

氏名	ぐえん ぼん たむ NGUYEN VAN TAM
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第808号
学位授与の日付	平成28年9月26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	PHOTOREFRACTIVITY OF PERYLENE BISIMIDE-SENSITIZED POLY(4-(DIPHENYLAMINO)BENZYL ACRYLATE) (ペリレンビスイミドで増感されたポリ(4-(ジフェニルアミノ)ベンジルアクリレート)のフォトリフラクティブ性)
審査委員	(主査)教授 堤 直人 教授 池田憲昭 准教授 山雄健史 准教授 坂井 互

### 論文内容の要旨

以前の研究において、ポリ(4-ジフェニルアミノ)ベンジルアクリレート(PDAA)は、高いドリフト移動度に起因して、比較的速い応答性を有するフォトリフラクティブ(PR)デバイスとして、活用できることが示されてきている。本論文では、高いドリフト移動度に起因する速い応答性をもつこのPDAA光導電性ポリマーに注目して、さらに速い応答性かつ書き換え可能なマルチカラーホログラムに対応できるように、赤および緑の光でのPRデバイスとなるように材料設計した。以前から用いているフラーレン誘導体(PCBM)の代わりにペリレンビスイミド(PBI)を電子受容体として用いて、回折応答の高速化ならびにPR応答性を損なうことなく吸収の短波長化を図り、赤および緑色のレーザー光による高速応答化を図った。高速化実現のためには、ガラス転移温度を室温以下に下げることが重要であり、可塑剤としてPDAAの低分子モデル化合物の(4-(ジフェニルアミノ)フェニル)メタノール(TPAOH)を用いた。非線形屈折率変調を誘起させるための非線形光学色素には、2-(4-アゼピン-1-イル)ベンジリデン)マロノニトリル(7-DCST)を用いた。PBIはPDAAと電荷移動錯体(CT錯体)を形成し、0.1%のPBI添加で十分な増感効果を発揮し、532 nmの緑のレーザーで外部回折効率53%、応答時間78 ms、感度 $18 \text{ cm}^2 \text{ J}^{-1}$ を達成した。さらに、TPAOHの重量分率を大きく変化させることによって、一層の高速応答性と感度上昇を達成した。具体的には、PDAA/7-DCST/TPAOH/PBI (30/30/39.9/0.1 by wt.)PRデバイスを用いて、 $E = 55 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ で外部回折効率41.6%、応答時間11 ms、感度 $117 \text{ cm}^2 \text{ J}^{-1}$ とPR応答性を感段に向上させることができた。Photoemission Yield SpectroscopyよりTPAOH添加量の増加によって状態の密度(DOS)の分布幅が狭くなることが測定され、それによりドリフト移動度が高く(速く)なったことが原因である。

### 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(PR)ポリマーの材料設計ならびにそのキャラクター

ゼーションに関するものである。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、可塑性の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。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。

申請者は、先に説明した4種の性格のうちの光増感性と可塑性に着眼して研究を進めた。光干渉パターンの明部において光導電性ポリマーと電子受容体との間で電荷分離が起こり、電荷キャリア(ホールと電子)が生成する。通常、光増感剤となる電子受容体にはフラーレン誘導体のPCBMがよく用いられる。印加電場に沿ってホールが暗部にドリフト移動しトラップされ、空間電場を形成する。それに対して、光導電性ポリマーと光増感剤との間で形成されるイオンペアから電荷キャリアが形成する場合がある。その例として電荷移動錯体(CT錯体)を経由する電荷キャリア形成させるケースがある。申請者は、新たな光増感剤として有機太陽電池のフィールドで用いられているペリレンビスイミド(PBI)に注目した新たなフォトリフラクティブポリマーを設計した。具体的には、速いドリフト移動度を有する光導電性ポリマーのポリ(4-ジフェニルアミノ)ベンジルアクリレート(PDAA)、非線形光学色素に、2-(4-アゼピン-1-イル)ベンジリデン)マロノニトリル(7-DCST)、光増感剤にPBI、可塑剤に(4-(ジフェニルアミノ)フェニル)メタノール(TPAOH)の新たなフォトリフラクティブポリマーデバイスの材料設計を提案し、そのフォトリフラクティブ性のキャラクタリゼーションを行った。その結果、PBIはPDAAと電荷移動錯体(CT錯体)を形成し、増感剤としてPBIを導入することにより、速いドリフト移動度を有する光導電性ポリマーであるPDAAのもつ高いポテンシャルを引き出すことに成功した。PDAA/7-DCST/TPAOH/PBI(45/30/24.9/0.1 by wt.) 0.1%のPBIの添加で、大きな増感効果が発揮され、532 nm(緑、G)で、外部回折効率48%、応答時間47 ms、感度 $28 \text{ cm}^2 \text{ J}^{-1}$ を達成した。633 nm(赤、R)で、外部回折効率10%、応答時間555 ms、感度 $1 \text{ cm}^2 \text{ J}^{-1}$ の応答性を有しており、光の3原色(RGB)のうちRとGでの感度を有しているため、赤(R)、黄(Y)、緑(G)のマルチカラーの書き換え型ホログラフィックディスプレイへの応用を可能にした。

さらに、申請者は、可塑性に着眼して、PDAAの基本骨格であるTPAOHを可塑剤としたフォトリフラクティブポリマーの材料設計へと発展させた。PDAAとTPAOHとの混合比を可変させた材料の回折応答と光利得応答ならびに光導電性を詳細に検証した。その結果、PDAA/7-DCST/TPAOH/PBI(30/30/39.9/0.1 by wt.)で優れた回折応答、光利得ならびに感度を達成した。 $E = 55 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ で外部回折効率41.6%、応答時間11 ms、感度 $117 \text{ cm}^2 \text{ J}^{-1}$ とフォトリフラクティブ応答性を感段に向上させることができた。Photoemission Yield SpectroscopyよりTPAOH添加量の増加によって状態の密度(DOS)の分布幅が狭くなることが測定され、それによりドリフト移動度が高く(速く)なったことが原因である。TPAOHの双極子モーメントはPDAAのそれより小さく、それがDOSの分布幅の減少につながったと結論付けた。

以上のように、申請者の研究内容は既に報告されているPDAAのフォトリフラクティブ性をさらに向上させることに成功しており、今後のこの材料の発展ならびにフォトリフラクティブポリ

マー材料の発展に大きく寄与する。

研究内容は、以下の 2 篇の論文にまとめられている。その他、計 2 回の海外の国際会議での研究発表、内 1 篇の国際会議の内容は **proceedings** にまとめられている。

研究発表

### Journals

- 1) Tam Van Nguyen, Ha Ngoc Giang, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, and Naoto Tsutsumi “Photorefractivity of perylene bisimide-sensitized poly(4-(diphenylamino) benzyl acrylate)”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217, 85-91. (Cover page).
- 2) Tam Van Nguyen, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, and Naoto Tsutsumi “Enhanced photorefractivity of a perylene bisimide-sensitized poly(4-(diphenylamino)benzyl acrylate) composite”, *Optical Materials Express*, 2016, 6, 1714–1723.

### Conferences

- 1) Tam Van Nguyen, Ha Ngoc Giang, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, and Naoto Tsutsumi “Photorefractive polymer device with improved sensitizing property”, *SPIE Proceedings 9564, 95640Y-1* (2015).
- 2) Tam Van Nguyen, Ha Ngoc Giang, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, and Naoto Tsutsumi “Video rate response photorefractive devices by changing the plasticizer concentration”, Poster presentation, *Pacificchem, Hawaii, USA, 2015*.