

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：14403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630349

研究課題名(和文) マスクレス真空蒸着による高分子表面への微細金属パターン形成

研究課題名(英文) Fine metal patterning on polymer surfaces based on maskless evaporation

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：高分子膜表面への金属膜形成は、基礎研究から産業面で幅広く行われており、主に真空蒸着時にマスクを用いる手法が使用されている。ただし微細なパターン形成や大面積化が難しかった。本研究では、溶媒蒸発法とマスクレス蒸着を用いた新しい金属パターン作成法を開発した。高分子表面に有機溶媒を塗布すると、溶媒分子は表面を膨潤し蒸発する。この時に表面の高分子鎖間に隙間が出来、分子鎖の運動状態が活発になる。これに金属蒸気を堆積すると、金属原子は活発な分子運動の影響で表面から離脱し、堆積しない。この原理は数種類の高分子半導体材料や金属種に対して確認され、また10ミクロンレベルの微細パターンも可能であることが実証された。

研究成果の概要(英文)：We have developed a novel metal patterning method based on solvent evaporation from polymer surfaces and maskless metal-vapor deposition. Solvent evaporation generates active surface polymer-chain motion and results in metal-atom desorption from the surface. This method can be applied to several kinds of metal species and typical polymer semiconductive materials. Fine metal pattern around 10 micron was also demonstrated. This suggests that fine metal electrode patterning using a simple process based on this method and would enable a large integration of polymer electronics devices.

研究分野：有機機能材料・デバイス

キーワード：高分子 金属蒸着 表面ガラス転移点 溶媒 金属蒸着選択性

1. 研究開始当初の背景

高分子表面への金属薄膜形成は、基礎研究、応用研究、様々な産業分野で使われており、中でも真空蒸着法は最も一般的に用いられる手法である。高融点を有する金属を固体高分子表面に蒸着すると、金属蒸気が表面で急冷され薄膜が形成される。これまではパターン化された金属膜を得るには、真空蒸着時に蒸着マスクを用いていたが、微細なパターンや大面積のパターンを得るのが困難であった。

本申請者は、有機フォトリソミック膜の光異性化に基づいて、光照射によりこの金属蒸着性が制御できることを以前に発見した (*J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10740, 2008)。この金属蒸着選択性を我々が呼ぶ現象は、アモルファス・フォトリソミック膜の光異性化に伴うガラス転移点(Tg)の変化が原因であり、室温付近の低いガラス転移点を有する表面において金属蒸気原子が表面から離脱することに基づいている。この金属蒸着選択性は、その後の研究によりフォトポリマー (*Appl. Phys. Lett.* **94**, 013302, 2009) やフォトリソミック薄膜結晶でも実現できるに至った (*J. Mater. Chem.* **21**, 12639, 2011)。また低 Tg を有するポリマーパターンを印刷法により基板上に形成し、金属をマスクレス蒸着することで任意の金属パターンを簡単に製造する方法も実現した (*Appl. Phys. Express* **5**, 021601, 2012)。これらはすべて、光反応又は印刷などにより形成された低 Tg を有するパターン上に金属をマスクレス蒸着することに基づいており、高分子基材の上に金属パターンを形成するにはさらにその上に低 Tg の物質を余分にパターン化する必要があった。

2. 研究の目的

本研究は、プラスチックなどの高分子基板上にマスクレス真空蒸着によって微細な金属パターンを形成する技術の開発を目的とした。従来は上記したように、シャドウマスクを用いた真空蒸着が用いられていたが、微細化や大面積化が困難であった。低 Tg 物質を印刷などで表面にパターン形成して、金属をマスクレス蒸着する手法も考えられるが、本研究ではそのような特別な低 Tg 物質を用いず、高分子自体の表面を一時的に低 Tg 化して、マスクレス蒸着で金属パターンを形成する技術を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

ポリスチレン基板と Mg の組み合わせでは、すでに原理的な確認を行った (*Soft. Matter*, **9**, 5681, 2013)。図 1 はそのプロセスを示したものである。(i)(ii)溶媒をスタンプにより表面転写し、(iii)表面の高分子鎖の間に染み込ませて膨潤し、(iv)さらに蒸発させることで表面高分子鎖の運動状態を活発化させる。(v)この状態に Mg をマスクレス蒸着することで、溶媒パターンに対するネガ型金属パ

ターンが表面に形成される。図 2 は実際にこの方法で作成したポリスチレン基板表面に形成された Mg 膜パターンである。

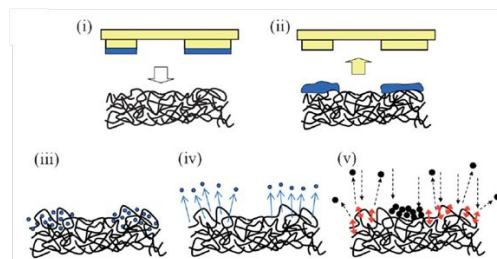


図 1 . 溶媒印刷を用いた高分子表面の低 Tg 化と、金属パターンのマスクレス蒸着形成の原理

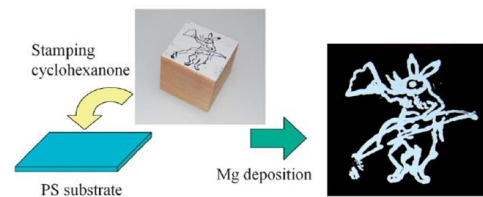


図 2 . 溶媒スタンプによる Mg パターン形成

Mg 以外の金属種への拡張性の研究のため、まず高分子表面と溶媒分子・金属原子の間の基礎的相互作用について調べた。特に溶媒分子の蒸発による表面軟化(低表面 Tg 化)現象を調べるため、AFM フォースカーブ法による表面粘弾性評価を行い、金属原子の堆積・離脱特性との関連性を調べた。

また有機エレクトロニクスデバイスなどへの拡張性をさぐるため、Mg 以外の金属種や、代表的な高分子半導体材料に対する可能性を調べた。表面からの金属原子離脱は蒸着速度、基板温度にたいする依存性を有するので、パラメーターとしてこれらの条件を変えた。さらに金属パターンの解像度限界も調査した。これは有機デバイスの集積化の可能性に直接関係する重要な研究となるものである。

4. 研究成果

まず代表的な高分子半導体材料である poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene] (MEH-PPV) 膜に対して溶媒印刷・蒸発処理を行ったときの、金属原子離脱(非堆積)の可能性を調べた。溶媒塗布と蒸発によって、表面が軟化しているかどうか、またその時に表面に残留溶媒が存在するかどうかを、それぞれ AFM フォースカーブ法、FTIR - ATR によって調べた。図 3 (a) ~ (c) は、シクロヘキサノンを溶媒として、MEH-PPV 表面への塗布前後の溶媒残留の有無を、FTIR-ATR で調べた結果である。塗布直後は溶媒が検出されたが(1710cm⁻¹のピーク)、乾燥後は溶媒は検出されていないのわかる。次に溶媒塗布前(d)と塗布乾燥後(e)のフォースカーブを比較すると、残留溶媒が存在しないにもかかわらず表面は軟化していることが示された。これは、高分子への溶媒分子の

残留が本質的でなく、溶媒分子が一旦高分子鎖の間に入り込み、再び蒸発することによって、図1で説明したような表面の高分子鎖間の空間が広がり、軟化（表面 Tg の低下）が生じていることを示している。

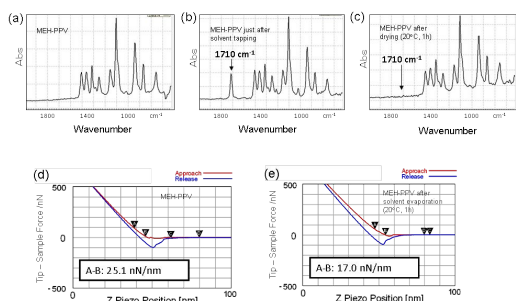


図3. MEH-PPV 膜の FTIR-ATR 分析(a) シクロヘキサノン溶媒塗布前、(b)同塗布後、(c)同乾燥後、表面のフォースカーブ評価(d)溶媒塗布前(e)同塗布乾燥後

次に、MEH-PPV、及びもう一種の代表的な高分子半導体材料である Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) に対して、溶媒塗布・蒸発後の表面での Mg 非堆積 (Mg パターン形成) の有無を調べた。スタンプ法によって溶媒パターンを表面に形成し、乾燥後、真空蒸着法によって Mg をマスクレス蒸着したところ、図4に示すように溶媒パターンに対応した Mg ネガパターン膜が形成された。これにより従来ポリスチレン-Mg で確認されていた本方法が、他の高分子材料 (高分子半導体材料) へも適用可能であることが実証された。

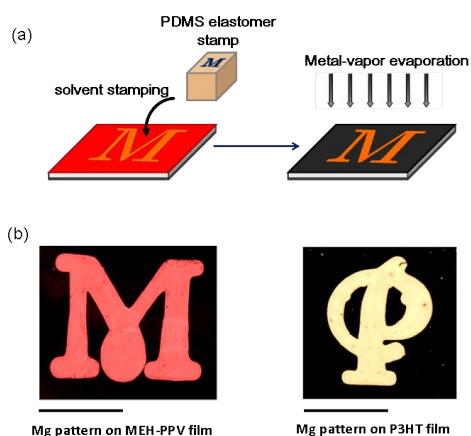
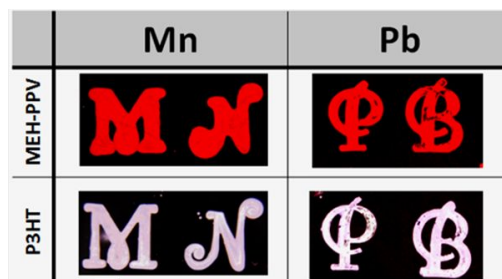


図4. MEH-PPV、P3HT 表面での、溶媒蒸発法に基づく Mg パターン形成

次に他の金属種への拡張性を調べた。MEH-PPV、及び P3HT に対して、Mn と Pb の蒸着選択性による金属パターン形成を調べたところ、図5に示すように両者に対して明確なパターンを得ることが出来た。

さらにこの方法による金属パターン形成の解像度限界を調べた。フォトクロミック・ジアリールエテンを用いた場合は、光でパターン形成するために解像度は光の解像度で決まる。今回の溶媒蒸発法の場合は、溶媒印

刷の解像度で金属パターンの解像度も決まると予想され、これを確かめるには微細な溶媒パターンを形成する必要がある。インクジェット法などで溶媒印刷を行って調べることが理想的であるが、今回は装置上の制約のため、溶媒ミスト法を使って調べた。

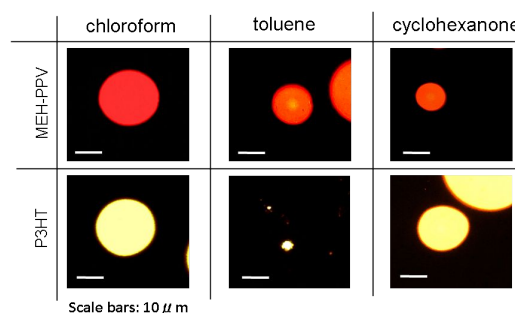


Scale bar: 5 mm

図5. Mn と Pb に対する金属パターン形成

溶媒ミスト法では、溶媒を霧吹きによってミスト化し、そのまま高分子表面に落下させて表面に微細な溶媒スポット塗布箇所を形成する。この微細な溶媒スポットはすぐに乾燥し、表面に微細な軟化スポットが形成される。スポットの大きさは制御できないが、どれだけ小さなスポット領域で金属の非堆積箇所が出来ているかを調べることで、金属パターン解像度の限界がわかるのである。

図6は溶媒ミスト法とマスクレス金属蒸着によって得られた金属非堆積スポットパターンである。クロロホルム、トルエン、シクロヘキサノンのいずれの溶媒に対しても、10 ミクロンレベルの金属非堆積スポットが確認できた。これはここで述べた溶媒蒸発法による金属パターン形成が、高い解像度で出来ることを示したものである。



Scale bars: 10 μm

図6. 溶媒ミスト法によって得られた金属堆積パターン

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

- (1) K. Yamamoto, T. Tsujioka, Isomerization Structure of Photochromic Diarylethene Film based on Electrical Carrier Injection, *Mater. Lett.*, (査読有) (2016) published online, DOI:10.1016/j.matlet.2016.05.077

- (2) T. Tsujioka, K. Yamamoto, Elemental Isomerization Processes for a Photochromic Diarylethene Film based on Carrier Injection toward All-Electrically Operable Organic Memory, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (査読有) **55** (2016) 061602, DOI: 10.7567/JJAP.55.061602
- (3) T. Tsujioka, Selective Metal-vapor Deposition on Organic Surfaces, *Chem. Rec.*, (査読有) **16** (2016) 231-248, (Invited review paper) DOI: 10.1002/tcr.201500235
- (4) K. Yamaguchi, T. Tsujioka, Selective metal-vapor deposition on solvent evaporated polymer surfaces, *Thin Solid Films*, (査読有) **597** (2015) 220-225, DOI: 10.1016/j.tsf.2015.11.062
- (5) T. Tsujioka, M. Nobunaga, M. Dohi, In-plane Electrical Bistability of Photochromic Diarylethene/Cu Composite Film, *Org. Electron.*, (査読有) **26** (2015) 144-150, DOI: 10.1016/j.orgel.2015.07.039
- (6) N. Matsui, T. Tsujioka, Carrier Mobility of Photochromic Diarylethene Amorphous Films, *Org. Electron.*, (査読有) **15** (2014) 2264-2269, DOI: 10.1016/j.orgel.2014.06.032
- (7) T. Tsujioka, M. Dohi, Noble metal deposition modulation on amorphous diarylethene film, *Appl. Phys. Express*, (査読有) **7** (2014) 071602, DOI: 10.7567/APEX.7.071602
- (8) T. Tsujioka, N. Matsui, Electrical characterization of photochromic diarylethene films consisting of extraordinarily large crystallites, *J. Mater. Chem. C*, (査読有) **2** (2014) 3589-3596, DOI: 10.1039/C3TC32110J
- [学会発表] (計 29 件)
- (1) S. Matsumoto, T. Tsujioka, "Selective metal vapor deposition on photochromic diarylethene surface -dependence on metal species-", 日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 25 日 (京都、同志社大学京田辺キャンパス 3/24-27)
- (2) K. Yamamoto, Y. Lin, K. Uchida, T. Tsujioka, "Mg-vapor deposition modulation on photochromic diarylethene crystal surface", 日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 25 日 (京都、同志社大学京田辺キャンパス 3/24-27)
- (3) 松本彩希、辻岡強, 「ジアリールエテン上における金属蒸着選択性の金属種依存性」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 20 日 (東京、東京工業大学 3/19-22)
- (4) 王陸、辻岡強, 「低 Tg 高分子表面からの金属原子離脱現象を利用した希少金属の集積蒸着」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 2016 年 3 月 19 日, (東京、東京工業大学 3/19-22)
- (5) 山本一樹、辻岡強, 「ジアリールエテンのキャリア注入異性化の素過程の研究」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 2016 年 3 月 19 日 (東京、東京工業大学 3/19-22)
- (6) 松本彩希、辻岡強, 「フォトクロミック膜における金属蒸着選択性の一般モデル」, 応用物理学会関西支部平成 27 年度第 2 回講演会 2015 年 9 月 30 日 (大阪、大阪大学中之島センター)
- (7) 山本一樹、林穎、内田欣吾、辻岡強, 「ジアリールエテン結晶表面における Mg 蒸着変調特性」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 2015 年 9 月 14 日 (愛知、名古屋国際会議場 9/13-15)
- (8) 松本彩希、辻岡強, 「フォトクロミック・ジアリールエテン表面における In の蒸着特異性」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 13 日 (愛知、名古屋国際会議場 9/13-15)
- (9) 山本一樹、林穎、内田欣吾、辻岡強, 「ジアリールエテン結晶表面における Mg 蒸着性変調現象の原因解明」光化学討論会、2015 年 9 月 11 日 (大阪、大阪市立大学 9/9-11)
- (10) 松本彩希、辻岡強, 「アモルファス・ジアリールエテン表面における In の蒸着特性」光化学討論会、2015 年 9 月 11 日 (大阪、大阪市立大学 9/9-11)
- (11) 山本一樹、辻岡強, 「ジアリールエテン膜への静電的キャリア注入による異性化反応」光化学討論会、2015 年 9 月 11 日 (大阪、大阪市立大学 9/9-11)
- (12) 宮田勝登志、辻岡強, 「ジアリールエテン針状結晶の電流・電圧特性」光化学討論会、2015 年 9 月 9 日 (大阪、大阪市立大学 9/9-11)
- (13) K. Yamamoto, T. Tsujioka, "Isomerization of Diarylethene Molecules via an Ionic State by Electrostatic Carrier Injection", The 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7) 2015 年 9 月 3 日 (Osaka, Japan 9/2-4)
- (14) S. Matsumoto, T. Tsujioka, "Indium-Vapor Deposition Modulation on an Amorphous Photochromic Diarylethene Surface", 2015 年 9 月 2 日, The 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7) (Osaka, Japan 9/2-4)
- (15) K. Yamamoto, T. Tsujioka, "Isomerization Structure of Diarylethene Film induced by Electrical Carrier Injection", The 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7), 2015 年 9 月 2 日 (Osaka, Japan 9/2-4)
- (16) T. Tsujioka, "Selective Metal Deposition on Photochromic Surfaces" <Invited talk>, The 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS7), 2015 年 9 月 2 日 (Osaka, Japan 9/2-4)
- (17) T. Tsujioka, "Novel Metal Patterning Method using Vacuum Evaporation on

- Organic Surfaces for Electronics/Photonics Applications" <Invited talk>, Collaborative Conference on 3D & Materials Research, (CC3DMR 2015), 2015年6月17日(Busan, Korea 6/15-19)
- (18) T. Tsujioka, "Selective Metal Deposition on Organic Surfaces for Organic Electronics/Photonics" <Invited talk>, Energy, Materials, and Nanotechnology (EMN-EAST meeting), 2015年4月21日 (Beijing, China 4/20-23)
- (19) 山本一樹、辻岡強, 「ジアリールエテン膜のキャリア注入異性化反応を用いたメモリ素子の動作原理」第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月13日(神奈川、東海大学)
- (20) 信長賢輝、土肥愛実、辻岡強 「ジアリールエテン/銅複合膜における電流双安定性」第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月13日(神奈川、東海大学)
- (21) 山口耕司、辻岡強 「溶媒離脱効果に起因する高分子半導体膜表面での金属体積性変調」第62回応用物理学会春季学術講演会 2015年3月13日(神奈川、東海大学)
- (22) 山本一樹、林穎、辻岡強 「ジアリールエテン結晶表面におけるMg蒸着変調」光化学討論会, 2014年10月12日(北海道、北海道大学)
- (23) 信長賢輝、土肥愛実、辻岡強 「フォトクロミック・ジアリールエテン/銅ナノ粒子複合膜によるプラナー型有機メモリ」光化学討論会, 2014年10月12日(北海道、北海道大学)
- (24) 山本一樹、辻岡強 「ジアリールエテン膜への電流注入による異性化反応メカニズムの解明」光化学討論会 2014年10月11日(北海道、北海道大学)
- (25) K. Yamaguchi, T. Tsujioka, "Metal Patterning on Semiconductor Polymer Surface based on Selective Metal Deposition using Solvent Evaporation" KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPE), 2014年9月23日(Tsukuba, Japan)
- (26) K. Yamamoto, T. Tsujioka, "Isomerization induced by current injection into a photochromic diarylethene film", KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPE) 2014年9月23日, (Tsukuba, Japan)
- (27) 山本一樹、辻岡強 「フォトクロミック・ジアリールエテン膜のキャリア注入異性化反応メカニズムの解明」応用物理学会関西支部講演会 2014年6月26日(京都、京都大学吉田キャンパス)
- (28) 信長賢輝、土肥愛実、辻岡強, 「ジアリールエテン/銅粒子複合膜によるプラナー型有機メモリの評価」応用物理学会関西支部講演会, 2014年6月26日(京都、京

都大学吉田キャンパス)

- (29) K. Yamamoto, T. Tsujioka, "Isomerization induced by electrical carrier injection into a photochromic diarylethene film", 8th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2014) (Tokyo, Japan) 2014年5月15日 < Best Poster Award for Student >

〔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〕
辻岡研究室ホームページ
<http://www.osaka-kyoiku.ac.jp/~tsujioka/nanooptics.htm>

(アウトリーチ活動)

- (1) 辻岡強 「マスクレス金属蒸着による微細金属パターン形成と、薄膜ヒューズなどのエレクトロニクス分野等への応用」 JST 新技術説明会 ナノテクノロジー・材料分野 2015年1月30日(東京) <「注目の新技術」として選定>
- (2) 辻岡強、山口耕司 「マスクレス蒸着による微細金属パターン形成技術」イノベーション・ジャパン(大学見本市) 2014年9月11日12日(東京ビッグサイト)
- (3) 辻岡強, 「フォトクロミック反応に基づく金属蒸着選択性と応用」近畿化学協会機能性色素部会 2014年5月13日(大阪、大阪科学技術センター)

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