



Title	チオフェン系材料薄膜の分子配向制御と光機能に関する研究
Author(s)	蔵田, 哲之
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40934
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	蔵 田 哲 之
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 3 3 5 7 号
学位授与年月日	平成 9 年 7 月 7 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	チオフェン系材料薄膜の分子配向制御と光機能に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 中島 信一 (副査) 教授 増原 宏 教授 岩崎 裕

論 文 内 容 の 要 旨

将来の情報処理や通信の分野では光の積極的な利用が重要であり、新たな光制御デバイスの実現が期待されている。 π 電子が分子内に拡がった π 共役系の有機材料は、種々の光電子機能を示すことから、その候補として注目されている。本論文は、有力な候補の一つであるチオフェン系材料に着目し、その薄膜作製における分子配向制御と光機能に関する研究成果をまとめたものであり、5章から構成されている。

第1章では、本論文の背景として π 共役系材料特にチオフェン系材料の特長と課題、そして、目的について述べている。

第2章では、SHG法による分子配向評価技術を確立し、ポリチオフェンのLangmuir-Blodgettの単分子膜における詳細なパッキング構造や、真空蒸着膜における分子軸の配向角の作製時の基板温度依存性を明らかにしている。

第3章では、直鎖状のチオフェン6量体(6T)分子を用い、超高真空下での有機分子線蒸着(OMBD)法によって薄膜を作製している。そして、真空度、堆積速度、基板温度などの条件制御によって、6T分子が基板に対して垂直方向に配向した薄膜が作製できることを初めて明らかにしている。また、膜中の6T分子はお互いに会合して一種の結晶状態を形成していることを、スペクトル評価及び構造観察から明らかにしている。これらの検討からOMBD法が分子配向制御や結晶性の制御性において優れていることを明確にしている。また、配向薄膜の光機能では、その配向制御及び同時に形成される会合体の効果によって薄膜の3次の非線形光学定数が増大することを明らかにしている。

第4章では、将来の光制御デバイスへの展開を図るため、チオフェン系材料を用いたモデルデバイスを作製してその光変調機能の検証、機構解明を行っている。これらの基礎データを基にして、チオフェン6量体を用い、トランジスタ型の電極構造を有する電界変調型光導波路デバイスを作製し、伝搬する光の強度を電界の印加によって変調できることを初めて確認している。デバイス動作に対する種々の検討から、その動作原理は複素五員環からなる π 共役系材料に特有のポーラロンと呼ばれる素励起が電界によって形成され、材料のバンドギャップ内に対応する透明領域において新たな吸収が発生するものであることを明らかにしている。また、FET特性と光変調特性の相関を基に変調メカニズムの詳細な解析を行い、MIS構造への印加ゲート電界に対するポーラロン発生効率 η が重要であることを指摘

している。

第5章では、第2章から第4章までの結果をまとめ、今後の展開について述べている。

論文審査の結果の要旨

情報通信の高速・大容量化に向けて、従来の無機材料では得られない光制御機能を持った有機材料の開発が望まれている。

本論文は、有機材料の中で高い機能性を有するチオフェン系材料に着目し、そのデバイス化の観点から、分子配向を制御した薄膜を作製してその機能性を評価し、さらにモデルデバイスを作製してその光電子機能の検証を行った結果をまとめたもので、その成果を要約すると次の通りである。

- (1) 可溶性ポリチオフェンであるポリ(3-ヘキシルチオフェン)と支持媒体であるジアセチレンモノマーとの混合LB膜を作製し、SHCメーカフリンジ法によって分子配向を評価し、ポリマー分子が面内に広がった良好な層構造を形成することを明らかにしている。また、そのポリマー分子がジアセチレンモノマーとのパッキングによってねじれてSHGが発現することを明らかにしている。
- (2) 粉末状ポリチオフェンの真空蒸着膜に対し、SHGメーカフリンジ法による分子配向評価から、剛直なポリマー主鎖が基板法線方向に配向した薄膜が作製できることを明らかにし、またその配向性を蒸着時の基板温度によって制御できることを明らかにしている。
- (3) ポリマーに近い物性を有するオリゴマーであるチオフェン6量体(6T)に着目し、6T分子が垂直方向に配向している結晶性の薄膜が、有機分子線蒸着(OMBD)法によって初めて得られることを示している。また、その吸収スペクトルの高エネルギーシフトと急峻化から分子会合体を形成していることを見いだしている。さらに、薄膜作製条件の検討から成長機構に関する考察を行い、OMBD法が配向制御や結晶サイズの制御性で優れていることを明確にしている。
- (4) OMBD法で作製した6T薄膜のTHGメーカフリンジ法による評価によって、膜の法線方向に存在する非線形光学定数 $\chi^{(3)}$ の垂直成分に起因するTHGパターンが得られることを初めて明らかにしている。そしてその定数の値は分子配向の効果と会合体形成の効果によって無配向薄膜に比べて一桁以上増大することを確かめている。
- (5) スピンコート法で作製したポリチエニレンピニレン(PTV)薄膜を用いて減衰全反射型のデバイスを作製し、その電界変調特性の評価からカー効果による屈折率変化に基づく光変調効果を確認している。そして、得られたカー定数はTHG法から得られる非線形光学定数と同じオーダーであることを明確にしている。
- (6) 6T薄膜を用いてFET型の電極構造を有する電界変調型導波路デバイスを提案し、実際にデバイスを作製し、ゲート電圧の印加によってトランジスタとして動作するとともに、伝搬する導波光強度が変調されることを初めて見いだしている。そして、このデバイス動作とFET動作の関係から、その変調の原理がゲート電極に負の電圧が印加されたときに形成されるポーラロンに基づく吸収の変化であることを明らかにしている。
- (7) 電界変調型導波路デバイスの変調特性の詳細な解析から、従来は全く考慮されていなかったポーラロンの発生効率がデバイス性能の向上上で重要な要因であることを初めて明らかにし、FET特性に対する解釈においても重要であることを示している。

以上のように、本論文は有機分子の光機能を新規なデバイスへ適用していくために有用な技術と指針を与えるものであり、また新規な機能性の実証を行っており、応用物理学、特に光機能性有機材料工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。