有機薄膜

杉 道 夫

電子技術総合研究所 超分子部分子機能研究室 〒305 茨城県つくば市梅園 1-1-4

(1989年7月12日 受理)

Organic Thin Films

Michio SUGI

Molecular Electronics Section, Supramolecular Science Division, Electrotechnical Laboratory
1-1-4 Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

(Received July 12, 1989)

最近の約 10 年の有機薄膜研究の展開において成膜手法の著しい多様化が注目される。有機物を対象とする在来手法に加えて、無機薄膜の作製法の転用が広範に行われてきた。本稿では、 μm 以下の膜厚、いわゆる有機超薄膜を対象を限り、主たる手法について、その特徴と近年の成果を膜系中での分子配列・配向制御と多層化の観点から概観し、将来の課題について触れる。

1. 序

マイクロエレクトロニクスの主役は、現在、シリコンに代表される無機半導体である。完全性の高い半導体結晶を育成し、それに微細加工を施す技術は、止まるところを知らず発展を続けている。メモリー集積回路では、すでにメガビット時代を迎え、微細加工では、クォーターミクロンがクリアされつつある。

微細加工技術は二次元面内に止まらず、垂直方向の多層化や三次元化が研究開発の課題とされるようになり、完全性の高い半導体結晶薄膜を作製する方法が最近著しく進歩した。SOI (silicon on insulator) とか SOS (silicon on sapphire) などの言葉も今では馴染みの深いものとなっている。

無機半導体の育成技術とプロセス技術の華々しい展開に比べて、有機電子材料の進歩は余り目立たないが、具体的な事例に即して考えてみると、着実な進展があったことが明らかになる¹⁾。

液晶表示装置 (LCD, liquid crystal display) は、電力消費量の少なさのためデジタル時計、ポケット・カルキュレーター、電子手帳など小型の携帯用機器に好んで用いられてきたが、高性能化、大面積化が進むとともに、液晶テレビジョンやラップトップ型パーソナル・コ

ンピューターが誕生した。電子複写機も中型、小型のもの、有機光導電体 (OPC, organic photoconductor) を用いたものが多くなっている。また、オーディオ機器には強誘電性の高分子膜が用いられている。これらは、30 年前には存在しなかったもので、当時、有機電子材料といえば、電線の被覆、回路基板あるいはコンデンサーの誘電スパーサーなど、もっぱら絶縁材料であった。

先端的な分野としては、近年、有機物でありながら高い導電性を示す材料、すなわち、導電性高分子や電荷移動型錯体などの合成金属の研究が盛んであり、常温超伝導の夢の実現や蓄電池への応用などの期待が寄せられている。また、オプトエレクトロニクスの分野では、在来は無機材料と比べ有機非線形光学材料が有利となる可能性があることが指摘され、有機物を用いた光能動素子の実現の期待から研究は活況を呈している。さらに、酵素、抗体などの生体高分子の特異機能を利用したバイオセンサーの研究開発も活発に進められている。

有機物を絶縁材料として使う場合、材料の内部のミクロな秩序は余り重要ではない。有機物は、通常、優れた絶縁体であり、どのような形で利用するにせよ、主流は加工が容易な非晶質系の高分子材料であった。これに対して、絶縁性を超える機能をめざす、いわゆる機能性材料では、分子あるいは分子領域を高秩序に配列・配向さ

せてやる必要があることが多い²⁾。たとえば、ポリフッ化ビニリデン薄膜では、強誘電性を得るためタクトシティーを制御することが必須であり、また、電荷移動型錯体では、スタックの形成は金属導電性のため必要条件である³⁾。

マイクロエレクトロニクスでは、すでに述べたように薄膜化・多層化への動向が顕著であり、有機材料もその例に洩れない。バルク材料からスタートし、延伸・圧延などの二次加工で薄膜の形にするときには、加工性と分子の配列・配向秩序とは一般にトレードオフの関係にある。結晶化度を高めれば材質が脆くなり加工に耐えなくなる。

未来志向の研究として、無機半導体の分野では、素子の寸法が分子や原子の次元に迫るときに期待される物理現象を利用しようとする、いわゆる量子効果デバイス、あるいは、微細効果デバイスが研究対象とされるようになってきた。有機材料の領域でこれと呼応するのが、分子電子デバイス⁴⁾やバイオチップ⁵⁾であろう。“分子あるいは分子領域に起こる現象”の利用をはかる分子エレクトロニクスの概念⁶⁾の起源は古いが、永年、日の目を見ることがなかった。分子エレクトロニクスの概念の再発見は、近年の分子電子デバイス構想とバイオチップ構想によるいささか唐突なインパクトによるところ大である。しかしながら、このインパクトは比較的速やかに収まり、両構想は厳しい批判⁷⁾にさらされて色褪せた。これらの構想に不足していたものは、巨視的領域から分子領域へ迫る具体的指針と分子領域での構成要素間の位置制御へ至る道程の展望であった。

最近の機能性有機超薄膜の研究は、厳しい批判を踏まえたうえで、分子エレクトロニクス概念の再生へ向けての第1歩としての意義もあわせもつものである⁸⁾。有機薄膜の作製法は、従来の伝統的な手法とその発展技法に加えて、各種の無機薄膜の作製技術の転用によって著しく多様になってきている。

伝統的手法には、プラスチックフィルムの成膜法として、キャスト法、溶融押出法、圧延法、切削法、延伸法などが用いられている⁹⁾。これらの方法は、工業上重要であるが、作製される膜は、一般に、基板上に形成されるいわゆる薄膜とは趣を異にする。

また、基板上の膜の作製法では、コーティング法が重要である。たとえば、図1に示したようなカラー写真フィルムの各原色の感光層、ハレーション防止層など多層構造は、この手法を駆使して作られている¹⁰⁾。しかしながら、コーティング法では、普通、膜厚が μm オーダーを超える比較的厚手の膜が作られる。

ここでは対象をサブミクロンオーダーの膜厚の成膜法

図1 カラー写真フィルムの断面¹⁰⁾。コーティング法による多層構造の例。

表1 有機超薄膜作製法^{11,12)}。

成 膜 エ ネ ル ギ ー 小 ↓ 大	1) 界面吸着法	気相吸着法 液相吸着法 単分子累積法 (LB 法)
	2) 蒸着法	熱蒸着, レーザー蒸着 MBE イオン化蒸着
	3) 電着法	電気鍍金 電解重合
	4) スパッター法	マグネトロンスパッター イオンビームスパッター
	5) CVD法	熱 CVD 光 CVD プラズマ CVD

に限り、主要な手法について、多層化と分子領域での配列・配向制御の観点から過去10年の進歩を示す若干の事例を概観する。

2. 各種の成膜技術

表1に各種の成膜手法を示す^{11,12)}。有機物は、一般に無機物より分解しやすいので、成膜の際に投入されるエネルギーの大きさは、手法の特長や限界を知るための大切な指標である。成膜エネルギーの大きさは、おおよそ室温雰囲気における熱平衡状態からの隔たりに対応していると考えられるからである。表には、各手法が熱平衡からのずれの小さい順に並べられている。

2.1 界面吸着法

界面吸着法では、図2に示すように、吸着現象が利用される¹³⁾。成膜には、普通、一端が反応性、他端が非反応性の分子を用いる。

反応性端は基板表面に化学吸着し、結合エネルギーは20~100 kcal/mol であるが、非反応性端の場合は物理吸着で、結合エネルギーの値は一般に10 kcal/mol 以下である。この結合エネルギーの差のため、物理吸着した分子は化学吸着したものより離脱しやすい。基板表面は次第に化学吸着した分子で覆われ、その結果、配向が揃った単分子層が形成されることになる。

単分子層を気-固界面に形成するのが気相吸着法、液-固界面に形成するのが液相吸着法である。

図2 気相および液相吸着法の原理¹³⁾。

これに対し、いわゆる LB 法、すなわち単分子累積法¹⁴⁾では、気-液界面を用い、成膜分子も、一般に気相への蒸気圧および液相への溶解度がほとんどゼロのものを使用する。一旦、気-液界面に形成した単分子層を操作して固体表面に移すことと共に LB 法の顕著な特徴である。

界面吸着法のうち、気相吸着法は普通減圧下で行なわれ、また十分な蒸気圧を得るため成膜分子を加熱する場合も多く、蒸着法と厳密に区別することは困難なので、次節で一括して扱うことにする。LB 法および液相吸着法はこれと対照的に、一般に常温・常圧付近で行なう。したがって、原材料と産物である膜との間の成膜過程に起因する化学組成の差が少なく、生体分子やイオン性有機物といった分解しやすい物質にも比較的安全に用いることができる。

2.1.1 液相吸着法

図2に示したように、この種の方法では吸着過程は単分子膜の形成を以て終了する¹³⁾。基板の表面は非反応性端の原子団によって覆い尽くされるからである。このため、各単分子層の層状秩序を保ちながら積み重ね、多分子膜を形成するには何らかの工夫が必要である。ここ10余年来の Sagiv らの一連の研究¹⁵⁻¹⁷⁾は、この線にそった試みの代表例である。

直鎖飽和脂肪酸やパーフロロカルボン酸が、分子のカルボキシル末端基と酸化物基板とのイオン結合によって吸着するのにに対し、オクタデシルトリクロロシラン $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$, OTS) は、図3に示したように、単分子層の形成に際して、非水溶媒中の微量の水分と反応して塩化水素を発生し、酸素を介して基板と結合するだけでなく、分子同志も Si-O-Si 結合で結ばれたシロキサン誘導体ポリマーとなる^{15,16)}。このようなポリマー単分子層は、少々手荒い化学処理にも耐えてくれそうである。Sagiv らは、ここから新たな多層化手法を発展させた¹⁷⁾。

図3 液相吸着法によるシロキサン誘導体単分子膜の形成¹⁵⁾。 図4 液相吸着法による多分子膜の形成¹⁷⁾。

図4に多分子膜の形成の一例を示す¹⁷⁾。シラン系成膜分子は、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{SiCl}_3$ ($n=13, 14$) である。上例の OTS と違ってアルキル基の末端 ω 位に二重結合がある。

多層化には、操作(1)吸着単分子層の形成、および操作、(2)表面の活性化を交互に行なう。(1)では OTS の場合と同様、成膜分子の非水溶媒溶液に基板を浸漬する。(2)では ω 位の二重結合を開く。すなわち、 $\text{CH}_2=\text{CH} \rightarrow \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ なる反応を起こさせる。二つの操作を、(1)→(2)→(1)→(2)……と繰り返す、膜厚を単分子層1枚分ずつ増してゆく。単分子層は、層間・層内とも Si-O-Si 結合で結ばれ、強固な多分子層が形成される。

2.1.2 単分子累積法 (LB 法)

単分子累積法 (LB 法) は図5に示すように、それ自体、単分子層を構成単位とする多層化手法の可能性を持つ成膜法である¹⁴⁾。LB 法が含むこの可能性を大きく捉え、分子組織体の構成技術として活用したのは Kuhn らである¹⁸⁾。1962年に始まる彼らの一連の著名な研究を支える思想は、すでに1966年9月ウィーンで開かれた Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aertzte

図 5 多層化法としての単分子累積法 (LB 法) の効用¹⁸⁾。

第 104 回会議における Kuhn の講演, “単分子累積膜におけるエネルギー移動”¹⁸⁾の冒頭に次のように述べられている。

“今日, 化学者は, 大小さまざまな分子を計画どおり段階を踏んで原子から組み立てることができるが, さまざまに作り分けた分子を次々と集積して予定どおりの秩序をとらせることには成功していない。しかしながら, 生体組織では, 分子は高度な秩序系を形成しており, 幾つかの分子が機能単位となって協調動作している。つまり, その分子配列に特有な特性を発現している。したがって, 所与の構造をもつ分子集合体を作製することは, 化学者にとって最も重要な長期目標の一つである。

分子を次々と集積して生体組織を模倣する努力が重ねられるであろう。たとえば, 葉緑体のモデルやミトコンドリアのモデルを作る試みである。他方, 天然の手本とは別に, 想像の所産としての何らかの分子配列を作る努力もなされるであろう。そのような集合体のなかで, 分子は, その配列で決まる有用な特性, たとえば, 情報の蓄積や処理に役立つ特性を発現し, その結果, 部品が分子次元にまで縮小された器械が現われることになる。

この遠大な目標に向かう努力には, さまざまな途が考えられるが, 一つの可能性は, A 分子の単分子層を基板に積み, それを B 分子の単分子層で覆い, さらにその上に C 分子の単分子層をおく, というやり方である。こうすれば簡単な分子秩序系ができる。配列は, 少なくとも膜面に垂直な方向には予定どおりの分子領域の秩序を持つことになる。……”

一読して明らかなように, ここには現在の LB 膜関連の研究, すなわち, LB 法の利用による各種の試みの主要な動向が先取されている。LB 法が, 約 10 年前, 分子電子デバイス, バイオチップなどの未来技術の概念の提案とともににわかに各方面からの注目を集め, その後, これらの提案が厳しい批判にさらされて色あせても, LB 膜関連研究がなお活況を呈しつつけている理由は, ここに見いだされる。

LB 膜関連研究のこの 10 年の進展は著しく, その領域は多岐にわたるようになった。それらは, 1) 新規成膜分子の導入・開発と導電性など新機能の実現¹⁹⁾・高機

能化, 2) LB 成膜プロセスの解析²⁰⁾および LB 法の改良・拡張^{21,22)}, 3) LB 膜およびその前駆体たる水面単分子層の構造・機能評価^{23,24)}, 4) LB 膜系での複合機能の発現および, 素子プロトタイプの試作^{24,25)}等である。

個々の事例は紙面の関係から割愛せざるをえない。詳しくは, Thin Solid Films 誌 68 巻 (1980) の LB 膜特集号²⁶⁾, および以後同誌の特集号として刊行されている LB 膜国際会議プロシーディングス²⁷⁾を参照されたい。

第 1 回 LB 膜国際会議は, 1982 年イギリスのダーラムで開催され約 50 件の発表があった。以来, 発表論文数は回を追うごとに増加し, 本年 4 月わが国のつくば市で開催された第 4 回会議では約 250 件の論文が発表された。

2.2 蒸着法

蒸着法は, 減圧下で昇華させた成膜物質を基板上に堆積することによって薄膜をうる^{1,2,28)}。早くから光学レンズの表面に反射防止層を形成するのに使われ, 工業技術として高度な発達を遂げてきた方法である。膜厚と屈折率が制御されたフッ化マグネシウムや酸化チタンなどの, いわゆる反射防止膜は光学製品の性能向上に重大な意義をもつ²⁸⁾。

エレクトロニクスの分野においても, デバイスの入出力端子や配線の形成に, 蒸着法は不可欠の技術である^{2,28)}。さらに, このような半導体材料をサポートする脇役ばかりでなく, 近年には, たとえば磁気記録媒体としてのメタルテープのように蒸着膜自体が主役を努めるものも実用化されている。

蒸着法による有機薄膜作製の試みは, 無機薄膜の製法としての蒸着法が成熟した段階で, その転用として開始された²⁹⁾。無機物と比べたとき有機物は, 一般に分解しやすい。多くは, 高々 300°C 程度で熱分解する。耐熱性の優れたポリイミドですら 400°C 程度が限度である。また, 良く知られたことであるが, イオン性有機物は昇温する際, 融解や昇華する前に分解する例が多い。蒸着用有機成膜分子として中性分子, とりわけ堅牢な分子骨格を持つフタロシアニン系色素 (図 6 参照) が好んで用いられるのは, このためであろう。

図 6 フタロシアニン系色素の例, 銅フタロシアニン (左) と亜鉛フタロシアニン (右)。

蒸着過程での成膜分子の蒸発・昇華温度は無機物の場合と比べて、一般にかなり低い。たとえば、堅牢性の劣るメロシアン系色素の場合、蒸着温度は250℃を越えない^{30,31)}。このことから、すでに述べたように蒸着法と気相吸着法との区別は付け難くなる。

近年の研究によれば、単分子膜や単分子層を単位とする多分子膜を蒸着法で作製することが可能である³²⁾。たとえば、脂肪酸やその金属塩について、基板温度や成膜速度を制御することにより、Y型LB膜の二分子単位胞と同様な多層構造が形成されることが報告されている(図7参照)^{33,34)}。また、適当な単結晶基板を選べば、エピタキシャル成長によって結晶性薄膜を形成することも可能である²⁸⁾。

蒸着法では、従来は専らフィラメントやボートに電流を流し、ジュール熱を発生させて加熱する抵抗加熱法が用いられたが、近年、レーザーを利用した加熱法、成膜分子のクラスターをイオン化して基板に衝突させて成膜するイオン化蒸着法が導入されるなど、無機薄膜作製法の進歩に呼応して多彩な展開を示している^{1,2)}。

Ⅲ-V族およびⅡ-VI族の化合物半導体の薄膜結晶の作製や超格子構造の形成の活用されているMBE法(分子線エピタキシー法)は、蒸着法の発展の一つの極致であり、精密に制御された多元蒸着により、基板上に単原子層、または単分子層単位で結晶を成長させる方法である²⁸⁾。有機成膜物質へのMBE法の適用も近年始められ、既に高度な結晶性を示すフタロシアニン薄膜の作製などが報告されている³⁵⁾。

2.3 電 着 法

電着法は、成膜分子の溶液を電気化学セルに入れ、電圧を印加して一方の電極に堆積させて薄膜を得る方法である。工業技術として広範に用いられ、電気鍍金法と電解重合法とに大別される²⁾。

電気鍍金は、元来、金属薄膜の形成に広く用いられてきた。有機薄膜については電着塗装が著名な応用例であるが、クロロフィルなど生体関連物質の成膜にも用いられるようになっている³⁶⁾。一般に、 μm オーダーの比較的厚手の膜が作製されており、単分子層を単位とする層

図7 蒸着法によるLB膜類似の多分子膜の形成³⁴⁾。

図8 電解重合法に用いる単量体成膜分子の例。チオフェン(左)、3-メチルチオフェン(中)、ピロール(右)。

状構造などの高度の分子配列秩序の形成の報告例は見当たらない。しかしながら、将来データの集積とともに、成膜分子に即して適正条件の割り出しが進められ、高秩序膜の形成が可能となることが期待される。

電解重合法は、単量体成膜分子を支持電解質とともにアセトニトリル、ジクロロエタンなどの非水溶媒に溶かし、陽極酸化反応によって重合させ、陽極表面に高分子薄膜を形成する方法である^{1,2)}。図8に、単量体成膜分子の例を示す。チオフェン、ピロール、およびそれらの誘導体を用いた導電性高分子薄膜の形成は、代表的な適用例である。

印加電圧の制御により、ドーピング、脱ドーピングが可能であることから、蓄電池としての応用や、これに伴う膜の色相変化の表示素子への応用などが企てられ、また、多層化とドーピング制御によるp-n接合の作製など、この10年、研究は著しく進展した³⁷⁾。さらに、近年この方法で、各種の機能性分子³⁸⁾やタンパクなどの生体高分子³⁹⁾を取り込んだ導電性高分子膜が作製できることが示され、新たな固定化法として注目されている。

2.4 スパッター法

成膜物質を加熱することによって蒸発させる蒸着法に対して、スパッター法では標的の形に成形した成膜原料(ターゲットと呼ぶ)に加速した粒子を衝突させ運動量を与えて蒸発させる^{1,2,28)}。加速粒子としては、多くは、アルゴンなどの不活性ガス種が用いられるが、反応性のガス種を用いる方法も知られている。反応性スパッター法と呼ばれ、基板上には成膜原料と化学組成の異なる反応生成物の薄膜が形成される。

スパッター法には、粒子のイオン化過程と電界中での加速過程が含まれ、それぞれ、様々な方式が提案されている。たとえば、ペニング放電を利用するマグネトロンスパッター法、イオンビームを加速してターゲットに衝突させるイオンビームスパッター法である。

有機薄膜の作製法としては、成膜物質が苛酷な条件にさらされるため、生体関連分子のみならず、機能性分子への適用には多くの困難が伴うと考えられる。成膜原料の化学組成が成膜過程で好ましくない方向に変化する可能性がある。しかしながら、この制約はまた、界面吸着法に代表される穏やかな条件の成膜法に見られぬ長所でもある。すなわち、化学組成の変化を積極的に活用し、

未知の材料を創製することが可能である¹¹⁾。

2.5 CVD 法

成膜原料に熱エネルギーを与えて化学反応を誘発させ、生成物を基板表面に析出させる方法を CVD (chemical vapor deposition) 法と呼ぶ。シリコンやガリウムヒ素の薄膜の作製は良く知られた例である^{1,2,28)}。化学反応の様式によって、成膜原料に化合物を用い単体の薄膜を得る熱分解法、還元法、化合物の薄膜を形成する反応法に分類される。

有機薄膜の形成法としては、プラズマ重合法の名のもとに高分子薄膜が作製されている。単量体ガスまたは単量体分子をふくむ混合ガスのなかでグロー放電を起こさせて重合体薄膜を得る。プラズマ重合膜は、その架橋構造のため、耐熱性、耐薬品性にすぐれ、ドライ成膜レジストや各種の保護膜への応用が進められ^{1,2)}、今後一層工業的な重要性は増して行くと思われる。

プラズマ重合は、各種の副反応を伴うことが多い。このため、単量体セグメントの配列・配向、あるいはタクティシティの制御は困難である。今後とも、高品質アモルファス超薄膜としての特徴を活かした応用が主流であろう。

3. 結 語

有機薄膜に関するこの 10 年の進歩を示す顕著な動向として作製技術の多様化に注目し、サブミクロンオーダーの膜厚の、いわゆる超薄膜の作製法として、1) 界面吸着法、2) 蒸着法、3) 電着法、4) スパッター法、および 5) CVD 法をとりあげて概観した。

蒸着法、スパッター法および CVD 法は無機超薄膜の作製に多大な成功を収めた手法の有機物への転用であり、多層化手法として有望だが、蒸着法を除き、やや事例が限られている。これらの手法は成膜時の熱平衡からのずれが比較的大きく、同一の成膜分子を用いても産物としての膜の化学組成は作製条件に依存して大幅に相違することがある。このため、個々のケースの成膜パラメーターの最適化は、無機物の場合以上に人手と時間を要することになるであろう。また、有機分子が多種・多様であることから、スクリーニングの対象範囲は広い。しかしながら、無機薄膜での事例、たとえば、アモルファス Si 膜の高品質化の進展に照らして考えると、一旦目標が定まり、有望な成膜物質の割り出しが行なわれた場合、データベースの充実とともに加速的な進歩が期待されよう。また、これらの手法はいずれも乾式の成膜法であり、水を用いる湿式の手法と比較して汚染の危険が少なく、在来の無機半導体加工技術との整合が良いという利点を持つ。

電着法はタンパク固定化法としての報告例もあり、蒸着法と比較して、より穏やかな成膜法であると考えられる。しかしながら、分子配列・配向制御と多層化の手法としては事例は少ない。今後の展開に期待したい。

界面吸着法は、気相法をのぞき、電着法よりさらに穏やかな方法である。常温・常圧またはそれに近い条件下で用いられ、成膜物質の化学組成は通常よく保存され、生体高分子の薄膜化にも適している。分子配列・配向の制御も他の手法より優れているが、成膜分子の形状に制約がある。一般に、長鎖アルキルをもつ界面活性型の分子が使われるが、このことが配列・配向の制御性を与えている。長鎖アルキルは、しばしば、膜中では機能の向上の妨げになるが、鎖長を節約すると制御性が低下する。これに関して、近年 LB 膜において、成膜後の二次処理によって長鎖アルキル成分を除去する方法が提示されるなど、この二律背反の解決に向けて探索が始められている^{40,41)}。分子次元での多層化の手段としては、依然 LB 法が優位を保っている。

序章で述べたように、有機分子のもつ可能性を有効に活用するため、薄膜化は一つの重要なキープポイントである。各手法において、近い将来の実用化に向けて研究が行なわれる一方、長期目標への歩みも進められるであろう。20 余年前、Kuhn は LB 法のもつ分子組織体の構成技術としての可能性に着目した¹⁸⁾。“さまざまに作り分けた分子を、次々と集積して、予定どおりの秩序をとらせる”ための技術を作り上げることは、有機薄膜作製技術に共通する究極の課題である。この点において、筆者は、各手法の競合的側面よりも相補的側面を強調したい。

文 献

- 1) 成書として、たとえば、“有機エレクトロニクス材料”，谷口彬雄編，(サイエンスフォーラム，1986)；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）。
- 2) 成書として、たとえば，“機能性薄膜プロセス技術集成”，南日康夫，相沢益男編（リアライズ，1986）。
- 3) 鹿兒島誠一編著：“一次元電気伝導体”，第3版（裳華房，1986）。
- 4) F. L. Carter: “The NRL Program on Electroactive Polymers”, First Annual Report, ed. by L. D. Lockhart, Jr., NRL Memorandum Report 3960 (1979) p. 121.
- 5) J. H. McAlear and J. H. Wehrung: US Patent 4, 103, 064 (1978).
- 6) “図解半導体辞典”，菊池 誠，垂井康夫編（日刊工業，1968）p. 290.
- 7) たとえば，R. C. Haddon and A. A. Lamola: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 82, 1874 (1985).

- 8) たとえば, “Molecular Electronic Devices”, ed. by F.L. Carter, R.E. Siatkowski and H. Wohltjen (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1988).
- 9) 成書として, たとえば, “プラスチックフィルム—加工と応用—” プラスチックフィルム研究会編 (技報堂, 1971).
- 10) 菊池真一: “写真化学”, 第4版, 共立全書 21 (共立出版, 1976).
- 11) 科学技術庁研究調整局: 新材料創製のための素材のハイブリッド化に関する報告書 (1985) p. 58.
- 12) 雀部博之: 応用物理 **56**, 146 (1987).
- 13) C. W. Wilmsen and J. C. Robertson: *Thin Solid Films* **29**, 185 (1975).
- 14) 界面化学の成書として, たとえば, “新実験化学講座 **18**, 界面とコロイド” (丸善, 1977).
- 15) E. E. Polymeropoulos and J. Sagiv: *J. Chem. Phys.* **69**, 1836 (1978).
- 16) J. Sagiv: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 92 (1980).
- 17) L. Netzer, R. Iscovic and J. Sagiv: *Thin Solid Films* **99**, 235 (1983).
- 18) H. Kuhn: *Naturwissenschaften* **54**, 429 (1967).
- 19) たとえば, 導電性 LB 膜の研究の総説として, 中村貴義, 川端康治郎: 固体物理 **24**, 359 (1989).
- 20) たとえば, 累積操作に伴う流動配向効果について, N. Minari, K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito and M. Sugi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 222 (1989).
- 21) 桑原偉男, 宮田清蔵: 信学技報 **87**, OME 87-1 (1987).
- 22) B. R. Malcolm: *J. Phys. E. Sci. Instrum.* **21**, 603 (1988).
- 23) 総説として, たとえば, 宮野健次郎: 応用物理 **55**, 897 (1987).
- 24) 成書として, たとえば, “LB 膜とエレクトロニクス”, 福田清成, 杉 道夫, 雀部博之編: (シーエムシー出版, 1986).
- 25) 総説として, たとえば, M. Sugi: “Molecular Electronic Devices”, ed. by F.L. Carter, R.E. Siatkowski and H. Wohltjen (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1988) p. 441; 斉藤和裕, 杉 道夫: 電学誌 **108**, 1023 (1988).
- 26) *Thin Solid Films* **68** (1980).
- 27) *Thin Solid Films* **99** (1983); **132~134** (1985); **159-160** (1988).
- 28) 薄膜一般に関する参考書として, たとえば, “薄膜ハンドブック” 日本学術振興協会第 131 委員会編 (オーム社, 1983).
- 29) 蒸着法による機能性有機超薄膜作製の初期の事例について, たとえば, H. Meier: “Organic Semiconductors” (Verlag Chemie, Weinheim, 1974).
- 30) D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw and C. Fishman: *Appl. Phys. Lett.* **32**, 5982 (1978).
- 31) K. Iriyama, M. Shiraki, T. Tsuda, A. Okada, M. Sugi, S. Iizima, K. Kudo, S. Shiokawa, T. Moriizumi and T. Yasuda: *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **19-2**, 173 (1980).
- 32) 総説として, たとえば, 岡田正和: 応用物理 **57**, 587 (1987).
- 33) V. K. Agarwal, Y. Igasaki and H. Mitsuhashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 2327 (1976).
- 34) M. Mitsuya, Y. Taniguchi and M. Akagi: *J. Colloid Interface Sci.* **92**, 291 (1983).
- 35) H. Sasabe, T. Wada, M. Hara, T. Furuno, Y. Aoyagi and A. Yamada: “Molecular Electronic Devices”, ed. by F.L. Carter, R.E. Siatkowski and H. Wohltjen (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1988) p. 57.
- 36) C. W. Tang and A. C. Albrecht: *J. Chem. Phys.* **63**, 953 (1975).
- 37) 総説として, たとえば, 佐藤正昭, 田中 進: 高分子 **37**, 538 (1988).
- 38) T. Shimidzu, T. Iyoda, A. Ohtani, M. Ando and K. Honda: “Molecular Electronic Devices”, ed. by F.L. Carter, R.E. Siatkowski and H. Wohltjen (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1988) p. 599.
- 39) M. Aizawa, K. Owaku, M. Matsuzaka, H. Shinohara and Y. Ikariyama: Paper presented at 4th International Conference on LB Films, Tsukuba, 1989.
- 40) M. Suzuki, M. Kakimoto, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto and T. Hino: *Chem. Lett.* **1986**, 395 (1986).
- 41) M. Uekita, H. Awaji and M. Murata: *Thin Solid Films* **160**, 21 (1988).