

	かねこ あきひろ
氏 名	金子 明 弘
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成18年3月24日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
学 位 論 文 題 目	強アクセプターを有する側鎖型非線形光学高分子の合成に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 戒能 俊邦
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 戒能 俊邦 東北大学教授 今野 幹男 東北大学教授 正田 晋一郎

論 文 内 容 要 旨

インターネットに代表される情報社会の到来により、大容量の情報を高速、高効率に伝送、処理することが求められている。そのようなニーズに応えるため、技術の主役は従来のエレクトロニクスからフォトニクスへと移行しつつあり、特に、波長変換や光変調などの機能をもたらす非線形光学(NLO)効果は注目を集めている。NLO 効果を有する材料としては、 LiNbO_3 などの無機材料が実用化されているが、それに対してポリマー材料は、加工が容易であるなどの利点を有するため、実用レベルの NLO ポリマー材料の実現が期待されている。NLO ポリマーは、ドナーとアクセプターを π 共役系でつないだ構造を有する NLO 色素を、ポリマーマトリックス中に導入することによって得られ、これを分極処理して色素の双極子を配向させることによって NLO 活性となる。実用レベルの NLO ポリマーには、大きな光非線形性と長期的な配向安定性が求められており、この要請に対応できる NLO 色素の開発が不可欠である。特に色素の超分極率と熱安定性は重要で、大きな超分極率は高い光非線形性につながり、高い熱安定性は、配向安定性を得るために必要な、高いガラス転移温度を有するポリマーマトリックスの使用を可能にする。本研究では、光変調器などのデバイスに応用可能な NLO ポリマー材料の実現を目的とし、特に NLO 色素の開発に重点を置いて、新規 NLO ポリマーの合成と特性評価を行った。

まず、2章では新規非線形光学色素の分子設計を行った。これまで行われてきた NLO 色素の分子設計を踏まえ、強アクセプターを用いることにより、色素の超分極率を向上させることが最も効果的だと判断した。また、 π 電子共役系としては、一般的なスチルベン骨格やポリエン骨格ではなく、これらと比べて光安定性や熱安定性が高く、最も実用的と思われるアゾベンゼン骨格を導入することにより、色素の性能向上を目指すこととした。さらに、色素の超分極率向上を目的とした、 π 電子共役系へのヘテロ環の導入、及び色素の熱分解温度向上を目的とした、ジアリールアミノドナーの導入についても検討した。本研究で用いた強アクセプターは、Fig. 1 に示すような、2-ジシアノメチレン-3-シアノ-4,5,5-トリメチル-2,5-ジヒドロフラン(TCF)、1-R-3-R'-4-シアノ-5-ジシアノメチレン-2-オキソ-3-ピロリン(CDCOP)、2-フェニルテトラシアノブタジエニル(Ph-TCBD)の3種類であり、これらを有する NLO 色素、及びポリマーの合成を行った。

3章では、TCF アクセプターをアゾベンゼン骨格に導入した色素の合成と評価、及びその色素を側鎖に有する NLO ポリマーの合成と評価を行った。ジシアノビニル基をアルデヒド基の保護及び脱離基として用いることにより、新規な TCF 含有アゾ色素を合成した。また、ヘテロ環としてチアゾールを有する色素も同様に合成した。さらに、それらの色素を側鎖に有する、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を主鎖とする側鎖型 NLO ポリマー2RTCF 及び 2RTTCF を合成した(Fig. 2)。合成したポリマーは、スピンコートによって薄膜化した後、コロナポーリング法を用いて分極処理を行った。分極処理を行ったポリマー薄膜に対し、メーカーフリンジ法を用いた第二高調波発生(SHG)測定により、二次光非線形感受率 $\chi_{33}^{(2)}$ を算出した。測定波長には、通信波長である 1300nm を用いた。一般的な NLO アゾ色素 Disperse Red 1 を側鎖に有する、従来の NLO ポリマー 2R-NO₂ との特性の比較を行ったところ、Table 1 に示すように、 $\chi_{33}^{(2)}$ の値は TCF 含有ポリマー2RTCF で約2倍、チアゾール含有の 2RTTCF では約3倍であった。しかし、TCF 含有色素は熱分解温度が低く、それらの色素を有するポリマーでも 200°C以下から分解が起こっており、ガラス転移温度の高いポリマーマトリックスへ導入した場合の熱安定性としては不十分であった。

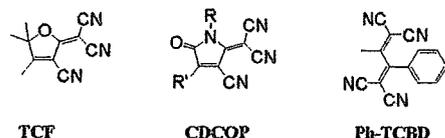


Fig. 1 Chemical structures of strong acceptors used in this work.

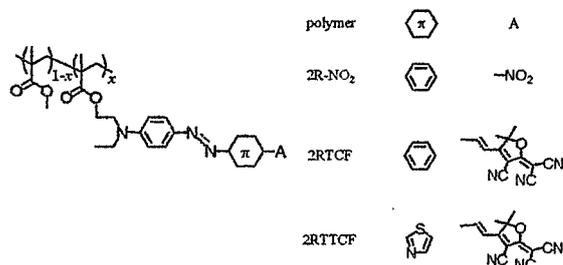


Fig. 2 Chemical structures of NLO polymers.

Table 1 Properties of synthesized NLO polymers.

Polymer	Chromophore contents (mol%)	λ_{\max} (nm)	T_g (°C)	Film thickness (μm)	$\chi_{33}^{(2)}$ (pm/V)
2R-NO ₂	3.0	472	125	0.51	25.7
2RTCF	2.9	538	140	0.41	44.4
2RTTCF	2.9	622	137	0.28	73.0

4章では、これまで主に染料として用いられるのみにとどまっていた CDCOP アクセプターを有する色素について、その光学材料としての可能性に着目し、研究を行った。まず、CDCOP 含有色素を合成し、特性評価を行ったところ、特にフェニルチオフェン部位を有する色素では、ジクロロメタン溶液中で吸収極大はおよそ 800nm であった。このような長波長シフトは、これまで報告されている NLO 色素の中でも非常に大きなものであり、本研究で合成した CDCOP 含有色素のように、共役長が比較的短いものとしては異例である。ハイパーレイリー散乱法により、これらの色素の超分極率 β を測定したところ、強力なアクセプターとしてよく知られているトリシアノビニル基を有する色素と比べて、約3倍の β 値を示した。これより、CDCOP 含有色素は、優れた光学材料になりえる可能性が高いことがわかった。すなわち、ポリマーに導入された際、大きな光非線形性を発現することが期待できる。続いて、CDCOP 含有色素のポリマー側鎖への導入について検討を行った。メタクリロイル基を導入した芳香族前駆体と、CDCOP の二ナトリウム塩との求電子置換反応を、塩化ホスホリル存在下で行うことにより、CDCOP 含有のコモノマーを合成し、このコモノマーとメタクリル酸メチルとの共重合により、側鎖型 NLO ポリマーが得られた(Fig. 3)。CDCOP 含有 NLO ポリマーの $\chi_{33}^{(2)}$ 値は、従来の NLO ポリマー 2R-NO₂ と比べて2倍以上であり、フェニルチオフェン部位を有する PT-CDCOP-NBu は、さらに大きな光非線形性を示した(Table 2)。 $\chi_{33}^{(2)}$ の値は、色素濃度を増加させるにつれ、わずかずつではあるが増加していき、波長 1300nm において最大 80pm/V 以上にまで達した。これは、無機材料 LiNbO₃ ($\chi_{33}^{(2)} \approx 60\text{pm/V}$)よりも大きな値である。しかし、中間体の CDCOP-Cl が強力すぎる求電子試薬であるため、合成上の制約が大きく、アズベンゼン骨格のような共役長を有効に伸ばした CDCOP 含有色素の合成は困難であった。この問題が解決されれば、より優れた光学特性を有するポリマー材料の実現も可能になると考えられる。

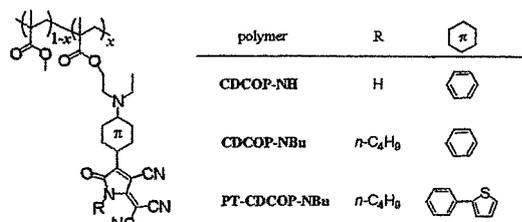


Fig. 3 Chemical structures of NLO polymers with CDCOP.

Table 2 Thermal and optical properties of synthesized NLO polymers with CDCOP.

Polymer	Chromophore contents (mol%)	λ_{\max} (nm)	T_g (°C)	Film thickness (μm)	$\chi_{33}^{(2)}$ (pm/V)
CDCOP-NH	4.2	584	133	0.34	56.7
CDCOP-NBu	4.1	605	130	0.34	60.4
PT-CDCOP-NBu	2.0	689	127	0.28	67.0

5章では、Ph-TCBD アクセプター含有色素を側鎖に有する、NLO ポリマーの合成と特性評価を行った。Ph-TCBD 含有アゾ色素を側鎖に有する NLO ポリマー**2R-Ph-TCBD**、及びヘテロ環としてチオフェンをドナー側に有する **2RT-Ph-TCBD** を合成した(Fig. 4)。Table 3 に示すように、これらの光非線形性は、従来の NLO ポリマー**2R-NO₂** と比べて 2 倍以上であったが、熱安定性の評価を行ったところ、**2RT-Ph-TCBD** は 200°C 付近から無視できない分解が始まっており、熱安定性としては不十分であった。ヘテロ環導入における光非線形性と熱安定性の間のトレードオフの問題を解決するために、ジフェニルアミノチオフェン(DPT)ドナーの導入を検討した。DPT 含有色素は、アルキルアミノチオフェン含有色素よりも、熱安定性が大きく改善されていた。通常、DPT のようなジアリールアミノドナー含有色素は、ポリマー側鎖に導入する手段や適用できる色素構造が限られている。しかし本研究では、Ph-TCBD アクセプター含有色素において、従来のドナー側からの結合ではなく、アクセプター側からポリマー主鎖に結合する系を用いることによって、Fig. 5 に示すような、DPT 含有色素結合型 NLO ポリマーを容易に合成することに成功した。この系により、通常側鎖型への適用が困難とされていたドナーも容易に用いることができるようになった。このようにして合成した DPT 含有側鎖型 NLO ポリマー**DPT-Ph-TCBD-O** は、熱分解温度を大きく低下させることなく、波長 1300nm で $\chi_{33}^{(2)}$ が 63.8pm/V と大きな値を示した(Table 3)。

以上のように本研究では、従来困難であった、高い光非線形性と熱安定性を併せ持つ色素を実現しただけではなく、デバイス化には不可欠な側鎖型 NLO ポリマーを実現した。本研究で合成した NLO ポリマーはすべて、従来の NLO ポリマー材料と比べて大きな光非線形性を示したが、特に **DPT-Ph-TCBD-O** は、十分な熱安定性も有していた。本研究で合成した NLO 色素を、高ガラス転移温度、低損失なポリマーマトリックスに導入した NLO ポリマーは、光変調デバイス材料として有望である。

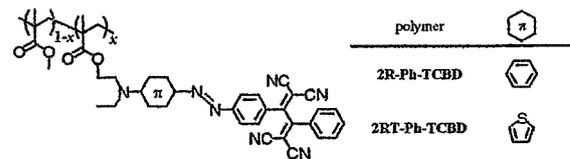


Fig. 4 Chemical structures of NLO polymers with Ph-TCBD.

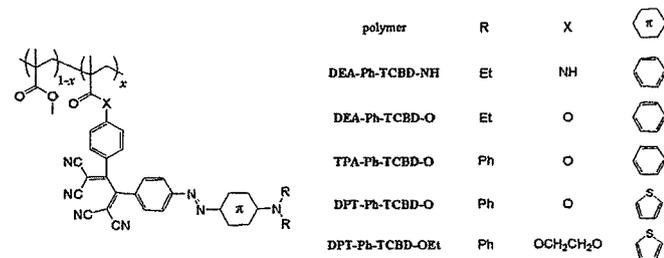


Fig. 5 Chemical structures of NLO polymers containing azo chromophores with Ph-TCBD acceptor which were attached to polymer matrix on the acceptor side.

Table 3 Thermal and optical properties of synthesized NLO polymers with Ph-TCBD.

Polymer	Linking side	Chromophore contents (mol%)	λ_{max} (nm)	T_g (°C)	T_d^* (°C)	Film thickness (μ m)	$\chi_{33}^{(2)}$ (pm/V)
2R-Ph-TCBD	donor	4.2	538	129	312	0.35	45.3
2RT-Ph-TCBD		2.8	637	131	299	0.32	54.5
DEA-Ph-TCBD-NH	acceptor	3.5	555	145	-	0.32	47.8
DEA-Ph-TCBD-O		4.6	562	144	309	0.39	45.7
TPA-Ph-TCBD-O		3.4	538	138	317	0.33	35.5
DPT-Ph-TCBD-O		4.2	620	134	310	0.29	63.8
DPT-Ph-TCBD-OEt		4.4	616	133	-	0.32	60.2

*10% weight loss

論文審査結果の要旨

本論文は、光変調器などのデバイスに応用可能な非線形 (NLO) 光学高分子材料の作製に関して、特に強アクセプターを用いることにより、優れた光非線形性と熱安定性を有する材料を実現したものである。

第1章では、序論として本研究の背景を述べ、光情報通信システムにおける優れた光非線形性と熱安定性を有する材料の重要性とその特徴について概説している。

第2章では、新規非線形光学色素の分子設計について述べ、3種の強アクセプターを選択するとともに、これをアゾベンゼン骨格に組み込んだ色素を結合したポリマー材料を提案している。

第3章では、強アクセプターとして知られるフラン誘導体 TCF を、アゾベンゼン骨格に導入した色素の合成と評価、及びその色素を側鎖に有する NLO ポリマーを合成・評価している。実現した新規な TCF 含有アゾ色素は、一般的な NLO アゾ色素 DR-1 を側鎖に有する、従来の NLO ポリマーにくらべ、光非線形性の値として2倍～3倍を実現している。また、ガラス転移温度の高いポリマーマトリックスへ導入した場合の熱安定性が不十分であることを明らかにしている。

第4章では、これまで主に染料として用いられるにとどまっていたピロリン誘導体 CDCOP アクセプターを有する色素について、光学材料としての可能性に着目し、CDCOP 含有色素を合成している。ハイパーレイリー散乱法で CDCOP 含有色素の超分極率・を測定し、強力なアクセプターとしてよく知られるトリシアノビニル基を有する色素と比べて、約3倍の・値を示すことを明らかにした。CDCOP 含有色素を側鎖に有する NLO ポリマーを合成・評価し、従来の NLO アゾ色素結合型ポリマーと比べて2倍以上の光非線形性があることを明らかにしている。無機材料 LiNbO_3 よりも大きな光非線形性を持つことを明らかにしたが、合成上の制約から、アゾベンゼン骨格色素の合成が困難であることを示した。

第5章では、Ph-TCBD アクセプター含有色素を側鎖に有する NLO ポリマーの合成・評価を行い、従来の NLO アゾ色素結合型ポリマーに比べて2倍以上の光非線形性を実現した。アクセプター側からポリマー主鎖に結合する系を用いることによって、熱分解温度を低下させることなく、通信波長で大きい光非線形性を実現した。

以上要するに本論文は、従来困難であった、高い光非線形性と熱安定性を併せ持つ色素、およびデバイス化に不可欠な側鎖型 NLO ポリマーを実現し、光変調デバイス材料などとして、光情報通信システムへの適用可能性を明らかにしたもので、応用化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。