

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：14403

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350066

研究課題名(和文) 低表面ガラス転移温度を有するフォトクロミック膜表面における金属原子の挙動

研究課題名(英文) Metal atom behavior on the photochromic surface with a low glass-transition temperature

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円、(間接経費) 4,440,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、低表面ガラス転移点を有するフォトクロミック・ジアリールエテン(DAE)表面や高分子表面における金属原子の拡散や離脱現象などの挙動を調べることを目的とした。様々なガラス転移点(Tg)を有する高分子表面での金属堆積性を調べた結果、ポリジメチルシロキサン表面においてMg、Mn、Pb、Al、Inなど多種の金属が非堆積を示すことが判明した。また同じガラス転移点であっても、弾性表面より粘性表面の方が離脱が生じやすいことがわかった。一方、Au、Ag、Cuなどの貴金属蒸気原子は、DAE表面において離脱現象は生じず、膜に取り込まれてナノ粒子を形成したが、DAEの異性化状態に応じてその大きさが変化した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to investigate metal atom behavior on the organic surfaces with a low glass-transition temperature (Tg), especially a photochromic diarylethene (DAE) surface and the polymeric surface. We investigated the metal deposition nature on the polymer surfaces with various Tg and found that a variety of metal vapors including Mg, Mn, Pb, Al, In desorbed from the polydimethylsiloxane surface. The viscous surface showed easier desorption of metal vapor atoms than the elastic surface with the same Tg. On the other hand, noble metals including Au, Ag, and Cu did not desorb from the low-Tg DAE surface at 50°C but were incorporated to the film and formed nanoparticles. The large difference in the size was generated depending on the isomerization state of DAE.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：表面・界面 金属蒸着 フォトクロミズム ガラス転移点 高分子

1. 研究開始当初の背景

フォトリソミック・ジアリールエテンのアモルファス膜は、光異性化状態に応じて金属蒸気に対する蒸着選択性を示す。この現象は蒸着速度を調整することで、様々な金属種に対して発現する。この蒸着選択性の核心となる現象は、光異性化反応によりジアリールエテンのガラス転移点 (T_g) が大きく変化し、室温以下の低い T_g を有する柔らかい有機表面で、金属原子が拡散し離脱することによるものである。しかしながらジアリールエテンを含む低 T_g 有機表面における金属原子の振る舞いについては不明な点があり、蒸着選択性が発現する Mg や Zn と、発現しない貴金属などとの本質的な差についてはわかっていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、低 T_g 有機表面と金属蒸着選択性の関係や、特にこれまで蒸着選択性が発現しなかった貴金属原子の、低 T_g を有するジアリールエテン消色膜表面での振る舞いについて明らかにし、さらに得られた成果の応用展開を図ることを目的とした。

3. 研究の方法

有機膜表面で生じる金属蒸着選択性 (金属原子の表面からの離脱現象) は、膜の T_g とともに、表面における金属原子の蒸着速度 (原子の密度) に大きく依存する。 T_g への依存性は、即ち T_g と蒸着時の基板温度の相対的な温度差が重要であることを示している。そこで本研究では、まずジアリールエテン以外の様々な T_g を有する有機膜 (高分子膜) に対して、種々の金属種を蒸着速度を変えて蒸着し、さらに AFM フォースカーブ法により表面の柔らかさとの関連を調べた。またジアリールエテン膜に対して基板温度を変えて貴金属を蒸着し、AFM によって表面に形成される金属ナノ粒子の形態を観察することで、金属原子の挙動を調べた。

4. 研究成果

(1) 様々な高分子膜を準備し、その上への種々金属蒸気原子の堆積性を調べた。極めて低い (-122°C) を有するオイル状のポリジメチルシロキサンが、数多くの金属種に対する非堆積性を示すことが判明した。一方で同レベルの低い T_g を有するシリコンゴムでは Mg が堆積し、金属非堆積は T_g だけがパラメータでないことが判明した。AFM フォースカーブによる表面解析の結果、弾性的な表面より粘性表面の方が金属非堆積現象を示しやすいことがわかった。(図1)

(2) ポリスチレン (PS) を有機溶媒に溶かした溶液をガラス基板に滴下すると、乾燥過程においてコーヒーリング効果により周囲が中心部より盛りあがった膜が形成される。このコーヒーリング PS 膜に Mg を蒸着すると、図2に示されるように中心部には Mg が堆積

しやすく、周辺部には堆積しにくいという現象が観察された。これは同じ材質の膜であっても、その形成プロセスによって表面 T_g が変化することを示している。この場合は、溶媒の蒸発が周辺部で活発に起きたため、高分子鎖間の間隔が広がり、高分子鎖の分子運動が活発になり表面 T_g が低下したことが原因である。

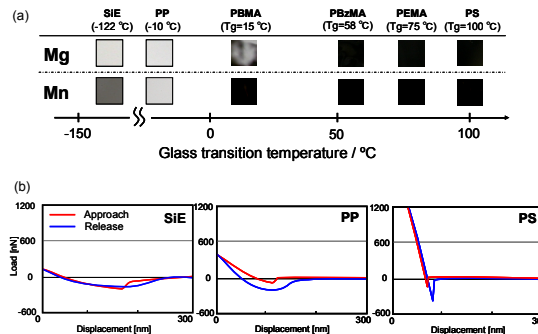
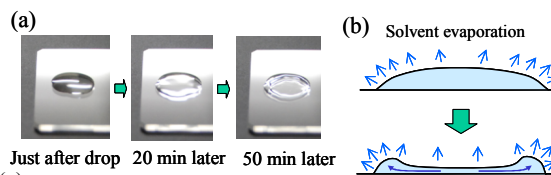


図1 種々 T_g を有する高分子表面への Mg と Mn の蒸着性と表面の AFM フォースカーブ



		Mg-deposition rate				
		0.7 nm/s	1.1 nm/s	3 nm/s	8 nm/s	15 nm/s
temperature	25°C					
	60°C					
	100°C					

図2 コーヒーリング効果によって形成されたポリスチレン膜表面への Mg 蒸着性変調

(3) ジアリールエテン表面への Pb 蒸着性の基板温度依存性について調べた。その結果、室温 (24°C) では Pb は着色表面 ($T_g \sim 90^\circ\text{C}$) にも消色表面 ($T_g \sim 30^\circ\text{C}$) にも堆積したが、わずかに温度を上げて 35°C とすると、図3に示されるように完全な Pb 蒸着選択性が発現することが判明した。

(4) 上記(3)の結果を基に、貴金属 (Au, Ag, Cu) に対して、基板温度と蒸着速度をパラメータとして蒸着選択性の発現を試みた。その結果、基板温度を 50°C としても消色表面での非堆積=蒸着選択性は発現しなかったが、図4に示すように蒸着された金属膜の顕著な色変化が現れた。AFM 観察により表面の金属ナノ粒子を観察すると、図5に示されるように着色表面よりも消色表面のナノ粒子の方が顕著に小さくなっていることが判明した。これからこの色の違いは金属ナノ粒子による

プラズモン共鳴条件の差によるものであることがわかった。
 低T_g表面に金属蒸気原子を堆積させた場合、Mg, Pb, Zn の様に表面から離脱する傾向のある原子と、Au, Ag, Cu の様に膜内に取り込まれてナノ粒子を形成する原子のあることが判明した。

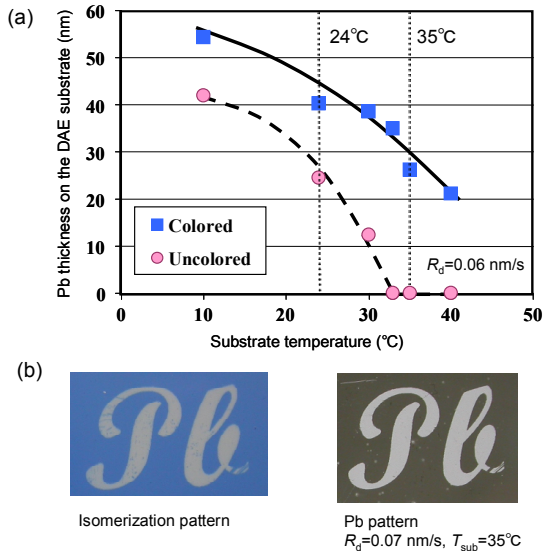


図3 ジアリールエテン膜表面へのPb蒸着の基板温度依存性

これらの貴金属膜のシート抵抗に、下地の異性化状態に応じて何桁もの差が生じていることもわかった(図6)。この大きなシート抵抗の差を、新構造の薄膜ヒューズ形成に応用した。フレキシブル基板を用いてレーザー走査により設計された高抵抗領域を有する微細なAg薄膜ヒューズを作成し(図7)、その溶断特性を調べたところ、20msという高速溶断特性を示すことが実証された。
 以上のように、本研究で得られた成果は、基礎研究として新たな知見が得られたのみならず、エレクトロニクス分野への新しい応用展開も期待されるものである。

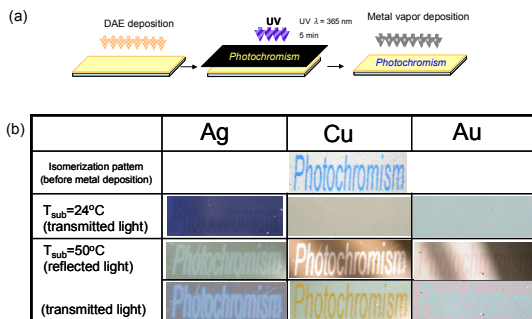


図4 貴金属のジアリールエテン表面における蒸着性変調現象

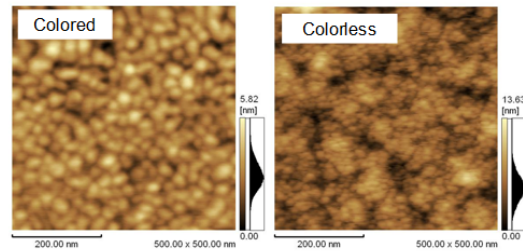


図5 Ag膜表面のAFM観察

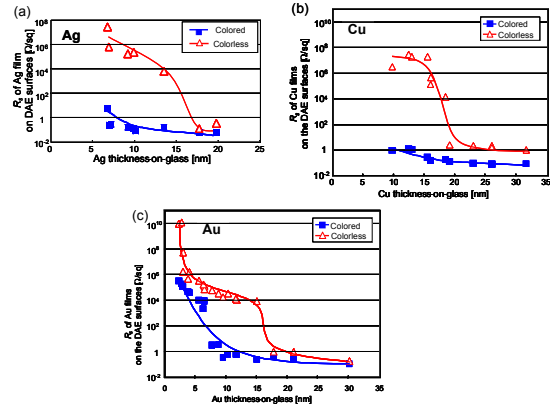


図6 貴金属蒸着性変調による着色・消色表面の貴金属膜のシート抵抗の差

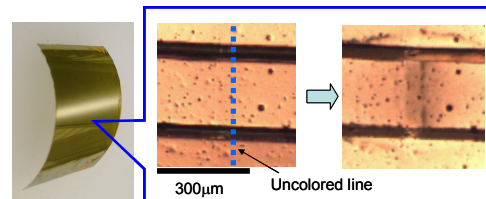


図7 貴金属蒸着性変調現象用いて作成したAg薄膜ヒューズ

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16件)

- ① T. Tsujioka, N. Matsui, Electrical characterization of photochromic diarylethene films consisting of extraordinarily large crystallites, *Journal of Materials Chemistry C*, 2 (2014) 3589-3596. (査読有り)
- ② T. Tsujioka, Selective metal deposition on organic surfaces for device applications, *Journal of Materials Chemistry C*, 2, (2014) 221-227, (査読有り). (Invited paper)
- ③ N. Fujinaga, N. Nishikawa, S. Sakiyama, S. Yamazoe, Y. Kojima, T. Tsujioka, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, Temperature Dependence of the Photoinduced Microcrystalline Surface Topography of a Diarylethene, *CrystEngComm*, 15 (2013) 8400-8403. (査読有り)

- ④ M. Dohi, T. Tsujioka, Thin-Film Micro-Fuse with a Novel Structure Prepared by Ag Vapor Deposition Modulation Based on Organic Photochromism, *Applied Physics Express*, 6 (2013) 091601. (査読有り)
- ⑤ T. Tsujioka, K. Yamaguchi, Selective Metal Deposition on a Phase-Separated Polymer Blend Surface, *Japanese Journal of Applied Physics*, 52 (2013) 078002. (査読有り)
- ⑥ N. Nishikawa, S. Sakiyama, S. Yamazoe, Y. Kojima, E. Nishihara, T. Tsujioka, H. Mayama, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, Photoinduced Self-Epitaxial Crystal Growth of a Diarylethene Derivative with Antireflection Moth-Eye and Superhydrophobic Lotus Effects, *Langmuir*, 29 (2013) 8164-8169. (査読有り)
- ⑦ T. Tsujioka, Metal-vapor deposition modulation on polymer surfaces prepared by the coffee-ring effect, *Soft Matter*, 9 (2013) 5681-5685. (査読有り)
- ⑧ N. Nishikawa, H. Kiyohara, S. Sakiyama, S. Yamazoe, H. Mayama, T. Tsujioka, Y. Kojima, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, Photoinduced Formation of Superhydrophobic Surface on Which Contact Angle of a Water Droplet Exceeds 170° by Reversible Topographical Changes on a Diarylethene Microcrystalline Surface, *Langmuir*, 28 (2012) 17817-17824. (査読有り)
- ⑨ T. Tsujioka, M. Dohi, Light-Controlled Selective Pb Deposition on Photochromic Surfaces, *Applied Physics Express*, 5 (2012) 041603. (査読有り)
- ⑩ T. Tsujioka, T. Sasa, Y. Kakihara, Nonvolatile organic memory based on isomerization of diarylethene molecules by electrical carrier injection, *Organic Electronics*, 13 (2012) 681-686. (査読有り)
- ⑪ T. Tsujioka, K. Tsuji, Metal-vapor deposition modulation on soft polymer surfaces, *Applied Physics Express*, 5 (2012) 021601. (査読有り)
- ⑫ T. Tsujioka, N. Matsui, Photoreprogrammable dual-function diffraction grating based on photochromism and selective metal deposition, *Optics Letters*, 37 (2012) 70-72. (査読有り)
- ⑬ K. Tani, K. Kubono, K. Hori, K. Shoji, G. Shiga, M. Yamamoto, T. Tsujioka, Synthesis, Photochromic, and Electrical Properties of Diarylethene Derivatives Having 9-Carbazolyl or 2-(1,3,4-Oxadiazolyl) Group as Carrier Mobilization Sites, *Chemistry Letters*, 40 (2011) 1267-1268. (査読有り)
- ⑭ T. Tsujioka, N. Matsui, Dual-functional diffraction grating based on selective metal deposition of photochromic diarylethene, *Optics Letters*, 36 (2011) 3648-3650. (査読有り)
- ⑮ S. Nakamura, S. Yokojima, K. Uchida, T. Tsujioka, Photochromism of diarylethene: Effect of polymer environment and effects on surfaces, *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, 12 (2011) 138-150. (査読有り)
- ⑯ T. Tsujioka, Selective metal deposition on photosensitive organic crystal surfaces, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 12639-12643. (査読有り)
- [学会発表] (計 51 件)
- ① 今谷律子、内田欣吾、中村振一郎、横島智、辻岡強、Mg 蒸着性を用いた有機膜表面ガラス転移点評価、第 61 回応用物理学会春季学術講演会(神奈川) 2014 年 3 月 18 日。(ポスター賞受賞)
- ② T. Tsujioka, N. Matsui, Current Injection/Transport Characteristics in Photochromic Diarylethene Crystal Films, *International Symposium on Photochromism 2013 /IRG-PHENICS (Berlin, German)* 2013 年 9 月 26 日.
- ③ 土肥愛実、辻岡強、ジアリールエテン膜上における蒸着変調現象に基づく貴金属膜の電気抵抗制御、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会(京都) 2013 年 9 月 18 日。(ポスター賞受賞)
- ④ Yamaguchi, T. Tsujioka, Selective Metal Deposition on Phase-separated Polymer Blend Surface, 7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7) (Fukuoka) 2013 年 3 月 19 日.
- ⑤ N. Matsui, T. Tsujioka, Reversible Current Injection Switching based on Photoisomerization of a Diarylethene Crystal Film, 7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7) (Fukuoka) 2013 年 3 月 19 日.
- ⑥ M. Dohi, T. Tsujioka, Thin-film Ag Fuse with a Novel Structure based on Metal Deposition Modulation on a Photochromic Surface, 7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7) (Fukuoka) 2013 年 3 月 19 日.
- ⑦ M. Dohi, T. Tsujioka, Diffusion/Desorption Behavior of Metal Atoms on a Thin Photochromic Diarylethene Film, *International Research Group Photo-switchable Organic Molecular Systems, Symposium 7th ed. (IRG-PHENICS) (Nantes, France)* 2012 年 11 月 29 日.
- ⑧ N. Matsui, T. Tsujioka, Light-Controlled Current-Switching with with Diarylethene Crystal Film (Poster award), *International Research Group Photo-switchable Organic Molecular Systems, Symposium 7th ed. (IRG-PHENICS) (Nantes, France)*, 2012 年 11 月 29 日. (Poster award)
- ⑨ T. Tsujioka, M. Dohi, N. Matsui, Applications of Selective Metal Deposition using Photochromic Diarylethene, *International Research Group Photo-switchable Organic*

Molecular Systems, Symposium 7th ed. (IRG-PHENICS) (Nantes, France) 2012年11月29日.

- ⑩ M. Dohi, T. Tsujioka, Thin-film micro-fuse prepared by selective Pb deposition with photochromic diarylethene, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2012, Sendai, Japan) 2012年8月30日.
- ⑪ N. Matsui, T. Tsujioka, Dual-functional diffraction grating based on selective metal deposition of photochromic diarylethene, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2012, Sendai, Japan) 2012年8月30日.
- ⑫ T. Tsujioka, Selective Metal Deposition on Soft Organic Thin Films, (invited talk) 15th International Conference on Thin Films 2011 (ICTF-15, Kyoto) 2011年11月10日.
- ⑬ K. Tsuji, T. Tsujioka, Metal patterning for organic electronics based on metal undeposition effect on soft polymer surfaces, Solid State Devices and Materials (SSDM2011, Nagoya), 2011年9月29日.
- ⑭ T. Tsujioka, Light-controlled metal patterning on a photochromic diarylethene crystal surface, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2011, Gyeongju, Korea), 2011年9月17日.
- ⑮ K. Tsuji, T. Tsujioka, Metal deposition modulation on soft organic surfaces, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2011, Gyeongju, Korea) 2011年9月17日.
- ⑯ T. Tsujioka, D. Natsume, I. Onishi, Nondestructive readout of photochromic memory using photocurrent Switching, 2011 Joint Symposium on Optical Memory (ISOM) & Optical Data Storage (ODS) (Kauai, Hawaii) 2011年7月19日.

他、多数

[図書] (計3件)

- ① Tsuyoshi Tsujioka (分担執筆) (M. Irie, Y. Yokoyama, T. Seki, Eds.) New Frontier in Photochromism, Springer Japan, Chap. 4 Selective Metal Deposition based on Photochromism of Diarylethenes, 61-77. (2013)
- ② 辻岡強 (分担執筆)、「フォトクロミズム」高分子学会編集 共立出版、最先端材料システム OnePoint、第2章2. 3. 2 光による金属蒸着制御 (2012)
- ③ 辻岡強 (分担執筆) (株) シーエムシー出版 「フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料」 第1章ジアリールエテンの極限性能 3. フォトクロミック薄膜表面における金属蒸着選択性 (2011)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 薄膜型ヒューズの製造方法と薄膜型ヒューズ
発明者: 辻岡 強
権利者: 大阪教育大学
種類: 特許
番号: 特開 2014-26738
出願年月日: 2012年7月24日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計1件)

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、入江正浩
権利者: 大阪教育大学
種類: 特許
番号: 特許第 5088725 号
取得年月日: 2012年8月12日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.osaka-kyoiku.ac.jp/~tsujioka/nanooptics.htm>

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

なし

(3) 連携研究者

なし