多層膜・超格子の基礎研究と工業的応用の現状

山 本 良 一*

Multilayered Films/Superlattices and Their Applications

Ryoichi YAMAMOTO*

Key Words : Multilayered Films, Superlattice, Thin Film Growth

最近、人工的に作製した積層構造—人工層状物質に関心が集まっている。本稿では、これら多層膜・超格子の作製技術と工業的応用の現状について整理し、本特集号の序論とする。

1. はじめに

自然界にはグラファイト、遷移金属カルコゲナイド、粘土などの多数の層状物質が存在し、その多彩な物性は表1に示すような広い工業的用途をもっている。これに対して最近、人間が人工的に作製した積層構造—人工層状物質に関心が集まっている。特に極薄膜積層構造は多層膜あるいは超格子と呼ばれ、新機能デバイスの創成あるいは新物質探索を目指して活発な研究がなされている。

さて、ここで取り上げる超格子の積層する素材は金属元素に限らず合金、半導体、セラミックス、有機物でもよく、物質構造も結晶相、アモルファス相、準結晶相とさまざまに選ぶことができる。積層方向の合金組成の濃度変調は不純物ドーピングによっても作り出すことができる。また、各相の積層の仕方も全く任意であるので、物質Aと物質Bの積層構造を作製するような単純な場合でも材料設計の自由度は膨大な数にのぼる。現在研究されつつある傾斜機能材料も一部積層構造のカテゴリーに含めて考えることができる。

一定周期で積層された薄膜を意味する用語としてはSuperlattice（超格子）がある。この他にMLF(Multi Layered Films), CMF (Composition Modulated Films), LUCS (Layered Ultrathin Coherent Structures)があり、それぞれの用語は区別して用いられている。MLFは多結晶とアモルファス、アモルファスとアモルファスの積層構造のように本来の超格子構造から、はずれた場合を指し多層膜と呼ばれNb/Geがその例である。CMFはCu/Niのような場合で、界面で原

表1 層状物質の応用例

(1)インターカレーション効果の応用
高導電材料（グラファイト層間化合物）
新超伝導体（ C_8K , ビリジニンインターカレート TaS_2 , エキシントン超伝導体）
二次電池（ TiS_2 など正極材料）
水素貯蔵（ C_8KH_8 , $C_{60}K(H_2)_2$ ）
光インターカレーション（ $ZrSe_2$, 太陽電池と層間化合物電池のハイブリッド化）
反応触媒（エステル化, アンモニア合成）
(2)ディンターカレーションによる物質合成
層状 Si , VS_2 , $CrSe_2$ など
(3)各種セパレータとしての応用
陽イオン交換（モンモリロナイトなど）
陰イオン交換（ハイドロタルサイトなど）
選択的吸着（分子ふるいなど）
(4)その他
潤滑材（ MoS_2 ）, メモリー効果（ $NbSe_3$ など）,
エレクトロクロミズム効果（ブロンズ系酸化化合物など）

子が相当に入り混じっているが、各層の結晶粒が結晶方位をそろえて配向しているような場合である。これは濃度変調合金と呼ばれる。LUCSは更に積層薄膜の秩序度が向上したものを指し、Cu/Nbがその例である。したがって積層膜の原子構造の“秩序度”から言えばMLF→CMF→LUCS→Superlatticeの順になる。後に述べるように多くの積層構造はSuperlatticeからはほど遠く、正確にはMLF（多層膜）と言うべきである。以上の用語はすべて極薄膜積層構造を特徴づけるものであるが、この他に人為的に機能設計された原子（あるいは分子）配列を意味する用語として人工格子（Artificial Superstructure Films=ASF）がある。人工格子はミクロな合板としての多層膜ばかりではなく、“物質の寄木細工”一般を意味している。自然法則の許すぎりぎりの範囲で人間の意のままに個々の原子、分子の位置を制御して物質を作製し、構造及び機能を評価し、あるいは理論設計ができるようになれば、これこそが材料の究極技術であろう。事実、半導体超格子、有機多層膜のようないくつかの系については単原子層、単分子層を制御して結晶成長を行うことが可能になりつつある。

* 東京大学先端科学技術研究センター（〒153 東京都目黒区駒場4-6-1）
Res. Cen. for Adv. Sci. and Tech., Univ. of Tokyo (6-1, Komaba 4-chome, Meguro-ku, Tokyo 153)

2. 多層膜・超格子研究の歴史と目的

さて、超格子研究の歴史はかなり古い。半導体超格子はよく知られているように、1970年にEsaki Tsuによって初めて提案された。これはバンド構造の異なる二種の半導体を組み合わせて、電子構造を人為的に制御し超格子による負性抵抗素子を実現することが目的であった。これがバンド構造工学の幕開けとなった。金属超格子については1940年のDuMond-Youtzの研究にまで遡る。人工的に作製した層状構造からのX線ブラッグ反射を観測したいというアカデミックな興味から、彼らは真空蒸着法により初めてAu/Cuを作製した。しかしながら得られた層状構造は熱的に不安定で、Au/Cu、Pb/Mg、Au/Mgなどでは、試料作製後一ヶ月後には、界面における相互拡散により積層構造がこわれて、人工周期によるブラッグ反射が観測できなくなることがわかった。これは逆に、超格子を相互拡散係数の決定に応用できることを意味しており、その後Hilliardのグループなどにより息の長い研究が続けられている。材料としての応用を意図した金属超格子の研究は、1970年のイリノイ大学のKoehlerの研究に始まる。Koehlerは金属系超格子により強力固体の材料設計を試みた。一方単分子層、有機多層膜の研究は前世紀末にまで遡ることができるが、現在の作製法の基礎を築いたのは1930年代のGEの研究者、ラングミュアとプロオジェットである。このため有機多層膜の作製法は彼らの頭文字を取ってLB法と呼ばれている。セラミック多層膜の歴史は比較的新しいが、マイクロ回路部品等として最も広く実用化されている。

さて表2は人工超格子の設計にあたって利用されるさまざまな効果を筆者の観点で現時点でまとめたものである。多層膜・超格子研究の目的は大別して2つあると考えられる。第一は単原子層の制御も可能となりつつある超微細加工技術によって、従来実験的にチェックするのが困難であったさまざまな物性理論を検証するためのモデル物質を作製することである。たとえば、十分長い金属細線は絶対零度で絶縁体になるというThoulessの言や、二次元超伝導体、二次元強磁性体、界面磁性、輸送係数（電気伝導度や熱電能など）の試料サイズ依存性、臨界温度が高いと予想されているエキシトン超伝導体などを実験的に検証するための有力な手段を提供する。第二は新物質の合成、新機能デバイスの創成の可能性である。組み合わせることのできる金属元素や合金、セラミックス、半導体、有機物の種類はきわめて多く、必ずしも熱平衡状態に束縛されない。金属超格子を例にとって説明しよう。研究が開始された当初は、界面における相互拡散をおそれてAu/Ni、Fe/Mgのような二相分離系で金属多層膜の作製が試みられたが、後に固溶体を形成する系（Cu/Ni、Fe/Vなど）、共晶系（W/C、Nb/Cu、

表2 多層膜で利用される様々な効果
(A/BはAとBの積層構造)

界面効果	(1) 高压相など準安定相の形成
	(2) 電子・正孔の閉じ込め効果（半導体のヘテロ接合界面）
積層効果	(3) Ginzburg型界面超伝導（金属/誘電体）の可能性
	(1) 空間分離効果
	a. 低次元化 擬一次元化（量子細線） 擬二次元化（二次元超伝導体、 二次元磁性体）
	b. 役割分担効果（積層する二層で役割を分担し合う） 変調ドーピング、積層セラミックコンデンサー、 多層コーティング
	(2) 界面効果の増大 バルクに対する界面の割合を増大させて材料機能を制御ナノ材料など
	(3) 超周期効果（特に半導体超格子で利用される） 周期一定で積層し電子構造を制御
	a. 長周期効果（ $\lambda > 100 \text{ \AA}$ ）…（回折格子、選択反射膜への応用）
	b. 短周期効果（ $\lambda < 100 \text{ \AA}$ ）…量子準位、サブバンド、ミニゾーンの形成 （共鳴トンネルデバイス、量子井戸レーザー、フォノンフィルターへの応用）
	c. 単原子層効果…ゾーンフォールディング、合金散乱の消失（超高速トランジスタへの応用）
	(4) 不均一積層効果 周期を変化させて、あるいはある規則に従って積層し材料物性を制御する。 チャープ超格子、フィボナッチ超格子、フラクタル超格子、歪超格子、傾斜機能材料
	(5) 組み立て効果（特に機能性分子を組み立てたLB膜について） 均一膜、配向制御、分子間距離制御、超周期、機能の集積など

Fe/Sbなど）などでも多層膜が得られている。格子定数の差（ミスマッチ）が大きい場合でも多層膜を作製することが可能であることが確かめられている。例えばFe/Mgではミスマッチは29%にも達する。

このように多層膜・超格子は夢の機能材料として無限の可能性を秘めているが、薄膜であること、基板に付けたままで使用することが多いこと、経時変化しやすいこと、ある材料機能を実現するためにはどのような原子、分子配列でなければならないかを予測するデザイン技術が未発達であるため、今後一層の基礎研究が必要であろう。

3. 多層膜・超格子作製技術

次に現在の金属、半導体、セラミックスの薄膜・多層膜作製技術について述べる。作製には普通PVD・CVDの気相合成が用いられている。PVDには真空蒸着・スパッタ・MBEなどがある。一般に膜成長速度はCVDが優るが、微細に積層構造を制御することができる点ではMBEが、また材料選択の広さではスパッタが有利とさ

れている。金属薄膜・多層膜ではスパッタやMBEによる研究例が多く、半導体超格子の研究はMBEが主流でMOCVDがそれに続いている。MBE法の特徴は超高真空下での結晶成長ゆえに、基板を残留ガスで汚染させることなく、成長速度を遅くして単原子層オーダーで成長制御が可能であることである。また最適基板温度は通常他の方法に比べて数100℃低いため異種物質界面での相互拡散を低く抑えることが可能である。ダイヤモンド薄膜、構造用セラミックスのコーティングではCVDが多い。異なる物質を交互に基板上に堆積させるには、蒸着源の出口でシャッター開閉を行うかあるいは基板を移動させて（回転させて）異なるターゲットからのスパッター粒子を受けるようにさせる、などの方法が用いられる。また水晶振動子法などによる膜厚のモニタリング及び蒸着源へのフィードバックによって各層の厚さを制御することが行われている。後に述べるようにRHEEDにより成長界面のその場観察が行われている。

スパッタ法では一般に薄膜成長室内でグロー放電を起こさせるのでその場観察は難しい。そのため、あらかじめ投入電力などの条件に対して薄膜の堆積速度を調べておき、多層膜作製の際は堆積速度を基に時間をくぎって交互に薄膜を堆積させることが普通である。この場合は試料作製中に放電の状態などの作製条件が充分安定していることが必要になる。しかしながら、スパッタ法によっても積層周期(Λ)のゆらぎは現在の最高の技術では $\Delta\Lambda/\Lambda \leq 0.003$ にまで抑えることが可能となっている。

膜構造については、

- (1)各層の結晶構造・方位・組成
- (2)界面での整合・非整合
- (3)積層周期の大きさと分布（統計的な分散）、層数、各層の厚さ
- (4)界面の平坦さ・層間での拡散/反応層の有無

また巨視的には、

- (5)全体の膜厚及び基板上でのその均一性

が問題となる。

酸化物等の化合物の多層膜作製の困難な点をあげてみると、

- (1)一般に融点・結晶化温度が高いこと
- (2)同一構成元素からなり、組成の異なる化合物が多数存在すること
- (3)酸素・窒素など常温で気体になる成分を含む場合、真空中で作製すると不足する傾向があること
- (4)ペロブスカイト構造など陽イオンの置換を許容する構造が多いこと

がある。このような理由で、セラミックスの多層膜作製技術は従来の金属や半導体における手法をそのまま適用するのみでは困難であり、光励起法などを使用した低温合成技術の開発が必要であろうと思われる。

4. 多層膜の構造とその制御

多層膜の理想的な構造は（もちろん超格子構造であるが）、異種金属原子面がある結晶面方位関係をとって重なり（エビタキシー）、転位や粒界が存在せず、界面での相互拡散が全くないようなものである。実際の多層膜は積層方向に配向した多数の微結晶粒からなることが知られている。多層膜の構造はオーダー（秩序）とコヒーレンス（整合性）によって特徴づけられる。オーダーが積層方向の組成変調波の振幅と形を指すのに対して、コヒーレンスは多層膜の積層方向とそれに垂直な層面内方向の組成変調波の規則正しさ、一様さを表現する。A、Bが共にアモルファス相で構造的秩序（Structural Order）が存在しない場合でも、A/Bの界面で相互拡散がなく、濃度勾配が急峻な時には、多層膜A/Bの化学的秩序（Chemical Order）は高いと表現される。一方、A、Bが共に単結晶に近く構造的秩序が高い場合でも界面で混合していれば化学的秩序は低いと表現される。コヒーレンスは繰り返しの規則正しさを表す尺度であり、積層方向の周期の変動、層面内のミスフィット転位や粒界の有無などを特徴づける。以下にいくつかの例を掲げる。

W/Cの場合、W層は[110]集合組織、C層はアモルファス相であるが化学的秩序は高い。Cu/Nbは多結晶/多結晶の構造をしており、Cuの結晶粒は[111]方向を、Nb結晶粒は[110]方向を向き、Cuの(111)面とNb(110)面が平行になった構造をしている。Nb/Geの場合にはNb層は多結晶、Ge層はアモルファスである。Nb/Taの場合にはNbとTaの結晶構造が同一で格子定数のミスマッチもほとんどないところから、例外的に全体が単結晶に近い半導体超格子類似の構造が得られている。Nb/Taについては積層方向の結晶方位も基板（MgO、サファイア）の面方位を選ぶことにより制御することができる。単結晶に近いような金属超格子はこの他にRu/Ir、Gd/Yなどの系でも得られている。金属多層膜では最密面同士が重なる場合が多い。

半導体超格子については反射電子線回折法（RHEED法）の利用により単原子（分子）層を制御して積層する技術が開発されつつある。その原理は、GaAs/AlAs超格子の結晶成長中にRHEED像の強度が周期的に変化（スポットが明滅）し、その振動の1周期が格子定数の半分であるという実験事実に基づいている。

この現象は定性的には、反射強度は成長界面がフラットな単原子面の時に最大で結晶成長途中では乱反射のため減少することから理解される。ちなみに用いる電子線のドブローイ波長は、原子層のステップの高さよりも1桁以上小さいので、電子線の反射を鏡面反射のように考えてよい。表面被覆率 $\theta = 0.5$ の時に鏡面反射点の輝度

表3 金属・セラミック系多層膜の研究・応用例

1. 超薄膜・結晶成長
 - 金属量子井戸の形成 (Ni/Cu/Ni)
 - バイメタル触媒 (Ta/Pd, Nb/Pt)
 - 界面方位関係 (bcc/fcc など)
 - 単原子層成長中のRHEED強度, 電気抵抗の時間的振動 (Cu/Mo, Ni/W, Au/Si)
 - 薄膜結晶成長の計算機シミュレーション
 - 薄膜界面反応 (Au/Ti, Au/Ta)
2. 多層膜・超格子の構造
 - 秩序度の高い超格子の作製 (Nb/Ta, Mo/Ta, Gd/Y, Ru/Ir, NiO/CoO)
 - 超格子構造の秩序度とコヒーレンス (X線, 中性子線回折, HREMによる研究)
 - 整合—不整合転移 (Cu/Nb)
 - Texture構造 (Fe/V, Cu/Nb)
 - 界面における原子配列及び化合物形成
 - ランダム, フィボナッチ, フラクタル超格子の作製
 - 相互拡散係数の決定 (Au/Cu, Pb/Mg, Mo/Si)
 - 水素吸蔵特性 (Nb/Ta)
3. 多層構造を利用した平衡相及び非平衡相の形成
 - 高圧相 (Au/Cr/Au, Ag/Pd/Ag)
 - アモルファス相 (Au/La, Hf/Ni, Zr/Co)
 - 準結晶相 (Al/Mn)
 - イオンビーム混合 (Fe/Al)
 - 強制固溶体
4. 光学素子
 - X線回折格子 (W/C, Mo/Si, AuPd/C, W/Si, Mo/C)
 - 中性子回折格子 (Mn/Ge, Fe/Ge, Fe/SiO₂, Pt/C)
 - レーザーミラー (SiO₂/TiO₂)
5. 力学的性質
 - 弾性定数, 降伏強度, 硬さの異常増加 (Au/Ni, Cu/Pd, Cu/Ni, Ti/Ni, Fe/Cu, TiN/VN, Al/Cu, TiC/Ni, TiC/TiB₂)
 - 弾性定数のソフト化 (Cu/Nb, Ni/Mo, Ni/V, Pd/Fe)
6. 輸送的性質
 - 電気抵抗 (金属—非金属転移)
 - 巨大磁気抵抗 (Fe/Cr), ホール係数 (Bi/Sb), 熱起電力 (Cu/Ni)
 - 比熱, 熱拡散率 (Ni/Cu, Ni/Mo, Ni/Ti)
7. 超伝導
 - 新超伝導体 (Au/Ge, Au/Cr/Au)
 - J_c 増大 (積層構造によるピンニング…Pb/Bi, Nb₃Sn/Y, PbBi/Y)
 - H_{c2} (T) の次元性のクロスオーバー (Nb/Ge, V/Ag, Nb/Al₂O₃)
 - 高橋—立木効果 (Nb/NbTi)
 - エキシトン超伝導体の可能性 (GaAs/Nb, InP/Nb)
 - セラミック超格子・超伝導体 (NbN/AlN, MoN/TiN)
 - 酸化物高温超伝導体の積層構造制御
8. 磁性
 - 極薄膜特に単原子層超格子の磁性 (Fe/Mg)
 - 光・磁気効果 (力—回転角) の増大 (Fe/Cu)
 - 磁気モーメントの増大 (Ni/Ag)
 - 垂直磁気異方性の発現とメモリー材料への応用 (Pt/Co, Au/Co)
 - アモルファス金属多層膜の軟磁性 (NdCo/FeTb, CoNb/CoTi)
 - 希土類金属多層膜の磁性 (Gd/Y, Dy/Y)
 - パーマロイ系多層膜の軟磁性 (NiFe/Al₂O₃)
9. セラミック多層膜材料
 - 積層セラミックコンデンサ, チップバリスタ, 配線基板, 積層圧電体, 多層EL素子, 選択反射膜, 多層コーティング

表4 半導体超格子の応用

高電子移動度トランジスタ (HEMT)
ヘテロ接合界面の高移動度二次元電子ガスの利用, GaAs/*n*-AlGaAs
ホットエレクトロン素子 (HET)
高速デバイス, GaAs/AlGaAs
共鳴トンネルトランジスタ (RHET)
高速デバイスの一種, HETのエミッタとベース間に二重トンネルバリアーがある
ヘテロバイポーラトランジスタ (HBT)
高速デバイスの一種, ヘテロ接合利用
量子井戸レーザー (SQW (単一量子井戸), MQW (多重量子井戸))
キャリアの閉じ込め利用, 発振波長の短波長化や発振しきい値電流密度低減化が可能, GaAs/GaAlAs
光導波路
フォノンフィルター
波長選択的なフォノンフィルター
光双安定デバイス
室温励起子の利用, 光スイッチ素子や光論理素子への応用
アバランシェフォトダイオード (APD)
低雑音の受光デバイス, AlGaAs/GaAs, InGaAs/InP
新しい展開・量子細線 (高速スイッチ素子, レーザー)
歪み超格子 (Si/SiGe・電子構造の直接型—間接型遷移)
アモルファス超格子 (太陽電池)
II—VI超格子 (*P-n*制御・青色発光素子)

は最小になる。RHEED振動はGaAs, AlAs, Si, Ge, InAs, ZnSe, PbSなどで観察されている。このように半導体超格子では、一応単原子層の精度で積層構造を制御できるようになったわけであるが、果たして界面全体が原子の尺度で平坦であるかどうかはまた別問題である。透過電子顕微鏡によって格子像を観察するとヘテロ界面には、2原子程度の入り混じりがあることが指摘されている。金属薄膜成長中でも筆者らにより類似のRHEED振動が観測されており、単原子層レベルの材料物性ならびに機能デバイス研究がまさに開始されたばかりである。

5. 多層膜・超格子の応用

金属—セラミック, 半導体超格子の応用例をそれぞれ表3と表4に示した。

6. LB法による有機超薄膜

さて、バイオエレクトロニクスとか分子エレクトロニクスといった言葉がさかんに使われるようになってきている。これは、現在のコンピュータ技術では到達不可能な高い集積度をもつコンピュータを、シリコン等の無機物を加工するのではなく、フタロシアニンなどの色素やタンパク質を積木のように組み上げて作ったり、また生体の脳を模倣したコンピュータをつくらうとする試みである。

この、夢のようなコンピュータを作るには、スイッチやメモリーの機能をもつ分子を思うように組み上げる技術が必要である。その組み立て技術としていちばん有望

視されているのがLB法（ラングミュアープロジェット法）である。

LB法は、水面上に有機分子を展開し、それを固体基板上に移しとって有機超薄膜を作る方法である。脂肪酸を例にとって考えよう。

脂肪酸のような分子は、水となじみやすい親水基と、逆に油となじみやすい疎水基とからできている。今、このような両親媒性分子を適当な有機溶媒に溶かして水面上に滴下すると、有機溶媒は揮発して脂肪酸の分子だけが残る単分子膜となる。このとき、ほとんどの脂肪酸は親水基を水中に入れて浮きのように立っていると考えられる。しかし水面上における分子の配向については現在活発に研究がなされている段階である。

単分子膜を固体基板に移しとる方法は大きく分けて、垂直浸せき法と水平付着法がある。垂直浸せき法では、表面圧をコントロールして単分子膜を固体膜の状態に保ったまま、固体基板膜を垂直に横切って上下に移動させる。

1回膜を横切るごとに1層1層膜を基板に移しとることができる。移しとる時に親水基が基板の方を向いて移しとられたものをA、反対側を向いて移しとられたものをBとすると、基板の上昇時だけ移しとられると膜の構造はAAAA…、下降時だけであるとBBBB…のようになる。また上昇下降両方とも移しとられる場合にはABAB…、という構造の膜ができる。それぞれZ型、X型、Y型の膜と呼ばれている。

LB法によると、各層ごとに移しとる物質をかえてヘテロ膜を作ることできる。このようにLB法は、

- (1)有機分子の配向・配列を制御できる
 - (2)分子の厚さで厚みを制御できる
 - (3)均一で大面積の膜ができる
 - (4)各層で累積する物質を替えることで目的の機能をもった膜の設計ができる
 - (5)穏やかな条件下で製膜できるため、タンパク質などの熱に弱い物質も膜にできる
- などといった、真空蒸着法などの他の方法にはない特長をもっている。

LB法の特徴は、有機分子の配向配列を制御した膜を作れるということにある。しかしながら最近、LB膜がどの程度理想的な単結晶に近い構造になっているかという点に研究者の関心が集まっている。

一般に有機結晶の構造解析は、無機結晶の場合と同様に結晶中の分子の位置を決定することであるが、それだけではなく、分子がある大きさ、形態をもつことから、分子の配向配列についても知ることが必要である。有機物でも大きな結晶が得られるものはX線回折法により構造決定を比較的容易に行うことができる。LB膜ではその膜厚が極微量であること、超薄膜なため界面での影響を受けていることなど大変な困難をとまなうため、い

ろな方法を用いて構造評価が行われている。

LB膜の構造解析の現状をまとめてみると、LB膜中では層状構造が維持されているのは確かであるが、各層内での分子配列には乱れている部分が存在し、決して単結晶状態になっているとは言えない。

STMでの観察から、累積層数が少ないときには分子が基板上を動くことが明らかにされている。この分子の移動のために穴だらけの像が得られたり、炭素支持膜の表面凹凸のために膜の配列が乱れてしまった可能性もある。

さらにLB膜を累積する場合は、真空蒸着において蒸着原子が基板上を動いて単結晶に成長していくのと同様に、新たに累積された膜が成長界面で移動するため、LB膜の結晶状態は水面上の単分子膜像から予想されるよりも良好なものになっている可能性がある。新たに膜を累積するとその下の層の結晶性が良くなるという結果を得たという研究者もいる。

以上の結果は、試料全体についての情報であり、試料中の転位や回位などの格子欠陥については、これまでのところ、なんらの情報も得られていない。LB膜の作製法から、理想的な単結晶状態の有機膜が得られると考えた人にはいささか期待外れであったと思う。しかしこれをLB膜の本来の性質と断言するのは誤りである。製造技術の確立されているシリコン等のような半導体とは異なり、LB膜はやっと作製条件とその構造との関係が議論され始めたところであるからである。

現在の分析機器の進歩（たとえば極低温電子顕微鏡の

表 5 LB膜の応用例

電子ビームレジスト	ULSI用の電子線レジスト材料, w-トリコセン酸, ステリアン酸Mn, ポリジン, α -オクタデシルアクリル 酸Ba塩
画像転写	シアニン色素
EL素子	ステアリン酸Cd塩
FET絶縁体	ステアリン酸Cd塩
フォトダイオード	メロシアニン系色素 トリフェニルメタン
センサー	フタロシアニン (NO ₂ ガスセンサー), 尿素センサー, タンパク質LB膜利用センサー
MIS型ショットキーダイオード	スチレンー無水マレイン酸
ジョセフソン接合バリアー層	ビニルステアリン酸エステル
MISS型スイッチ素子	w-トリコセン酸
光スイッチ	有機非線形材料のLB膜
光メモリー	書き換え, 多重記録材料, ポリジアセチレン誘導体, アスジン系スクアリウム色素
光導波路	ステアリン酸カドミウム塩
分光結晶 (回折格子)	ステアリン酸Pb
潤滑膜	磁気テープあるいは磁気ディスク用 液晶配向膜
液晶ディスプレイ用	
平面放射線源	トリチウム線源 (ステアリン酸LB膜)

開発によるLB膜の格子像の直接観察など）と、一昔前は職人芸であったLB膜の作製法が現在ではコンピュータ制御による作製装置が市販され、ほぼ作製者に依存しない良質なLB膜が作製できるようになったことを考えれば、近い将来LB膜の詳細な像が浮かび上がってくることは確実であろう。また、LB膜の構造を支配する因子もさらに解明され、LB膜の構造制御技術も飛躍的に進歩すると考えられる。参考のためにLB膜の応用例を表5に示した。

7. おわりに

以上述べてきたように金属・セラミックス・半導体・有機物のそれぞれについて多層膜・超格子研究が活発に

なされており、一部実用化されているものもある。しかしながらすでに述べたように、目的とする材料機能を発現させるためにはどのような原子・分子配列が必要かを予言する設計技術と、その原子・分子配列を実現するプロセス技術と構造評価法がまだまだ未発達であると言わなければならない。

従来のMBE, MOCVD等を乗り越えるようなプロセッシングが望まれており、工業的応用を考えて、宇宙空間でのMBEなどの構想や大面積の多層膜が得られるという利点から、めっき法なども見直されつつある。

本特集がこの方面の研究に更に大きなインパクトを与えることを期待する。

(1989-9-26 受理)

~~~~~