

平成21年 5月14日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007～2008

課題番号：19860039

研究課題名（和文）導電性高分子によるテラヘルツ機能メタマテリアルの創製

研究課題名（英文） Development of terahertz functional metamaterials utilizing conducting polymers

研究代表者 松井 龍之介 (MATSUI TATSUNOSUKE)

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80452225

## 研究成果の概要：

従来の光学の常識をはるかに超えたまさに夢のような光学材料・素子を実現する技術としてメタマテリアルに関する研究が近年活発化している。そのような中、本研究では導電性高分子を用いた新規機能メタマテリアルの創製を目的とし、ポリピロールを用いたリライタブル・メタマテリアルの創製についての研究を遂行してきた。本研究助成により、本研究のスタートアップとして十分な合成システムを構築することができた。今後さらに進展させ様々なテラヘルツデバイスの提案につなげていく所存である。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,360,000	0	1,360,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

研究分野：電子材料工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：光物性、テラヘルツ材料・素子、導電性高分子、プラズモニクス、メタマテリアル、電解重合

## 1. 研究開始当初の背景

近年、光学とくにプラズモニクスと呼ばれる分野において、まさに革命的と呼ぶにふさわしい画期的な研究報告が相次いでいる。1998年、Ebbesen等は2次元微小開口アレイを有する金属薄膜における表面プラズモンに基づく共鳴透過現象を観測し (Ebbesen *et al.*, Nature (1998))、今日の爆発的なプラズモニクス (特にサブ波長領域) 研究の火付け役となった。彼らは金属薄膜に光の波長

よりも十分小さな開口の周期アレイを作製し透過率を測定したところ、その透過スペクトル中に鋭い共鳴ピークを観測し、更にはそのピークでの透過率が試料全体に占める開口の面積比よりも高いことを見出した。この発見以来、本現象のメカニズム解明からデバイス応用への可能性の検討に至るまで、国内外を通じ活発に研究が行われている。

また一方で、1999年に Pendry 等は、金属材料でスプリットリング共振器等のサ

波長程度の構造（メタマテリアル）を作製することにより、たとえその金属自体は非磁性体であっても、表面プラズモンと光（電磁波）の磁界との相互作用により実効的な負の透磁率を誘起できる、すなわち人工的に磁性体を作り出せることを理論的に示した（Pendry *et al.*, IEEE Trans. Microw. Theory Tech. (1999)）。また翌年にはメタマテリアルにて見られる負の屈折効果を利用すれば、曲面を持たない平坦面でのレンズ効果が実現でき、光の回折限界を超えた集光効果（パーフェクトレンズ）が期待されることを理論的に実証した（Pendry *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2000)）。さらにはメタマテリアルに基づく透明人間マントの原理実証実験の報告がマイクロ波領域でなされ（Schurig *et al.*, Science (2006)）、まさに夢のような技術が現実のものとなりつつある。このように、メタマテリアルは新たな光学材料としての応用への期待から特に欧米を中心に非常に活発な研究がなされている。

## 2. 研究の目的

上記のようにプラズモニック・メタマテリアルへの関心が高まる中、本研究では有機機能材料、特に導電性高分子による新規メタマテリアルの創製に関する研究を提案してきた。微小開口アレイにおける共鳴透過にせよ、メタマテリアルにおける磁界との相互作用にせよ、そのところは波長よりも小さなスケールで表面プラズモンと電磁界が相互作用することにより、不思議なこと、面白いことが起こっているということであり、今後プラズモニック材料に関する研究をさらに発展させ新規な光学材料を提案していく上で、サブ波長スケールでいかにプラズモニック材料を設計していくかがキーテクノロジーとなる。そのための手法として導電性高分子を用いる手法を検討してきた。導電性高分子は高分子主鎖上に $\pi$ 共役系が高度に発達した高分子であり、様々な機能を発現する。中でもポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニンなどは高ドーピング状態において金属並みの導電率を示すことが知られている。我々はこれまで、高ドーピングしたポリピロールがテラヘルツ周波数帯においてはドルーデ型の金属的な誘電応答を示し、また上記のような微小開口アレイを施せばテラヘルツ電磁波の共鳴透過が観測されることを見出してきている。このようにテラヘルツ周波数帯域におけるプラズモニック・メタマテリアルを創製する上で極めて有望な材料であるポリピロールの、まずは基礎的な物性をより明らかにするために、本研究では以下のような研究に取り組んできた。

## 3. 研究の方法

### 試料の作製ならびに直流導電率評価

テラヘルツ周波数帯において導電性高分子が金属的な振る舞いを示すには数 100 S/cm 程度の導電率を有することが必要であることがこれまでわかっている。数ある導電性高分子の中でもポリピロールは高い導電率を有するものが比較的容易に得られ、かつ空气中においても非常に安定な材料として知られている。そのような高い導電率を示すポリピロール試料の合成には、 $-40^{\circ}\text{C}$ 程度の低温での電解重合が有効であることがこれまで報告されており、本研究室においても図1に示すような低温電解重合システムならびに4端子法に基づく導電率評価システムの構築に努めてきた。

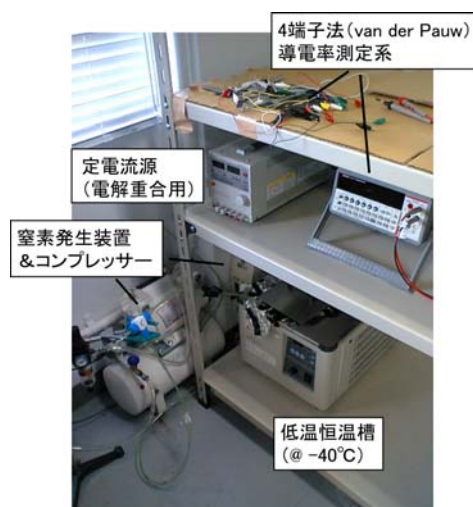


図1：ポリピロール電解重合システム

### テラヘルツ時間領域分光解析

試料の複素誘電率の評価は、大阪大学レーザーエネルギー学研究所の萩行グループのご協力により、図2のようなフェムト秒レーザーを用いるポンプ・プローブ方式のテラヘルツ時間領域分光装置を用いた。

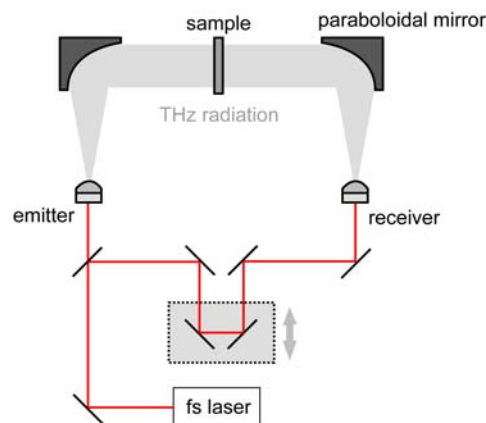


図2：テラヘルツ時間領域分光解析測定系

二つに分けたフェムト秒レーザーパルスの片方をテラヘルツ電磁波発生装置に、もう片方を検出装置に照射する方式であるが、片方のパスに時間遅延を与えながら試料を透過したテラヘルツ電磁波を時間領域で測定可能であるところに特徴がある分光法である。

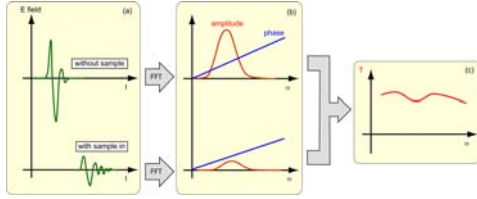


図3：テラヘルツ時間領域分光解析

図3に示すように、試料挿入時ならびに非挿入時におけるテラヘルツパルス波形を時間領域で測定し、それぞれの波形のフーリエ変換により得られた周波数領域データの比を取ることで透過スペクトルを評価する。電磁波の“強度”ではなく“電界”を直接測定することから振幅ならびに位相の2情報を一回の測定で同時に得ることができる。

$$\begin{aligned}
 t(\omega) &= \frac{E_s(\omega)}{E_{ref}(\omega)} \\
 &= \frac{|E_s(\omega)|}{|E_{ref}(\omega)|} \exp[i\{\phi_s(\omega) - \phi_{ref}(\omega)\}] \\
 &= |t(\omega)| \exp(i\phi(\omega))
 \end{aligned}$$

得られた透過スペクトルから以下の式に従い複素屈折率 ( $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$ ) の実部  $n(\omega)$  ならびに虚部  $\kappa(\omega)$  を数値的に解析 (反復解法) し算出する。ここで、 $t_{as}(\omega)$ 、 $t_{sa}(\omega)$  はそれぞれ空気 - 試料界面、試料 - 空気界面の透過係数であり、複素屈折率  $\tilde{n}(\omega)$  を用いると垂直入射の場合それぞれ  $2\tilde{n}(\omega)/(1 + \tilde{n}(\omega))$  および  $2/(1 + \tilde{n}(\omega))$  と表

$$\begin{aligned}
 n(\omega) &= \frac{c}{A\omega} \left[ \phi(\omega) + \frac{A\omega}{c} \right. \\
 &\quad \left. + \arg\{t_{as}(\omega)t_{sa}(\omega)\} \right. \\
 &\quad \left. \sum_1^m \left\{ r_{sa}(\omega)^2 \exp\left(-i\frac{2\tilde{n}(\omega)A\omega}{c}\right) \right\}^l \right] \\
 \kappa(\omega) &= -\frac{c}{2A\omega} \ln \left[ |t(\omega)|^2 / \right. \\
 &\quad \left. \left| t_{as}(\omega)t_{sa}(\omega) \sum_1^m \left\{ r_{sa}(\omega)^2 \exp\left(-i\frac{2\tilde{n}(\omega)A\omega}{c}\right) \right\}^l \right|^2 \right]
 \end{aligned}$$

わされる。また、 $r_{as}(\omega)$  は試料 - 空気界面の反射係数で、同様に複素屈折率により  $(\tilde{n}(\omega) - 1)/(\tilde{n}(\omega) + 1)$  と表わされる。c は真空での光速であり、m は多重反射回数、A は試料の厚さである。また、得られた複素屈折率の値から、複素誘電率 ( $\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) の実部  $\epsilon_1$  ならびに虚部  $\epsilon_2$  を以下の式により算出する。

$$\begin{aligned}
 \epsilon_1 &= n^2 - \kappa^2 \\
 \epsilon_2 &= 2n\kappa
 \end{aligned}$$

さらに求めた複素誘電率から複素導電率 ( $\tilde{\sigma}_r = \sigma_1 + i\sigma_2$ ) の実部  $\sigma_1$  ならびに虚部  $\sigma_2$  が以下の式により求まる。

$$\begin{aligned}
 \sigma_1 &= \omega\epsilon_2\epsilon_0 \\
 \sigma_2 &= -\omega(\epsilon_1\epsilon_0 - \epsilon_0)
 \end{aligned}$$

上述のように振幅ならびに位相の2情報を利用可能なため複素屈折率や複素誘電率の実部ならびに虚部をクラマース・クロニツヒ解析によらず算出可能であり、アーティファクトのない高精度な分光手法である。

#### 4. 研究成果

上述のように導電性高分子ポリピロールの低温での電解重合システムの構築に努める一方で、その間、共同研究者である Indian Institute of Science の Menon 教授のグループからも試料の提供を受け、テラヘルツ時間領域分光法による解析を平行して行った。提供を受けた試料の導電率および膜厚は下表の通りであり、外観は図4の通りである。

導電率[S/cm]	膜厚[ $\mu\text{m}$ ]
220	20
200	20
180	16
140	21
60	11



図4：ポリピロールフィルム

図5に測定した試料透過後のテラヘルツ電磁波の時間領域波形を示す。リファレンスとして測定した自由空間を伝搬したテラヘルツ波形についても合わせて示す。また図6にこれらの時間領域波形のフーリエ変換に

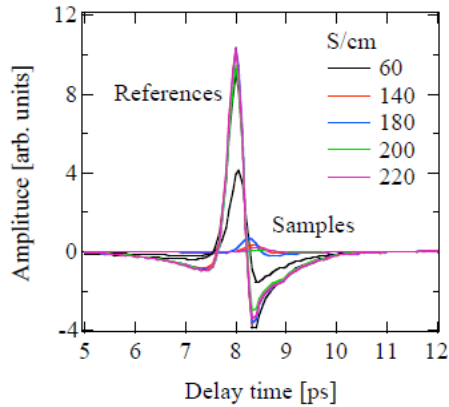


図5：自由空間ならびに試料透過後のテラヘルツ電磁波の時間波形

より得られた周波数領域波形の比より求めた透過スペクトル(振幅および位相)を示す。これらの波形を元に、上述のように種々の光学定数を算出する。

図7に求めた複素誘電率の実部の周波数依存性を示す。高導電率の試料において、低周波側での誘電率が負の値を示すドルーゲ型の誘電分散に類似した傾向は得られているものの、導電率の高い試料と低い試料において想定される誘電応答とは逆の結果も見られており、今回提供を受けた試料では、十分に系統だった比較検討は困難であると判断する結果となった。

以上により、当研究室にて良質な試料を再現性良く得ることが重要であると考え、電解

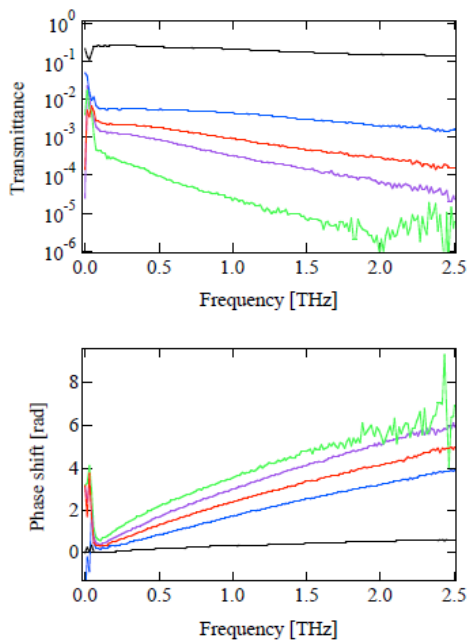


図6：テラヘルツ電磁波透過スペクトル  
上図：振幅、下図：位相

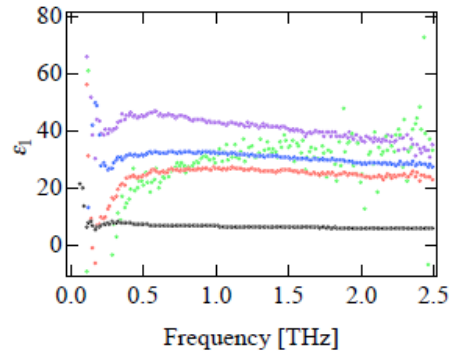


図7：導電性高分子ポリピロールの複素誘電率の周波数依存性(実部)

重合システムの構築にまずは注力することとした。図8に脱ドーブ時間に対する試料の導電率を示す。図のようにある程度所望の導電率を有する試料を再現性良く得られるようになってきており、今後はこれら試料のテラヘルツ周波数における誘電特性の詳細検討と、テラヘルツメタマテリアルの創製に向けた研究へとさらに発展させる予定である。

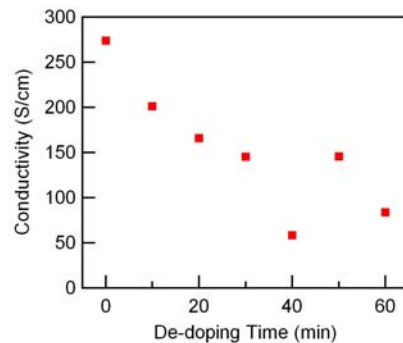


図8：電解重合法により合成したポリピロール薄膜の導電率の脱ドーブ時間依存性

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[産業財産権]

○出願状況(計 1件)

名称：テラヘルツ電磁波透過デバイス

発明者：松井龍之介

権利者：三重大学

産業財産権の種類、番号：特願 2009-54785

出願年月日：平成 21 年 3 月 9 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 龍之介 (MATSUI TATSUNOSUKE)  
三重大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：80452225

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者