

氏名	じゃん ごつく はー GIANG NGOC HA
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第719号
学位授与の日付	平成26年9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 生命物質科学専攻
学位論文題目	Design and Characterization of Photorefractive Polymer Composites (フォトリフラクティブポリマー複合体の設計と評価)
審査委員	(主査)教授 堤 直人 教授 宮田貴章 教授 池田憲昭 准教授 坂井 互

### 論文内容の要旨

本論文は、フォトリフラクティブポリマーの新規な設計合成とその評価に関する研究から成り立っている。論文は緒言の第1章、実験法の第2章、そして、本論の第3章～第5章の全5章から構成されている。

第3章では、相分離しない構造を狙ったモノリシックポリマーの新規合成とそのフォトリフラクティブ性を検討した。光導電性のカルバゾール(Cz)部位と非線形光学性のジシアノアミノスチレン誘導体部位とを側鎖に有するモノリシックポリマーを高分子反応を利用して新規に合成した。その結果、長期的に相安定なフォトリフラクティブポリマーの作製を達成した。

第4章では、Czよりイオン化ポテンシャルの低いトリフェニルアミンを側鎖に有するアクリレートポリマー、poly(4-(diphenylamino)benzyl acrylate) (PDAA) を新規に合成し、そのフォトリフラクティブ性を検討した。その結果、短波長でのフォトリフラクティブ性が良好であり、80%以上の回折効率を中電場領域で達成でき、25V/μmの低電場でも十分な回折効率を得られた。アクリレートポリマー骨格を用いることにより、成形加工が容易となり、100×100 mm<sup>2</sup>のデバイスを作製でき、これを用いて書き換え可能な2次元のホログラフィックディスプレイを実現できた。

第5章では、トリフェニルアミンにメトキシ基を付けた poly(4-((4-methoxyphenyl)(phenyl)amino)benzyl acrylate) (PMPAA) フォトリフラクティブポリマーを新規に合成し、そのフォトリフラクティブ性を評価した。PDAAとPMPAA系を比較検討した。導入したメトキシ基による自由体積の増加により分子の運動性が増し配向が促進し、それがフォトリフラクティブ性の向上につながった。また両者のイオン化ポテンシャルの相違により、フォトリフラクティブ性に顕著な違いが観測された。添加する可塑剤のTPAOHがPDAA系では、トラップ剤として作用するが、PMPAA系ではそうではないことが判明した。最後に、研究全体のまとめと今後の展望で本論文を締めくくっている。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は、新規なフォトリフラクティブポリマー材料の設計と評価に関するものである。フォトリフラクティブ現象は、干渉光の照射とそれに続く光干渉パターンから位相のずれた屈折率格子を形成する現象であり、それによりホログラフィックな回折ならびに光学利得（光増幅）などが引き起こされる。これらの効果により、書き換え可能なホログラフィック 3次元ディスプレイ、光信号増幅デバイス、光インタコネクションなどへの応用が期待されている。

フォトリフラクティブ性の発現には、材料に光導電性、非線形光学性、光増感性、可塑効果の4種類の異なる性格を付与することが必要であり、それらの特性をもつ材料を適切に組み合わせることが肝要となる。

申請者は、まず4種類の異なる性格の材料を混ぜるときに起こる相溶・相分離の点に注目し、相分離のない長期に相安定性のフォトリフラクティブ材料の設計とその評価を行った。光導電性であるカルバゾール (Cz) 部位と非線形光学性のジシアノアミノスチレン誘導体部位を1本の主鎖に結合させるモノリシックポリマーを高分子反応を利用して新規に合成し、そのフォトリフラクティブ性を評価した。その結果、フォトリフラクティブポリマーデバイスを調製後1か月以上経ても、相安定性を保ったままの期待通りのデバイス作製に成功した。60°Cでの加速試験においても、2週間経ても相安定性は保ったままであった。回折効率は30%程度が最大値であった。

次に、カルバゾール (Cz) よりイオン化ポテンシャル (Ip) の小さいトリフェニルアミン (TPA) を側鎖に有するアクリレートポリマー、poly(4-(diphenylamino)benzyl acrylate) (PDAA) の新規な合成とそのフォトリフラクティブ性の検証を行った。アクリレート骨格を用いることにより、フォトリフラクティブポリマーのガラス転移温度が低く、可塑剤の導入率を4%以下に抑えることができた。フォトリフラクティブ性の波長依存性に着目し、633、594、561、532 nm の波長でのフォトリフラクティブ性を検討した。いずれの波長でも80%以上の大きな回折効率を達成した。短波長になるにつれて、最大回折効率を示す電場は低電場にシフトし、その結果同一電場での回折効率は532 nm で最大値を示した。532 nm では229 cm<sup>-1</sup>の光学利得を達成した。アクリレートポリマーを用いることにより、成形性が向上し100×100 mm<sup>2</sup>の大判サイズのフォトリフラクティブデバイスが作製でき、それを用いた2次元のホログラフィックディスプレイのデモンストレーションにも成功した。

さらに、フォトリフラクティブ性の改善を目的に、側鎖にトリフェニルアミンのフェニル基にメトキシ基を導入する新たなフォトリフラクティブポリマー、poly(4-((4-methoxyphenyl)(phenyl)amino)benzyl acrylate) (PMPAA) を合成し、そのフォトリフラクティブ性を検証した。また、以前まで使用していた可塑剤のエチルカルバゾール (ECz) に代わり、ポリマー主鎖骨格類似の(4-ジフェニルアミノ)フェニル)メタノール (TPAOH) を可塑剤に用いて、結晶化を抑制した相安定性のフォトリフラクティブポリマーの作製を達成した。PDAA フォトリフラクティブポリマーと比較して、PMPAA フォトリフラクティブポリマーでは混合組成によらずに安定した回折効率と光学利得が得られた。これらの結果を、Mach-Zehnder 光干渉実験の結果と光電流測定の結果と対照させて議論した。光電流測定の結果、PDAA 系では、トラップの存在が示された。そこでイオン化ポテンシャルを比較すると、PMPAA の Ip : 5.57 eV、PDAA の Ip : 5.69 eV、TPAOH の Ip : 5.62 eV であり、TPAOH は PDAA 中ではトラ

ップとして作用するが、PMPAA 中では作用しないことが判明した。

以上の結果をまとめると、申請者の研究は、フトリフラクティブポリマーの開発に必要な重要なポイントを押さえつつ、その材料設計に不可欠な要素群を的確に抽出している。それを今後の新規な材料設計へのフィードバックにより一層優れたフトリフラクティブポリマー材料の開発へとつなげることができ、今後の研究展開への寄与も大きいと判断される。

研究内容は、以下の3篇の論文にまとめられている。その他、計6回国際会議で適時に発表し、研究成果から1件の特許を提出している。

#### 発表論文

1. Ha Ngoc Giang, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “Photorefractive Composite Based on a Monolithic Polymer”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, (2012), 213, 982–988.
2. Ha Ngoc Giang, Kenji Kinashi, Wataru Sakai and Naoto Tsutsumi, “Photorefractive response and real-time holographic application of a poly(4-(diphenylamino)benzyl acrylate)-based composite”, *Polymer Journal*, (2014), 46, 59-66.
3. “Ha Ngoc Giang, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “Triphenylamine Photoconductive Polymers for High Performance Photorefractive Devices”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2014), 291, 26-33.

#### 国際会議の Proceedings など

1. Ha Ngoc Giang, Kenji Kinashi, Wataru Sakai and Naoto Tsutsumi “*Synthesis and Characterization of Monolithic Polymer*”, Poster presentation, 1<sup>st</sup> International Conference on Advanced Photonic Polymers (ICAPP2011), Yokohama, Japan, 2011.
2. Ha Ngoc Giang, Kenji Kinashi, Wataru Sakai and Naoto Tsutsumi “*Photorefractive Composite Based on Monolithic Polymer*”, Poster presentation, SPIE, Optic and Photonic, San Diego, USA, 2012.
3. Ha Ngoc Giang, Kenji Kinashi, Wataru Sakai and Naoto Tsutsumi “*Photorefractive Composite Based on Poly(4-(diphenylamino)benzyl--acrylate)*”, Oral presentation, JSAP-OSA Joint Symposia, Matsuyama, Japan, 2012.
4. Ha Ngoc Giang, Kenji Kinashi, Wataru Sakai and Naoto Tsutsumi “*Photorefractive Composite Based on Poly(4-(diphenylamino)benzyl--acrylate)*”, Oral presentation, 9<sup>th</sup> International Polymer Conference (IPC2012), Kobe, Japan, 2012.
5. Ha Ngoc Giang, Kenji Kinashi, Wataru Sakai and Naoto Tsutsumi “*Response of Photorefractive Composite and Real-time Hologram Display*”, Poster presentation, Digital Holography and Three-Dimensional Imaging (DH), Hawaii, USA, 2013.
6. Ha Ngoc Giang, Kenji Kinashi, Wataru Sakai and Naoto Tsutsumi “*Triphenylamine-based Acrylate Polymer for Photorefractive Composite*”, Poster presentation, SPIE Photonic West, San Francisco, 2014.

#### 特許

1. 発明の名称：「3次元ホログラム形成方法及び3次元ホログラム形成装置」発明者：堤直人、木梨憲司、Giang Ngoc Ha、出願人 国立大学法人京都工芸繊維大学 出願日：2012年12月3日 出願番号：特願2012-263938