

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第 号			学位申請者氏名		滝沢 和宏	
論文審査 審 査 員		氏 名	職 名		氏 名	職 名	
	主査	安藤 慎治	教授	審査員	腰原 伸也	教授	
	審査員	扇澤 敏明	教授		森 健彦	教授	
		岩本 光正	教授		浅井 茂雄	准教授	

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、「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」と題して、以下の 8 章から構成されている。

第 1 章「序論」では、ポリイミド (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ている。

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ている。

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ている。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)吸収帯の吸光度が同圧力域で顕著に増大することを明らかにしている。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ている。

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 PI 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ている。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ている。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ている。

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ている。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ている。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ている。

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℃ 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ている。

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ている。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ている。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ている。

第 8 章「総括」では、本研究において得られた成果を総括するとともに、今後の展望を述べている。

以上を要するに、本論文は PI 膜の光吸収、蛍光、光電導性の特性制御に関する成果を報告しており、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって博士 (工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。