

機関番号：14403

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

研究成果の概要（和文）：

光反応によって異性化反応するフォトクロミック・ジアリールエテン表面における金属蒸着特性について調べた。紫外線照射によって得られた着色表面には Mg、Mn、Zn が堆積し、可視光照射により得られた消色表面にはそれらの金属は堆積しなかった。この蒸着選択性はジアリールエテン結晶表面においても発現したが、これは紫外線照射により結晶表面が軟化することが原因である。金属非堆積現象は柔らかい表面をもつ他の様々な高分子においても観察された。

研究成果の概要（英文）：

Selective metal deposition on an amorphous photochromic diarylethene surface was studied. Metals including Mg, Mn and Zn were deposited selectively on the surface depending on the isomerization state. A diarylethene crystal surface also showed selective Mg deposition. This originates in the softened effect of the crystal surface via UV irradiation. The metal undeposition effect for a variety of metals was observed on soft polymer surfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,100,000	0	9,100,000
2008年度	9,400,000	0	9,400,000
2009年度	9,500,000	0	9,500,000
2010年度	4,800,000	0	4,800,000
年度			
総計	32,800,000	0	32,800,000

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. 研究開始当初の背景

フォトクロミック・ジアリールエテンは耐久性・安定性に優れた分子材料であり、従来光メモリや光スイッチに向けた研究開発がなされていたが、近年光異性化に伴うメカニカルな変化や電子物性変化など、新しい機能に関心がもたれている。本研究では、ジアリールエテン分子の新しく発見された機能の一つである金属 Mg 蒸着選択性について、その原因解明、他の金属種や他の分子材料への

拡張性を調べた。さらにエレクトロニクス分野を含む様々な産業分野への本機能の応用の可能性に関して追求した。

## 2. 研究の目的

ジアリールエテンの金属蒸着選択性とは、光異性化状態に対応して金属蒸着が選択的にジアリールエテン表面に堆積する現象であり、最近発見された新しい機能でもある。本研究の当初は、蒸着選択機能は特定種のジアリールエテン分子と金属 Mg の間に限定さ

れていた。そこで本機能の拡張性を調べるため、金属蒸気原子が分子から受ける作用を解明し、最終的には光により金属原子のエネルギーや空間的分布を制御することを当初の目的とした。

### 3. 研究の方法

蒸着選択機能の本質となる消色状態表面における Mg 原子の非堆積性は、Mg 蒸気原子が表面で弾性的に反射されるためであると推測されていた。しかし、この Mg 蒸着選択機能が蒸着速度に顕著に依存することにより、これが表面への吸着・拡散を経た再離脱によるものであることがすぐに判明した。そこで当初の目的を、本機能の他金属種・他分子種への拡張性に変更し、金属の蒸着速度依存性と、表面物性の AFM フォースカーブによる評価を中心に研究を遂行した。有機表面に関しては、アモルファスジアリールエテンのみならず、結晶ジアリールエテン表面や種々のガラス転移点を有する高分子表面への蒸着特性を調査した。

### 4. 研究成果

(1)アモルファスジアリールエテンの Mg 蒸着選択機能を用いて、有機 EL の陰極パターンニングを行った。その際、ジアリールエテン上に薄い他の有機層を設けても蒸着選択性が発現することを利用し、電子注入特性を改善するための Alq3 電子注入層を有する EL 素子構造を採用して実証した。

(2)アモルファスジアリールエテン表面において、金属蒸着選択性は蒸着速度に依存して変化することが判明した。Mn、Zn では Mg よりそれぞれ低蒸着速度、高蒸着速度で蒸着選択性が発現した。この蒸着速度依存性と異性化比率依存性を利用して、1バッチプロセスによるマスクレスでの3種類の選択的金属蒸着を実証した。(図1)

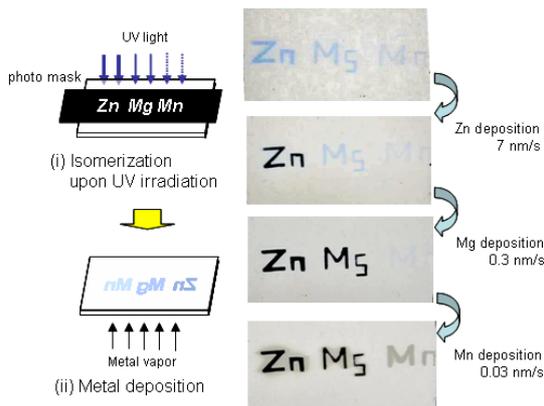


図1 3種類金属 (Zn、Mg、Mn) の選択的蒸着

(3)ジアリールエテンがわずか数%ドーブされたポリマー膜においても、Mg 蒸着選択性が発現することを見出した。これはドーブされたジアリールエテン分子の光異性化により、ポリマー表面の硬さが顕著にスイッチングされることが原因であることがフォース

カーブ法により判明した。(図2) ポリマー種としてはポリスチレン以外に、典型的有機半導体ポリマーである MEH-PPV やポリビニルカルバズールでも可能であった。この機能を用いて、ジアリールエテンドーブポリスチレン膜への紫色レーザー走査による微細 Mg パターン形成を行った。(図3)

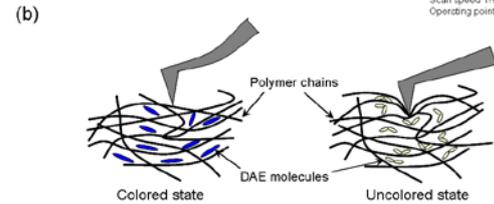
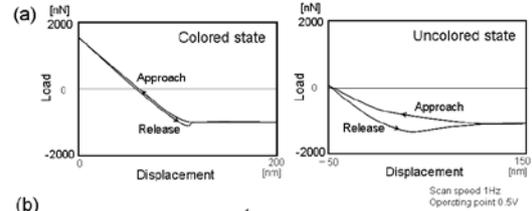


図2 ジアリールエテンドーブポリマーの (a) フォースカーブと (b) 対応する表面状態モデル

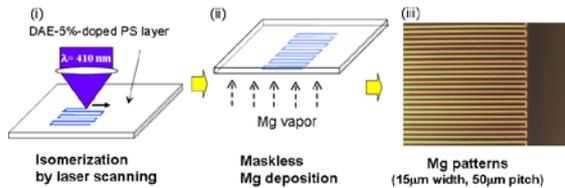


図3 レーザー走査による微細 Mg パターン形成

(4)光によりガラス転移点に変化するジアリールエテン以外の有機材料として、フォトポリマーによる蒸着選択性を実証した。表面における Mg 原子の挙動を AFM による微細結晶観察で調べたところ、図4に示すように両者とも Mg 結晶の肥大化が確認され、非硬化膜表面の Mg 原子は高温の硬化膜表面と同様の活発な Mg 拡散が起きていることが判明した。これによりジアリールエテンのみならず様々な材料における金属蒸着選択機能の実現の可能性が開けた。

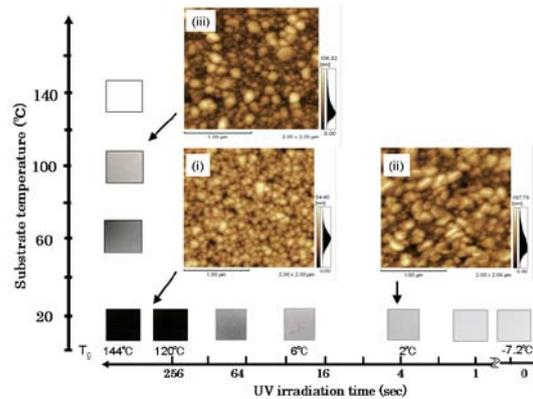


図4 フォトポリマー表面の Mg 結晶の AFM 観察

(5) 蒸着選択性は光異性化に伴うアモルファス膜のガラス転移点変化が原因であるが、ジアリールエテン結晶表面でも類似の蒸着選択機能が発現することが判明した。これは紫外線照射により結晶表面に生じた異性化分子が結晶格子を乱れさせ表面を軟化させたためである。この現象を用いて、ジアリールエテン結晶表面の着色状態への異性化比率を制御することにより、微細な格子状の Mg 堆積パターン及び非堆積パターンを形成することが出来た。(図5)

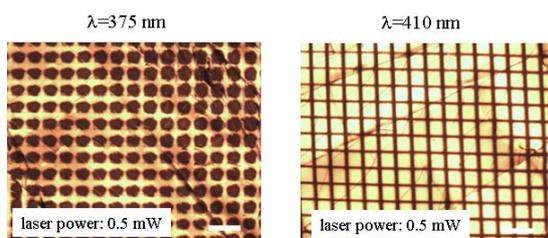


図5 ジアリールエテン結晶表面の着色用レーザー走査による微細格子状 Mg 堆積・非堆積パターン形成

(6) フォトポリマーやジアリールエテンドープポリマーにおける蒸着選択機能の研究結果に基づいて、他の様々なポリマー表面での金属堆積性を調べた。その結果、極めて低いガラス転移点 (-125°C) を有し、室温では液状のポリジメチルシロキサン表面においては、多種類の金属非堆積性を示すことが判明した。

(7) 以上の結果により、本金属蒸着選択機能は、ジアリールエテンを含む様々な有機分子種での実現可能性が開けた。またエレクトロニクスデバイスなどの微細なメタルパターンングがマスクレス蒸着で実現できる可能性が示された。

## 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 13 件)

- ① T. Tsujioka, Selective metal deposition on photosensitive organic crystal surfaces, *Journal of Materials Chemistry*, DOI:10.1039/C1JM11593F, in press (2011) (査読有り)
- ② Y. Iwai, T. Tsujioka, Metal deposition selectivity based on photochromism of a diarylethene film in an intermediate vacuum, *Japanese Journal of Applied Physics*, in press (2011) (査読有り)
- ③ T. Tsujioka, R. Takagi, T. Shiozawa, Light-controlled metal deposition on photochromic polymer films, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 9623-9627. (査読有り)
- ④ T. Tsujioka, I. Onishi, D. Natsume, Photocurrent detection method based on photoisomerization of a diarylethene layer for nondestructive readout of photochromic optical memory, *Applied Optics*, 49 (2010) 3894-3899 (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*, 83 (2010) 756-761. BCSJ award article (査読有り)
- ⑥ 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)
- ⑦ 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)
- ⑧ 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)
- ⑨ 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)
- ⑩ T. Tsujioka, A. Matsui, Light-controlled selective metal deposition on photopolymer films, *Applied Physics Letters*, 94 (2009) 013302 - 1-3. (査読有り)
- ⑪ R. Takagi, K. Masui, S. Nakamura T. Tsujioka, Metal patterning using maskless vacuum evaporation process based on selective deposition of photochromic diarylethene, *Applied Physics Letters*, 93 (2008) 213304-1 -3. (査読有り)
- ⑫ T. Tsujioka, Y. Sesumi, R. Takagi, K. Masui, S. Yokojima, K. Uchida, S. Nakamura, Selective Metal Deposition on Photo-switchable Molecular Surfaces, *Journal of American Chemical Society*, 130 (2008) 10740-10747. (査読有り)
- ⑬ S. Nakamura, S. Yokojima, K. Uchida, T. Tsujioka, A. Goldberg, A. Murakami, K.

Shinoda, M. Mikami, T. Kobayashi, S. Kobatake, K. Matsuda, M. Irie, Theoretical investigation on photochromic diarylethene: A short review, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 200 (2008) 10-18. (査読有り)

〔学会発表〕 (計 90 件)

- ① T. Tsujioka, Light-controlled metal deposition using photochromic diarylethenes, 6th International Symposium on Organic Photochromism, 2010 年 10 月 20 日、神奈川
- ② T. Tsujioka, T. Sasa, Y. Kakihara, Organic semiconductor memory using ring-closure reaction of diarylethene molecules by electrical carrier injection, Third Japanese-French Joint Seminar on Organic Photochromism, 2010 年 10 月 21 日、神奈川
- ③ 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
- ④ 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
- ⑤ 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
- ⑥ T. Tsujioka, M. Yamamoto, K. Shoji, K. Tani, Efficient Carrier Separation from Photochromic Memory, International Symposium on Optical Memory, 2009 年 10 月 6 日, 長崎  
他 多数

〔図書〕 (計 2 件)

- ① 辻岡強 (分担執筆)、(株) 技術情報協会、「最新 機能性色素大全集」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」、2007、207
- ② 辻岡強 (分担執筆)、(株) シーエムシー出版、「次世代光メモリとシステム技術」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」、2009、249

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称：金属膜のパターン形成方法及び部材  
発明者：野殿光史、下中綾子、新納洋、辻岡強

権利者：三菱レイヨン株式会社

種類：特許権

番号：特願 2 0 0 9 - 2 7 2 4 9 4

出願年月日：2009 年 11 月 30 日

国内外の別：国内

名称：蒸着装置、及び金属蒸着物の製造方法  
発明者：中村振一郎、辻岡強

権利者：三菱化学株式会社

種類：特許権

番号：特願 2 0 0 8 - 0 7 6 3 9 9

出願年月日：2008 年 3 月 24 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

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

なし

(3) 連携研究者

なし