

プリンテッドエレクトロニクスによる超薄型電波吸収メタマテリアルの開発

代表研究者

松井 龍之介

三重大学 大学院工学研究科 准教授

1 はじめに

電子デバイスの小型・低消費電力化も進み、身の回りのあらゆるモノが計算および通信機能を備えて情報をインターネットを介してやりとりするモノのインターネット (IoT) がますます浸透しており、ありとあらゆる分野でスマート化がさらに進展するものと思われる。そのような状況下においては、IoT 機器間の干渉が問題となり薄型の電波吸収体の導入が望まれる場面もますます増えるものと思われる。さらには、メンテナンスすべき IoT 機器の数も膨大となり、リモートセンシングネットワークの長期にわたる安定な運用のためには大きな負担となることも予想される。代表研究者等はこれまでに、Wi-Fi で用いられる 2.4GHz の電磁波のみを選択的に吸収し、その他の周波数帯域は透過するような電波吸収メタマテリアルを開発してきた[1]。本研究では、導電性高分子を用いたプリンテッドエレクトロニクス技術を活用して、生活環境に溶け込むような超薄型のオールポリマー電波吸収メタマテリアルの開発に取り組んだ。より具体的には、高い導電率を示しかつ水溶性の導電性高分子 PEDOT:PSS [2-4] をインクとして用いて、フレキシブルなポリマー基板へのスクリーン印刷による大面積で安価なオールポリマー電波吸収メタマテリアルの開発に関する研究を行なった。

一方で、永らく未踏周波数領域とされ開発が遅れていたテラヘルツ関連技術が、次世代の大容量無線通信 Beyond 5G を実現する技術としてますます注目されている。加えて、分光分析など基礎学術領域から、医療・創薬、セキュリティ、非破壊検査など、多種多様な分野において産業応用が見込まれており、その早期実用化が強く望まれている。そのような背景の中、本研究では、導電性高分子インクの 3D プリントによるテラヘルツ光学素子の開発を見据えた数値シミュレーションに関する研究にも取り組んだ。

2 超薄型オールポリマー電波吸収メタマテリアルの開発に向けた検討

2-1 スクリーン印刷によるデバイス作製に向けた基礎的検討

(1) 実験系の立ち上げと予備実験

当研究室ではスクリーン印刷によるデバイス作製は新規立ち上げテーマであったため、まずはスクリーン印刷試験用卓上刷台一式 (ミノグループ WHT-LAB、他一式) を導入し、メーカー推奨のスクリーン印刷用導電性銀ペースト (ミノグループ MP-603S) を用いた試し刷りから着手した。スクリーン印刷で描画可能な最小線幅は数十 μm 程度とされており、そのような線幅の印刷のためのスクリーンマスクはメーカー (竹田東京プロセスサービス) に外注して作製することとし、まずは線幅 50 あるいは 100 μm のラインアンドスペース、

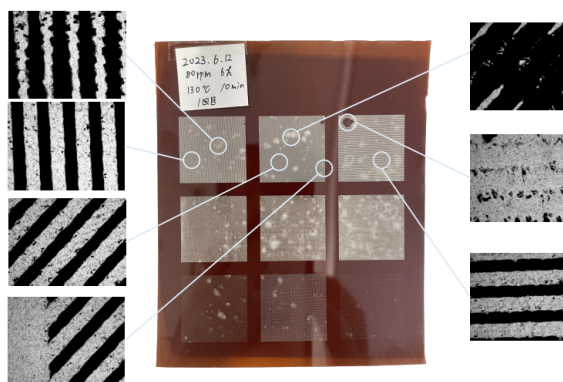


図 1 : ポリイミドシートへの導電性銀ペーストのテスト用スクリーンマスクを用いたスクリーン印刷結果①

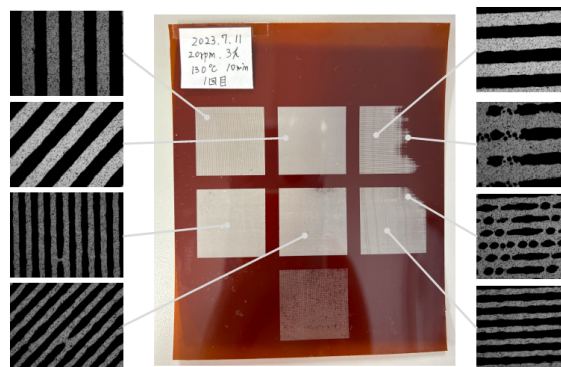


図 2 : ポリイミドシートへの導電性銀ペーストのテスト用スクリーンマスクを用いたスクリーン印刷結果②

ドット、円弧のパターンのテスト用スクリーンマスクを作製した。ポリイミドシート（東レミラーフィルム T60-A4）を基板としてテスト印刷を重ね、印刷前の銀ペーストの攪拌条件、インク量、印圧、スキージの速度などを調整しながら、最適条件の洗い出しに取り組んだ（図1、図2）。また、四端子法による抵抗率計（日東精工アナリテック低抵抗率計ロレスタ FX）を導入し、印刷条件を変化させた場合の膜の表面抵抗率を比較検討して研究を進めた。

数ミリメートルオーダーの線幅の描画には、安価に自作できるスクリーンマスクを採用することも検討している。これは一般でもTシャツなどへのプリントに用いられているもの（ホリゾン Tシャツくん）である。パソコンでデザインした描画パターンを OHP シートに印刷してスクリーンマスクのリソグラフィーによる自作のためのマスクを作製した（図3）。スクリーンマスクは未露光部分を洗い流すネガ型であり、最適な紫外線の露光時間を調べた（図4）。作製したスクリーンマスクを用いて上記と同様にポリイミドシートへの銀ペーストのスクリーン印刷を行った。一見すると良好に印刷できているようにも思えたものの、顕微鏡で細部を観察するとエッジには荒い凸凹が目立ち、本研究で用いるには注意を要することが分かった（図5）。並行して、薬品や水を使わない完全ドライ製版方式によるスクリーンマスク（理想科学工業 マイスクリーン）の自作にも取り組んだ。

（2）導電性高分子 PEDOT:PSS のスクリーン

印刷

導電性高分子 PEDOT:PSS のスクリーン印刷にも取り組んだ。市販で広く普及している標準的な試料（Heraeus Clevis PH1000）の溶媒を一部揮発させることで濃縮して作製した PEDOT:PSS インクを用いた場合では、塗りむらが生じてしまうなど多くの問題が見られ、課題が残る結果となった。一方で、スクリーン印刷グレードとして市販されている PEDOT:PSS インク（Sigma-Aldrich Orgacon EL-P-5015）を用いた場合には、表面抵抗率数十 Ω/sq 程度、膜厚数十 μm 程度の塗りむらのない薄膜を再現性よく得られる状況にあり、今後はこのスクリーン印刷グレード PEDOT:PSS インクを用いて素子作製に取り組む予定である。

2-2 数値電磁界シミュレーションによる超薄型オールポリマー電波吸収メタマテリアルの設計

並行して、数値電磁界シミュレーションによる電波吸収メタマテリアルの設計にも取り組んだ。シミュレーションには市販のソフトウェア CST studio を用いた。透明かつフレキシブルな偏光無依存マイクロ波広帯域電波吸収メタマテリアルとして報告されている先行研究 [5] を参考に、論文で採用されているアルミニウム（30 Ω/sq 、ワイヤーグリッドメッシュ）に加えて、銀、導電性高分子 PEDOT:PSS を金属材料として用いた場合を想定して比較検討を行った（図6）。アルミニウムおよび銀の物性値の設定には、CST studio のライブラリの値を利用した。PEDOT:PSS の誘電関数には Yan らの報告した値 [6] を用いた。銀を想定した場合には狭帯域な吸収が見られたが、これは銀の高い導電率によるものと考えられる。PEDOT:PSS を想定した場合には、論文の結果と類似した広帯域な吸収特性が得られた。ただし、膜厚としてはアルミニウムよりも2桁程度厚

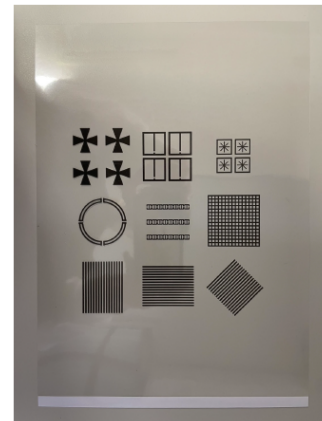


図3：OHPシートに印刷して作製したスクリーンマスクのリソグラフィーのためのマスク

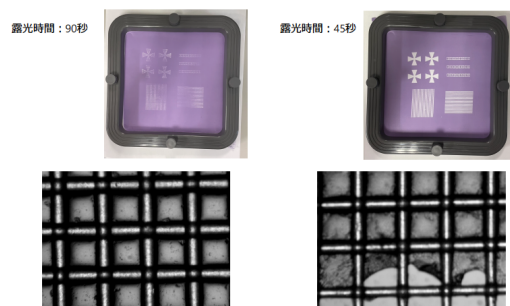


図4：安価なスクリーンマスクの作製

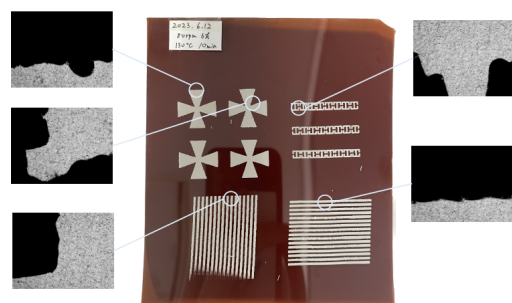


図5：ポリイミドシートへの導電性銀ペーストの自作スクリーンマスクを用いたスクリーン印刷結果

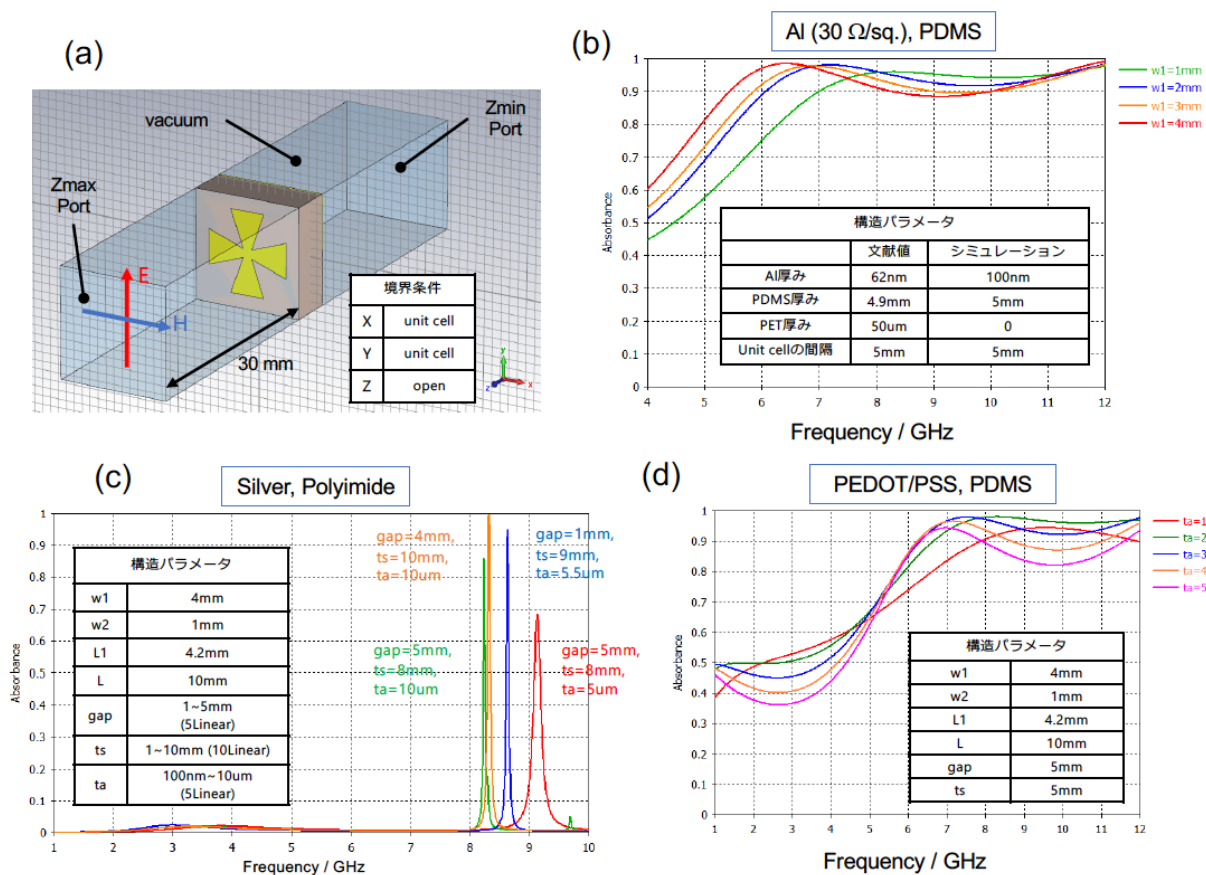


図6：数値電磁界シミュレーションによる電波吸収メタ材料の設計

い数十 μm 程度が必要であることが分かった。さらに、八角形の輪郭を有するスプリットリング共振器を採用した広帯域電波吸収メタ材料の設計を進め、PEDOT:PSS/PET/PMMA/PEDOT:PSS の四層構造を想定した素子において、これまでに吸収帯域幅 102%の広帯域電波吸収を示す素子の設計指針を得ている。

3 テラヘルツ多層ワイヤグリッド偏光子の開発に向けた検討

近年では、導電性高分子の 3D プリントに関する研究も報告されている。Yuk 等は、凍結乾燥や再分散などのプロセスを導入することで、PEDOT:PSS ナノファイブールの高い導電性を維持したまま緻密・高粘度化させることに成功し、3D プリントのインクとして利用可能であることを報告 [7] している。3D プリントした微細電気回路による LED 点灯などのデモンストレーションも示されている。3D プリントされた PEDOT:PSS は 155 S/cm と高い導電率を示し、テラヘルツ光学素子への応用に向けて有望な材料系であると考えられる。そこで本研究では、導電性高分子インクの 3D プリントによるテラヘルツ光学素子の開発を見据えた数値シミュレーションに関する研究にも取り組んだ。

テラヘルツ帯における広帯域な偏光素子としては、一般的にワイヤグリッド偏光子が使用されている。しかしながら、金属細線を正確に張る必要があり、その製造の困難さから高コストであり、消光比の向上も困難であるといった課題がある。高い消光比を得るためには高アスペクト比構造とすることが考えられるが、その作製は容易ではない。そこで近年では、多層ワイヤグリッド偏光子などが検討されている。Mao らはポリイミド基板上に Al グリッドを積層することにより 1 THz で 70dB 程度の高い消光比を持つ多層ワイヤグリッドを報告しており [8]、Lu らはシリコン基板の両面に Al グリッドを交互積層することで 140dB 程度 [9] の高い消光比を実現している。そこで本研究では、導電性高分子 PEDOT:PSS インクの 3D プリント技術を用いた、テラヘルツ多層ワイヤグリッド偏光子の作製を目的とした研究を進めた。フォトリソグラフィで多層ワイヤグリッド偏光子を作製する場合には、基板の両面の 2 層構造が限度となるが、3D プリント技術を

用いれば、より自由度の高い構造設計が可能となるものと考えられる。

シミュレーションには CST studio を用いた。未ドープあるいは DMSO を 6% 添加した PEDOT:PSS をワイヤー部分に、3D プリント可能かつテラヘルツ帯で低い吸収率を示す高密度ポリエチレン (HDPE) をマトリクスに採用することを想定して多層ワイヤーグリッド構造を設計した。PEDOT:PSS の誘電関数には Yan らの報告した値 [6] を用い、HDPE は比誘電率 2.37 [10] で無損失として定義した。各ワイヤー層間を隔てる HDPE 層の膜厚 s 、ワイヤー層の膜厚 t 、ワイヤー幅 w 、ワイヤー周期 p を設計パラメータとして比較検討を行った。TM 透過率および消光比を評価したところ、 $s = 10 \mu\text{m}$ 、 $t = 10 \mu\text{m}$ 、 $w = 10 \mu\text{m}$ 、 $p = 40 \mu\text{m}$ の条件で、1 THz において 3 層構造の場合に TM 透過率 0.74、消光比 56dB、5 層構造の場合に TM 透過率 0.74、消光比 96dB が得られた。これらの値はこれまでに報告されている金属ワイヤーを用いたワイヤーグリッド偏光子 [8, 9, 11–13] と同程度の性能となっている。

4 おわりに

本研究では、導電性高分子を用いたプリントエレクトロニクス技術を活用して、生活環境に溶け込むような超薄型のオールポリマー電波吸収メタマテリアルの開発に取り組んだ。高い導電率を示しかつ水溶性の導電性高分子 PEDOT:PSS をインクとして用いて、フレキシブルなポリマー基板へのスクリーン印刷による大面積で安価なオールポリマー電波吸収メタマテリアルの開発に関する研究を行なった。本研究助成により、最低限必要な実験系を立ち上げることができた。また、スクリーン印刷グレードとして市販されている PEDOT:PSS インクが、表面抵抗率数十 Ω/sq 程度、膜厚数十 μm 程度の塗りむらのない薄膜を再現性良く得るのに有効であることがわかった。数値電磁界シミュレーションによる電波吸収メタマテリアルの設計では、吸収帯域幅 102% の広帯域電波吸収を示す素子の設計指針を得ており、素子の作製、実証実験へと今後も継続して研究を遂行する予定である。

一方で、永らく未踏周波数領域とされ開発が遅れていたテラヘルツ関連技術が近年ますます注目されている中、本研究では、導電性高分子インクの 3D プリントによるテラヘルツ光学素子の開発を見据えた数値シミュレーションに関する研究にも取り組んだ。PEDOT:PSS および HDPE の 3D プリントによる素子作製を想定して設計を行い、3 層あるいは 5 層の多層ワイヤーグリッド偏光子構造において、これまでに報告されている金属ワイヤーを用いたワイヤーグリッド偏光子と同程度の性能が得られることがわかった。

【参考文献】

- [1] T. Matsui, S. Taniguchi, K. Yoshida, and H. Murata, “Reflection-less frequency-selective microwave metamaterial absorber”, *OSA Continuum* **4**(8), pp. 2351–2363 (2021).
- [2] 奥崎秀典, 「PEDOT/PSS の階層構造と電気伝導度向上のメカニズム」, *応用物理*, **83**, pp.834–838 (2014).
- [3] 下村武史, 「導電性高分子研究の最前線 ―ポリチオフェン系導電性高分子の現在地―」, *化学と教育*, **67**, pp.86–89 (2019).
- [4] X. Zhang, W. Yang, H. Zhang, M. Xie, X. Duan, “PEDOT:PSS: From conductive polymers to sensors”, *Nano. Prec. Eng.*, **4**, 045004 (2021).
- [5] T. Jang, H. Youn, Y. J. Shin, L. J. Guo, “Transparent and Flexible Polarization-Independent Microwave Broadband Absorber”, *ACS Photonics* **1**, pp.279–284 (2014).
- [6] F. Yan, E. P. J. Parrott, B. S.-Y. Ung, E. Pickwell-MacPherson, “Solvent Doping of PEDOT/PSS: Effect on Terahertz Optoelectronic Properties and Utilization in Terahertz Devices”, *J. Phys. Chem. C*, **119**, pp.6813–6818 (2015).
- [7] H. Yuk, B. Lu, S. Lin, K. Qu, J. Xu, J. Luo and X. Zhao, “3D printing of conducting polymers”, *Nat. Commun.* **11**:1604 (2020).
- [8] H.-Y. Mao, L.-P. Xia, X.-H. Rao, H.-L. Cui, S.-J. Wang, Y.-S. Deng, D.-S. Wei, J. Shen, H.-M. Xu, C.-L. Du, “A Terahertz Polarizer Based on Multilayer Metal Grating Filled in Polyimide Film”, *IEEE Photonics J.*, **8**, 2200206 (2016).

- [9] B. Lu, H. Wang, J. Shen, J. Yang, H. Mao, L. Xia, W. Zhang, G. Wang, X.-Y. Peng, D. Wang, “A high extinction ratio THz polarizer fabricated by doublebilayer wire grid structure”, AIP Advances, 6, pp.1-6 (2016).
- [10] K. Zhou, W. Miao, B. Fan, Y. Delorme, S. Caroopen, M. Batrung, S. Shi, “Transmittance of high-density polyethylene from 0.1 THz to 15 THz”, Proc. SPIE, 11196, 111960Y (2019).
- [11] A. Ferraro, D. C. Zografopoulos, M. Missori, M. Peccianti, R. Caputo and R. Beccherelli, “Flexible terahertz wire grid polarizer with high extinction ratio and low loss”, Opt. Lett., 41, pp.2009-2012 (2016).
- [12] J. S. Cetnar, S. Vangala, W. Zhang, C. Pfeiffer, E. R. Brown, J. Guo, “High extinction ratio terahertz wire-grid polarizers with connecting bridges on quartz substrates”, Opt. Lett., 42, pp.955-958 (2017).
- [13] K. Takano, H. Yokoyama, A. Ichii, I. Morimoto, M. Hangyo, “Wire-grid polarizer sheet in the terahertz region fabricated by nanoimprint technology”, Opt. Lett., 36, pp.2665-2667 (2011)

〈発 表 資 料〉

題 名	掲載誌・学会名等	発表年月
周波数選択的超薄型電波吸収メタマテリアルの開発	第 8 回生命・物質現象の解明に向けた新たな計測・分析基盤技術の創出に関する研究会	2023 年 7 月
導電性高分子インクの 3D プリントによるテラヘルツ多層ワイヤグリッド偏光子の作製に向けた数値電磁界シミュレーション	電気学会 誘電・絶縁材料研究会、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス (OME) 研究会 (連催)	2023 年 7 月
2.4GHz 帯用薄型電波吸収メタマテリアルの設計	第 71 回応用物理学会春季学術講演会	2024 年 3 月
Numerical electromagnetic field analysis for the development of broadband metamaterial absorber by screen printing of conducting polymer ink	The 11th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE11)	2024 年 6 月