

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18350098  
 研究課題名 (和文) フォトクロミック分子と金属蒸気間の選択的相互作用とその応用に関する研究  
 研究課題名 (英文) Research on the selective interaction between photochromic molecules and metal vapor atoms  
 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

## 研究成果の概要：

フォトクロミック・ジアリールエテン分子 (DAE) がその異性化状態に依存して示す金属マグネシウムに対する蒸着選択性の、原因解明及びエレクトロニクス分野への応用に関する研究を行った。この蒸着選択性の原因は、光異性化に伴うガラス転移点(T<sub>g</sub>)変化 (表面の分子運動状態変化) にある。低い T<sub>g</sub> 状態では活発な表面分子運動状態にあり、Mg 蒸気原子は表面に付着後、再離脱をおこす。この原理を用いて、マスクレス蒸着による有機 EL の微細陰極メタルパターン形成を実証した。

## 交付額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2006年度 | 9,900,000  | 2,970,000 | 12,870,000 |
| 2007年度 | 3,600,000  | 1,080,000 | 4,680,000  |
| 2008年度 | 1,400,000  | 420,000   | 1,820,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 14,900,000 | 4,470,000 | 19,370,000 |

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 ・ 機能材料・デバイス

キーワード：フォトクロミズム、真空蒸着、金属、マグネシウム、選択蒸着、微細電極

## 1. 研究開始当初の背景

近年、身のまわりに存在する様々な情報機器・エレクトロニクス機器の性能は劇的に向上してきている。この変化は2つの革新によってもたらされたものである。

第一の革新は、用いられる材料の変化である。エレクトロニクスの分野ではこれまでシリコンを中心とした無機系材料を用いて種々のデバイス開発が行われてきた。しかし近年有機分子材料が関心を集めている。例えば、有機ELディスプレイ、有機トランジスタや有機メモリなどの研究が活発化してき

ており、ユビキタスコンピューティングの社会を支えるキーテクノロジーとして大きく期待されている。

第二の革新は、扱う情報量の劇的な増大である。21世紀に入り、情報処理関連機器の記録容量のさらなる飛躍的向上が強く求められているなかで、従来の無機材料には達成できない高密度性や、あるいは低コスト性という観点から有機メモリ材料が期待されている。中でもフォトクロミック材料は次世代フォトンモード光記録材料として、そして不揮発性有機半導体メモリ材料として有望である。

本申請者は上記した社会状況に鑑みて、光機能材料の一種である有機フォトリソグラフィ分子のエレクトロニクス分野への応用、特に高密度光メモリや有機半導体分野への応用に関する研究を行ってきた。これらの研究の過程において偶然、ある種のフォトリソグラフィ・ジアリールエテン分子 (DAE) が、光異性化状態に応じたマグネシウムへの蒸着選択性を示すことを発見した。有機フォトリソグラフィ・ジアリールエテン分子 (DAE) が、光異性化状態に依る蒸着選択性に関する研究が広く行われているが、この様な特異な現象は、まったく知られていなかった。

## 2. 研究の目的

この特異な現象の原因に関しては、これまでの研究から分子の異性化反応に伴う何らかの分子間相互作用力が顕著に変化する事によるものであるということが、研究当初に推測されていたが、詳細は不明であった。

一方でこの新しい現象が応用を考える上で重要な意義を持つのは、特にマグネシウムという金属が有機エレクトロニクス分野において広く用いられている電極材料であるということである。現在有機電子デバイスに金属電極パターンを形成する方法としては、有機層の上にパターン状の穴を開けたマスクを介して電極となる金属の蒸着を行う方法がある。しかしこの方法では得られる電極パターンの解像度に限りがあり、現在用いられている無機材料系エレクトロニクスデバイスの集積度には遠く及ばない。また、インクジェットなどの印刷法によって Ag などの金属ナノ粒子を含むインクを用いてメタルパターンを形成する方法があるが、仕事関数の小さな金属しか利用できず、また 200°C 程度の高温プロセスを含むため有機層が熱ダメージを受ける恐れがあるなどの問題を抱えている。

しかしこの DAE の蒸着選択性を利用すれば、光走査等により異性化パターンを形成した上でマスクレス蒸着するだけで、高精細パターン化された電極が得られる。その解像度は光の解像度に依存し、現在半導体分野で用いられているステッパー技術も応用できる可能性があり、無機半導体と同等レベルの解像度も期待される。これは有機エレクトロニクスの分野に大きなポテンシャルをもたらす技術になると考えられる。

そこで本研究は、この DAE の蒸着選択性の原因解明とともに、有機エレクトロニクス分野への応用の可能性を示すことを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) DAE の着色状態には Mg が堆積し、消色

状態では堆積しない。従ってこの Mg 蒸着選択性の原因解明においては、着色状態と消色状態での様な物性変化が起きているかを調べる事が重要である。光異性化による良く知られた表面物性変化としては、表面エネルギー・接触角や、表面のナノ構造などがある。しかしながらこの新しい機能は、接触角やナノ構造変化には関係しないことが確認されていた。

一般に真空蒸着による薄膜形成の重要なパラメータに基板温度がある。従って Mg 堆積性の基板温度依存性を調べ、他の有機材料による薄膜における Mg 蒸着の基板温度依存性と比較する。

また、原因解明と並んで重要な目的の一つに、本現象の一般性を探求することがある。現在までの所、この光異性化反応に伴う蒸着選択性は特定のジアリールエテン分子とマグネシウム金属蒸気の間でしか確認されていない。この特異な現象が他の分子、他の金属間でも発現するのか、あるいはどのような条件下であればこの特異な現象が生じるのかについての解明を行う。

(2) ジアリールエテン系有機分子の多くは、電子輸送よりもホール輸送性の方が大である。この蒸着選択性現象はマグネシウム陰極がジアリールエテン層に接触して形成されるときに起きるものであるため、ジアリールエテン分子が電子輸送・注入性に劣れば、陰極からの電子注入が大幅に阻害されることになる。そこで、本研究では、光異性化状態に依存した蒸着選択性を保ちつつ、且つ電子輸送・注入特性に優れた分子材料、あるいは素子構造を開発する。具体的には電子注入層の超薄膜を介した Mg 蒸着選択性の発現条件を検討する。

## 4. 研究成果

(1) DAE の Mg 蒸着選択性の原因について

蒸着選択性とは、図 1 に示すように DAE の着色状態表面の上には真空蒸着により Mg が堆積するが、消色状態上にはまったく堆積しないという現象である。DAE の異性化による物性変化の調査と様々な条件での蒸着実験の結果、ガラス転移点  $T_g$  が Mg の堆積性を密接な相関があることが判明した。これは偶然、グレーティング基板上に形成した DAE が、着色状態では変化しないのに消色状態では数分～数十分でグレーティングの溝を埋める作用を有するという事から発見された。DAE の着色状態では  $T_g$  は 90°C 以上に対して、消色状態では室温付近にある数種類の DAE において、光異性化による蒸着選択性が確認できた。また図 2 に示すように高い  $T_g$  を有する DAE の着色状態や、他の有機材料においても、基板温度を  $T_g$  付近に

まで上げることで Mg の非堆積現象が確認できた。Tg においてアモルファス膜中の分子運動状態が変化する。従って Mg の堆積性は表面分子運動状態が影響していると考えられる。この事は、さらに Mg が堆積しない DAE 消色状態であっても、分子運動状態がより低い結晶状態になれば Mg が堆積する様になった事から、特定の分子修飾基の存在ではなく分子の運動状態が重要であることが確認された。さらにまた、消色アモルファス状態でも、Mg の堆積速度が高くなると Mg 膜が形成されるようになった。これは Mg 原子の非堆積現象は蒸気原子の表面での弾力的な反射ではなく、一旦表面に付着し、マイグレーションした後に再離脱していることを示している。以上の結果をまとめると、DAE の蒸着選択性の原因は、アモルファス状態の活発な表面分子運動が表面に到達した金属 Mg 原子の活発なマイグレーションと再離脱をもたらすためであると結論できる。(J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 10740-10747.)

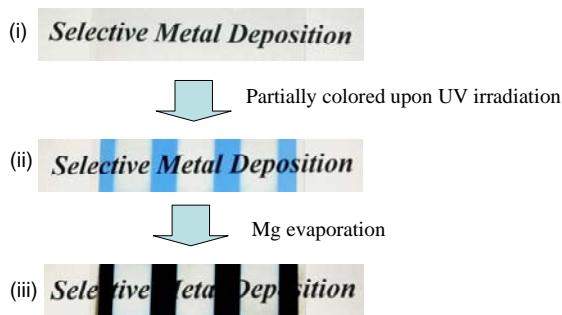


図1. DAE の示す Mg 蒸着選択性

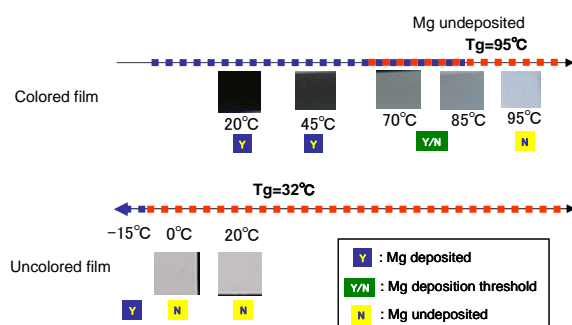


図2. Mg 蒸着選択性の基板温度有機性

以上の結果を基に、DAE 以外の光反応性有機材料における Mg 蒸着選択性を試みた。典型的な材料であるフォトポリマー（硬化前の Tg は氷点下、硬化後は 100°C 以上）で調べたところ、複数のフォトポリマー材料においても Mg 蒸着選択性が確認でき、この現象の一般性が実証された。(Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 013302 - 1-3.)

(2) 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

DAE の蒸着選択性を用いると、例えばレーザーで DAE 表面を走査するだけで、Mg をマスクレス蒸着して微細なメタルパターンを形成することができる。Mg は代表的な有機デバイスの陰極材料なので、この現象は微細陰極パターン形成に応用できると考えられる。一方で Mg 電極の直下には DAE 層があり、電子注入特性が悪く、この方法で形成された Mg 膜の陰極としての特性を悪化させる。この問題に対して、DAE 層の上に数 nm レベルの電子注入層を中間層として形成し、その上でレーザー走査により異性化パターンを形成すると、蒸着選択性を保ったまま電子注入特性が改善されることを新たに見出した。これは、レーザー照射によるアニール効果によって DAE 上の中間層を形成する分子がマイグレーション・凝集し、下地の消色 DAE 層が露出するために Mg の非堆積効果が生じるためであることを明らかにした。この中間層を介した蒸着選択性を利用し、実際に有機 EL デバイスの陰極パターン形成と、そのパターンに対応した発光を実証した (図 3)。(J. Mater. Chem., 19 (2009) 3176-3180, Appl. Phys. Lett., 93 (2008) 213304-1 -3.)

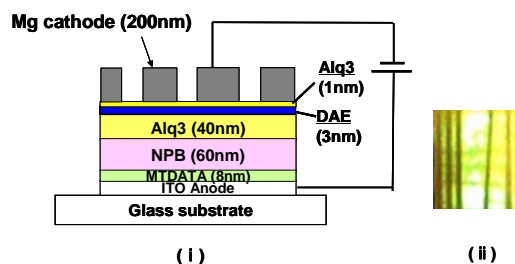


図3. Mg 蒸着選択性によりマスクレス蒸着で形成した有機 EL 陰極パターンと EL 発光

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 2 件)

(1) Tsuyoshi Tsujioka, Yusuke Sesumi, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida

"Metal atom behavior on photochromic diarylethene surfaces-deposition rate dependence of selective Mg deposition" New Journal of Chemistry, DOI: 10.1039/B823040D (published online, 2009) (査読有り)

(2) Norikazu Izumi, Naoki Nishikawa, Satoshi Yokojima, Yuko Kojima, Shinichiro

Nakamura, Seiya Kobatake, Masahiro Irie, Kingo Uchida

"Photo-induced Reversible Topographical Changes of Photochromic Dithienylethene Microcrystalline Surfaces"

New Journal of Chemistry 33/, (in press, 2009) (査読有り)

(3) Kyoko Masui, Rie Takagi, Yusuke Sesumi, Shinichiro Nakamura, Tsuyoshi Tsujioka

"Selective metal deposition for a structure with a thin intermediate layer on a photochromic diarylethene film"

Journal of Material Chemistry, 19 p3176-3180 (2009). (査読有り)

(4) Tsuyoshi Tsujioka, Ai Matsui

"Light-controlled selective metal deposition on photopolymer films"

Applied Physics Letters, 94 p013302 - 1-3 (2009). (査読有り)

(5) Rie Takagi, Kyoko Masui, Shinichiro Nakamura, Tsuyoshi Tsujioka

"Metal patterning using maskless vacuum evaporation process based on selective deposition of photochromic diarylethene"

Applied Physics Letters, 93 p213304-1 -3 (2008). (査読有り)

(6) Tsuyoshi Tsujioka, Yusuke Sesumi, Rie Takagi, Kyoko Masui, Satoshi Yokojima, Kingo Uchida, Shinichiro Nakamura

"Selective Metal Deposition on Photo-switchable Molecular Surfaces"

Journal of American Chemical Society, 130 p10740-10747 (2008). (査読有り)

(7) Kingo Uchida, Shin-ichiro Sukata, Yuji Matsuzawa, Masako Akazawa, Jaap J. D. de Jong, Nathalie Katsonis, Yuko Kojima, Shinichiro Nakamura, Jetsuda Areephong, Auke Meetsma, and Ben L. Feringa

"Photoresponsive Rolling and Bending of Thin Crystals of Chiral Diarylethenes" (Selected as "Hot Article")

Chemical Communications, p326-328 (2008) (査読有り)

(8) Masako Akazawa, Kingo Uchida, Jaap J. D. de Jong, Jetsuda Areephong, Marc Stuart, Giuseppe Caroli, Wesley R. Browne, Ben L. Feringa

"Photoresponsive Dithienylethene-urea Based Organogels with "Reversed"

Behavior"

Organic and Biomolecular Chemistry 6, p1544-1547 (2008) (査読有り)

(9) Tadatsugu Yamaguchi, Kingo Uchida, Masahiro Irie

"Photochromic Properties of Diarylethene Derivatives Having Benzofuran and Benzothiophene Rings Based on Regioisomers"

Bulletin of the Chemical Society of Japan 81/5, p644-652 (2008) (査読有り)

(10) Norikazu Izumi, Takayuki Minami, Hiroyuki Mayama, Atsushi Takata, Shinichiro Nakamura, Satoshi Yokojima, Kaoru Tsujii, Kingo Uchida

Super Water-Repellent Fractal Surfaces of a Photochromic Diarylethene Induced by UV Light

Japanese Journal of Applied Physics 47/, p7298-7302 (2008) (査読有り)

(11) J.D. de Jaap Jong, Patrick van Rijn, Theodora D. Tiemersma-Wegeman, Linda N. Lucas, Wesley R. Browne, Richard M. Kellogg, Kingo Uchida, Jan H. van Esch and Ben L. Feringa

"Dynamic Chirality, Chirality Transfer and Aggregation Behavior of Dithienylethene Switches"

Tetrahedron 64/, p8324-8335 (2008) (査読有り)

(12) Yasuhide Nakayama, Ayaka Ishikawa, Ryo Sato, Kingo Uchida, Nobuaki Kambe

"Photodimerization and Polymerization of PEG Derivatives through Radical Coupling using Photochemistry of Dithiocarbamate"

Polymer Journal 40/, p1060-1066 (2008) (査読有り)

(13) Shinichiro Nakamura, Takao Kobayashi, Atsushi Takata, Kingo Uchida, Yukako Asano, Akinori Murakami, Alexander Goldberg, Dominique Guillaumont, Satoshi Yokojima, Seiya Kobatake, Masahiro Irie

"Quantum Yields and Potential Energy Surfaces: a Theoretical Study"

Journal of Physical Organic Chemistry 20/, p821-829 (2007) (査読有り)

(14) Atsushi Takata, Satoshi Yokojima, Hiroto Nakagawa, Yuji Matsuzawa, Akinori Murakami, Shinichiro Nakamura, Masahiro Irie, Kingo Uchida

“Substituent Effect of Diarylethenes on IR Spectra for Application of Non-destructive Readout of Photochromic Recording”  
Journal of Physical Organic Chemistry 20/  
p998-1006 (2007) (査読有り)

(15) Yue-Min Zhou, Ayaka Ishikawa, Ryohei Okahashi, Kingo Uchida, Yasushi Nemoto, Mitsuko Nakayama, Yasuhide Nakayama  
“Deposition transfection technology using a DNA complex with a thermoresponsive cationic star polymer”  
Journal of Controlled Release 123/  
p239-246 (2007) (査読有り)

(16) Yasuhide Nakayama, Chiaki Kakei, Ayaka Ishikawa, Yue-Min Zhou, Yasushi Nemoto, Kingo Uchida  
“Synthesis and in Vitro Evaluation of Novel Star-Shaped Block Copolymers (Blocked Star Vectors) for Efficient Gene Delivery”  
Bioconjugate Chemistry p2037-2044 (2007)  
(査読有り)

(17) Tadatsugu Yamaguchi, Kingo Uchida, Masahiro Irie  
“Photochromism of 1,2-bis(3-n-alkyl-1-benzothiophen-2-yl)perfluorocyclopentene derivatives”  
Molecular Crystals and Liquid Crystals 474/  
p111-118 (2007) (査読有り)

(18) Yasuhide Nakayama, Ryohei Okahashi, Ryosuke Iwai, Kingo Uchida  
“Heparin Bioconjugate with a Thermoresponsive Cationic Branched Polymer: A Novel Aqueous Antithrombogenic Coating Material”  
Langmuir 23/, p8206-8211 (2007) (査読有り)

(19) Tsuyoshi Tsujioka, Natsuko Iefuji, Aini Jiapaer, Masahiro Irie, Shinichiro Nakamura  
“Hole-injection isomerization of photochromic diarylethene for organic molecular memory”  
Applied Physics Letters, 89, p222102 (2006) (査読有り)

(20) Kingo Uchida, Norikazu Izumi, Shin-ichiro Sukata, Yuko Kojima, Shinichiro Nakamura, Masahiro Irie  
“Photoinduced Reversible Formation of Microfibrils on a Photochromic

Diarylethene Microcrystalline Surface” (Selected as “Hot Paper” and “Newsworthy”)  
Angewandte Chemie International Edition 45/  
p6470-6473 (2006) (査読有り)

(21) Atsushi Takata, Masaaki Saito, Satoshi Yokojima, Akinori Murakami, Shinichiro Nakamura, Masahiro Irie, Kingo Uchida  
“Micrometer-Scale Photochromic Recording on an Amorphous Diarylethene Film and Nondestructive Readout using Near-Field IR Light”  
Japanese Journal of Applied Physics 45/  
p7114-7120 (2006) (査読有り)

(22) Kingo Uchida, Martin Walko, Jaap J. D. Jong, Shin-ichiro Sukata, Seiya Kobatake, Auke Meetsma, Jan H. van Esch, Ben L. Feringa  
Diastereoselective Cyclisation of a Dithienylethene Switch through Single Crystal Confinement  
Organic & Biomolecular Chemistry 4/  
p1002-1006 (2006) (査読有り)

[学会発表] (計 69 件)

(1) Yusuke Sesumi, Tsuyoshi Tsujioka  
"Light-controllable selective metal deposition on photochromic surfaces" Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics,  
2009年3月17日(宮崎)

(2) Ai Matsui, Tsuyoshi Tsujioka  
"Selective metal deposition on photopolymer films" Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics  
2009年3月17日(宮崎)

(3) Tsuyoshi Tsujioka, Yusuke Sesumi, Kingo Uchida, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura  
"Selective Metal Deposition on Photochromic Diarylethene Surfaces", JSPS-CNRS Seminar, New Horizons of Photochromism -from design of molecules to applications-  
2008年10月15日(Arras, France)

(4) Yusuke Sesumi, Rie Takagi, Kyoko Masui, Satoshi Yokojima, Kingo Uchida, Shinichiro Nakamura, Tsuyoshi Tsujioka  
"Fine Metal Patterning with a Mask-less Deposition Method for Organic Electronics", 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2008) 2008年9

月 25 日 (茨城)

(5) Tsuyoshi Tsujioka

"Photochromic Memory with Electronic Functions II"

International Symposium on Optical Memory and Optical Data Storage 2008 年 7 月 14 日 (Hawaii, USA)

(6) Tsuyoshi Tsujioka, Satoshi Yokosima, Shinichiro Nakamura

"Selective Metal Deposition/Reflection Property of an Amorphous Diarylethene Film"

International Symposium on Organic Photochromism

2007 年 10 月 9 日 (Vancouver, Canada)

(7) Tsuyoshi Tsujioka, Rie Takagi, Kyoko Masui, Yasushi Shiga, Shuichi Maeda, Shinichiro Nakamura

"Metal Vapor Selective Deposition by Using Photo-Isomerization of Photochromic Diarylethenes" IUPAC Photochemistry

2006 年 4 月 4 日 (京都)

他に国内会議での発表多数

[図書] (計 3 件)

① 辻岡強 (分担執筆)

「次世代光メモリとシステム技術」(株) シーエムシー出版 (2009)

第 6 章 1 フォトクロミック分子の電子機能と関連メモリ技術」 p249-262.

② 辻岡強 (分担執筆)

「最新 機能性色素大全集」(株) 技術情報協会 (2007)

第 7 章 光ディスク 第一節「フォトクロミック分子を用いた高密度メモリ」 p207-221.

③ 辻岡強 (分担執筆)

「光応用技術・材料事典」(株) 産業技術サービスセンター (2006)

3. 2 「二光子励起三次元記録」、3. 3 「近接場を利用した分子メモリー」 p 552-560.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

発明の名称 : 有機半導体メモリとその情報記録、再生、消去方法

発明者 : 辻岡 強 他 2 名

権利者 : 国立大学法人 大阪教育大学 他 1 名

種類 : 特許

番号 : 特許出願 2006-243230

出願年月日 : 2006 年 9 月 7 日

国内外の別 : 国内

公開番号 : 特許公開 2008-66533

公開日 : 2008 年 3 月 21 日

[その他]

新聞報道 : 日刊工業新聞 (2007 年 7 月 24 日)

「ジアリールエテンの特性活用 : アモルファス膜にマグネ蒸着」

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>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

内田 欣吾 (UCHIDA KINGO)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号 : 70213436