

Title	Studies on Refractive Index Modification in Polysilane Films and Its Application
Author(s)	佐藤, 哲夫
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45844
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	佐藤哲夫
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 19037 号
学位授与年月日	平成 16 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	Studies on Refractive Index Modification in Polysilane Films and Its Application (ポリシランの屈折率変化とその光学材料への応用)
論文審査委員	(主査) 教授 横山 正明 (副査) 教授 伊東 一良 教授 福住 俊一 教授 金谷 茂則 教授 宮田 幹二 教授 高井 義造 教授 青野 正和

論文内容の要旨

有機ポリシランは、シリコン主鎖と Si 原子に結合した 2 つの有機置換基からなる高分子で、その主鎖上に非局在化した σ 電子 (σ 共役) により従来の炭素系高分子と異なる化学的・物理的性質を示す。本研究は、この σ 共役に由来する物理的性質として、その高い屈折率と紫外光照射によってシリコン主鎖の開裂ならびに酸素の導入による σ 共役の消失にともなう屈折率低下に着目し、ポリシランの化学構造と屈折率の相関と紫外光照射による屈折率低下の要因について研究を行い、ポリシランの新規な光学材料としての応用開発を行ったもので、本論文は、緒言、本論四章、および総括からなる。

第一章では、Poly (methylphenylsilane) (PMPS) など Si にフェニル基が直接結合しているポリシランが高い屈折率 ($n_{\text{init}} \sim 1.70$ at $\lambda = 633 \text{ nm}$) と紫外線照射による大きな屈折率低下 ($\Delta n = -0.14$) を示し、この効果的な屈折率減少には側鎖フェニル基の脱離による σ - π 共役の消失が大きく寄与していることを明らかにしている。またポリシランの屈折率が化学構造に相関があることを示し、分子設計により屈折率変化幅の拡張が可能であることを示している。

第二章では、側鎖に長鎖アルキル基を有する Poly (di-*n*-hexylsilane) (PDHS) が試料温度に依存した主鎖コンフォメーションの転移により σ 共役長が変化することに着目し、PDHS の屈折率が加熱・冷却により $\Delta n = 0.07$ と大きく可逆的に変化することを見いだしている。その起源としては熱膨張による電子密度の減少が全体の 75% ($\Delta n = 0.0525$) を占めるものの、一般のポリマーとは異なり主鎖コンフォメーション変化にもとづく屈折率変化の明確なしきい値ならびに約 20°C の大きな熱ヒステリシスを示すことを見いだしている。

第三章では、ポリシランの屈折率変化の応用として、透過光の位相を制御する“位相差フィルター”を紫外光パターンニングにより作製し、この膜を情報媒体としてフォトフラクティブポリマーを用いた図形相関演算に成功している。またポリシラン位相差フィルターが透明で表面形状変化を伴わないことから、機密保持性の高い情報媒体となり得ることを示している。

第四章では PDHS の加熱・冷却による可逆な屈折率変化を利用し、光熱変換色素を積層することで光により書き換え可能な位相差フィルターを開発している。また熱ヒステリシスを利用した記録の保持ならびにポリマーとしては特

異な集光型熱レンズ素子への応用が可能であることを示している。

総括では、以上の研究成果をまとめ、ポリシランが光学材料、特にその大きな屈折率変化にもとづく位相差情報記録媒体として有用であると結論している。

論文審査の結果の要旨

有機ポリシランは、シリコン主鎖と各 Si 原子に結合した 2 つの有機置換基からなる 1 次元高分子で、その主鎖上に非局在化した σ 電子 (σ 共役) により従来の炭素系高分子と異なる化学的・物理的性質を示すことが知られているが、その実用材料としての用途展開は確立していない。本研究は、この σ 共役に由来する物理的性質としての高い屈折率と紫外光照射による屈折率低下に着目し、ポリシランの化学構造と屈折率の相関ならびに紫外光照射による屈折率低下の要因を明らかにし、ポリシランの新規な光学材料としての用途開発を目的として研究を行ったもので、得られた成果を要約すると以下の通りである。

(1)第一章では、Poly (methylphenylsilane) (PMPS) など Si にフェニル基が直接結合しているポリシランが高い屈折率 ($n_{\text{init}} \sim 1.70$ at $\lambda = 633 \text{ nm}$) と紫外光照射による大きな屈折率減少 ($\Delta n = -0.14$) を示すことを見だし、この効果的な屈折率減少には側鎖フェニル基の脱離による σ - π 共役の消失が大きく寄与していることを明らかにしている。またポリシランの屈折率と化学構造に相関があることを示し、分子設計により屈折率変化幅の拡張が可能であることを示している。

(2)第二章では、側鎖に π 電子系を持たない長鎖アルキル基を有する Poly (di-*n*-hexylsilane) (PDHS) において、主鎖コンフォメーションの転移により σ 共役長が変化することで、その屈折率が加熱・冷却により $\Delta n = 0.07$ の大きな可逆的变化をすることを見いだしている。その起源として熱膨張による電子密度の変化が 75% ($\Delta n = 0.0525$)、 σ 共役長変化によるものが 25% ($\Delta n = 0.0175$) を占めること、またそのために屈折率変化の明確なしきい値ならびに約 20°C の大きな熱ヒステリシスを示すことを明らかにしている。

(3)第三章では、ポリシランの紫外光分解にもなう屈折率変化の応用として、位相差フィルターを紫外光パターンニングにより作製し、この膜を情報媒体としてフォトリフラクティブポリマーを用いた図形相関演算に成功している。またポリシラン位相差フィルターが透明で表面形状変化を伴わないことから、機密保持性の高い情報媒体となり得ることを示している。

(4)第四章では PDHS の加熱・冷却による可逆な屈折率変化を利用し、光熱変換色素を積層することで光により書き換え可能な位相差フィルターを開発している。また熱ヒステリシスを利用した情報記録ならびにポリマーとしては特異な集光型熱レンズ素子への応用が可能であることを示している。

以上のように、本論文は、ポリシランが示す特異な屈折率変化に着目し、その要因を明らかにするとともにポリシランが位相差情報記録媒体として有用であることを実例をもって示し、ポリシランの新たな用途展開を示したもので、ポリシランの材料化学に新たな切り口を提供している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。