Accounts of Materials & Surface Research

Desorption of metal vapor atoms controlled on organic surfaces and its applications

Tsuyoshi Tsujioka*

Osaka Kyoiku University 4-698-1, Asahigaoka, Kashiwara, Osaka, 582-8582 tsujioka@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

Vacuum deposition of metal on the surface of organic membranes is a technique widely used from industry to university laboratories. We introduce here the origin of the desorption of metal vapor atoms from organic surfaces, extension to various metal species, and applications. This desorption phenomenon of metal atoms was accidentally discovered as selective Mg deposition with photochromic diarylethene (DAE). Metals having an intrinsic high vapor pressure such as Mg and Pb deposit on the colored DAE surface but not on the colorless surface. The core phenomenon of selective deposition is the metal atom desorption from the colorless DAE surface, which has a low glass transition temperature (low Tg). On low Tg surfaces, active molecular motion suppresses nucleation of metal film formation and accelerate desorption. Metal atom desorption depends on the intrinsic vapor pressure pf metals, and the lower the intrinsic vapor pressure, the easier to desorb. This desorption phenomenon occurs not only in DAE surfaces but also in various low Tg and/or low surface energy organic surfaces, but its origin is in weak intermolecular attraction. Fluorine-based organic films with a small dispersion component of surface energy and a flexible molecular structure show high desorption efficiency even at low

vapor pressures Au, Cr, and Ag. This desorption-based selective metal deposition method can be applied to maskless vacuum-deposition for various metal pattern formation in the fields of electronics and photonics. In addition, the metal vapor integrated deposition has been demonstrated as an efficient 3D deposition method for precious metals.



Keyword: surface molecular motion, metal atom desorption, diarylethene, organofluorine, vacuum deposition

Tsuyoshi Tsujioka received his M.S. degrees from Osaka City University in 1985 and his PhD degree from Kyushu University in 1997 on high density optical memory using photochromic diarylethenes. He commenced research and development (high density memory and organic light emitting devices) in SANYO electric, Co. Ltd. in 1985. In 2002, he was appointed Associate Professor at Osaka Kyoiku University, and Professor in 2003. His major research interests are photochromism, organic surfaces, and their application to electronics and photonics.



有機膜表面で制御される金属原子脱離現象とその応用

辻岡強

大阪教育大学理数情報教育系

1. はじめに:表面-この摩訶不思議な領域

「結晶は神が作りたもうたが、その表面は悪 魔が作った」とは、著名な物理学者であるパウリ の言葉である。また手元にある表面科学の教科 書「Surfaces, Interfaces, and Colloids」(Myers 著) [1]では、そのイントロダクションで表面のこと を"The Twilight Zone"と例えている。表面では すっきりした法則で記述できない複雑な現象が 多々存在し、一筋縄ではいかないことを表現し ており、言い得て妙である。それだけに、まだま だ研究対象が多数存在することになる。

ところで、筆者がかかわっている有機エレクト ロニクス・フォトニクス分野では、有機材料の薄 膜表面に電極として金属薄膜を真空蒸着で形 成することが多々ある。蒸気圧が低い金属を真 空中で加熱し蒸発させると、通常は金属蒸気が 基板表面で急冷され金属膜が形成される。これ は真空蒸着法におけるきわめて一般的な現象 である。しかし我々は、特定の性質を有する有 機表面では、いくつかの金属種が非堆積となる (=表面から金属原子が高いレートで脱離し膜 形成しない)現象を偶然発見した。表面物性に 依存して金属の堆積・非堆積が変化するので、 この現象のことを金属蒸着選択性と呼んでいる。

当初は、フォトクロミック性を示すジアリールエ テン(DAE)材料[2,3]においてMg蒸着選択性を 見出した[4]が、その後の研究により種々の有機 材料・金属種においても生じることが判明してき た[5,6]。本稿では、我々が行っている金属蒸着 選択性の研究について、その現象と原因、種々 の金属種・有機材料に対する拡張性、そして 様々な応用に関する研究の一部を紹介する。

2. Mg 蒸着選択性:ことの起こりは「失敗」から

よく知られているように DAE は可逆的に光異 性化反応し、しかもその両異性体が熱安定性を

Acc. Mater. Surf. Res. 2022, Vol.7 No.3, 119-127.

もつフォトクロミック材料である[3]。この DAE 膜 を、光で情報記録する光メモリではなく有機半 導体メモリとして利用できないかと考え、真空蒸 着で金属電極を形成して電流注入で異性化反 応を起こす実験を学生にさせている際に、ある DAE において Mg 電極が形成されないという現 象に遭遇した。その学生はこれを自身の実験の 手際の悪さによる失敗と考えたのだが、この電 極形成の「失敗」は非常に再現性が良かった。 一方、フォトクロミック材料なので一度 UV 照射 で着色状態にしてみようと実験すると、この時は Mg 膜が普通に形成されることを見出し、これは 興味深いということでこの研究テーマがスタート したのである。

 Figure 1 は、(a) DAE 分子の光異性化反応、

 (b)着色状態には Mg が堆積するが消色状態に



Figure 1. (a) Photochromism of diarylethene molecule. (b) Selective Mg deposition. (c) Mg atom behavior on colorless and colored DAE surfaces.

非堆積となる蒸着選択性による Mg パターン、 (c)は着色状態・消色状態表面でのMg原子の 脱離・核形成する様子を示す模式図である。な お消色状態表面においても、Mg 蒸着速度を上 げると、あるレベルから Mg の堆積が生じるよう になる。これは、Mg 原子が表面で弾性的に反 射しているのではなく、一旦吸着し表面拡散の のちに脱離していることを示している。蒸着レー トの増大によって表面拡散中の Mg 原子密度が 向上し、Mg 原子同士の衝突によって Mg 堆積 のための核形成がおきているのである。

3. 金属蒸着選択性:表面からの金属原子脱離の原因

この金属蒸着選択性の原因となる物性変化 は、着色状態と消色状態のガラス転移点(Tg) が大きく変化することにあり、特にその表面 Tg が消色状態で室温付近にあることである。様々 な Tg を有する他の DAE や、他の有機膜を用 いた Mg 蒸着の基板温度依存性により、Tg と Mg 堆積性の強い相関が確認されている[4]。

Figure 2 左は Fig. 1 で示した DAE の消色状 態アモルファス膜を 60℃でアニールして一部結 晶化させたサンプルの偏光顕微鏡写真である。 クロスニコルで観察しているので、 暗い部分は アモルファス状態の膜が残っている箇所に相当 する。アモルファス、結晶のどちらも消色状態分 子から成っている。この膜に Mg を蒸着すると、 Fig. 2 右のように結晶の部分にのみ Mg 膜が形 成される。同じ消色状態分子であっても結晶膜 上には Mg は堆積しやすいということは、低 Tg 状態に基づく活発な表面分子運動が Mg の核 形成を抑制し脱離を促進するということを支持し ている[4]。

表面分子運動が Mg 堆積のための核形成を 抑制する様子は、DAE 結晶表面における Mg 堆積の初期過程を観察することでより直接的に 証明される[7]。Figure 3(a)で示される AFM 像は、 DAE 結晶表面の Mg ナノ結晶と、表面の分子レ ベルのステップ(矢印)である。このステップ形状 は室温においても数分レベルで変化していく。 このことは、分子がステップを激しく出入りしてい ることを示している。この表面にごく微量 Mg を 蒸着すると、ステップ周辺部の Mg 核形成が抑制される様子が確認された。Figure 3(b)は、表面での活発な分子運動が金属堆積のための核形成を抑制し脱離を促進することを示す模式図である。

4. 金属原子脱離現象の拡張性

4-1. 他の金属種

この DAE の示す蒸着選択性は当初 Mg に 対してのみ観察された。もし他の金属種に対し ても発現すれば、様々な応用の可能性が広が ると期待される。Mg 蒸着選択性の発現メカニズ



Figure 2. Deposition property of Mg on crystal and amorphous surfaces. (Adapted with permission from Ref. [4]. Copyright (2008) American Chemical Society.)



Figure 3. (a) AFM images of Mg nanocrystals generated on DAE crystal surfaces. (b) Schematic diagram in which Mg nucleation is suppressed by molecular diffusion around steps. (Adapted with permission from Ref. [7]. Copyright (2019) Elsevier.) ムに関する研究過程で、特に金属の蒸着速度、 及び金属蒸着時の DAE 膜基板温度への強い 依存性が判明した[8-10]。そこであらためて、各 種金属に対して蒸着選択性を調べたところ、 DAE 表面での金属原子の振る舞いは大きく分 けて3つのカテゴリーに分類できることがわかっ た[11]。

金属には、一定温度でもその種類によって 蒸気圧が高いものや低いものが存在する。この ような金属種に依存する蒸気圧のことを固有蒸 気圧と呼ぶことにする。Au, Ag などの貴金属や In などの比較的固有蒸気圧が低い金属種(カ テゴリー1)は堆積しやすい傾向があり、特に高 い基板温度や低い蒸着速度では消色膜に対し て脱離よりも吸収が起こり膜中でナノ粒子を形 成する[12]。次に Pb、Bi、Mg、Zn などの比較的 蒸気圧が高い金属種(カテゴリー2)では、基板 温度や蒸着速度を調整することで消色状態表 面からの脱離が生じ、蒸着選択性が発現する。 Figure 4 は、カテゴリー1と2の金属種に対する 着色膜、消色膜上での金属原子の振る舞いを 表した模式図である[11]。

カテゴリー3の金属種(Ca や Al などの比較 的化学的に活性なもの)では、金属原子は DAE の表面に到達すると、表面分子と化学反 応を起こし、その反応物が核となって金属は表



4. Illustration of Figure metal-atom desorption, absorption, or nucleation on depending surfaces on intrinsic vapor pressure and isomerization states. (Reproduced with permission from Ref. [11]. Copyright (2018) Royal Society of Chemistry.) 面に堆積する。またMgは消色状態表面には非 堆積となるが、長時間蒸着を続けるとある一定 時刻経過後に堆積し始めるという現象が観察さ れる。これも化学反応による核形成に起因する [13]。逆に言えば、化学的に活性な金属種であ っても、有機膜側が安定な分子であれば、非堆 積となることは起こりうる。

4-2. 他の有機表面

DAE が示す金属蒸着選択性の本質が低 Tg で分子運動が活発な表面での核形成抑制と金 属原子脱離であるならば、下地となる有機膜は アモルファスDAE 膜に限定されない。実際種々 の有機膜に対して、何らかの手法で表面を低 Tg 化したり基板温度を制御したりすることで、 Mg 原子の非堆積が確認されている[14-15]。さ らに結晶 DAE 表面においても、表面だけを低 Tg アモルファス状態にできれば、蒸着選択性を 実現することが可能である[16]。

高い Tg を有するポリマーにおいても、表面 はバルクとは異なる物性を持ち得る。特に有機 溶媒の蒸発過程直後の高分子表面は,通常の 表面とは異なる状態になっている。このような表 面状態も金属原子脱離を用いて評価することが 可能である[17, 18]。

極めて低い Tg(~-125°C)を有し、かつ化学 的に安定な分子であるオイル状ポリジメチルシ ロキサン (PDMS) 膜では、前述のカテゴリー1に 属する固有蒸気圧が低い Ag や In などの金属 種や、カテゴリー3 の Ca や Alも脱離を示す[19, 20]。興味深いことに、同程度の Tg を有するゴ ム状の PDMS 膜に対しては、脱離を示す金属 種は大幅に少なくなる。また光硬化性や熱硬化 性 PDMS では硬化前後で金属の堆積性が変化 するが、Tg 自体はほとんど変化しない[21,22]。 このことも、Tg は金属原子の脱離と相関する見 かけの物性であることを示している。

フッ素系有機材料は分子間引力が小さく、 その膜は低い表面エネルギーを有していること はよく知られている。Faupel 等はテフロン AF (Amorphous Fluoropolymer)表面に極微量の Ag 原子を蒸着した際に、効率的に脱離を起こすこ とを、放射性 Ag を用いて調べた[23]。彼らは脱 離の原因を低表面エネルギーに帰着できると考 えた。Hatton 等は、表面エネルギーが小さくシラ ンカップリング部位を有するパーフルオロアルキ ル分子を用いて、Ag や Cu の効率的な脱離を 報告している[24-26]。一方彼らは、低表面エネ ルギー性を示すフッ素系材料を用いていたにも 関わらず、この脱離特性は表面エネルギーと単 純な因果関係があるわけではないことも示唆し ている[SI in 26]。

我々は、低表面エネルギーを有する典型的 なフッ素系材料である種々の撥水剤・離型剤の 膜に対して、AuからZnにいたる種々固有蒸気 圧を有する金属種の堆積性・脱離性を調べ、ど のような表面物性が脱離を支配するのかを明ら かにした[27]。その結果、全表面エネルギー(y) は分散成分(y^D)、極性成分(y^P)、水素結合成 子脱離にはy^Dが小さいこと(<30 mJ/m²)が重要 であること、さらに表面分子にエーテル部位な どが組み込まれて最表面分子が柔軟性に富ん でいる(分子運動が活発である)ことが重要であ ることを明らかにした。このような性質を有する材 料である離型剤の中には、単分子レベルの層 であっても蒸気圧が極めて低い Au や Cr に対 しても高い脱離特性を示すものも存在する。

これまでに得られた有機表面での金属原子 の効率的脱離を生じさせるための知見を要約 すると、以下のようになる。

- ① 金属原子と表面分子間のファンデルワー ルス力が小さいこと。これは金属側物性としてはその固有蒸気圧が大きいことで特徴づけられ、有機分子側物性では小さなγ^Dで特徴づけられる。
- ② 表面分子運動が活発(最表面層が柔軟) であると、吸着ポテンシャルに揺らぎが生じ て核形成抑制と脱離促進が生じる[27]。有 機膜の表面 Tg が低いことはこれと相関する。
- ③ 固有蒸気圧の高い Mg と DAE の場合は、 Mg の分子間引力が小さいため、表面 Tg が堆積・脱離を支配する。
- ④ 固有蒸気圧の低い Au や Cr の場合は、小 さなγ^Dに加えて活発な表面分子運動が脱 離に重要である。このような表面物性を有

する有機膜の例としては、フッ素系離型剤 がある。

5. 応用

この金属脱離性を有する有機膜は、様々なエ レクトロニクスデバイスの電極パターン等の形成 に応用できる。通常金属パターンを蒸着で形成 するには、そのパターンに対応する蒸着マスク を利用するが、それが微細になればなるほど技 術的な困難が生じる。しかし、脱離性を有する 有機膜のパターンをあらかじめ基板上に何らか の方法で形成しておけば、金属をマスクレスで 蒸着することで元のパターンに対するネガ金属 パターンが容易に形成できるのである。脱離性 有機膜のパターン形成方法としては、1)DAE のような光反応を用いる方法、2)脱離性有機材 料の溶液を印刷する方法、3)蒸着マスクを用い て脱離性有機膜パターンを作成する手法、など が提案されている。

5-1.光反応を用いる方法

DAE の場合、レーザー走査により異性化パタ ーンを形成しマスクレス蒸着するだけで、所望 のメタルパターンを得ることができる。Figure 5 は レーザー走査によってデザインされた微細薄膜 ヒューズを示している[10]。着色状態の DAE 膜 に、赤色レーザーの走査,紫色レーザー走査 を順に行い、最後に低融点金属である Pb をマ スクレス蒸着する。Pb は着色部分にのみ堆積す



Figure 5. Pb thin-film fuse prepared by laser scanning and maskless evaporation. (Reproduced with permission from Ref. [10]. Copyright (2012) Japan Society of Applied Physics.)

るので、図の様に両側の Pb 膜の間に 20 μm の 微細な Pb 架橋線が形成される。この部分は、所 定レベル以上の過電流が流れると断線し、ヒュ ーズとして機能する。Pb ではなく Ag の選択的 吸収現象を利用した微細薄膜ヒューズ[28]、回 折パターンが波長や反射光と透過光で異なる 多機能回折格子[29,30]もこの機能を応用して 形成できる。

DAEでは固有蒸気圧が低い Cu や Ag などの 金属原子は、低 Tg の消色状態膜からは脱離せ ずに膜中に吸収される傾向がある。この Cu 原 子の吸収現象と、Mg 蒸着選択性の両方を利用 して作成した微細有機メモリを Fig.6 に示す[31]。 吸収された Cu 原子は膜中でナノ粒子を形成し て、電圧印加時に導電性フィラメントを形成し、 電流スイッチングが起こる。従来の有機メモリは 電極がシャドウマスクを用いた蒸着で形成され ているため、そのサイズが最小でも 100 ミクロン レベルであったが、この有機メモリではレーザー 走査で光異性化するため、理論上は光の回折 限界サイズのメモリ素子が可能である。ここでは 10 μm サイズの素子で、およそ 10⁵の高い ON-OFF 比が得られている。このタイプのメモリで興 味深いのは、素子サイズが小さければ小さいほ ど記録による ON-OFF 比が大きくなり記録速度 の高速化が可能であるということである。

5-2.印刷を用いる方法

より低い Tg を有し化学的に安定な材料である オイル状 PDMS を用いれば、仕事関数が小さく 活性な金属種のパターニングが可能である。 Figure 7 は、有機 EL 素子の陰極パターニング を試みたものである[19]。典型的な有機 EL 材料 である Alq3 を電子輸送層、ルブレンをドープし た NPB を発光層とする有機多層構造の表面に、 オイル状 PDMS を印刷法でパターン形成する。 その上からマスクレスで Ca と Al を順次蒸着す ると、PDMS パターンが形成されていない箇所 にこれらの金属による陰極パターンが形成され る。この場合、陰極は PDMS 層とは直接接触し ないため、キャリア注入には影響がない。図で わかるように PDMS の印刷パターンに対応する 陰極パターンと発光パターンを得ることに成功 した。この方式による陰極パターンの解像度は、 印刷技術の解像度に依存することになる。

前述した Hatton 等は,フッ素系分子のコンタ クトプリンティング法を用いて太陽電池の透明電 極を目指した1 μm 幅の Ag 微細配線を実証し



Figure 6. (a) Process for preparing memory devices and obtained minute organic memory. (b) Memory principle and electrical characteristics. (Reproduced with permission from Ref. [30]. Copyright (2018) Wiley-VCH).



Figure 7. Cathode patterning of OLED based on selective Ca deposition using PDMS printing. (Reproduced with permission from Ref. [19]. Copyright (2012) Japan Society of Applied Physics.) ている[26]。

5-3.蒸着マスクを用いる方法

金属原子脱離性を有する有機膜パターンを 蒸着マスクで形成する手法は、金属パターン自 体を蒸着マスク形成する方法と比べてどのよう なメリットがあるのか疑問に思うかもしれないが、 これはこれでいくつかのメリットが存在する。まず、 既存の有機 EL ディスプレイなどの有機デバイス の製造プロセスが蒸着マスクを使用しているの で、そのまま製造プロセスに導入しやすいという 点、金属の蒸着に比べ有機物は低温で蒸着で きるのでシャドウマスクが熱ダメージを受けにく いという点、金属をシャドウマスクで蒸着する方 法では成しえない様々なパターンが得られるこ とである。そのため、この方法はより実用に近い レベルで検討されている。特に有機 EL ディスプ レイ分野では、大型化が実現され今後は透明 ディスプレイも実用にむけた開発が進んでおり、 この技術を用いて Ag 電極に微細開口部を設け 光の透過率向上が試みられている[32,33]。

5-4.金属蒸気の集積蒸着 前節までは、金属原子の脱離性を有する有機



Metal-vapor integration for 3D deposition

膜による金属蒸着性と、その応用としての金属 パターニングについて述べた。しかしこの新しい 現象に関してはもう一つの側面がある。表面に 到達した金属原子は脱離し空間に放出される。 もし周囲がすべて脱離性有機膜で覆われてい て、一箇所だけ非脱離性の表面が設置されて いたら、金属原子は脱離性表面で吸着・脱離を 繰り返し最終的には非脱離表面に集積すること になる[4]。このような金属脱離現象を積極的に 利用した金属蒸気の輸送・集積蒸着技術は、こ れまでの真空蒸着にくらべ大幅に蒸着ロスを低 減できるだけでなく、一回のバッチプロセスで立 体構造物の表面全体への金属コーティングも可 能にする[20]。

Figure 8 は、内側に高効率な金属脱離を示す フッ素系離型剤を塗布したガラス半球とガラス ディスクを組み合わせた空間内にガラス構造物 を設置し、ディスクに設けられた穴より In、Ag、 または Au 蒸気を導入して集積蒸着を行ったも のである[27]。一回のプロセスで構造物の全面 に金属がコーティングされているのがわかる。特 に高い脱離性能を有する離型剤を用いれば、 固有蒸気圧が低いAuなどでも集積蒸着が可能 であり、効率的な装飾向け Au メッキも可能にな



Au integration by FG93

Figure 8. Experimental setup (left figure) and metal vapor 3D-deposition using organofluorine surfaces (right figures). (p-FTS: polymerized trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane, AGC-RA: mold releasing agent MR F-6811-AL, AGC Seimi Chemical Co., Ltd. FG93: mold releasing agent FG-5093F-130, Fluoro Technology Co., Ltd.) (Reproduced with permission from Ref. [27]. Copyright (2022) Wiley-VCH).

る。もし半球の代わりに脱離材料をコートしたパ イプを用いて、一方から金属蒸気を導入すれば、 あたかもガスをパイプラインで輸送するように金 属蒸気を輸送することも可能になる[20]。

5. まとめ

本稿では筆者らが取り組んできた金属蒸着選 択性=有機表面からの金属原子脱離現象につ いて、その発見から原因解明、種々金属種や有 機膜への拡張性、応用展開までを紹介した。当 初金属種は Mg や Zn に限定されていたが、有 機膜側の研究が進み Au や Cr などでも脱離現 象を示す表面物性が解明されてきた。この金属 脱離を用いれば、エレクトロニクスを含む様々な 分野で利用されているメタルパターニングがシ ャドウマスクなしで容易に実現でき、産業面でも きわめて応用範囲が広いと期待される。集積蒸 着では、希少金属の効率的コーティングにも応 用できるであろう。金属が非堆積を示すという機 能は真空蒸着装置のメンテナンスを簡素化する という効果も期待される。つまり、金属の真空蒸 着を用いる技術全般に幅広く展開できる可能性 を有する。有機表面が示すこの機能により、フォ トクロミック材料、真空蒸着技術、エレクトロニク ス分野でのさらなる展開が広がることを期待した い。

6. 謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、龍谷大学の 内田欣吾教授、熊本大学の中村振一郎教授、 東京薬科大学の横島智教授との共同研究によ り行われた。また研究費は、主に科研費特定領 域研究「フォトクロミズム」(No.471)、及び科研費 基盤研究(B)(課題番号 19350098)および基盤 研究(C)(課題番号 21K05214)、科研費新学術 領域"Photosynagetics"(課題番号 JP26107012) によるものである。

参考文献

- D. Myers, Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, 1999, Wiley-VCH.
- 2) M. Irie, Y. Yokoyama, T. Seki, Edt., New

Frontiers in Photochromism, 2013, Springer.

- M. Irie, *Diarylethene Molecular Photoswitches*, 2021, Wiley-VCH.
- T. Tsujioka, Y. Sesumi, R. Takagi, K. Masui, S. Yokojima, K. Uchida, S. Nakamura, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 10740.
- 5) T. Tsujioka, J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 221.
- 6) T. Tsujioka, Chem. Rec., 2016, 16, 231.
- T. Tsujioka, S. Matsumoto, K. Yamamoto, M. Dohi, Y. Lin, S. Nakamura, S. Yokojima, K. Uchida, *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *490*, 309.
- Y. Sesumi, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, and T. Tsujioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2010, *83*, 756.
- T. Tsujioka, Y. Sesumi, S. Yokojima, S. Nakamura, and K. Uchida, *New J. Chem.*, 2009, *33*, 1335.
- T. Tsujioka, M. Dohi, *Appl. Phys. Express*, 2012, 5, 041603.
- 11) T. Tsujioka, S. Matsumoto, J. Mater. Chem. C, **2018**, *6*, 9786
- 12) T. Tsujioka, M. Dohi, *Appl. Phys. Express*, **2014**, *7*, 071602.
- 13) I. Takemoto, T. Tsujioka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2018, 57, 121601.
- 14) T. Tsujioka, A. Matsui, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, 94, 013302.
- 15) T. Tsujioka, R. Takagi, T. Shiozawa, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 9623.
- 16) T. Tsujioka, J. Mater. Chem., 2011, 21, 12639.
- 17) T. Tsujioka, *Soft Matter*, **2013**, *9*, 5681
- K. Yamaguchi, T. Tsujioka, *Thin Solid Films*, 2015, 597, 220.
- T. Tsujioka, K. Tsuji, Appl. Phys. Express, 2012, 5, 021601.
- 20) T. Tsujioka, R. Shirakawa, S. Matsumoto, J. Vac. Sci. Technol. A, **2017**, *35*, 020603.
- 21) T. Tsujioka, A. Nishimura, *Appl. Phys. A*, **2021**, *127*, 228.
- 22) M. Dohi, T. Tsujioka, *Appl. Phys. A*, **2022**, *128*, 606.
- 23) A. Thran, K. Kiene, V. Zaporojtchenco, F. Faupel, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, 1903.

Acc. Mater. Surf. Res.

- 24) J. Lee, S. Varagnolo, M. Walker, R. A. Hatton, *Adv. Func. Mater.*, **2020**, *30*, 2005959.
- 25) S. Varagnolo, K-W. Park, J-K. Lee, R. A. Hatton, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, 13453.
- 26) S. Varagnolo, J. Lee, H. Amari, R. A. Hatton, *Mater. Horizons*, **2020**, *7*, 143.
- 27) T. Tsujioka, H. Kusaka, *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, doi.org/10.1002/admi.202201096.
- M. Dohi, T. Tsujioka, Appl. Phys. Express, 2013, 6, 091601.
- T. Tsujioka, N. Matsui, Opt. Lett., 2011, 36, 3648.
- 30) T. Tsujioka, N. Matsui, Opt. Lett., 2012, 37, 70.
- T. Tsujioka, K. Hoshimoto, *Adv. Electron. Mater.*, **2019**, *5*, 1800491.
- 31) Z. Wang, Y-I. Chang, Q. Wang, Y. Zhang, J. Qiu, M. G. Helander, SID Symposium Digest of Technical Papers, 2021, doi.org/10.1002/msid.1195.
- 32) S. K. Kim, K-S. Kim, H. Park, J. Y. Kim, D. K. Kim, S-H. Kim, J-H. Baek, J-J. Kim, R. Pode, J. H. Kwon, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2022**, doi.org/10.1016/j.jiec.2022.07.011.