有機超薄膜の変位電流およびトンネル電流

岩 本 光 正・久 保 田 徹・真 島 豊

東京工業大学工学部物理工学科 〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(1991年2月1日 受理)

Displacement Current and Tunneling Current in Organic Ultra-Thin Films

Mitsumasa IWAMOTO, Tohru KUBOTA and Yutaka MAJIMA

Department of Physical Electronics, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology
2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

(Received February 1, 1991)

有機分子膜を流れる電流には、大きく分けると変位電流とトンネル電流がある。変位電流の検出には短絡回路が用いられるが、電極と分子膜との接触は必ずしも必要ではない。その上、種々の外部刺激（圧力、熱、光など）を加えたときの分子の動的な挙動にともなって流れる電流が単分子膜においても計測されるので、分子膜の極限の機能を引き出すことが可能となる。この方法による電流検出は原理的に分子レベルのオーダーで実現可能であるので、分子エレクトロニクスの基盤技術の一つとして重要になると思われる。一方、トンネル電流の検出では、電極と膜との接触が必要であるので、膜質の良い分子膜を作製することが重要となる。ポリイミド LB 膜では膜質が極めて良いので、トンネル接合素子への応用が期待できる。

1. ま え が き

有機分子膜に外界より刺激（熱、圧力、電界、光など）が加えられた時、電極より注入された電子が電界に沿って膜内を移動したり、膜内で生ずる構成分子の動的挙動や電子移動等に伴って有機分子膜の構造や状態が変化すると予想される。これらの情報を外部出力として電気的に検出可能にすることは分子膜に関するより詳細な知見を得る上で重要である。特に極限の厚さの単分子膜の電気信号を検出することは分子レベルでの電子素子実現のための基盤技術として重要と考えられる（図 1）¹⁾。

いま、外部出力信号として電流により検出する場合を考えてみよう。電気磁気学の教えによれば、有機分子膜を横切って流れる電流には、Maxwell の方程式から想

定されるように変位電流と伝導電流の 2 種類が存在する。すなわち、外部刺激（熱、圧力、電界、光など）により、膜内の荷電粒子（トラップ電子、双極子など）が微視的に変位することにより流れるのが変位電流である。一方、閉回路中に置かれた電源により分子膜に加えられた電界によりキャリアー（電子、正孔）が輸送されることで流れるのが伝導電流である。そして、前者は時間的にみて荷電粒子が微視的に変位している間だけ流れるのに対して、後者は定常電流として流れ続けるという際立った違いがある。

ところで、前者の変位電流では、膜内の荷電粒子が微視的に変位することにより、電極に収束する電束密度の変化が生ずるとき流れる。したがって、変位電流の検出には必ずしも有機分子膜と電極との接触を必要としない（図 2(a)）。このことは伝導電流の検出との大きな違いであって、非接触で単分子膜の構成分子の動的な挙動が検出可能なことを示唆している。

筆者らはこの点に着目し、今までに水面上での単分子膜の評価技術として変位電流検出システムを開発してきた。そこで本報告では、変位電流検出の立場からは、開発したシステムと分子レベルでの電子素子実現のための

図 1 単分子膜への入出力の概念図。

図 2(a) 単分子膜の変位電流測定。(分子膜と電極との接触を要しない。
(b) 単分子膜のトンネル電流測定。(分子膜と電極との接触を要する。)

基盤技術となる光-変位電流変換への応用について述べてみたい。

一方、後者の伝導電流では、外部電界により一方の電極より注入された電荷（電子，正孔）が膜内を横切って他の電極に移動することで流れるので，膜内部は実質的な電荷の移動を伴う。したがって，分子膜のトンネル電流を検出するためには，厚さが数 nm 程度の分子膜と電極との接触が不可欠である（図 2 (b)）。そのため，欠陥密度の極めて低い良質な電気絶縁超薄膜を作製することがまず重要となる。

ポリイミドは電気絶縁材料の分野で永年にわたり研究され，その優れた絶縁性が各所で認められている²⁾。今までに筆者らは，このポリイミドを LB 法を用いて作製し^{3,4)}，この膜が 1 層あたりの膜厚 0.4 nm という分子オーダーで膜厚制御された欠陥密度の極めて低い超薄膜であることを見いだしてきた。そこで，伝導電流検出の立場からは，ポリイミド LB 膜のトンネル電流とトンネル接合素子への応用を述べてみたい。

2. 単分子膜の変位電流

2.1 測定原理と変位電流^{1,5,6)}

いま，図 3 のように電極 1 の下の水面上に水面より垂

直方向に μ_{zi} ($i=1, 2, \dots, N$) の双極子能率の大きさを持った N 個の分子が存在する場合を考えてみよう。電極 1 と電極 2 とが短絡されているものとすれば，電極 1 面上に誘起される誘導電荷 Q は N 個の双極子の重ね合わせにより次式のようにになる。

$$Q = -N\mu_z/d - \epsilon\epsilon_0\Phi_s/d \quad (1)$$

ただし， ϵ_0 ：真空誘電率， ϵ ：空気比誘電率， d ：電極 1 と水面の間の距離， S ：電極 1 の面積， Φ_s ：水面の電位， μ_z ： N 個の分子の水面に対して垂直方向の双極子モーメントの大きさの平均値。

ここで，図 3 に見られるように N 個の双極子は水面上で面内に均一に並んでいる必要のないことを特に注意しておきたい。つまり，(1)式で与えられる誘導電荷 Q は単分子膜の欠陥の存在の有無にかかわらず，電極下の分子数で定まる。以上のように電極 1 と水面上単分子膜とを接触させなくても電極 1 には電荷 Q が誘導されており，このことが本報告で述べるような非接触での単分子膜の変位電流計測システムの実現を可能としている。

さて，水面上に展開した単分子が占めるトラフの有効面積 S_w が減少方向に変化する場合を考えてみよう。すなわち，圧縮により S_w が変化するに伴い水面上の分子

図 3 水面上単分子膜の変位電流測定装置。

の分子密度や分子の配向状態が変化する。このとき、電極1に誘導された電荷 Q は圧縮と共に変化する。したがって外部閉回路には、電荷 Q が変化する結果として変位電流 $I(t)$ が流れる。

以上の考察から、外部閉回路電流は(2)式を時間微分して得られ、次式で与えられる⁶⁾。

$$I(t) = (\mu_z/d) dN/dt + (N/d) d\mu_z/dt + (\epsilon\epsilon_0 S/d) d\Phi_s/dt \quad (2)$$

(2)式から、電極下の分子の数が増加する時、分子の双極子能率が変化する時、そして水面の界面電位が変化する時にだけ電流は流れることが分る。つまり、水面上で圧縮に伴い単分子膜を構成する分子が動的に変化する場のみ変位電流は流れる事になる。しかし、多くの場合、膜圧縮に伴う界面電位は大きく変化せず、分子の動的な挙動に伴う変位電流(第1項と第2項)のみが流れる⁷⁾。

以上述べてきたように、水面上の分子を圧縮したとき(拡張したときも同様)、膜内の分子の動的な変化の過程を分子の双極子能率の垂直成分の変化を通して変位電流により捉えることが可能である事が分る。とくに変位電流は水面上の単分子膜の分子状態が動的に変化する間だけ流れるので、フェムトアンペアオーダーの極めて高感度な電流測定が可能となる^{8,9)}。

なお、(2)式に従って電流が流れるので水面上単分子膜の構成分子の双極子能率の垂直成分 μ_z を見積ることも可能であり、結果は次の様になる^{5,10)}。

$$\mu_z = d\Delta Q/N \quad (3)$$

ただし、 ΔQ は、膜圧縮開始時点より圧縮時点までに外部回路を通して流れた電荷量である。また、水の界面電位は膜圧縮に伴って大きく変化せず、膜展開時の分子密度も十分に低いと仮定した。

2.2 測定装置^{1,5,9)}

筆者らの変位電流測定装置は、図3の測定原理に基づき、電極面積約 80 cm^2 の平板電極1(ステンレス板、あるいは SnO_2 ガラス)を水面に対して平行となるよう空气中に配置することで構成されている。また、電極2は水中に配置されている。トラフ(日本レーザ製 NL 1000G 型)は円形、その面積は $1,000 \text{ cm}^2$ で、可動バリヤの移動により、 980 cm^2 から 0 cm^2 まで分子展開面積 S_w を変えることが可能である。また、フィルターを通して電極1面上に光を照射する事も可能になっている。圧縮過程の変位電流の測定では、電極1および電極2を金線により電流計を通して短絡し、可動バリヤの移動に伴って、前節で述べたように電極1面上に誘起された電荷量 Q が変化することにより流れる電流 $I(t)$ を高感度直流電流計で測定することで行われる。また、光照

射に伴って流れる変位電流の測定では、膜の圧縮圧力を一定とし、ガラス電極を通して水面上の展開単分子膜に光を照射することで行なわれる^{9,11-13)}。

なお、図3に示されるように電極1の周りにはシールドが施されているが、これは電極の周りからの影響を除去するためである。ちなみに、シールドをしない場合にはトラフの縁付近の分子の振舞が電流測定に大きな影響を与えてしまう¹⁵⁾。なお、実験に関する詳しい内容は文献8,9)に書かれている。

2.3 圧縮過程の変位電流と双極子能率^{8,16)}

変位電流測定法によれば水面上の状態が変化しない時には電流は流れないはずである。図4に示すように、水面上に何も分子を展開しない時には電流はほとんど流れない。電流がほとんど流れない原因は電極1と水面間の空気層が良好な電気絶縁層として作用するため、漏れ電流はこの空気層でブロックされてしまう。

図5はステアリン酸を水面上に展開した時に得られる代表的な実験結果である。測定はベンゼンに溶かしたステアリン酸($2 \times 10^{-3} \text{ M}$)を水面上に展開後5分間放置し、その後一定速度で圧縮する方法により行われた。同図に見られるように、表面圧-占有面積特性の変化と変位電流並びに双極子能率の特性の変化とがよく対応した結果となる。また、電流波形の特性から、水面上の単分子膜の挙動はA領域、B領域、C領域の3領域に分けられると見られる。

まず、A領域では圧縮とともに電流は次第に増加しており、流れる電流の方向は正方向である。このことからステアリン酸分子は水面上では疎水基側を正極性とするように分子が配向していると推定される。疎水性基を構成する側鎖のアルキル鎖は水面に対して空気側に正極性を示すことが知られており、この領域では圧縮に伴って

図4 分子を展開しないときの変位電流。

図 5 ステアリン酸の変位電流 (下から表面圧-占有面積等温線, 変位電流-占有面積等温線, 双極子能率-占有面積等温線)。

アルキル鎖が次第に整列しながら水面に密にパッキングされていく過程であると推測される。

Losche らは¹⁷⁾エリプソメトリーなどの手法により推測の域ではあるが、実験的にはA領域はさらに2つの領域に分けられ、占有面積が約 $45 \text{ \AA}^2$ より大きい領域が気相を、 $45 \text{ \AA}^2$ から $25 \text{ \AA}^2$ の領域が気相-液相相転移の領域にあたると考えている。筆者らの測定では、図5に見られる様に占有面積が約 $45 \text{ \AA}^2$ となった時に急激に電流が流れ始めており、こうした気相-液相相転移が極めて明確に、より直接的に検出されているように見える。したがって、変位電流計測システムは圧力がほとんど零であるような領域の相転移現象の検出であっても極めて有効と見られる¹⁶⁾。筆者らは、水相のイオン濃度が水面上単分子膜の動的な挙動にどのように及ぼすかについても、変位電流により明らかにしている⁷⁾。

B領域は電流がほぼ一直線に減少しており、この領域での電流の原因がA領域のように圧縮に伴ってアルキル鎖が次第に整列しながら水面に密にパッキングされていくためであるとは考えにくく、水面下の親水基部の振舞やそれに伴う水分子の界面での振舞が電流の減少をもたらしたものと推測される。

C領域における急激な変位電流の変化はこの測定の特徴であって、筆者らの知る限り表面電位測定では見だされていない。これは前節に述べたように変位電流は水

面上の分子状態など動的な変動過程を感度よく捉えるためであると解釈されよう。なお、この領域では分子は既に十分密に詰っており、分子が自由に動くことは考えにくい。おそらくステアリン酸単分子膜の液相-固相相転移に起因した構造変化による配向状態の変化が生じているものと推察される¹⁸⁾。

図5には、ステアリン酸単分子膜について双極子能率を(3)式より見積もった例も図示した。なお、見積もった値は表面電位法により求めた値とほぼ等しいことが確認されている¹⁰⁾。しかし、表面電位測定では図5のC領域に見られる電流の急激な変化を生じさせるような膜の変化には追従できない。つまり、単分子膜が動的に激しく状態を変化させる過程を検出するには、変位電流測定が極めて有効と思われる。

2.4 光刺激による変位電流

アゾベンゼン誘導体を含む分子は、トランス-シスの光異性化が知られており、この異性化を利用した分子光メモリーの提案もなされるなど興味深い材料である¹⁹⁻²⁵⁾。変位電流の発生は、図1に示した様に分子が動的挙動をする過程で起きるので、トランス-シスの光異性化の過程も捉える事が原理的に可能である^{11,12)}。

図6は、アゾベンゼン誘導体を含むポリイミドの前駆体の単分子膜を水面上に展開し、光照射を行なった時に流れた変位電流波形を示している²⁶⁾。この分子膜では、波長 380 nm (λ_1) の UV 光を照射することで、アゾ基の $\pi-\pi^*$ 遷移に起因してトランス-シス光異性化を生じ、波長 450 nm (λ_2) の可視光を照射することにより、逆にシ

図 6 アゾベンゼン誘導体を含むポリイミド前駆体単分子膜の光刺激による変位電流 (下から、変位電流、電荷量)。

ストランズ光異性化を生ずることが分っている²⁴⁾。実験は、表面圧力 45 mN/m, 分子繰返し単位辺りの占有面積が $60 \text{ \AA}^2$ のもとで波長 λ_1, λ_2 の光を交互に照射することで行なわれた。同図にみられるように、 λ_1 の光照射により負方向(電極2から電極1)に電流が流れるのに対し、 λ_2 の光照射により正方向に電流が流れる。なお、図には測定開始より、閉回路を流れた電荷量も図示した。図より、 λ_1 の光照射の間に流れる電荷量と、 λ_2 の光照射の間に流れる電荷量は等しいことが分る。すなわち、ストランズの光異性化は可逆的であることが変位電流測定により見いだされている。また、同じ波長の光 (λ_1 または λ_2) を連続して照射した場合には変位電流が流れないことも見いだされている。つまり、 λ_1 と λ_2 の光を交互に照射したときだけ電流が流れる。このような性質は、分子レベルでの光-変位電流変換型の新しい分子メモリーへの応用が期待されよう。

以上のように水面上での変位電流測定は、応用の観点からも極めて重要なものであるが、この考え方は固体基板上に移し取った分子膜に対しても適用することが出来る。最近、筆者らは、Au/単分子膜/Air gap/Au 構造の素子を試作し、外部入力として光照射を行なった時の変位電流波形の検出を試みた。作製した素子では Air gap の間隔は数十ミクロン程度であり、LB 膜分子の厚さ数 nm に比較するとかなり間隔は広い。けれども単分子膜の光刺激に対する動的な応答を検出するには十分であった。そして、図6とほぼ同様の結果が得られることが見いだされた^{13,14)}。

以上の様に変位電流を利用すれば、外部より刺激を加えたとき分子の動的な挙動に起因して流れる電流を感度よく捉えることが可能であり、単分子膜の基礎物性の評価と応用の両側面より重要とみられる。最近、筆者らは生体分子膜として知られるリン脂質膜について周期的な

圧縮-拡張に対する変位電流特性を調べ、生体膜の発振現象の制御の観点から有意義な結果を得ている^{1,27)}。

3. ポリイミド LB 膜のトンネル電流

3.1 PI LB 膜の作製⁴⁾

ポリイミド LB 膜 (PI LB 膜) の作製の概略を図7に示した作製プロセスを用いて簡単に述べる。使用したポリイミドの構造は(5)に示すように、いわゆるカプトン型のポリイミドと同じ分子構造である。このポリイミドは一般的にはポリアミド酸(3)をイミド化して直ちに得られる。しかし、水面上に分子膜として展開した後に LB 膜として累積するためには、ポリアミド酸が水面上に展開しただけでは水に溶けてしまうので以下のようにする。まず、ポリアミド酸と N, N-ジメチル-オクタデシルアミンのモル比 1:2 で調製したポリアミド酸誘導体 (PAA, 4) の分子膜を水面上 (純水) に展開する。その後、表面圧 35 mN/m, 累積速度 10 mm/min で、ポリアミド酸誘導体 LB 膜として累積する。そして、無水酢酸、ピリジン、ベンゼン (1:1:3 容積比) 混合液中に約 12 時間常温にて浸漬してイミド化を行ない、ポリイミド(5)とする。なお、この時得られるポリイミドは1層あたりの膜厚は 0.4 nm である。また、作製された分子膜はほとんど欠陥はなく、膜質の極めて良好なものである事も電顕像観察等により見いだされている²⁸⁾。

3.2 PI LB 膜の電気特性

LB 膜の作製は分子の累積が容易であることから、一般には下地にアルミニウム電極が多用されている。けれども、電気伝導特性など電気物性を評価する場合には電極に形成される自然酸化膜の影響は大きい^{29,30)}。つまり、通常の LB 膜の作製では基板を水面を横切る形で垂直方向に上下させるので、アルミニウム電極を用いる場合には、たとえ有機分子を累積しなくてもアルミナ自

図7 PI LB 膜の作製過程。

図 8 PI LB 膜の累積層数と抵抗率の関係 (Au/PI/Au 構造素子)。

然酸化膜形成のために高絶縁性を示してしまう。その結果、LB 膜に欠陥が存在すれば、真空蒸着法により形成した電極で LB 膜をサンドイッチした試料では短絡して電気絶縁性が得られないはずであるが、現実にはアルミニウム電極を用いた場合には高絶縁性が得られる場合が多い。筆者らの経験では、PI LB 膜をアルミニウム電極上に累積した場合には、すべて高絶縁となる³¹⁾。そこで、筆者はこうした電極に形成される自然酸化膜の影響を避ける目的で、下部電極に金電極、上部蒸着電極として金、及び超伝導体として知られる Pb-Bi を用い、PI LB 膜の電気絶縁性及びその電気伝導機構を調べてきた。

(A) Au/PI/Au 接合素子の特性^{32,33)}

図 8 は室温の I - V 特性より得られたポリイミドの累積層数と素子の 0 V 付近での直流抵抗の大きさの関係を示している。素子の抵抗の大きさは $\Omega \cdot \text{mm}^2$ すなわち I - V 特性より求められる素子の抵抗と電極面積の積で示した。なお、この表示は、実験では電極面積の異なる幾つかの素子を測定しており、素子間の特性を単純に比較できないという不便さを解消するために採用された。図中の ○ は短絡した素子であることを意味し、その抵抗の値はほぼ電極金属の抵抗値に等しい。一方、● は短絡せずに高抵抗の得られた素子であることを意味している。すなわち、● は PI LB 膜の電気絶縁性が得られたことを示している。実験結果にはかなりのばらつきが見られるが、これは上部電極蒸着時の膜の損傷のためとみられている^{31,33)}。以上の結果より、PI LB 膜が良好な電気絶縁層として機能するためには、累積層数で約 30 層 (厚

図 9 PI LB 膜の I - $1/T$ 特性 (累積層数 40 層の高絶縁試料, Au/PI/Au 構造素子)。

さ約 12 nm) 以上でなければならないことがわかる。

図 9 は、高絶縁性の得られた PI LB 膜 40 層累積した試料について 30~300 K の温度範囲で測定した I - $1/T$ 特性である。図より、いずれの印加電圧においても電流の温度依存性はなく、また印加電圧の方向に依る違い、すなわち極性効果も認められないことがわかる。すなわち、これらの測定結果は、ポリイミドの電気伝導がトンネル伝導で支配されていることを示唆している。なお、同じ高絶縁の得られた PI LB 膜 40 層累積試料の I - V 特性では、Simmons によって提案された超薄膜に対する鏡像効果を考慮したトンネル電流の理論曲線と実験値はよく一致する³³⁾。

(b) Au/PI/Pb-Bi 接合素子の特性^{34,35)}

図 10 は、PI LB 膜 27 層累積した時の液体ヘリウム温度 4.2 K における I - V 特性を示している。同図に見られるように、Pb-Bi 超伝導体のエネルギーギャップ (2d) の半分に相当する約 1.2 mV の電圧付近で電流が急激に減少する。この事は、PI LB 膜が電気絶縁層として作用し、この膜を通してトンネル電流が流れていることを意味している。

図 11 は、このトンネル伝導をさらに確認するために、Pb-Bi 超伝導体の転移温度 T_c 以下で温度を変化させて電流が急激に減少する電圧と温度 T/T_c の関係求めたものである。図に示されたように電流が急激に減少する電圧は温度とともに変化し、Pb-Bi 超伝導体の転移温度で消失している。BCS 理論によれば、絶縁層が理

図 10 Au/PI/(Pb-Bi) 構造素子の I - V 特性 (累積層数 27 層)。

想的であれば、Pb-Bi 電極は超伝導体であるから、電流が急激に減少する電圧は、超伝導体のエネルギーギャップの大きさが温度と共に変化するに従い同様の変化を示し、転移温度 T_c で消失するはずである。図 11 の実線は BCS 理論で予想される理論値を示し、この理論値は実験値とよく一致する。すなわち、PILB 膜中の電子性の伝導がトンネル伝導であって、PILB 膜が電気絶縁層として機能していることを意味している。

以上述べてきたように、PILB 膜は数 10 nm 以下の電気絶縁性素材として有望であると言えよう。そして、今後はその電気物性の把握や膜質を評価しながら作製法の改良をして行くこと等が電子素子の超薄膜絶縁の実現に一層必要とされよう。最近、筆者らは Nb/Au/PI/(Pb-Bi) 構造のジョセフソン接合素子の作製を試みたが、いわゆるトンネル型の伝導特性を得るにいたらなかった^{36,37)}。しかし、マイクロ波検出の観点からは非常に優れた弱結合型の素子が得られたことを付け加えたい。筆者らは近い将来 PILB 膜を用いてトンネル型のジョセフソン接合素子の作製が可能と考えているが、そのためにも素子作製過程の検討が望まれている。

4. あとがき

本報告で述べたように、有機分子膜の変位電流とトンネル電流を測定する立場から、単分子膜および PILB 膜を用いその研究を行なってきた。その結果、前者に対しては、単分子膜においても種々の外部刺激が加えられたとき、筆者らの計測システムを用いて変位電流が観測可能なことを見いだすことができた。また、後者に対しては、電極の自然酸化膜の影響を除去する目的で下部金電極を用いて PILB 膜を絶縁層とする、Au/PI/Au 及び Au/PI/Pb-Bi 接合素子を作製した。以上の結果から、PILB 膜を 30 層すなわち厚さ約 12 nm とすれば電気絶縁性が得られることが明かとなった。また、作

図 11 Au/PI/(Pb-Bi) 構造素子の I - V 特性から求められたエネルギーギャップ Δ と温度 T の関係 (T_c : Pb-Bi の転移温度 7.3 K, Δ_0 : 0 K におけるエネルギーギャップ、実線は BCS 理論曲線)。

製した試料の PILB 膜内の伝導はいずれの素子においてもトンネル伝導で支配されていることも明かとなり、PILB 膜が超薄膜分野における電子絶縁素材として有望であることが明かとなった。

ところで、最近、トンネル顕微鏡が各所で用いられ、様々な話題を提供している。そこでは針電極を試料に nm オーダーで非接触状態で近づけることがその原理の本質となっているように思われる。そのことは、図 2 (a), (b) の接点技術としてトンネル顕微鏡の技術が存在することを意味している。本報告で述べた変位電流測定をトンネル顕微鏡の技術と融合する事ができれば、いわゆる分子レベルのオーダーでの変位電流の測定が可能となろう。

文 献

- 1) 岩本光正, 真島 豊: 応用物理 **59**, 1346 (1990)
- 2) E. Sugimoto: IEEE Electr. Insul. Mag. **5**, 15 (1989).
- 3) M. Suzuki, M. Kakimoto, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto and T. Hino: Chem. Lett. 395 (1986).
- 4) M. Kakimoto, M. Suzuki, T. Konishi, Y. Imai, M. Iwamoto and T. Hino: Chem. Lett. 823 (1986).
- 5) M. Iwamoto and Y. Majima: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 721 (1988)
- 6) P. M. Morse and H. Feshbach: Methods of Theoretical Physics Pt. I (McGraw-Hill, New York, 1953) Chap. 7.
- 7) Y. Majima, A. Watanabe and M. Iwamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 126 (1991).
- 8) M. Iwamoto and Y. Majima: J. Chem. Phys. (in press).
- 9) Y. Majima and M. Iwamoto: Submitted to Rev. Sci. Inst.
- 10) M. Iwamoto and Y. Majima: Thin Solid Films **178**, 67 (1989).

- 11) 真島 豊, 成瀬晴彦, 岩本光正: 第 51 回応用物理学学会学術講演会予稿集 29pZC7, 1052 (1990).
- 12) 真島 豊, 岩本光正: 第 38 回応用物理学関係連合講演会シンポジウム 29pZS3, 1255 (1991).
- 13) M. Iwamoto, Y. Majima, H. Naruse, T. Noguchi and M. Fuwa: 投稿中.
- 14) M. Iwamoto, T. Noguchi, M. Fuwa and Y. Majima: Jpn. J. Appl. Phys. (in press)
- 15) M. Iwamoto and Y. Majima: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 1922 (1989).
- 16) Y. Majima and M. Iwamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 564 (1990).
- 17) M. Losche, J. Rabe, A. Fischer, B. V. Rucha, W. Knoll and H. Mohwald: Thin Solid Film Films **159**, 73 (1988).
- 18) K. Iriyama, T. Araki, N. Shimada, M. Iwamoto, T. Sasaki and M. Atsuzama: Thin Solid Films (in press).
- 19) A. Yabe, Y. Kawabata, H. Niino, M. Matsmoto, A. Ouchi, H. Takahashi, S. Tamura, W. Tagaki, H. Nakahara and K. Fukuda: Thin Solid Films **160**, 33 (1988).
- 20) S. Takahiro and K. Ichimura: Thin Solid Films **179**, 77 (1989).
- 21) Z. F. Liu, B. H. Loo, R. Baba and A. Fujishima: Chem. Lett. 1023 (1990).
- 22) T. Kawai, J. Uemura and T. Takenaka: Langmuir **5**, 1378 (1989).
- 23) 中西 博, 山口 一: 第 37 回応用物理学関係連合講演会予稿集 1001 (1990).
- 24) 西方康成, 関 敦司, S. ベーカー, 小松 健, 柿本雅明, 今井淑夫: 第 37 回応用物理学関係連合講演会予稿集 1051 (1990).
- 25) J. Uemura, Y. Nishino, T. Kawai, T. Takenaka, Y. Gotoh and M. Fujihira: Thin Solid Films **178**, 281 (1989).
- 26) Y. Majima, H. Naruse and M. Iwamoto: 投稿準備中.
- 27) M. Iwamoto, M. Majima, A. Watanabe, M. Atsuzawa, T. Araki and K. Iriyama: Membrane **15**, 329 (1990).
- 28) 岩本光正, 久保田徹, 関根松夫: 素材物性学雑誌 **2**, 65 (1989).
- 29) N. R. Couch, C. M. Montgomery and R. Jones: Thin Solid Films **135**, 173 (1986).
- 30) N. Gemma, K. Mizushima, A. Miura and M. Azuma: Synth. Met. **18**, 809 (1987).
- 31) M. Iwamoto: IEEE Trans. Electr. Insul. **25**, 541 (1990).
- 32) M. Iwamoto, T. Kubota and M. Sekine: Thin Solid Films **180**, 185 (1989).
- 33) M. Iwamoto, T. Kubota and M. Sekine: J. Phys. D: Appl. Phys. **23**, 575 (1990).
- 34) M. Iwamoto, T. Kubota, M. Nakagawa and M. Sekine: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 116 (1990).
- 35) M. Iwamoto, T. Kubota and M. Sekine: Polymers for Microelectronics-Science and Technology (Kodansha, 1990) p. 749.
- 36) 能代英之, 関根松夫, 久保田徹, 岩本光正: 電子情報通信学会論文誌 C-II, J73-C-II, 815 (1990).
- 37) T. Kubota, M. Iwamoto, H. Noshiro and M. Sekine: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L 393 (1991).