

論文の内容の要旨

論文題目 **High-Performance Photorefractive Polymer by Material Design**
(材料設計によるフォトリフラクティブポリマーの高機能化)

氏名 丁 景福

研究背景と目的

フォトリフラクティブ効果は、光強度分布に応じて屈折率変化が生じる現象であり、外界の変化に適応可能な干渉計測や実時間画像処理、ホログラフィックメモリなどの次世代フォトニック情報処理のキーデバイス可能性がある。フォトリフラクティブ材料としては主に、無機材料を中心に研究されてきたが 1994 年 Arizona 大学の研究グループによって無機結晶を凌駕する効果の大きなポリマー材料 (PVK:DMNPAA:ECZ:TNF) が提案された。しかし、この材料は応答速度が遅く、微結晶化による劣化が激しいため実用化には耐えないという問題も抱える材料であった。また、これまで行なわれてきた研究では、各過程で優れた特性を示す分子を添加することによる高性能化が検討されてきたが、十分な結果は得られていない。具体的に、フォトリフラクティブポリマーの実用化には、①大きな屈折率変化、②速い応答速度 (ms あるいはサブ ms)、③材料の安定性 (寿命) をすべて同時に満足する材料が必要である。そこで、本研究では材料設計による高性能のフォトリフラクティブポリマー材料の開発を目的として研究を行なった。

非線形分子の構造改良によるフォトリフラクティブポリマーの高速化

有機フォトリフラクティブ材料では、非線形分子の電場配向による複屈折格子が大きな回折効率をもたらすが、その一方で細長い形をした非線形分子は回りにくいため電場配向速度が遅く、フォトリフラクティブ応答速度も遅くなる。そこで大きな分極率の異方性を保持したまま、構造を変えることにより分子を回りやすくし、大きな屈折率変化と速い時定数を両立させるフォトリフラクティブポリマー材料を開発することを試みた。非線形分子の電場配向速度を速くするための基本的アイデアは、非線形分子 DMNPAA に分極への寄与の小さいアルキル基を側鎖として付与することによってフリースペースを増やし、電場による分子の回転を容易にすることである。試料としては 4 種類の側鎖を付与した非線形分子 (NLO) を合成し、PVK:TNF:NLO:BisCzPro という Host-Guest 型フォトリフラクティブポリマーを用いた。図 1 に改良した非線形分子の構造を示す。改良した非線形分子を含む材料では DMNPAA を含む材料より電場配向速度が速くなった。特に、一番速い材料 m3p4 のポーリング時定数は 16 ms であり、DMNPAA のポーリング時定数 24 s に対して約 1500 倍速くなり高速化を達成した。側鎖の導入に

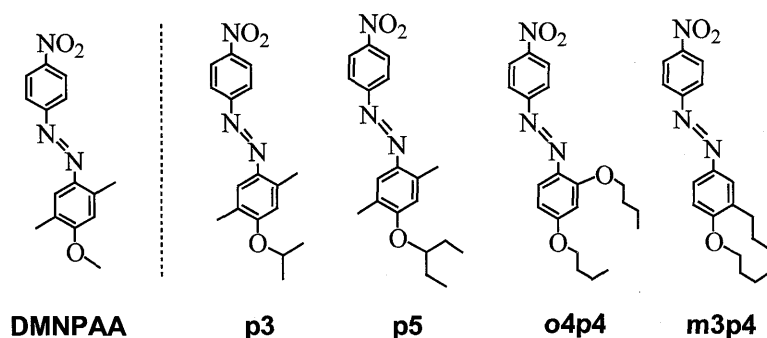


Figure 1. Chemical structures of nonlinear optical chromophores substituted with one and two alkyl groups.

より電場配向速度が速くなった理由は、ガラス転移温度が低くなっていること、大きな free volume を持つこと、そして、材料中での非線形分子の分散性が良くなったためであると判明した。フォトリフラクティブ効果による回折効率の立ち上がり時間は 97ms ($I=2\text{W}/\text{cm}^2$, $E=54\text{V}/\mu\text{m}$) で、DMNPAA を用いた系と比較して約 100 倍の高速化を達成した。

TPD 系ポリマーのフォトリフラクティブ応答速度の高速化

電場配向速度の向上に比べてフォトリフラクティブ応答速度の向上が小さかったということは、光照射による空間電場の形成が律速過程となっていることを示している。さらなる高速化を実現するためには、キャリアを効果的に生成するための増感剤と移動度が大きい電荷輸送剤の模索が必要である。そこで、従来盛んに用いられている電荷輸送剤である PVK (poly(n-vinylcarbazole)より 3 桁程度移動度の大きい TPD (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin)をベースにしてフォトリフラクティブ特性を調べた。空間電場形成速度を決定する光伝導度を測定した結果、TPD 系材料(PS:TPD:m3p4:C₆₀)は PVK 系材料(PVK:m3p4:BisCzPro:TNF)より一桁大きくなった。フォトリフラクティブ応答速度に対しても、TPD 系材料が PVK 系材料より速くなり、材料の組成比を最適化することによって PS:TPD:m3p4:C₆₀ (10:43:45:2 wt %)の試料で約 3ms ($I=837\text{ mW}/\text{cm}^2$, $E=40\text{V}/\mu\text{m}$) 程度の非常に速いフォトリフラクティブ応答を達成した。しかし、この材料は回折効率が約 0.5%程度の低いという欠点があった。

ホストゲストフォトリフラクティブポリマーの安定性

一般的に、Host-Guest 形フォトリフラクティブポリマー材料は高い性能を示すが極性を持つ非線形分子による微結晶化が起こり易い、すなわち、材料の寿命が短いという大きな問題があった。そこで、フォトリフラクティブポリマーの実用化のためには材料の安定性を解決することが必要である。フォトリフラクティブポリマー材料の寿命はガラス転移温度、融点及び非線形分子の構造、材料の保存温度などで決まる。本研究では、非線形分子 m3p4 にアルキル基を導入して非線形分子を改良することに

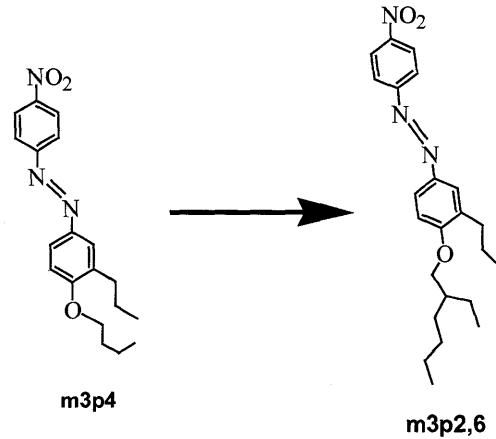


Figure 2. Chemical structures of nonlinear optical chromophores.

なり、融点を下げ、微結晶を抑制した。図 2 に非線形分子の構造を示す。室温で試料の安定性を調べた結果、m3p4 を含む試料は一週間以内に微結晶化が起こったが、改良した非線形分子 m3p2,6 を含む試料は 2 ヶ月以上安定な状態になった。また、m3p2,6 を持つ試料は成膜した際の均一性も良好であり、外部電場にも強くて $100\text{V}/\mu\text{m}$ まで掛けられるようになった。そこで、フォトリフラクティブ応答速度約 33ms 、回折効率 49% ($@E=100\text{V}/\mu\text{m}$, $I=942\text{mW}/\text{cm}^2$) の非常に高性能を示した。

以下の表 1 にこれまでに行なった材料のガラス転移温度及びフォトリフラクティブ特性を示す。

結論

本研究では、非線形分子の構造改良及び材料組成比の最適化を行うことによって、2 ヶ月以上の寿命、 33ms 程度の速い応答速度、 49% の高い回折効率を示す高性能のフォトリフラクティブポリマー材料を開発した。

Table 1. Photorefractive parameters of PVK-based and TPD-based composites used in this thesis.

PVK-based Composites (PVK:NLO:BisCzPro:TNF)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	τ_{or} (ms)	Δn ($\times 10^{-4}$)	τ_g (ms)	η (%)
(a)			@ $61\text{V}/\mu\text{m}$	@ $E = 54\text{V}/\mu\text{m}$, $I = 2\text{W}/\text{cm}^2$	
DMNPAA (33:33:33:1)	21.7	23800	2.86	9177	13
p3 (33:36:30:1)	14.4	500	3.18	6500	8
p5(33:39.5:26.5:1)	12.6	100	2.65	2600	7
o4p4(33:43:23:1)	-4.9	50	2.86	2100	22
m3p4(33:39.5:26.5:1)	-4.2	16	4.45	97	16

m3p4(20:39.5:39.5:1)	<i>Impossible</i> (poor film state ← low viscosity)				
m3p4(48.5:39.5:11:1)	<i>Impossible</i> (poor film state ← high viscosity)				
(b)	(@ 46V/μm)			(@ E = 54 V/μm, I = 2 W/cm ²)	
m3p4 (33:39.5:26.5:1)	-4.2	16	3.7	280	7
m3p4-CN(33:37:29:1)	0.3	26	3.7	-	-
m3p4o'1- NO ₂ (33:41:25:1)	-0.6	30	4	1300	10
m3p4m'1- NO ₂ (33:41:25:1)	-2.2	4	4	400	4
(c)	(@40V/μm)			(@E = 40V/μm, I = 860mW/cm ²)	
m3p4(33:39.5:26.5:1)	-4.2	16	2.8	200	7
m3p2,6(33:46:20:1)	-17	-	-	230	4
m3p2,6(43:46:10:1)	-19	-	-	260	4
m3p2,6(50:46:3:1)	-22	18	1.75	160	3.2
cf) m3p2,6(50:46:3:1) (@E=100V/μm,I=942 mW/cm ²)	-22	-	-	33	49
TPD-based Composites (PS:TPD:NLO:C ₆₀)	T _g (°C)	τ _{or} (ms)	Δn (× 10 ⁻⁴)	τ _g (ms)	η (%)
(d)	(@ 40V/μm)			(@ E = 40 V/μm, I = 837 mW/cm ²)	
m3p4(28.2:28.3:42.5:1)	-5	47	1.75	52	1
m3p4(28.2:23.6:47.2:1)	-1.2	<i>poor film state</i>			
m3p4(10:43:45:2)	-11	10	2.4	3.2	0.5
(e)	(@ 40V/μm)			(@ E = 40 V/μm, I = 837 mW/cm ²)	
m2p3(28.2:28.3:42.5:1)	8	<i>poor film state</i>			
m2p4(28.2:28.3:42.5:1)	-12	-	-	16	3.5
mISOp3(28.2:28.3:42.5:1)	12	-	-	9300	1.5
(f)	(@ 40V/μm)			(@ E = 40V/μm, I = 860 mW/cm ²)	
m3p2,6 (28.2:28.3:42.5:1)	-8	10	1.25	25	0.7