $c \rightarrow \infty$ で $R = \cot^2 \alpha$ となる。分布関数 $P(\theta)$ は c のみに支配され、 c が増すほど分布は鋭くなる。

式(3)と式(4)を用いて c を書き下すと、

$$c \equiv (2/\pi) (\zeta' v_d / a k_B T) (1 - 4 x^2 / a^2) + \tau_0 / 2 k_B T, \quad (6)$$

となり、三つの無次元項を含むことが分かる。これらの項によって各種の配向制御指針が導かれる。

第一の項、 $\zeta' v_d / a k_B T$ に含まれる4個のパラメーターのうち、累積速度 v_d 、基板幅 a 及び温度 T は容易に調節できる。 v_d と a は累積操作に特有のパラメーターであり、 c に対する効果は逆である。たとえば、 v_d を倍にしたときの c の増分と a を半分にしたときの c の増分は等しい。

第二は、基板上の相対位置の効果を示す無次元項 $(1 - 4 x^2 / a^2)^{-1}$ である。この項は、 $|x|/a$ とともに増加し、 $|x|/a \rightarrow 0$ で無限大に発散する。つまり、基板の中央部より縁部の方が配向が鋭くなる。

第三の $\tau_0 / 2 k_B T$ は、ビンガム塑性に特有の効果を示す。この項のため $v_d \rightarrow 0$ の極限でも $c > 0$ であり、二色比 R は、 $\alpha < 45^\circ$ ならば常に $R > 1$, $\alpha > 45^\circ$ ならば常に $R < 1$ となる。

$x = \pm a/2$ は特異点であるが、 v_d/a を小さくすると式(6)の第一項の相対的寄与が減少し、 $v_d \rightarrow 0$ の極限では、この二点を除き位置依存性を示さなくなる。つまり、 v_d/a を充分小さくすれば、基板のほぼ全域にわたり均一な配向度が実現できる。ただし、この場合、 c はビンガム降伏値 τ_0 と温度だけに支配されるので、制御の自由度は小さくなる。

単分子層の粘弾性を表すパラメーター、 ζ' 及び τ_0 も制御の可能性がある。いずれも、ほぼ、粒子の長さの2乗に比例して増加することが知られている。したがって、ポリマーならば重合度を、針状結晶ならばサイズを大きくすれば配向度は向上するはずである。

5 おわりに

分子を操作して目的に叶う集合系を実現する分子組織化技術確立するためには、分子集合状態の構造・機能の評価から制御への展開が不可欠であることは今やこの

方面の研究に携わる者のコンセンサスであろう。最近のLB膜の研究動向に見られる定量的・解析的アプローチはこのことを如実に反映するものである。

本稿では、有機分子の組織化手法としてのLB膜作製技術という観点から解説を試み、最近の研究の中から、一例として、累積過程の動的様相の定量的・解析的把握の試みを紹介した。

末筆ながら、4章に記した諸結果は、三成尚人・多辺由佳・池上敬一・黒田新一・斎藤和裕・斎藤充喜の諸氏との共同研究の成果であることを記し、感謝の意を表したい。

[平成4年(1992年)4月10日受理]

文 献

- 1) 界面化学の成書として、例えば、日本化学会編、“新実験化学講座18界面とコロイド”，丸善(1977)
- 2) 総説として、例えば、岩本光正，中桐孝志，日本結晶学会誌，28, 88 (1986)
- 3) 有機超薄膜とその応用に関する成書として、例えば、矢部 明，谷口彬雄，増原 宏，松田宏雄，“有機超薄膜入門”，培風館(1989)
- 4) 第1回-4回LB膜国際会議のプロシーディングスとして，*Thin Solid Films*, 99 (1983), 132 (1985), 159 (1988), 178 (1989)
- 5) H. Kuhn, *Naturwissenschaften*, 54, 429 (1967)
- 6) H. Kuhn, *Thin Solid Films*, 178, 1 (1989)
- 7) N. Minari, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito, M. Sugi, *Solid State Commun.*, 65, 1259 (1988)
- 8) M. Sugi, IVA-RAPPORT 352, Ingenjorsvetenskapsakademien, Stockholm (1988) p. 87
- 9) M. Sugi, N. Minari, K. Ikegami, S. Kuroda : Proc. Annual Int. Conf. IEEE/EMBS, New Orleans, Louisiana, Nov. 4-7, 1988 (IEEE, 1988) p. 1001
- 10) N. Minari, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito, M. Sugi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 58, 222 (1989)
- 11) M. Sugi, Y. Tabe, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito, Proc. 8th Symp. Future Electron Devices, Tokyo, Japan, Oct. 30-31, 1989 (R & D Association for Future Electron Devices, 1989) p. 183.
- 12) M. Sugi, N. Minari, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito, *Thin Solid Films*, 178, 157 (1989)
- 13) S. Kuroda, K. Ikegami, M. Sugi, S. Iizima, *Solid State Commun.* 58, 493 (1986)
- 14) S. Kuroda, K. Ikegami, M. Sugi, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, 190, 111 (1990)