

研究種目：特定領域
研究期間：2007～2010
課題番号：19050007
研究課題名（和文） フォトクロミック薄膜表面におけるメカニカル機能の解明

研究課題名（英文） Mechanical function of photochromic surfaces

研究代表者

辻岡 強 (TSUJIOKA TSUYOSHI)
大阪教育大学・教育学部・教授
研究者番号：30346225

研究分野：有機機能材料光化学、有機機能デバイス
科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学、材料化学・有機工業材料
キーワード：フォトクロミズム、メタル、真空蒸着

1. 研究計画の概要

有機フォトクロミック分子材料は光異性化に伴って、吸収スペクトルや屈折率など様々な物性値が可逆的に変化する材料であることが知られている。この研究では特に、最近本研究代表者が発見したアモルファス・ジアリールエテン膜の金属原子に対する選択的な蒸着・反射機能の解明と応用に向けた研究を行う。

具体的には、この現象の本質となる表面物性を明らかにすると共に、種々の金属原子、他のジアリールエテン分子を含むフォトクロミック分子や他の有機分子材料への同様の機能の実現可能性を探索する。また応用面での展開として、エレクトロニクス分野での微細金属パターン電極のマスクレス形成を実現する。

2. 研究の進捗状況

これまでの研究成果として、アモルファスジアリールエテン分子膜の蒸着選択機能の原因として、低いガラス転移点に基づく活発な表面分子運動により、表面に到達した Mg 原子が再離脱を起こしていることを明らかにした。この機能を利用した、有機 EL 電極パターンニングにも成功した。また新しい機能として、メタル原子の集積蒸着現象を実証した。ガラス転移点変化に基づくこの現象の拡張性を示すため、フォトポリマーを用いた Mg 蒸着選択性も示した。以上を基に、今年度は以下の研究を行った。

(1)ジアリールエテン(DAE)ドーブしたポリマーにおける蒸着選択性

メタル蒸着選択性は、光異性化に伴うガラス転移点の変化と関連していることが分っ

ている。ポリマーにフォトクロミック性を持たせる単純な方法は DAE をドーブすることであるが、この方法では大きなガラス転移点変化を達成する事ができない。我々は、代表的ポリマーであるポリスチレン(PS)膜単独であっても、その塗布膜の乾燥温度によって Mg 蒸着性が変化することを見出し、さらに DAE を数%ドーブした膜を低温乾燥することで蒸着選択性を発現する事に成功した。この現象は、ドーブされた DAE 分子の光異性化が、PS 表面の機械的物性（硬度）を顕著にスイッチングすることが原因であることをフォースカーブ法により明らかにした。同様の手法で典型的な半導体ポリマーである MEH-PPV においても蒸着選択性を実証した。

(2)低真空環境におけるメタル蒸着選択性

真空蒸着は高真空環境で行うのが常識であるが、我々はあえて Ar ガス導入した低真空環境での蒸着選択性を調べた。その結果、図 2 に示すように低真空では巨大な Mg 単結晶の成長が観察されたが、これは Mg 原子の表面からの離脱現象に基づく気相からの結晶成長という新しいプロセスの存在を示している。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進んでいる。

(理由)

当初計画では、このメタル蒸着選択機能における、表面でのメタル原子の振る舞い（非堆積効果）の解明、他の金属原子や他の有機材料への拡張性、そしてエレクトロニクスデバイスの電極パターン形成への応用についての研究を行う予定であった。しかしこれらは

すでにほぼ達成されており、さらに低真空環境における新しい巨大結晶成長プロセスの発見、着色異性化周辺部の異常非堆積現象の出現、汎用の高分子系におけるメタル非堆積現象など、研究内容が大きな広がりを見せ始めている。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 着色状態周辺部の異常非堆積現象の解明
Zn 蒸着選択性は、Mg の時よりも蒸着速度を高くすることにより発現する。即ちジアリールエテン表面への Zn の堆積速度を 5~10nm/s にすれば、Zn は消色表面には堆積しない。さらに堆積速度を上げると、消色状態の上にも堆積するようになるが、これはこれまでの研究により Mg に対しても知られていたことである。しかしレーザー走査による着色パターンを形成した表面にこの実験を行っていた際に、着色パターン周辺部だけ異常に Zn の堆積量が少なくなるという現象を見出した。表面に到達した金属原子は表面を拡散した後離脱する。このミリメートルオーダーの非堆積領域の存在は、その拡散距離もミリメートルオーダーであることを一つの可能性として示唆しているが、詳細は不明である。そこで、今年度はこの着色状態周辺部の異常非堆積現象の解明を行う。

(2) メタル蒸着選択機能の微細デバイスへの応用

このメタル蒸着選択性の応用分野として、様々な電子デバイスの電極・配線パターンの蒸着マスクレス形成があげられる。一方でジアリールエテンは高性能の有機半導体メモリデバイス用の材料としても期待される。そこで、ここで研究開発された蒸着選択性と組み合わせることにより、数十ミクロンレベルの微細な有機半導体メモリ素子を作成し、そのメモリ機能の実証を行う。

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕(計5件)

- ① T. Tsujioka, Y. Sesumi, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, Metal atom behavior on photochromic diarylethene surfaces-deposition rate dependence of selective Mg deposition, *New Journal of Chemistry*, 33(6), 1335-1338 (2009). (査読有り)
- ② K. Masui, R. Takagi, Y. Sesumi, S. Nakamura, T. Tsujioka, Selective metal deposition for a structure with a thin intermediate layer on a photochromic diarylethene film, *Journal of Materials Chemistry*, 19(20), 3176-3180 (2009). (査読有り)
- ③ T. Tsujioka, M. Yamamoto, K. Shoji, K. Tani, Efficient carrier separation from a photochromic diarylethene layer,

Photochemical & Photobiological Sciences, 9, 157-161 (2010). (査読有り)

- ④ T. Tsujioka, M. Irie, Electrical functions of photochromic molecules, *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, 11, 1-14 (2010). (査読有り)
- ⑤ Y. Sesumi, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, T. Tsujioka, Light-controlled Selective Metal Deposition on a Photochromic Diarylethene Film -Toward New Applications in Electronics and Photonics, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, (in press) (査読有り)

〔学会発表〕(計21件)

- ① Y. Sesumi, S. Yokojima, K. Uchida, S. Nakamura, T. Tsujioka, Fine Pattern Preparation for Various Metals by using Selective Deposition on Photochromic Surfaces, *International Conference on Solid State Devices and Materials(SSDM2009)* 2009年10月8日 仙台
- ② T. Tsujioka, R. Takagi, T. Shiozawa, Light-controlled metal deposition on photochromic diarylethene doped polymers, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF)* 2009年8月24日 Jeju, Korea
- ③ Y. Sesumi, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, T. Tsujioka, Mg atom behavior at the deposition threshold for film formation on photochromic diarylethene films, *The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS4)* 2009年6月5日 大阪
(他、応用物理学会、光化学討論会など多数)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

研究成果を掲載した大学ホームページ
大阪教育大学リポジトリ

<http://ir.lib.osaka-kyoiku.ac.jp:8080/dspace/handle/123456789/2549>

<http://ir.lib.osaka-kyoiku.ac.jp:8080/dspace/handle/123456789/2178>

<http://ir.lib.osaka-kyoiku.ac.jp:8080/dspace/handle/123456789/2179>

<http://ir.lib.osaka-kyoiku.ac.jp:8080/dspace/handle/123456789/2180>