有機多層膜

川 端 康 治 郎*

Organic Multilayer

Yasujiro KAWABATA*

Key Words : Organic Multilayer, Organic-Inorganic Hetero Multilayer, Layered Structure

有機多層膜および有機—無機ヘテロ多層膜について解説した。有機多層膜では蒸着膜、キャスト膜、電解重合膜、およびLB膜について多層膜の構造と役割を述べた。ヘテロ多層膜では無機の層状化合物への有機物のインターカレーションおよび生体内での有機—無機多層構造の生成機構を記した。

1. はじめに

本小論においては、有機多層膜だけではなく、有機—無機ヘテロ膜についても併せて紹介したい。多層膜については本特集の総論を執筆される山本先生の編になる文献1に詳しく述べられており、筆者もそこに分担執筆したもので、および別の総説²⁾があるので参考にして載きたい。

2. 有機多層膜

有機多層膜が金属あるいは半導体の多層膜と異なる点は、有機分子の場合には分子の電子状態はその分子自体に局在化しているため分子間および多層膜の層間における電子の相互作用は小さなものとなり、層間での新しい界面現象の出現が起こりにくいこと、あるいは分子を寄せ集めて得られる層を単一の電子状態と仮定することが困難なことが挙げられる。したがって有機物の多層構造の役割は主として空間分離することや機能の集積化が多い。

2. 1 蒸着膜・キャスト膜

OPC (Organic Photoconductor) : 有機多層膜の実用例として電子写真あるいは光プリンターが挙げられる。この方法は、光導電性層を感光層とし、暗所で帯電して感光性を付与した後、像感光により光の照射された部分の表面電荷を消失させ、オリジナル画像に対応した電荷のパターン(静電潜像)を形成し、トナー現象によ

り可視像化するものである^{3)~5)}。光キャリアを生成する機能(CG)と輸送する機能(CT)が必要であり、二つの機能を一つの層に合わせもつ単層型とCG層とCT層を分離した積層型感光体が知られているが、性能面で有機多層膜である後者の方が優れていることから実用例が多い。

CG層は通常 $1\mu\text{m}$ 以下で、CT層は $10\sim 30\mu\text{m}$ の膜厚であり、一般的には薄いCG層を保護するために、CT層を上層とし、電極の間にCG層をはさむ構造を持っている(図1)。この場合、有機多層構造は層間での機能の役割分担の効果を示す。CG層は光を吸収してキャリアを生成するものであり、電子写真には $450\sim 600\text{nm}$ に吸収を持つ材料が用いられ、最近ではアゾ系CG材料の研究例が多い³⁾。レーザープリンター用には $650\sim 800\text{nm}$ と長波長に吸収を持つものが必要であり、フタロシアニン系の研究が多い⁴⁾。

EL (Electroluminescence 電界発光) : 蛍光を発する有機物に電界を加えることにより、発光することがアントラセン等の多環芳香族化合物を用いて古くから研究されており、単結晶だけではなく蒸着膜やLB膜の状態

図1 機能分離型OPC

* 化学技術研究所 (〒305 茨城県つくば市東1-1)

National Chem. Lab. for Ind. (1, Higashi 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

図2 本解説に出てくる分子式

での研究もある。しかし、(1)高い電界 ($>30\text{V}$) が必要である、(2)低い発光効率 (0.05%) しかないこと、および(3)発光寿命が短いことが問題であった。

Tangらはホール輸送能のあるジアミン(1) (分子式は図2にまとめた) を $750\text{\AA}$ の層とし、電子輸送能と発光能を合わせもつ金属錯体(2)の $600\text{\AA}$ の層を積層して多層化することにより機能分担させて 10V 以下の電圧で1%の発光効率を持つEL素子を作製した⁶⁾。この研究に刺激されて、九大の斉藤らはホール輸送層/発光層/電子輸送層と機能分担をさらに明確化した三層構造のEL素子(図3)を発表した⁷⁾。この系では電子輸送層にピレン誘導体(3)、ホール輸送層にジアミン(4)、発光層としてアントラセン(5)やコロネン(6)等の多環芳香族を用いると暗くした室内で発光を目視できる。さらに発光層を蛍光物質(7)を用いると通常の室内の明るさの中でも黄色の発光を充分観測できるという⁸⁾。発光層の分子を選ぶことにより、光の三原色を出すことが可能になる。

銀塩写真フィルム: 銀塩感光材料は、ゼラチンという透水性ポリマーの連続マトリックスの中にハロゲン化銀の微小な結晶粒子が分散された写真乳剤をプラスチック支持体上に多層の薄膜に塗布したものである(図4(a))⁹⁾。

図3 三層型有機EL素子

ハロゲン化銀粒子をシアニン色素のような分光増感剤を用いて青光(B)、緑光(G)と赤光(R)に選択的に感光する3種の乳剤層を重ねて塗布することによって、一点に入射する光を「分光」して記録することができる。これに対してCCD (Charge Coupled Device) のような固体撮像素子は、B、G、Rセンサーが横に並んでいる(図5)。銀塩材料はこの多層構造を構成するために光の利用度を高くすることができ、膨大な情報量の記録が可能になっている。

光の三原色にそれぞれ感光するとともに、重ね合わせた乳剤間での反応を利用したり、膜の保護、あるいは増感の目的から、最近のカラーフィルムでは十数層に及ぶ

図4 カラーネガフィルムの電子顕微鏡写真(a)と多層膜作製のマルチスライドコーター法(b)

図5 光センサーの模式図

(a) カラーフィルム
(b) CCD固体撮像素子

多層の層から構成されており、各層は平均して1～2 μmという厚みしかない。ごく薄い層を精度よく、十数層にわたって効率よく塗布した積層膜を作製する必要がある。古くは一層づつ塗布、乾燥して塗り重ね合わせていたが、その後複数のスリットから押し出した塗布液を重ね合わせ、層流状態を保ちながら塗布、乾燥しても層間の乱れがなく完全な層構造が得られるマルチスライドコーター法(図4(b))¹⁰⁾の開発により大量生産が可能になった。有機多層膜構築法として、この方法の他の機能膜作製法への適用が期待される。写真フィルムは有機多層膜構築法としてだけでなく、多層構造を利用した役割分担、スパーサーによる分離機能、機能の集積化という積層効果ならびに界面および層間の反応などの界面効果等に見られるように多層膜についての多くの示唆に富む機能を有している。

2.2 電解重合膜

ピロールやチオフェンなどを含む溶液にそれぞれの酸化電位以上の電位を加えることにより、電解重合が起こり、導電性膜が得られることはよく知られている。ピロール(8)、と3-メチルチオフェン(9)では(9)の方が高い酸化

電位を持っている。従って(8)と(9)の混合溶液系で電位を制御することにより低い電位では(8)だけが重合し、高い電位では(8)と(9)の共重合膜が得られることになる。清水らは(8)と(9)のモノマーの混合液に、電極電位を時間的に変化させて重合(電位走査下重合)させることにより、膜厚方向に組成変化を持つ導電性高分子の多層膜が作製できることを示した。具体的には1.2Vで3秒、その後1.6Vを0.5秒ステップ的な電位をかけこれを周期的に10回の電位走査を行うことにより総膜厚が0.45 μmの膜が得られ、その中に(8)が250 Åの厚みを持ち、さらに(8)と(9)の共重合体の100 Åの厚みのものが10周期になっている10nmレベルの交互積層構造になっていることがTEM、オージェ電子分光等により確認されている¹¹⁾。

Koezukaらは図6に示されるような形のFET(Field Effect Transister)を作製した¹²⁾。ポリピロール部は3600 Å厚みを持ち、その上に2, 2'-ビチオフェン(10)を600 Å電解重合した後、脱ドーパした半導体状態のものが覆い、チャンネルの間隔が6 μmで長さが2 mmの構造をした素子である。ゲートバイアスを0～-20Vまで変化させることにより、ソースとドレインに流れる電流は

図6 導電性高分子を用いたFETトランジスター

図7 LB膜の構造

(a): X膜, (b): Y膜, (c): Z膜, (d): 交互ヘテロ膜

10^5 変化するというトランジスターの性質が認められた。この素子は2種類の導電性高分子の脱ドーブの電位の違いを利用して導電性と半導体の性質を発現させている。さらにこの素子は有機物であるにもかかわらず、空気中で加熱した後も動作することが認められている。

2.3 単分子膜の積層：ラングミュアー・プロジェクト (LB) 膜

水面上の有機分子の単分子膜を固体基板の上に累積して得られる有機多層膜はLB膜と呼ばれる。LB膜は水面上に配向した膜をほぼそのままの構造を保った状態で固体基板の上に累積できる。固体基板を水中から引き上げ時もしくは水中に沈める時に移し取られるかにより、図7のX、YあるいはZ型の構造のものが得られる。どのような累積形態をとるかは分子の種類、累積条件によって異なる。LB膜は分子の厚みを持つ膜を制御して作製することができるために最近多くの研究が行われている。研究の概要は成書¹³⁾およびLB膜国際会議のProceedings^{14), 15)}にまとめられている。これまでの研究の多くは同一分子の単分子膜を繰り返し累積して得られる有機多層膜としての例が多いが、ここでは層により異なる分子を用いた幾つかを紹介したい。

Mobiusらは電子供与体と受容体の距離を変えて光励起エネルギーの緩和過程を明確にするとともに、エネルギー移動・電子移動を利用した多様な機能を持つ有機多層膜を構築している。例えば電子供与体(11)の単分子膜と電子受容体(12)の単分子膜の間に炭素数の異なる脂肪酸の一分子層を挿入することにより単分子膜間の距離を変え、(12)がある場合と無い場合の(11)の蛍光強度を調べることでLB膜中でのトンネル機構による電子移

動が実証されている¹⁶⁾。詳しくは文献17)~18)に紹介されている。

次にp型半導体であるメロシアン色素(13)とn型半導体の(14)あるいは(12)をそれぞれ数層づつ累積したLB膜はpn接合を形成し、単独よりも高い解放起電力が得られることが電総研の杉らにより報告されている^{19), 20)}。多層膜の重要な機能として空間分離があげられる。色素分子の光(光吸収による熱も含む)による異性化あるいは分子集合状態の変化による光の吸収波長の差を利用して光記録材料としての応用が考えられている。多層膜の各層に吸収波長の異なる色素あるいは色素会合体を用いることにより厚み方向に光記録の多重化が期待される。この目的のために吸収波長の異なるシアン色素を積層して記録の多重化が可能なのがIshimotoらにより初めて明らかにされた²¹⁾。

LB膜では図7のXあるいはZ膜のように基板に対してどの分子も同一方向を向く場合と、Y膜のように交互に繰り返す構造がある。X、Z膜のように、分子が結晶あるいは膜内で同一方向を向くことにより、分子の双極子を利用して二次高調波発生(SHG: Second Harmonic Generation)などの非線形光学素子、焦電および圧電材料としての応用が期待できる。Y膜構造の場合でも極性の大きい分子と小さい分子を交互に積層する交互ヘテロ膜(図7(d))という手法を用いることにより、膜全体として極性構造を保った有機多層膜をデザインすることができる。このような観点から分極率の大きな色素と小さな長鎖脂肪酸の交互ヘテロ膜が作製された²²⁾。さらに大きな極性を得るためには2つの分子の双極子が親水基と疎水基が逆を向く(A→B, C→D)組合せで積層することにより双極子が打ち消し合うのではなく、加算できる構造の分子(15), (16)を用いて交互ヘテロ膜を作製すると、それぞれの分子と長鎖脂肪酸の組合せよりも大きなSHGを与えることが示された²³⁾。

3. 有機・無機ヘテロ膜

3.1 インターカレーション化合物

モンモリロナイト、カオリナイトなどのケイ酸塩の層状粘土鉱物には種々の有機化合物がインターカレーションして粘土有機複合体を形成することが知られている。例えばモンモリロナイトの層間にアルキルアンモニウムが入ると有機溶媒に膨潤しやすくなり、この複合体は親油性の吸着剤やガスクロの充てん剤としてキシレン誘導体の分離などに用いられる²⁴⁾。モンモリロナイトにはアクリロニトリルやメタクリル酸メチルが層間に入りア線で重合する²⁴⁾。リン酸ジルコニウムの場合にはエチレンオキシドを層間に吸着するとともに、開環重合を行い、層表面にリン酸エステル結合を含む有機誘導体型複合体が得られる。このような共有結合を形成するだけではな

く長鎖アルキルアミンや長鎖アルコールがインターカレーションする。このようなインターカレーション化合物は構造的な新規性だけではなく、機能面においても興味ある結果を与える。例えば FeOCl （オキシ塩化鉄）は Fe-O の上下に塩素イオンが結合する層状構造を持っており、塩素イオン間はファンデアワールス結合で結ばれているのでこの層間にも種々の有機塩基がインターカレートする。ピリジン(Py)が層間に入った $\text{FeOCl}(\text{Py})_{1/3}$ の電気伝導度は母結晶に比較して 10^7 倍高くなる²⁵⁾。他の例として、V族カルコゲン化合物のインターカレーションがあげられる。 TaS_2 、 NbS_2 自身超電導体であるが、アンモニアあるいはアルキルアミン(RNH_2)と有機層間化合物を作ることにより超電導臨界温度が上昇する。 TaS_2 と $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ の層間化合物の構造を図8に示した。 TaS_2 自体の臨界温度(T_c)は0.8Kであるが、 $R = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ の中で $n = 0$ の場合には T_c が4.2Kと T_c が高くなる。それから n が8までは T_c は1.8Kまで単調に低下するがもとの T_c よりもまだ高いものが得られている。さらに n が9以上18までは2.8Kではば一定の値になる²⁶⁾。 TaS_2 の層構造は堅固であるために TaS_2 の分子面（2次元構造）内での超電導性は維持されており、層間距離の増大に伴うフォノンスペクトルの変化が T_c の増加をもたらしたのと考えられている。

3. 2 生体内の有機-無機複合構造 (Biomineralization : 生鉱物学)

生体の中で骨、歯などの生合成において無機化合物の形態制御などに有機物が大きな役割を果たしていると考えられている。特に、貝殻の生合成においては有機の多層膜の中で無機物の結晶化と形態が制御されていること

が明らかになってきた。このことは歯学、生物系の研究者には知られているが、工学関係の人にはなじみが少ない。しかし今後有機・無機の多層膜あるいはその界面を制御して作製しようとする人にとっては示唆に富む点があると思われるので少し詳しく紹介したい。

図9に走磁性細菌の顕微鏡写真を示した。菌の中央に電子線を通さない粒子（黒い点）の列が鎖状に細胞の長軸にほぼ並んでいる。この粒子は直径500Åのマグネタイト(Fe_3O_4)の単結晶でできている。この鎖が磁石としての役割を果たし、地球磁場の磁力線の向きと同じ向きに細菌の方位を決め、べん毛によって動く。各粒子は有機の2層あるいは3層の膜によって包まれており、この膜が Fe_3O_4 の生合成（大きさ、結晶型、細胞内での定まった位置）を制御しているものと考えられる²⁷⁾。

生体内における無機物の結晶化に与える有機物の具体的な役割について2つの説がある。

(1)マトリックス説：図10に示されるように、タンパクの周期的配列を示すカルボキシル基、あるいはタンパクと結合した多糖類の硫酸エステルにおける硫酸基の上に炭酸カルシウム等がエピタキシャル成長する²⁸⁾。

(2)コンパートメント説：有機物の役割はもっと複雑であることが明らかになるにつれて、明海大学歯学部の中原氏の唱えたこの説への関心が高まっている²⁹⁾。図11に模式図を示す。具体例として貝の生鉱物合成の例を示す。二枚貝、巻貝などに見られる真珠層は、真珠光沢を示す層である。基本的な構造は貝の種類によらず、どれもほぼ同じで極めて薄い有機質の層（層間基質：Sheet）とアラレ石(CaCO_3)の結晶の層が交互に積み重ねられている。結晶の層はモザイク状の結晶の集合で、隣合った結晶の間にも薄い有機質の層（結晶間基質：Envelop）が存在する。この二種類の有機膜の中で、シート(Sheet)

図8 TaS_2 とオクタデシルアミンの構造モデル

図9 走磁性細菌の透過型電子顕微鏡写真

図10 マトリックス説に基づく無機結晶成長の模式図

図11 コンパートメント説に基づく無機結晶成長の模式図

アラレ石の板状結晶(A)はレンガを積んだように重なる。新しい結晶は膜状のシート(S)によって囲まれたコンパートメントの中で成長する。成長中の結晶はすべてエンベロープ(E)によって囲まれている。

は真珠層表面に対して平行に配列する膜状物質であり、最終的には平板状に形づくられるアラレ石の成長をあらかじめ規制するものである。つまり個々の結晶がシートによって仕切られた“コンパートメント(Compartment)”の中で成長するというものである。シートには多くの小孔が存在するが、このような開孔は結晶成長の通路となるとともにカルシウムや炭酸イオンの物質の通過を容易にする役割と考えられる。シートの組成はグリシン、アラニンやセリンの多い繊維性のタンパクから成っている。

もう一つの重要な有機構造は“エンベロープ(Envelope)”であって、これは成長している個々の結晶の表面に密着し、結晶全体を覆っている。エンベロープは結晶成長の誘導と促進および結晶核の生成の働きがあると考えられる。アラレ石の結晶が一定の大きさと方向性を有することから、エンベロープは結晶の成長を直接推進する働きを持つとともに結晶の方向性、アラレ石か方解石かといった質的な問題も、結晶核生成の時点おそらく分子構造上の方向性とエピタキシャル的な関係によって決定するものと思われる。エンベロープは酸性アミノ酸の一つアスパラギン酸を多く含む電子密度はシートに比べて大きいことから見分けることができる。二枚貝と巻貝ではコンパートメントの様式が異なり興味深いことがあるが、本論では省略するので文献(29)～(30)を参考にしたい。真珠層が無機と有機のヘテロ多層膜

になっていることは明らかであろう。

生体でのBiomaterializationの分子機作についてさらに明確になれば、有機マトリックス上の無機物のエピタキシャル成長の可能性、さらに逆の無機物上への有機物の成長など有機・無機ヘテロエピタキシャル多層膜という機能材料としてこれまでほとんど試みられていない分野の開拓が期待できる。

(1989-8-11 受理)

文 献

- 1) 山本良一編; 多層薄膜と機能性材料開発(シー・エム・シー, 1986)
- 2) 川端康治郎; 表面科学, 7, 454 (1986)
- 3) 村山徹郎; ペトロテック, 11, 105 (1988)
- 4) 横山正明; 電子写真学会誌, 27, 429 (1988)
- 5) 北村孝司; 繊維と工業, 45, 85 (1988)
- 6) C. W. Tang, S. A. VanSlyke; *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913 (1987)
- 7) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L269 (1988)
- 8) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L713 (1988)
- 9) 大石恭史; 化学工業, 49, 690 (1985)
- 10) 大石恭史, 斉藤博樹; 繊維と工業, 40, 403 (1984)
- 11) 清水剛夫, 田 智一; 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 52, 7 (1988)
- 12) H. Koezuka, A. Tsumura; *Syn. Met.*, 28, C753 (1989)
- 13) 福田, 杉, 雀部編; LB膜とエレクトロニクス(シー・エム・シー, 1986)
- 14) 第2回国際会議; *Thin Solid Films*, 132巻から134巻(1985)
- 15) 第3回国際会議; *Thin Solid Films*, 159, 160巻(1988)
- 16) D. Mobius; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 82, 848 (1978)
- 17) 中原弘雄; 油化学, 31, 559 (1982)
- 18) 中原弘雄; 油化学, 34, 774 (1985)
- 19) M. Saito, M. Sugi, T. Fukui, S. Iizima; *Thin Solid Films*, 100, 117 (1983)
- 20) K. Sakai, M. Saito, M. Sugi, S. Iizima; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, 865 (1985)
- 21) C. Ishimoto, T. Tomimuro, J. Seto; *Appl. Phys. Lett.*, 49, 1677 (1986)
- 22) I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, J. D. Earls, G. H. Cross, I. R. Peterson; *Thin Solid Films*, 132, 101 (1985)
- 23) I. Ledoux, D. Josse, P. Fremaux, J. P. Piel, G. Post, J. Zyss, T. Mclean, R. A. Hann, P. F. Gordon, S. Allen; *Thin Solid Films*, 160, 217 (1988)
- 24) 山中昭司, 服部 信; 表面, 19, 54 (1981)
- 25) F. Kanamaru, S. Yamanaka, M. Koizumi, S. Nagai; *Chem. Lett.*, 1974, 373 (1974)
- 26) F. R. Gamble, J. H. Osiecki, M. Cais, R. Pisharody, F. J. Disalvo, T. H. Geballe; *Science*, 174, 493 (1971)
- 27) R. P. ブレイクモア, R. B. フランケル; サイエンス, 1982年2月号, p. 16 (1982)
- 28) G. Krampitz, G. Graser; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27, 1145 (1988)
- 29) 中原; 海洋生物の石灰科と系統進化(大森, 須賀, 後藤編), p. 87 (東海大学出版会, 1988)
- 30) 中原; 軟体動物の研究, 1981, 21 (1981)