

|          |   |
|----------|---|
| 氏名       | つじむら しょう<br><b>辻村 翔</b>   |
| 学位(専攻分野) | 博士(工学)  |
| 学位記番号    | 博甲第779号   |
| 学位授与の日付  | 平成28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 生命物質科学専攻  |
| 学位論文題目   | <b>Investigation of Trap Sites and Their Roles in Organic Triphenylamine-Based Photorefractive Materials</b><br>(有機トリフェニルアミンフォトリフラクティブ材料におけるトラップとその役割の検討) |
| 審査委員     | (主査)教授 堤 直人<br>教授 堀田 収<br>教授 池田憲昭   |

### 論文内容の要旨

本論文は9つの章から構成されている。1章から3章までは基本的なPR効果および導電性機構に関する詳細を述べた。1章ではPR効果の歴史を無機材料と有機材料そして基本骨格が同一である導電性高分子を説明した。2章ではPR効果の形成メカニズムについて無機材料に適応されるKukhtarev's Modelおよび有機材料に適応されるSchildkraut's Modelの特徴を記述した。基本的な有機PR複合材料の構成要素である光導電性ポリマー、非線形光学色素、光増感剤、可塑剤についてそれぞれの果たす役割と代表的な材料を示した。さらにPR効果の特徴である屈折率変調を誘起する空間電場および配向増幅効果について記述し、それらの評価方法である二光束結合法および四光波混合法を説明した。3章では有機PR材料におけるキャリア輸送とトラップについて述べた。有機バルクPR材料においてキャリア輸送は大きくトラップの影響を受ける。そのためトラップの影響を加味した解析が必要とされ、現在一般的に用いられている2準位系トラップと光電流に関する解析について述べた。7章で用いる状態密度の解析についてもBässlerが提唱するGaussian ディスオーダーモデルを用いるため、状態密度とその分布を変化させる要因について3章で述べた。

4, 5章ではビニル型トリフェニルアミンポリマーであるPDASの基本的なPR性能について可塑剤および書き込み波長の観点から検討を行った。具体的には4章においては可塑剤がPR特性に及ぼす影響について検討をした。本研究で用いた導電性ポリマーのHOMO準位は他の構成成分(可塑剤、非線形光学色素、光増感剤)に比べ、真空準位に近いことこれらの成分は導電性ポリマーPDASに対しエネルギートラップを形成しないことがわかっている。しかしながらこれらの複合材料において屈折率変調は生じ、また可塑剤の種類により変調度が異なることがわかった。そのためこれらの系内における色素配向評価および光導電性評価によってこの原因を検討した。異なる可塑剤を用いた際、ガラス転位点は室温より十分低く、また色素の配向度もほぼ同一であることを明らかにした。異なる屈折率変調度は空間電場の形成に起因し、これらを光電流測定によって評価をしたところ、空間電場を形成する深トラップへの充填速度が異なることが判明した。以上の結果より、可塑剤が導電性ポリマーのサイト間の状態を変化させ、構造トラップの状態を

変化させていることを明らかにした。また 5 章では 4 章での結果をもとに、PDAS 複合材料を用いた際の書き込み波長依存性について検討した。書き込み波長を短波長にすることで、キャリア励起効率を向上させることが確認できた。本件等により、吸収係数の大きな波長で励起することにより、PR 特性が向上することを明らかにした。屈折率変調の増大による回折効率の過変調も確認し、ピークでは 100% ちかくの回折効率を実現するに至った。

6, 7 章ではバルク材料という点に着目し、作製プロセス制御によるバルク状態変化をもとにトラップ特性を向上させることを試みた。まず 6 章では作製プロセス制御による光導電性の増強を記述した。PR 特性の高速化には屈折率変調を誘起するための空間電場へのキャリアの蓄積の高速化が求められる。そのため、空間電場を形成する深トラップへの充填増強および深トラップへのキャリア輸送を滞らせないために浅トラップの減少が求められる。PR 試料を作製する際の熔融温度を変化させることで、これらのトラップレートが制御できることが判明した。低温で熔融圧着した試料では浅トラップの影響は少ない一方で、深トラップへの充填が顕著になされている。一方、高温で熔融圧着した試料では浅トラップの影響が大きく、キャリア輸送を阻害するため、深トラップへの充填レートが低下していることが判明した。また PR 特性に関しても低温下で作製した試料が高い応答性を示す一方で、高温作製の試料の応答性は低いものだった。このような光導電性および PR 特性評価によって、作製温度によりトラップ充填速度の増加を介した PR 応答性の増強を明らかにした。また 7 章ではこれらのバルク状態について X 線回折を用いて評価を行った。X 線回折により、低温作製下の試料では非線形光学色素に起因すると考えられる周期構造を確認した。前章で述べた光導電性および PR 特性の変化は色素の結晶化に起因したバルク状態変化が原因であると考えた。さらに光導電性を状態密度評価をもちいて解析した。状態密度は大気中光電子収量分光法により見積もった。これにより低温作製の試料では状態密度分布が高エネルギー側にシフトしていることが判明した。この状態密度変化が光導電性においても確認できた浅トラップの減少と相関すると考え、Gaussian ディスオーダーモデルから検討したところ、空間平均ダイポールモーメントが減少することで、状態密度の分布幅が狭くなることが推測された。低温度での試料作製が色素分子の結晶化を誘起させ、その結果、材料系内のダイポールモーメントが減少し状態密度幅が狭くなったと考えた。このようにして 6,7 章では作製条件によるバルク状態制御をもちいてキャリア輸送（状態密度分布）を制御したことを記述した。

8 章では 4, 5 章において記述した PDAS 複合材料をもとにダイナミックホログラムのデモンストレーションを行った。明瞭なホログラムおよびスムーズな書き換えを記録でき、今後のホログラム画像素子としての有用性を示した。

9 章で、これらの総括を行い、今後のエネルギートラップの議論の展望を述べた。

## 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。光の干渉パターンの明部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。しかしながら、PR効果（空間電場の形成）を発現させるために不可欠なバルク内のトラップの本性は、未解決な部分が多く、現在も大きな検討課題である。一般的に、トラップは上記の構成部位の空間的あるいはエネルギー的な分布により形成されると考えられている。また、バルクデバイスではエネルギートラップのみならず、ニュートラルトラップも存在する。有機PR材料はバルク光電子材料の一つであり、バルク状態のトラップ制御の検討は未だ不十分である。

本論文では空間電場を形成するための電荷輸送およびトラップに着目した。 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高いホール移動度を有するトリフェニルアミンポリマーをPR材料として用い、PR材料の重要な課題であるトラップ制御を目的として、デバイス作製方法を検討し、トラップを制御して光導電性の向上を達成させた。大気中光電子収量分光法を用いて、トラップ状態の変化を状態密度（DOS）で評価した。その結果、過渡光電流測定の結果からのトラップの情報とDOSの幅との相関性を定量化できた。ホログラフィックディスプレイデバイスとしての性能を検討した。書き込み波長のPR特性への依存性や、可塑剤に着目した材料組成の検討を行い、高い回折効率のディスプレイとして動作することを示した。

本論文は未だ不明瞭であるバルク材料中のトラップを検討し、バルク状態でなければ用いることの出来ない手法を検討したものである。本論文で提案するトラップ制御とその評価法は、今後の有機光エレクトロニクス材料の性能向上において意義ある研究であり、この分野への貢献度は高いと評価される。

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10回の国際会議での研究発表、2篇の国際会議のproceedingsなどにまとめられている。

#### 発表論文

- 1) Sho Tsujimura, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “High-Speed Photorefractive Response Capability in Triphenylamine Polymer-Based Composites”, Appl. Phys. Express 5 (2012) 064101.
- 2) Sho Tsujimura, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “Recent Advances in Photorefractivity of Poly(4-diphenylamino)styrene Composites: Wavelength Dependence and Dynamic Holographic Images”, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 082601.
- 3) Sho Tsujimura, Takashi Fujihara, Takafumi Sassa, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Koji Ishibashi, Naoto Tsutsumi, “Enhanced Photoconductivity and Trapping Rate through Control of Bulk State in Organic Triphenylamine-Based Photorefractive Materials”, Org. Electron. 15 (2014) 3471.

#### 参考論文（国際会議のProceedings、関連論文および審査中論文）

- 1) Kenji Kinashi, Wang Yu, Asato Nonomura, Sho Tsujimura, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “Dynamic Holographic Images Using Poly(N-vinylcarbazole)-Based Photorefractive Composites”, Polym. J. 45 (2013) 665.

- 2) Sho Tsujimura, Takashi Fujihara, Takafumi Sassa, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Koji Ishibashi, Naoto Tsutsumi, “Enhanced photoconductivity by melt quenching method for amorphous organic photorefractive materials”, *SPIE Proceedings*, **9181** (2014) 91810C.
- 3) Sho Tsujimura, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “Photorefractivity of Triphenylamine Polymers”, *SPIE Proceedings*, **8474** (2012) 8474Z.
- 4) Sho Tsujimura, Takashi Fujihara, Takafumi Sassa, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Koji Ishibashi, Naoto Tsutsumi, “Characterization of Carrier Transport and Trapping in Photorefractive Polymer Composites Using Photoemission Yield Spectroscopy in Air”, submitted.

#### 国際学会における口頭発表

- 1) Sho Tsujimura, Takashi Fujihara, Takafumi Sassa, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Koji Ishibashi, Naoto Tsutsumi, “Enhanced photoconductivity by melt quenching method for amorphous organic photorefractive materials”, SPIE Optics + Photonics, San Diego, USA, (August 2014).
- 2) Sho Tsujimura, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “Enhanced Photorefractive Performance of Poly(4-diphenylamino)styrene-based Composites”, The 9th International Polymer Conference, Kobe, (December 2012).

#### 国際学会におけるポスター発表

- 3) Sho Tsujimura, Takashi Fujihara, Takafumi Sassa, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Koji Ishibashi, Naoto Tsutsumi, “Effect of crystallization of nonlinear optical dye in organic photorefractive composites: Enhanced photoconductivity and change of the density of states”, THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES 2015, Hawaii, USA, (December 2015).
- 4) Sho Tsujimura, Takashi Fujihara, Takafumi Sassa, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Koji Ishibashi, Naoto Tsutsumi, “Enhanced photoconductivity and change of photoelectron yield through the effect of crystallization of nonlinear optical dye”, PR15 PHOTOREFRACTIVE PHOTONICS, Villars, Switzerland (Jun 2015).
- 5) Sho Tsujimura, Takashi Fujihara, Takafumi Sassa, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Koji Ishibashi, Naoto Tsutsumi, “Importance of quenching method in photoconductivity in triphenylamine-based photorefractive polymer composites”, The 10th SPSJ International Polymer Conference, Tsukuba, Japan (December 2014).
- 6) Sho Tsujimura, Takashi Fujihara, Takafumi Sassa, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Koji Ishibashi, Naoto Tsutsumi, “Speed enhancement of organic triphenylamine-based photorefractive materials through the control of bulk-state”, KJF-ICOME2014, Tsukuba, Japan (September 2014).
- 7) Sho Tsujimura, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “Triphenylamine-Based Photorefractive Devices for Dynamic Hologram”, PR'13, International conference on photorefractive effects, materials and devices, Winchester, UK, (September 2013).
- 8) Sho Tsujimura, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “Triphenylamine-Based Photorefractive Devices for Real-Time Holographic Applications”, Digital Holography & 3-D Imaging 2013, Hawaii, USA (April 2013).

- 9) Sho Tsujimura, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “Photorefractivity of Triphenylamin Polymers”, SPIE Optics + Photonics, San Diego, (August 2012).
- 10) Sho Tsujimura, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “PHOTOREFRACTIVITY OF TRIPHENYLAMINE POLYMER”, 1<sup>st</sup> International Conference on Advanced Photonic Polymers, Yokohama, (December 2011)