

氏名	ますむら けんと 柘村 健人
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	博甲第913号
学位授与の日付	平成31年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学位論文題目	Study of Photorefractive Dynamics in Poly(triarylamine)-based Polymer Composites (ポリトリアリールアミンを用いた高分子複合材料のフォトリフラクティブ性に関する研究)
審査委員	(主査)教授 堤 直人 教授 山雄健史 准教授 坂井 互

論文内容の要旨

フォトリフラクティブ (PR) 効果とは、非線形光学材料において電荷が再分布することにより屈折率が変調する現象である。この屈折率変調を用いたホログラムディスプレイへの応用が期待されている。PR 効果を用いたホログラムディスプレイは特別な眼鏡なしで 3 次元像を得ることができる。

本論文は 6 つの章で構成されている。

第 1 章では、本研究の背景、本研究の目的ならびにフォトリフラクティブ効果の理論背景を概観している。

第 2 章では、本研究ではホール移動度が高く、高い応答性が期待できるポリトリアリールアミン (PTAA) を光導電性ポリマーとして選択した。試料の調製、およびフォトリフラクティブ効果の指標となる回折応答ならびに光学利得の測定法について記述している。

第 3 章から第 5 章でポリトリアリールアミン (PTAA) を用いた高分子複合材料のフォトリフラクティブ性についての研究成果をまとめた。

第 3 章では PTAA 複合材料の電界依存性、書き込み光波長依存性を評価した。回折効率の電界依存性を評価した結果、 $45\text{-}60\text{ V }\mu\text{m}^{-1}$ の外部電界が適当と結論付けた。書き込み光の波長依存性を検証したところ、書き込み光波長が短くなると電荷の生成効率が向上し、高回折効率と高速応答性が得られることが分かった。

第 4 章では PTAA 複合材料に電子トラップ剤を導入したときのフォトリフラクティブ性について調査した。電子トラップ剤を導入すると光電流が抑制され、誘電破壊を防いだ。電子トラップ剤をして Bathophenanthroline (BPhen) を導入すると $397\text{ }\mu\text{s}$ の応答時間と 5.9% の外部回折効率と $1145\text{ cm}^2\text{ J}^{-1}$ の感度が得られた。応答時間における光導電性の効果について議論した。

第 5 章では PTAA 複合材料のフォトリフラクティブ性をさらに向上させるため複合材料の組成比を最適化した。複合材料の吸光係数を制御することで、外部回折効率が改善され、高い感度が得られた。結果として、外部回折効率は 23.9% となり、 $1851\text{ cm}^2\text{ J}^{-1}$ の感度を示した。感度は応答時間と外部回折効率の二つのパラメータをもつため、リアルタイムホログラムディスプレイの

総合的な性能の指標となる。本研究で得られた PTAA 複合材料は従来のフォトリフラクティブ材料を遥かに上回る感度が得られたため、ホログラムディスプレイへの候補材として最も期待できるといえる。

第 6 章で、全体のまとめで締めくくっている。

論文審査の結果の要旨

有機フォトリフラクティブ (PR) ポリマー材料は、光導電性ポリマー、非線形光学色素、光増感剤ならびに可塑剤とから構成されており、個々の構成部位がそれぞれの役割を担っている。光の干渉パターンで生成した光キャリア (ホール) が、暗部でトラップされる。その結果、光の干渉パターンに同期した正と負の電荷の変調パターンが形成される。正と負の電荷の間に空間電荷が形成され、光の干渉パターンから位相シフトした周期的な空間電荷が形成される。空間電荷による 1 次の電気光学効果 (Pockels 効果) と配向した非線形光学色素の光学異方性により、位相シフトした屈折率変調格子が形成され、これにより大きな光回折応答と非対称なエネルギー移動による 2 光波結合 (光利得) が誘起される。近年では 100% 近い回折応答と速い書き換え応答性を生かして動的ホログラムデバイスへの応用が注目されている。特に本研究課題のトリアルールアミン (PTAA) フォトリフラクティブポリマーは、3 次元ホログラフィックディスプレイへの応用を目標に置いており、回折応答のサブミリ秒以下の応答時間を研究目標としている。その目標の達成のためには、どのようなフォトリフラクティブポリマーを材料設計すればよいかを念頭に、特に応答時間に影響を与える光電流 (光導電性) の制御という新たな視点からのアプローチを考案して、研究を実施した。

具体的には、光電流を制御するための第 2 の電子トラップ剤の導入である。その第 2 のトラップ剤を選定するにあたり、申請者の事前のサーチから電子移動度の異なるトラップ剤を選別して、研究を進めた。さらには、第 2 のトラップ剤がホストポリマーと形成する電荷移動錯体も重要な働きをすることも突き止めた。これらの実験成果は、最初に述べた綿密な実験計画に基づくものである。

事前のサーチから電子移動度の異なる 3 種の電子トラップ剤、Alq₃、オキシジアゾ基を有する OXD-7、BPhen を選び出し、その 3 種の電子トラップ剤が、PTAA フォトリフラクティブ性にどのような影響を与えるかを検討した。その結果、いずれの電子トラップ剤も 40 V μm⁻¹ 以上の高電場領域で光電流 (光導電性) の増加を抑え電場によらずに一定となることを見出し、光電流の制御に成功している。60 V μm⁻¹ の高電場強度では、OXD-7 > Alq₃ > BPhen の順番に光電流が低下しており、抑制効果が増加している。それに対応して、回折応答の応答時間も速くなった。具体的には、応答時間は、997 μs (OXD-7) > 860 μs (Alq₃) > 397 μs (BPhen) の順に速くなった。一方、光電流から応答時間を見積もる関係式も申請者は見出しており、その関係式から予測される理論的な応答時間と実測時間とが交差するときの光導電度は、3.3 nS cm⁻¹ であり、応答時間は 94 μs と推定された。Alq₃ と BPhen では PTAA との間で電荷移動 (CT) 錯体を形成していることも見出し、この CT 錯体が光電流を効果的に抑制していることも明らかにした。これらの結果をもとに、第 2 の電子トラップ剤を導入した PTAA フォトリフラクティブポリマーのエネルギーダイアグラムを提案した。

次に、第 2 の電子トラップ剤を BPhen に固定して、PTAA フォトリフラクティブポリマー、非線形光学色素、光導電性可塑剤、光増感剤、第 2 の電子トラップ剤の組成比を変えることで、外部回折効率を高め、4 桁となる感度の向上を達成した。具体的には、PTAA の量を減らし、光導電性可塑剤 TAA の量を増やすことにより、吸収係数の大幅な低減を図ることができ、その結果応答時間を損ねず外部回折効率を 5.9 %から 12.1 %までに高めることに成功し、感度も向上した。さらに、BPhen の量を増加させることによって、応答時間は損ねず外部回折効率を 23.9 %まで高めることができ、感度 $S = 1851 \text{ cm}^2 \text{ J}^{-1}$ を達成した。

以上のように、本研究課題が、フォトリフラクティブポリマーの研究に光導電性の観点を積極的に取り込み、当該研究分野の新たな研究の道筋を確立したことは、当該研究領域に対する貢献度は非常に大きいものである。

本研究課題を含め一連の研究は 4 報の学術研究論文にまとめられている。本研究課題は、そのうち 2018 年、2019 年に発表した 2 報が基礎となっており、共に申請者が筆頭著者の学術論文であり、1 報がアメリカ光学会の *Optical Materials Express* に、1 報が Springer-Nature 誌の *Scientific Reports* 誌に掲載されていることから本研究内容の重要性を見ることができる。

具体的な発表論文は、以下の通りである。

発表論文

- 1) N. Tsutsumi, K. Kinashi, K. Masumura, and K. Kono, “Photorefractive performance of poly(triarylamine)-based polymer composites: An approach from the photoconductive properties,” *J. Polym. Sci., B, Polym. Phys.* 53(7), 502–508 (2015).
- 2) N. Tsutsumi, K. Kinashi, K. Masumura, and K. Kono, “Photorefractive dynamics in poly(triarylamine)-based polymer composites,” *Opt. Express* 23(19), 25158-25170 (2015).
- 3) K. Masumura, T. Oka, K. Kinashi, W. Sakai, and N. Tsutsumi, “Photorefractive dynamics in poly(triarylamine)-based polymer composite: An approach utilizing a second electron trap to reduce the photoconductivity,” *Opt. Material Express* 8(22), 401-412 (2018).
- 4) K. Masumura, I. Nakanishi, K. V. T. Khuat, K. Kinashi, W. Sakai, and N. Tsutsumi, “Optimal composition of the poly(triarylamine)-based polymer composite to maximize Photorefractive performance,” *Sci. Rep.*, 9, 739 (2019).