The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on High Performance of Photorefractive Polymers and Their Applications
Author(s)	田中, 慎也
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46819
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【4】

氏　　名	田　中　慎　也（たなか　しんや）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　１９７４５　号
学位授与年月日	平成 17 年 7 月 13 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 High Performance of Photorefractive Polymers and Their Applications （フォトリフラクティブポリマーの高性能化とその応用に関する研究）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　横山　正明 （副査） 教　授　宮田　幹二　　教　授　伊東　一良　　教　授　金谷　茂則 教　授　福住　俊一　　教　授　高井　義造　　教　授　青野　正和

論　文　内　容　の　要　旨

光導電性と１次の電気光学効果を併せ持つポリマーにおいて、光の強度変調を屈折率変調に変換できる Photorefractive（PR）効果を示すことが報告され、新しいフォトニクス材料として注目を集めている。

本研究では、光導電性ポリマーとして知られる poly(N-vinylcarbazole)（PVK）に電気光学効果発現のための非線形分子（NLO）、系のガラス転移温度を制御するための可塑剤を分散した、分子分散 PR ポリマーを取りあげ、この PR ポリマーが抱える、添加低分子化合物の結晶化による熱安定性の欠如、電気光学効果発現過程で 100 V/μm 程度の高電界強度が必要といった問題点を、高性能デバイス化技術の開発の観点から解決し、加えて高性能 PR デバイスの新しいフォトニクスデバイスへの展開を目的として研究を行った成果をまとめたものである。

第１章では、熱的安定性を改善するために、可塑剤として 9-ethylcarbazole（EtCz）に換えて、EtCz の２量体化合物である 1,3-bis(9-carbazolyl)propane（BisCzPro）を併用することによって、PR 性能を維持して、熱的安定性を改善出来ることを見出し、その結果、それまで測定できなかった PR 特性の温度依存性を評価することに成功した。

第２章では、キャスト膜中に存在していると考えられる、NLO の極性に由来するエネルギー的に安定な近接反平行ペアーを解消するための手法として、試料作成時に高温でキャスト製膜したところ、キャスト温度の上昇に伴い、PR 回折が著しく改善できることを見出した。また NLO のフィルム面に垂直な電気感受率 r_{33} のキャスト温度に対するアレニウスプロットから求められる熱活性エネルギーが反平行ペアーを解消するのに必要と予想される活性化エネルギーと良い一致を示すことを明らかにし、高性能 PR ポリマー実現のための新しいデバイス化法を示した。

第３章では、PR ポリマーの応答性を改善するために、第３の成分として、高い電場配向性を有する液晶の添加効果を検討したところ、その添加量がわずかであればポリマーと相分離することなく、NLO の配向をアシストする可塑剤として有効に機能することを見いだし、比較的緩和な条件下でもこれまでの報告を凌駕する速い応答速度を達成することに成功した。

第４章では、素子作成時にすでに NLO が一軸配向している状態を作り出すために、試料作製時にキャスト試料表面にコロナ放電を施す、コロナポーリング法を提案し、第２章の高温キャスト法を組み合わせることによって、30 V/μm という低電界強度下 80 ms の応答速度を達成し、デバイスの駆動電圧を大きく低減することに成功した。

第５章では、素子を積層することによって光の相互作用長を確保し、回折効率のさらなる向上を図り、その積層構造素子を利用した応用の一つとして自己ポンプ型位相共役鏡（Self-Pumped Phase Conjugation Mirror：SPPCM）への展開を試み、ガラス部分が薄い両面 ITO 基板を用いたレイヤー型素子を用いることで、性能を大きく改善できることを見いだし、この素子を SPPCM へ展開した結果、入射光の偏光状態によって位相共役反射率が制御できる新しいデバイスを提案し、それを実証した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、新しいフォトニクス材料として注目を集めている Photorefractive（PR）ポリマーの高性能化のための材料化ならびにデバイス化技術の開発とその新しいフォトニックデバイスへの展開を目的として行った研究成果をまとめたもので、序論、本論５章と総括から構成されている。

序論では、PR ポリマーとして広く研究対象となっている光導電性ポリマー、poly(N-vinylcarbazole)（PVK）に、電気光学効果発現のための非線形光学分子（NLO）とガラス転移温度制御のための可塑剤を添加した、分子分散 PR ポリマー材料における高性能化のための課題を明確にし、本研究の目的と意義について述べている。

第１章では、添加低分子化合物の結晶化に基づく熱的不安定性を改善するために、可塑剤としてホール輸送性 9-ethylcarbazole（EtCz）に加えて、その２量体化合物である 1,3-bis(9-carbazolyl)propane（BisCzPro）を併用することによって、PR 性能を維持して、熱的安定性を改善できることを見出し、これまで測定できなかった高温 PR 特性の評価を可能にしている。

第２章では、キャスト膜中に存在する極性 NLO 分子同士のエネルギー的に安定な近接反平行ペアーを解消し、電場配向できる NLO 分子分率を増大させる手法として、高温キャスト製膜法を提案し、実際にキャスト温度の上昇に伴い PR 回折が著しく改善できることを見出している。またその PR 回折効率の向上が、フィルム面に垂直な電気感受率 r_{33} のキャスト温度依存性から求まる熱活性エネルギーと理論的に予想される近接反平行ペアー解消のための活性化エネルギーと良い一致を示すことを示し、高性能 PR ポリマー実現のための新しい材料化技術となり得ることを明らかにしている。

第３章では、分子分散 PR ポリマーの応答性を改善するために、第３の添加成分として、高い電場配向性を有する液晶の添加が、NLO 分子配向をアシストする可塑剤として有効に機能することを見いだし、比較的緩和な条件下で、これまでの報告を凌駕する速い応答速度の達成に成功している。

第４章では、さらなる高性能化を目指して、素子作成時に NLO の一軸配向状態を作り出す新しい方法としてキャスト作製時にコロナ放電を施す新しいコロナポーリング技術を提案し、第２章の高温キャスト法を組み合わせることによって、30 V/μm という低電界強度下 80 ms の応答速度を達成し、デバイスの駆動電圧を大きく低減することに成功している。

第５章では、薄膜デバイスにおける光の相互作用長を確保し、回折効率のさらなる向上のために、基板ガラス部分が薄い両面 ITO 基板を用いた積層タンデム型素子を検討し、PR 性能の大きな改善とその積層素子を用いた自己ポンプ型位相共役鏡（Self-Pumped Phase Conjugation Mirror：SPPCM）の実現に成功している。さらに、SPPCM における入射光の偏光特性を利用して、位相共役反射率を光制御できる新しいデバイスを実証している。

最後に、本研究で得られた成果を総括している。

本論文において得られた成果を要約すると次の通りである。

(1) 広く研究対象となっている分子分散 PR ポリマー材料における添加低分子化合物の結晶化に基づく熱的不安定性の改善に、ホール輸送性可塑剤として単量体分子に加えてその２量体化合物を併用することが有効であることを見出している。

(2) キャスト膜中に存在する極性 NLO 分子同士のエネルギー的に安定な近接反平行ペアーを解消し、電場配向できる NLO 分子分率を増大させる手法として高温キャスト法を提案し、実際に高温キャストで PR 回折効率が著しく

改善できることを示すとともに、その性能向上の要因が、想定した電場配向可能な NLO 分子分率の増大によることを実験的に明らかにし、高温キャスト法が高性能 PR ポリマー実現のための新しい材料化技術となり得ることを示している。

(3) PR ポリマーの応答性を改善するために、第 3 の添加成分として、高い電場配向性を有する液晶分子の添加が NLO 分子配向をアシストする可塑剤として有効であることを見いだし、比較的緩和な条件下で、これまでの報告を凌駕する速い応答速度を達成できることを明らかにしている。

(4) 素子作成時に NLO の一軸配向状態を作り出すために、キャスト製膜時のコロナポーリングが有効であることを示し、高温キャスト法と組み合わせることによって、30 V/μm という低電界強度下 80 ms の応答速度を達成し、デバイスの駆動電圧を大きく低減することに成功している。

(5) 基板ガラス部分が薄い両面 ITO 基板を用いた積層タンデム型素子において PR 性能が大きく改善できることを見いだし、この積層素子を用いて自己ポンプ型位相共役鏡（Self-Pumped Phase Conjugation Mirror : SPPCM）を実現し、その偏光特性を利用した 2 光波入射による位相共役反射率の光制御可能な新しいデバイスを提案している。

以上のように、本論文は、新しいフォトニクス材料として注目を集めている Photorefractive ポリマーの高性能化のための材料化ならびにデバイス化技術を提案し、分子分散 PR ポリマーの高い回折効率ならびに高速応答速度の大幅な改善に成功し、有機 Photorefractive（PR）ポリマーの実用化に向けた多くの新しい知見を得ており、材料物性化学、有機材料化学の発展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。