

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ポリイミドの電子構造・凝集状態と光吸収・蛍光および光電導特性の 相関解析
Title(English)	Effects of electronic and molecular aggregation structures on the UV/visible, fluorescence, and photoconductive properties of polyimides
著者(和文)	滝沢和宏
Author(English)	Kazuhiro Takizawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9424号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:安藤 慎治,腰原 伸也,扇澤 敏明,森 健彦,岩本 光正,浅井 茂雄
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9424号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	滝沢 和宏		指導教員 (主)： 安藤 慎治
			指導教員 (副)：
			Academic Advisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文では、代表的な耐熱性高分子材料であるポリイミド (PI)の光吸収・蛍光および光電導性に着目して、PIの分子構造・凝集状態が光学特性・電気伝導特性に与える影響を解明すべく、以下の検討を行った。

第1章「序論」では、PI開発の経緯とその光吸収・蛍光特性、電気伝導・光電導特性と、PI分子鎖の秩序構造および高分子材料の圧力実験に関する従来の研究の概要について述べ、本論文の目的を記した。

第2章「実験」では、本論文で用いた主要な試料の調整方法と測定手法を記した。

第3章「超高压印加により誘起されるポリイミド薄膜の秩序構造と紫外/可視光吸収特性変化の解明」では、全芳香族・半芳香族PI膜への超高压 (~8 GPa)印加により、加圧初期の1 GPaまでにおいてPI分子鎖間距離が顕著に減少することを明らかにした。さらに、PIの酸二無水物部の局所励起 (LE)吸収帯は圧力印加により長波長シフトし、そのシフト幅は分子鎖間距離が大きく減少する1 GPaまでの圧力域で顕著であること、加えて、分子間電荷移動 (CT)吸収帯の吸光度が1 GPaまでの圧力域で顕著に増大することを明らかにした。一方、PIの分子内CT帯の場合は、圧力印加による二面角変化などの構造変化に伴い吸光度が減少することを明らかにした。

第4章「超高压下での広角X線回折測定に基づく結晶性ポリイミドの構造変化の解析」では、ジアミン部の芳香環数の増大に従ってポリイミド分子鎖軸 (c-軸)方向に圧縮されやすくなることを明らかにした。一方、エーテル結合を有する高結晶性PIの場合、屈曲部位であるエーテル結合へ応力が集中し、結合角が増大することでc-軸方向の格子定数 (d_c -axis)が0.8 GPaまでの加圧初期に増大することを明らかにした。さらに、単純な分子構造を有する剛直棒状PIが分子鎖間 (a-, b-軸)方向に等方的に圧縮されるのに対し、ジアミン部の芳香環数が増大した剛直棒状PIや主鎖にエーテル結合を導入した屈曲PIは芳香環やイミド環の共平面スタッキング方向に異方的に圧縮されやすい秩序構造を有し、それが主要因となってこれらのPIが大きな体積圧縮率を示すことを明らかにした。

第5章「全フッ素化酸二無水物から合成された半芳香族ポリイミドの超高压下での光吸収・蛍光特性」では、全フッ素化酸二無水物から合成された半芳香族10FEDA/DCHM PIが示す特異な長波長側の光吸収と蛍光ピークが酸二無水物部の凝集体 (二量体など)に起因することを明らかにした。さらに超高压測定を通じて、10FEDA/DCHMの分子鎖間距離が加圧初期の1 GPaまでに顕著に減少すること、擬棒状構造を有する半芳香族10FEDA/DCHMは、曲がりくねった周期構造を有する半芳香族PMDA/DCHMに比べ圧力印加によるc-軸方向の格子定数変化が小さいことを明らかにした。10FEDA/DCHMの蛍光強度は1 GPaまでの圧力域で顕著に減少したが、これは上記の分子鎖間距離の顕著な減少の影響と考えられる。さらに、熱処理による凝集状態変化が不可逆的であるのに対し、圧力印加による自由体積変化は可逆的であることを明らかにした。

第6章「ポリイミドの暗電流の温度依存性」では、主鎖にトリフェニルアミン (TPA)構造を有するPIはエネルギーギャップが小さいために、120°C以上の温度域では電荷の熱励起に由来する”電子性伝導”が支配的であり、一方でTPA構造を有さない全芳香族PIや半芳香族PIでは、エネルギーギャップが大きく熱励起による電荷がほとんど発生しないため、高温領域においてもイオン性不純物の移動により生じるイオン性伝導が主要な電導機構であることを明らかにした。

第7章「ポリイミドの光電導特性」では、主鎖の酸二無水物部の電子親和力 (EA)やジアミン部のイオン化ポテンシャル (IP)が増大し、CT相互作用が強まるに従って光電導性が増大することを明らかにした。一方、PIの吸光度が1.5以上となる短波長光を照射した場合には、光照射面の近傍で電荷が集中発生するため電荷の再結合が促進され、結果として光電流が顕著に減少することを明らかにした。さらに、PIの光電導性の向上につれて光照射停止後の電荷残存量が増大し、光照射前に比べて電流密度が増大することを明らかにした。

第8章「総括」では、本研究において得られた主要な成果を要約するとともに、PI膜の蛍光、光電導特性の制御に関する今後の課題について述べた。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質科学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	滝沢 和宏		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	安藤 慎治	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The effect of electronic and aggregation structures of polyimide (PI) films on optical and electrical properties have been extensively investigated to develop a molecular design concept for developing a new kind of optoelectronic material with high thermal stability.

In chapter I, the outline is described together with the background of related materials.

In chapter II, the sample preparation and measurement methods are described.

Chapter III focuses on variations in the UV/vis absorption properties and the molecular aggregation structures of PI films under very high pressure. The PIs showed significant reduction in the interchain distance in the first stage of compression up to 1 GPa, which resulted in appreciable increase in the intensity of intermolecular charge transfer (CT) absorption of PIs.

Chapter IV focuses on the pressure-induced variations in the molecular aggregation structures of crystalline PI powder and fiber. The increase in the freedom of structure by introducing the phenyl rings or ether linkage enhanced the compressibility along the cofacial stacking direction of phenyl and imide rings, which increases the volumetric compressibility in the ordered region.

Chapter V is concerned with the UV/vis absorption and fluorescence properties of a semialiphatic fluorinated PI, 10FEDA/DCHM. Based on the analysis of the pressure-induced variations in optical properties of 10FEDA/DCHM film imidized at different temperatures, it has been clarified that the aggregation structures of PI chains significantly affects the fluorescence intensity, in which the fluorescence intensity is weakened with enhanced ordered structure and/or a reduction in interchain free volume.

In chapter IV, an electric conduction mechanism of PI films is investigated by analyzing temperature dependence of current density. The current density of PIs with main chain triphenylamine (TPA) structures significantly increased above 120°C. This was most likely due to an exponential increase in the number of thermally excited electron carriers, which indicates that the electronic current is the dominant factor in PIs with TPA structures.

Chapter VII mainly deals with the photoconductive properties of PI films. The photoconductivity of PIs increased with increasing the CT interaction of PIs. Moreover, P3FDA/DATPA exhibiting significant photoconductive property with suppressed dark current density showed significant variations in the dark current density after the photo-irradiation, i.e. the photo-induced memory effect. By enhancing this property, PIs could be applied for the memory device through photoelectric effect.

Chapter VIII summarizes each study and provides general conclusions.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).