

先端産業における薄膜材料の活用

Applications of Thin Film Materials in Frontier Industries

青 木 裕 一*

Yuichi Aoki

1. はじめに

10年近く前の事だったと思うが、英国ICI社が我が国に於いて、単分子膜累積法で作成した有機超薄膜(以下LB膜と略す)を利用した電子デバイスに関する特許を出願した。その頃から我が国でも有機薄膜の研究が活発化をはじめ、数年前に米国海軍の研究所で開催された分子エレクトロニクスデバイス(以下MEDと略す)に関する国際会議¹⁾を契機として広く世に知られる様になったMEDの概念や、人工知能の開発が本格化した頃から喧伝されはじめたバイオコンピュータの概念と結合して、殆ど過熱気味と言って良い程の盛況ぶりである。

確かにここ数年で相当の成果がこの分野において出ており、もちろんそれはそれで立派なものではあるが、現在の有機薄膜大流行現象には、若干うつついた雰囲気がなくもない様な気がする。

薄膜といえば有機物ばかりでなく、無機物の薄膜も数多く使われており、現在のところでは、先端産業といえはむしろ無機薄膜の独壇場と言っても良い。ただ、無機薄膜の方は歴史が古く、実用化されたものもそれだけ多いので、有機薄膜とは比較にならないくらいに多くの事が分かっている。それだけに夢を持ち得ないのである。それに較べて有機薄膜はその99%が夢である。今が一番良い時期とも言える。そろそろ夢が醒めて行く道程にさしかかっているのではなからうか。

もちろん夢が醒めると言う事は、その分多くの事が分かると言う事であり、その過程で実用化される物も多いと思われる。今後の発展に期待したいところである。本稿では、有機薄膜を用いる事の意味に就いて若干考察し、現在実用化しつつある技術、及び、実用化にはほど遠いが大きな可能性を秘めたテーマについて述べてみる。

2. なぜ「有機」薄膜か

まず有機物を使う事がどのような意味を有しているのか考えてみたい。一般的に有機材料の特徴として以下のような事が言われている。

- a. 低エネルギー・低コスト
- b. 成形しやすく、衝撃に強い。
- c. 構造制御の幅が広い。
- d. 熱に弱い。
- e. 機械的強度が低い

他にも色々と考えられるが、主なものとしてはこんなところだろう。従来有機材料が広く使われていた分野に於いては、上記d.及びe.のデメリットをうまく回避してa.及びb.のメリットを生かすと言う行き方がとられてきた。

しかし、最近のいわゆる「有機」薄膜に於いては、専らc.のメリットを追求する事が行われている。それも、使用する化合物の構造(一次構造)を設計するだけでなく、どちらかといえば集合体の構造(高次構造)を制御する事に関心がより多く持たれているといえよう。LB法などはその典型である。ただ、高次構造をもたらすものは一次構造であるし、機能を追求するためにも一次構造の制御は重要である。むしろc.のメリットはそこにあるわけで、今後重要な展開が見られるのではなからうか。現在のところでは、たとえばLB膜材料などで、 π 電子系を有した機能部位と、単分子膜に展開するために必要な疎水部のアルキル鎖長との組合せについて若干行われている程度であって、機能及び構造に関する知見を生かして合成し、更に機能及び構造を調べると言った、通常有機化学で行われている定石は全く無視されていると言っても良い。今のところ行われているのは、要するに既存の化合物で π 電子系を有したものを使って何等かの方法で薄膜化し、情報変換、すなわち光を電流に変えてみたり、その逆を行ったり、色々評価してみているだけの話

* 日本板硝子㈱新事業開発部筑波駐在

〒300-26 茨城県筑波郡豊里町東光台5-4

であって、有機物といえはすぐに挙げられるところの、c.のメリット、つまり分子設計の自由さが十分に活用されているわけではない。そうしなければいいと言った程度の、せいぜい可能性はあると言った程度のものである。

もう少し分子設計の自由さについて考えてみよう。先ほどLB膜材料の例について述べたが、実は今のところ、高次構造の事も考えた設計はこれだけである。まだ一次構造、すなわち分子構造の、それも機能部位(通常分子全体)の設計すら充分に行われていない。ましてや特定の高次構造を目標とした分子設計など、夢物語である。

次にコストについて一言コメントしておこう。通常、前記a.とc.は相反するものなのだ。或る目的にとび抜けて良い特性を示すどこにもない化合物が見付かったとしよう(これはc.のメリットである)。これを利用した技術は恐らく育たない。この化合物が高価につき過ぎるからである(a.のメリットに反する)。色素の蒸着膜などは有機薄膜の草分け的な分野である。今でもカーペットや服地の色つけに使われている染料が良く使われるが、だからこそ或る程度実用的といえる。非線形光学材料として注目されていたMNA(2-メチル-4-ニトロアニリン)²⁾はアニリン系の染料の中間体として古くから染料工業の分野で活躍している。従って、これは使えるだろう。しかし、全く新しい材料となると、少々怪しい。要するに、有機化学製品の価格は、有機化学工業の全体系の中の位置によって決まっているのであって、有機物だから安いわけでも何でもないのだ。

もうひとつ大きな問題が残っている。分子設計を行なうだけで物が手に入るわけではない。合成しなくてはならない。そして、できるかどうかわからない。たとえば、60年代に有機超電導の可能性が理論的に考察され、常温で超電導を示すであろうと予測される構造も提案された³⁾。しかし、これを合成したと言う話はまだきいていない。

以上の様に考えてくると、分子設計が自由にできるという事が有機材料を使う上でそれほど大きなメリットなのかどうか、疑わしく思えてくる。なぜそんなにこのことが強調されるのか。

実は、有機物であれば分子設計が自由にできると言う考えは、薄膜屋が有機材料に就いて抱いている強い憧れの表現なのである。従来薄膜材料に使われてきたのは無機物のみであり、これは確かに材料選択及び構

造選択の幅が極端に狭い。材料は原子単位で考えると高々数十種類であり、構造も幾つかの結晶格子があるだけである。せいぜい凝ってみたところで超格子といった程度で、余りにも単純すぎる。

それに較べて有機材料の豊富さは驚くべきものであり、既存の材料だけでも無機材料の数をはるかに上回っている。従って、例えば従来から染料工業の分野で作られて来た莫大な種類の色素を用いて真空蒸着するだけでも相当多くの種類の薄膜を作ることができる。

要するに、今のところ有機材料がバラ色なのは、今迄に合成されてきた有機物の種類が豊富であるために、これなら何でも作れそうだと言う幻想を人々に抱かせるからではなからうかと思われる。

では、有機薄膜にそれほどたいした事は期待できないかといえば、そうでもない。以下、この分野の成果と今後の可能性及び問題点について考えてみたいと思う。

2. 二、三のトピックスと問題点

3.1 バイオセンサー

有機薄膜の大きな特徴のひとつは、もちろん有機物を固定化しやすい事である。従って、酵素を表面に固定化した有機薄膜を、種々の有機物、特に生理活性物質のセンサーに応用する研究は盛んである。この分野は、用途が明確なだけに、実用化が早いと思われる。実際に、イオン選択性電界効果型トランジスターの表面にリポ蛋白質リパーゼを固定化した中性脂質センサーも試作されている⁴⁾。

この種のセンサーに関しては、選択性の向上、すなわち、種々の物質の非特異的吸着による感度の低下を防止すること、及び、耐久性の向上が達成されればある程度実用的なものとなるのではなからうかと思われる。

3.2 強誘電性薄膜

高分子強誘電性薄膜も実用的な材料である。たとえば、トリフロロエチレンとフッ化ビニリデンの共重合体から成る薄膜を用いた超音波トランスジューサー⁵⁾は、PZTなどの無機強誘電体を用いた場合に較べて、素子を分割する必要がないなどの種々の利点があり、現在盛んに使われている。

また、これを用いた光メモリーが提案されている⁶⁾。上記薄膜に電界を印加して自発分極の向きをそろえて書き込み可能な状態にしておき(図-1-(A):既に書き込まれている場合には、これが消去の操作となる)、こ

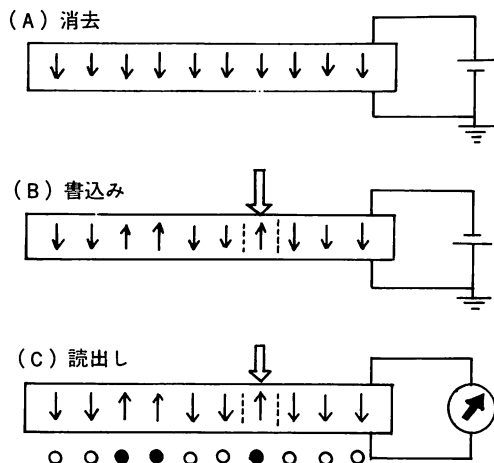


図-1 高分子強誘電体を用いた光メモリーの原理図

れに書き込む場合には、分極反転が起こらない程度の逆向きの電界を印加したままで、書き込む位置をレーザービームで加熱する。加熱された部分は抗電界が下がって分極反転が起こり、書き込みが行われる(図-1(B))。これを読み出す場合には、レーザービームを走査して加熱していき、焦電電流の符号から0-1の読み出しを行えば良い(図-1(C))。

これらの用途に使われる膜の厚味は今のところマイクロオーダーであるので、薄膜と言うには少々厚すぎるような気もするが、実用及びそれに近いものと言う点で、高分子薄膜に機能を持たせることに成功した重要な例ではなからうか。光メモリーの場合に限って問題点を述べると、まず光磁気との関係がどうなるのか気になるところだ。両者共にレーザービームを使用するので、記録密度の点ではほぼ同等と見て良い。現在光メモリーは光磁気が行先しているの、光磁気システムが出来上ってしまう可能性が高い。そうなれば、強誘電性薄膜を使用した新しいシステムを作ることによってどのメリットがあるか、興味深いところである。

3.3 非線形光学材料

狭義の電子材料としての有機薄膜の応用研究は多い。有機物は絶縁性から金属電導性のあらゆる領域をカバーできる材料であるので、これら全ての分野で応用研究が盛んである。

たとえばドーピングによって金属領域の導電性が得られる高分子薄膜にパターン状にドーピングして回路を描く方法⁷⁾などは材料を変えることによってプロセスを変えることもできるという事を証明するものだが、耐久性の点で問題がある。

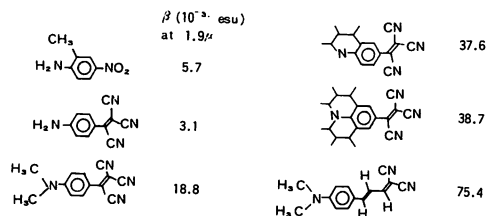


図-2 様々な有機非線形光学材料

また、シリコン以外の半導体の絶縁膜を酸化物で形成する事は困難な場合が多く、この場合の絶縁膜にLiB膜を使用する事も試みられている⁸⁾。ただ、この場合も耐久性が問題になる。

有機材料を用いると大面積化が容易であるので、太陽電池に用いることも古くから試みられてきた⁹⁾。しかし、この場合も耐久性が問題である。

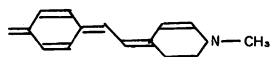
一般的に有機物を使用する場合に問題となるのは耐久性であり、この分野でも決まって耐久性が問題とされるのが通例であるが、有機材料の方が無機材料よりも高い耐久性を有すると見られている領域もある。それは、光学的非線形性を利用する領域であって、ここでは、特性それ自体も有機物の方がまさっていると言われており、この分野こそ有機薄膜でなければならない分野であると思われる。

たとえば第二高調波発生などの重要な現象の源となる二次の非線形感受率 β は、2-メチル-4-ニトロアニリンの場合、無機物で最も大きい方に属するニオブ酸リチウムの約2,000倍と言われており、もっと大きな β を有するものも数多く発見されている¹⁰⁾(図-2)。

耐久性に関しては、光学的非線形性を発現させる現象そのものが、無機物結晶では格子振動なので破壊が起こり易いのと比べて、有機物の場合には電子遷移なので、相対的に破壊されにくいと言う、根本的優位性が有機材料にはあり、この事は応答速度も有機物の方が速い事を示しているの、有機材料の無機材料に対する優位性は確実である。

薄膜デバイスとして使用する場合には、これらの材料を薄膜化する必要がある。有機材料の場合も無機材料と同様に、結晶成長させてバルク結晶をそのまま使用する方法、真空蒸着やスパッタリング、クラスターイオンビーム蒸着、または分子ビームエピタキシー法などで薄膜化することはできる。バルク結晶は薄膜デバイスには使えないのでしておくが、他の方法で作製した薄膜について見ると、これらの方法では有機物の高度に配向した結晶を作製することは困難であり、も

(A) メロシアン色素



(B) LB膜用に合成したヘミシアン色素

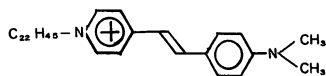


図-3 非線形光学材料とそのLB膜化

うひと工夫する必要がある。

そこで脚光を浴びるのがLB法で、この方法ならば無欠陥の結晶を作製することができるだろうと言われている。そのためにはもちろん図-2に示した様な化合物を修飾してLB膜化できる様な構造にする必要がある。たとえば図-3(A)に示した様なメロシアン色素をLB膜化しようとすれば、図-3(B)の様な、ヘミシアン色素の対応物とし、LB膜とする。通常光学的非線形性の大きな分子は極端に大きいので、もとの分子が親水部となる様に疎水部となる長鎖アルキル基をどこかに結合させれば良い。実際に図-3(B)に示した化合物を用いて単分子膜を作製し、第二高調波発生が観測されている¹⁴⁾。ただし、これは単分子膜を使用した場合のみについてしか行われていない。実用上はもっと多数の層を累積しなければ使いものにならないのだが、ここでまたひとつの問題が生じる。

二次的非線形光学効果は対称中心のない結晶でしか発現しない。ここで行われたのは単分子膜であるからこの条件を満たしている。LB法で多層累積膜とするには3種類の方法があり、ひとつは、基板を上げる時のみ成膜を行うもので、もうひとつは基板を沈める時のみ行うもの、そして最後のひとつは基板を引き上げる時と沈める時の両方で成膜させるものである。この様にして作製した累積膜はそれぞれX型、Z型、およびY型と呼ばれるが、その構造はX型が全ての層にわたって親水部が基板方向に向いたものとなっており、Z型がその反対で、Y型は、隣接した層では親水部は親水部同志が接し、疎水部は疎水部同志が接した構造になったもので、従ってY型の場合、一層毎に親水部の向きは逆になっている。ここで安定なのはY型のみであり、親水部と疎水部が隣接したX型及びZ型は非常に不安定となる。従って累積膜として使えるのはY型のみであるが、Y型累積膜では、隣接した層の分子同志が逆向きに接するため、対称中心ができてしまふ、二次的非線形光学効果は発現しなくなってしまう。

このことを克服する方法としては、次の様なことが試みられている。すなわち、一層おきに別の分子を用いた単分子膜を累積するわけである。たとえば引上げ時に図-3(B)の層を成膜し、沈めるときに別の分子、たとえばアラキシン酸カドミウムなどの層を成膜すれば、図-3(B)の分子は全て親水部が基板方向に向いた結晶となり、二次的非線形光学効果は保持されることになる。実際に、メロシアン色素と ω -トリコセン酸を用いたヘテロY膜の第二高調波発生が確認されている¹⁵⁾。

LB膜は機械的強度がないので、これを重合させて高分子膜としなければ使いものにならないと思われるが、今のところ、ジアセチレン誘導体その他2、3のもの以外は行われていない様である。ポリジアセチレンは三次的非線形感受率が大きな物質であり、これを用いた重合性LB膜は興味深い材料である。これに二次的非線形感受率の大きな原子団を導入する試みも行われている¹⁷⁾。

しかしLB膜を使う上での問題点は他にもある。すなわち、LB膜を形成するために導入した長鎖のアルキル基が、一旦成膜してしまうと、今度は邪魔になってしまうのである。たとえば図-3(B)のヘミシアン色素では、分子の全長の3分の2がアルキル基で占められており、この部分は累積した多層膜全体の、半分以上を占める。ヘテロ膜にしてしまうと、もしスペーサーとして用いた層を構成する分子が不活性であれば、活性な部分は更に小さな割合しか占めないことになる。従って、全体としての非線形感受率は極端に低下する。

この事を克服するために、長鎖のアルキル基をあとで除去する事は必要であろう。実際に、ポリアミド酸とN,N-ジメチル-n-ヘキサデシルアミンの塩を形成してLB法で累積膜とした後にポリアミド酸をイミド化する過程でN-ジメチル-n-ヘキサデシルアミンを除去するという方法でポリイミドLB膜(と言うよりもLB法を経て作ったポリイミド膜と言うべきだろう)が作製されている¹⁶⁾。たとえばジアセチレンの置換可能な両端の一方に、図-2に示した様な化合物のどれかが置換基として結合して、もう一方はカルボキシル基で長鎖のアルキルアミンと塩を形成している様な物質で奇数番目の層を形成し、偶数番目の層には長鎖のカルボン酸かアミンの塩で形成しておき、紫外線を照射して重合させた後で長鎖のアミンやカルボン酸を溶出させて除去すれば、二次的非線形感受率が大きい置換ポリジアセチレン薄膜を作製することができ

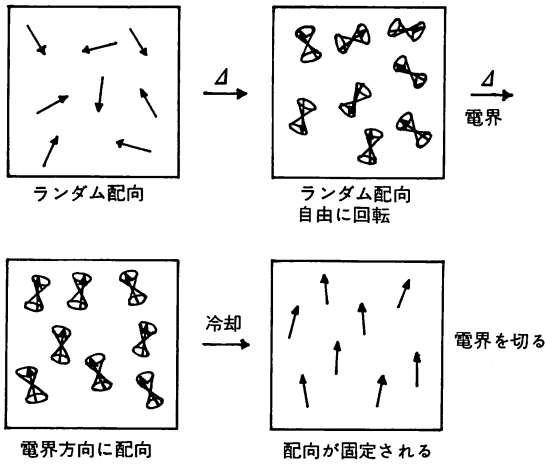


図-4 ポリマーマトリクス中でゲスト分子を配向させる方法

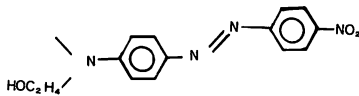


図-5 PMMA中で電界配向させるのに用いた非線形光学材料

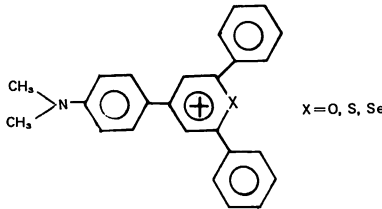


図-6 ポリカーボネート中で会合による自己組織化に使用した非線形光学材料

るのではないと思われる。このような試みはまだ行われていない様だ。

少し以前までは非線形光学効果が大きい分子を利用する場合、結晶成長させた小片を用いるか、又はLB膜として用いるかのいずれかであったが、最近、ポリマーマトリクス中に添加したもので第二高調波発生が確認されるようになってきている。問題は、どの様にして活性分子を配向させるかであるが、ここでは外場によるものと自己組織性によるものについて述べておく。

代表的な方法は外場で配向させるもので、図-4の様に、活性分子をポリマーマトリクス中に溶解させ、これを加熱して分子運動を活発にしておいて電界をかけ、電界方向に配向させておいてから冷却して分子運動を固定化したうえで電界を切る。この方法によって、図-5に示した分子をPMMA中に溶解させた膜で第二高

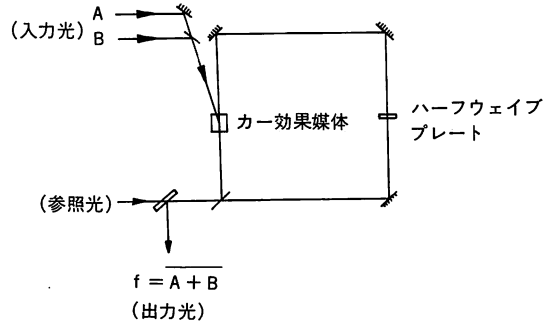


図-7 全光学的 NOR ロジックゲート

調波発生が確認されている¹²⁾。

もうひとつは自己組織化によるものである。自己組織化といえはすぐにDNAによる複製がどうか人工細胞だとか言う話になりがちであるが、この場合はもう少し基本的に、会合という現象を利用している。たとえば図-6に示した分子をポリカーボネートに溶解させたもので薄膜化し、これを溶剤で膨潤させて放置すると、この分子が会合する。この様な色素が会合する場合、二量化するのが通例だが、この分子の場合は頭-尾結合で高分子化する。この状態で第二高調波の発生が確認されている¹³⁾。図-6に示した分子は対称な構造であるので、なぜこれが非対称な結晶を形成したのか(第二高調波が発生したからには非対称のはずである)不思議だが、高分子化した時に一方方向のみねじれた構造となったのか、とにかく高次構造が非対称になったのだろう。

3.4 デバイス化の問題点

前項で有機非線形光学薄膜の可能性と問題点について述べたが、ここではデバイス化の問題点について考えてみる。有機非線形光学材料が目玉された最大の理由は、その光学的非線形性が非常に大きいために、若しかしたら全光学的の光双安定素子が実現できるかも知れないと言う期待が起こったことによる。これが実現すれば、帯域の広さと並列性を利用した光デジタルコンピュータも可能となる¹⁰⁾。たとえば図-7に示した様な全光学的NORロジックゲートなど¹⁴⁾、他にも多くの全光学的な論理素子の提案があり、今のところ材料の方で手詰まりと言うのが大方の見解である。

しかし、これらの提案を如何にして集積化された構造の中で実現するかと言う事に関しては、今のところ全くアイデアがない。実はこれが最大の問題である。

先に光の利点として広帯域と並列性を挙げた。しかし電子デバイス、特にその中心的な存在である集積回

路は電気の等方性を完全に生かして発展してきたのである。この利点は光にはないものである。光は媒体中を直進するが電気はくまなく広がる。この違いは光集積回路の構造が現在の(電子)集積回路の構造とはまるで異なったものとなるだろう事を示唆するが、それがどの様に実現されるのか今のところイメージすらも明らかになっていない。

しかし何等かの可能性がありそうだという知見はごくわずかではあるが得られている。たとえば、不活性な導波路上に2-メチル-4-ニトロアニリンの結晶を置き、下部の不活性導波路内に基本波を導波させて、上部の2-メチル-4-ニトロアニリン結晶と基本波のエバネセント波の相互作用によって第二高調波を発生させ、下部の不活性導波路に導波結合した第二高調波をとり出すことに成功している¹⁹⁾。このことから、エバネセント波による結合が高密度に集積した構造の中では有効なのではないかと言う事が考えられ、もしかするとこの辺りに光集積回路構築へのヒントがあるのではないかと言う気がしないこともない。

4. 結 論

以上、現在盛んに研究が行われつつある有機薄膜について、薄膜技術の中の有機薄膜の存在理由について考えてみた。そして、実用化された技術、されそうな技術、遠い将来大きく発展する可能性を秘めた技術と見てきたが、やはり、特に有機薄膜でなくてはならず、それによって飛躍的な進歩がもたらされることが予想される。非線形光学の分野に最も期待したいところである。

そのためには、はじめのところで述べた様に、高次構造も考えに入れた上での分子設計及び合成が今以上

に盛んに行われる必要があるし、また、最終的な目標となる全光学的集積回路に関しても、もう少し様々な検討が加えられて良いのではないかえている。現在のこの分野の研究状況は、頭と尻尾のない胴体だけの化物の様な状況なのではないかと言う感じがするのである。

参 考 文 献

- 1) F. L. Carter; *Molecular Electronics* (Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, 1983)
- 2) 日本公開特許公報 59-21665
- 3) M. B. Lewis; *Physical Review*, **134** (1964), A 1416 (1986), 2570
- 4) 軽部ほか 4 名; 日本化学会第48秋季年会予稿集 (1983) 478
- 5) K. Kimura, et al; *IEEE Trans. Sonic Ultrason*, SU-32 (1985), 566
- 6) M. Date, et al; *Polymer Prpr. Japan*, **35**, (1986), 2570
- 7) 日本公開特許公報 58-48940-2
- 8) K. K. Kan, et al; *Thin Solid Films* **99** (1983), 291
- 9) R. A. Simon, et al; *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, (1982), 2031
- 10) J. B. Stamatoff, et al; *Proc. SPIE*, **682** (1986), 85
- 11) S. T. Kowel, et al; *ibid*, **682** (1986), 103
- 12) R. D. Small, et al.; *ibid*, **682** (1986), 160
- 13) Y. Wang, et al; *ibid*, **682** (1986), 50
- 14) P. P. Ho, et al; *ibid*, **682** (1986), 36
- 15) I. R. Girling, et al. ; *Opt. Commun.*, **55** (1985), 289
- 16) 鈴木ほか 4 名; 電気学会論文誌A, **106** (1986), 37
- 17) A. F. Garito, et al. ; *ACS Symposium* **233** (1983), 1
- 18) E. Abraham, et al; *Scientific American*, Feb. (1983), 85
- 19) K. Sasaki, et al. ; *Appl. Phys. Letters*, **45** (1984), 333