

平成29年度防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

成果報告書

ダークメタマテリアルを用いた等方的広帯域光吸収体

平成30年5月

国立研究開発法人理化学研究所

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立研究開発法人理化学研究所が実施した平成29年度「ダークメタマテリアルを用いた等方的広帯域光吸収体」の成果を取りまとめたものです。

1.0 委託業務の目的

メタマテリアルと呼ばれる、光の波長よりも小さいサブ波長スケールの人工構造で物質の光学特性を直接制御する技術を活用して、光の波長の数分の1～数倍程度の厚みで光を完全に吸収する特殊な物質表面を開発する。特に、光の入射角や偏光状態によらず一定の特性を維持することにウェイトを置き、等方的に光を吸収する全く新しい物体や表面形成の創成に挑む。サイエンティフィックには、どれだけ薄い構造で波を完全に吸収して消す事ができるのかの極限を追求する。そのために伝搬光と直接結合しない共鳴プラズモンモードであるダークプラズモンを効率的に励起するメタマテリアル（以下ダークメタマテリアル）を考案し、その実現に取り組む。そして、光の「反射」と「吸収」といった最も基本的な光学現象を人工的に制御する手法の開発を通して、反射光や散乱光に邪魔されずに微弱な光を検出できる高感度なカメラや望遠鏡、分光器といった光学素子や光学機器の高性能化に貢献する。

ダークメタマテリアルの構造設計については、所属機関の設備であるスーパーコンピュータ上に電磁界解析環境を構築する。そして、等方的な光学特性を獲得するために必須である3次元的な構造を持つメタマテリアルの電磁気学的特性を解析できる大規模数値解析環境を整備する。

ダークメタマテリアルの試作については、等方的な特性を持つ3次元メタマテリアルの試作を目標とする。そのために、メタマテリアルが要求するサブ波長サイズの構造を自在かつ大量に作り出す技術を開発し、1cm角のサイズを持ち波長3～5 μm で動作する等方性3次元ダークメタマテリアルを試作する。さらに、数mスケールのサイズを持つメタマテリアルを加工するために光吸収特性を損なわない範囲で構造を簡略化すると共に、ナノインプリント法など形状の複製転写技術の検討を行いその実現可能性を検証する。試作するダークメタマテリアルの構造は、電子顕微鏡を用いて評価し、その結果を設計ならびに加工パラメータにフィードバックすることで、動作帯域のさらなる広帯域化を図る。

また、ダークメタマテリアル構造の表面を樹脂等でコートして、物理的な耐久性の向上を目指す。特に本研究では、樹脂層の付加によるメタマテリアルの光学特性の変化やその補正方法について検討する。

また、ダークメタマテリアルの光学特性を波長3～10 μm をカバーしてさらに広い波長領域にわたって網羅的に測定・評価するための分光計測装置を構築し、メタマテリアルの光吸収特性の入射角依存性や偏光依存性を計測してその特性を評価する。

1.1 研究開始時に設定した研究目標の達成度

まず、本研究の主目標である「1cm角のサイズを持ち波長3～5 μm 域で動作する等方性3次元ダークメタマテリアルを試作する」については、第2章でも述べるように、目的に合致した3次元ダークメタマテリアルの試作に成功した。また、ナノインプリン

ト法を用いた複製転写技術が有効に機能する事も実証し、メートルスケールの光吸収表面の実現可能性を明らかにできた。さらに、ダークメタマテリアルの光吸収特性を対象となる波長範囲においてポイントバイポイントで評価できる走査型赤外レーザー分光装置も計画通り構築した。これらの結果から、研究開始時に設定した研究目標は100%達成できた。1.3でも後述するが、これ以外にも、可視光域の発色体や単一共振器で広い帯域をカバーできる3次元螺旋構造共振器に関する成果などいくつかの目標を超える成果も得られた。本節では、年度毎の成果を列挙しながら研究期間全体について成果とその達成度をまとめる。

初年度(平成27年)の研究実施期間は、11月からの5ヶ月であった。初年度は3次元ダークメタマテリアルの構造設計の基盤となる電磁界シミュレーション環境の構築から研究を開始した。所内のスーパーコンピュータと研究室に既設のグリッドコンピュータシステム上に有限要素法(FEM)、有限時間差分領域法(FD-TD)、厳密結合波解析法(RCWA)、離散双極子近似(DDA)法の各計算アルゴリズムによる電磁界解析プログラムを構築した。計算機の実績評価を行い、1つの計算に割り当てるCPUのコア数が概ね10を超えると計算時間の短縮効果は頭打ちになることを突き止めた。そして実際の計算では1つのジョブに割り当てるコア数を10程度に抑えておき、同時に複数の波長の計算を平行して実行するのが最も効率が高くなると結論した。これらの知見を元に計算環境の最適化を図るとともに、本研究専用の計算機ノードを増設した。ここで構築した電磁界シミュレーション環境は、以降の3次元ダークメタマテリアルの構造設計の基盤設備となり、現時点でもメタマテリアルの研究において重要な設備として有効に機能している。初年度後半は、構築した計算機を利用して、リング状の共振器がシリコン基板表面に垂直に配置された3次元構造の光吸収メカニズムの解明を行い、そこからプロトタイプとなる3次元ダークメタマテリアルの共振器構造をデザインした。

計算機シミュレーションと平行して、3次元共振器の加工プロセスについても予備実験を開始し、金属薄膜の成膜手法が最終的な3次元金属構造の再現性に大きく影響を与えることを見出した。実験パラメータの最適化を行い、その結果図1-1に示すような、3次元ダークメタマテリアル構造の加工が可能となった。

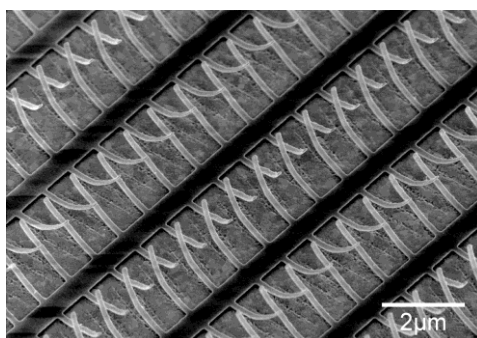


図1-1 試作した3次元ダークメタマテリアルの電子顕微鏡写真

さらに、3次元メタマテリアルの光学特性の評価手法についても既存設備のフーリエ変換型赤外分光器をベースとした装置を構築した。特に、計測中に照射される光によってメタマテリアルの温度が上昇し、その結果、メタマテリアルの光学特性が測定中に変化することを突き止めた。そこで、この温度変化の影響を抑制するために、ペルチェ素子を分光器の測定室内に導入し、さらにペルチェ素子を安定化させるためのチラーを用意して試料室の外からメタマテリアルの温度を一定に制御できるように改造した。その結果、メタマテリアルの赤外吸収特性を再現性良く測定することが可能となった。

2年目の平成28年度は、目標とした光吸収特性を実現するダークメタマテリアルの構造設計を継続して実施した。前年度構築した数値シミュレーション環境を最大限活用し、共振器リングの径や線幅などのパラメータを網羅的に変えて最適解を探索した。図1-2はその結果の一例で、共振器リングの径(D)と共鳴吸収波長の関係を示したものである。これらの解析結果から、大きな光吸収特性を実現するには、Q値の高い共振器が必須であることが明らかになった。また構造パラメータの調整だけでQ値の値を保ったまま共鳴波長を制御できることを突き止めた。一方Q値の高い共振器の動作帯域は狭いので、広波長帯域をカバーする光吸収体の実現には、共鳴波長の異なる共振器を組み合わせる必要があることを明らかにした。

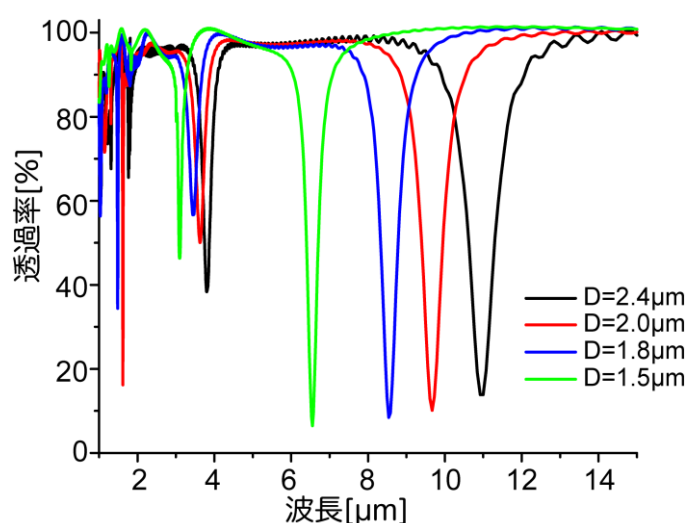


図1-2 共鳴吸収波長のリング径依存性の計算結果。

3次元ダークメタマテリアルを構成する共振器の材料には金を用いるが、金はシリコン基板表面に形成される自然酸化膜(シリカ層)との密着性が低いという問題がある。通常はこの問題を解決するためにクロムやニッケルなどの金属を基板表面に接着層として塗布するが、本研究で3次元メタマテリアルの加工に使用している手法では、立体構造を形成するために金構造の一部をシリコン基板から剥離しなくてはならないため、接着層を導入することができない。そこで、シリコン基板表面に形成される自然酸化膜

をバッファフッ酸で除去して金構造の密着性を高めるよう加工プロセスを修正し、最適な実験パラメータを追求した結果、図1-3に示すように、3次元ダークメタマテリアルの加工再現性を大幅に向上できた。

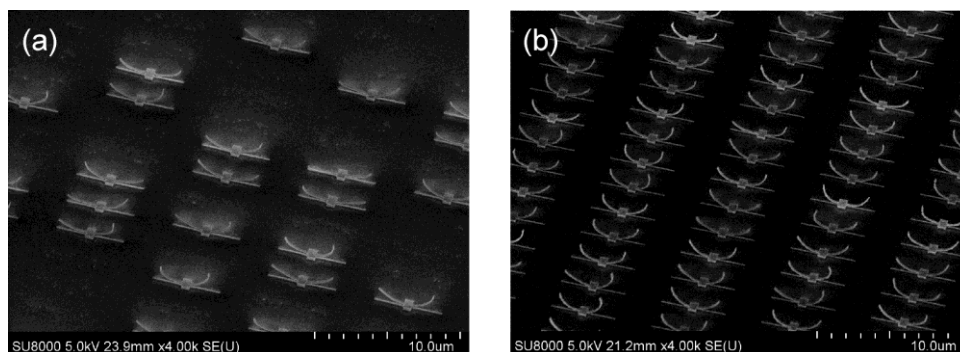


図1-3 シリコン基板表面の自然酸化膜除去プロセスの効果の比較。

(a)自然酸化膜除去無し、(b)除去あり。

また、次年度に計画しているナノインプリント法を用いた3次元メタマテリアルの大面積加工時の問題を洗い出すための予備実験として、シリコン基板表面に3次元ダークメタマテリアル構造を $0.5\mu\text{m} \times 2.3\mu\text{m}$ の周期で $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ の領域に加工する実験を行った。図1-4はその実験結果である。加工領域全面において共振器のサイズや配列周期、アーム部の湾曲率等に大きなバラツキは見られず、加工精度ならびに再現性が高いことを確認した。

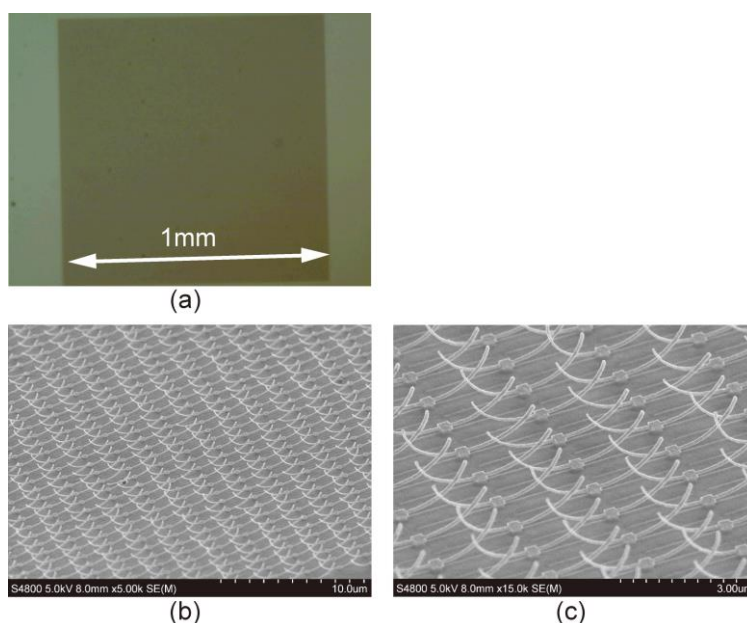


図1-4 1mm角3次元ダークメタマテリアルの試作実験結果。

3次元ダークメタマテリアルの光吸収波長を本研究の目的値である3～5 μm 帯域に合わせるために、リング構造のアーム長を変化させてその特性を評価した。そしてアーム長を500nm、750nm、1000nmに設定することで、3～5 μm 帯域に共鳴吸収波長が現れる事を確認した。図1-5は実際に試作した3次元ダークメタマテリアルの電子顕微鏡写真で、図1-6はそれぞれの透過スペクトルの測定結果である。

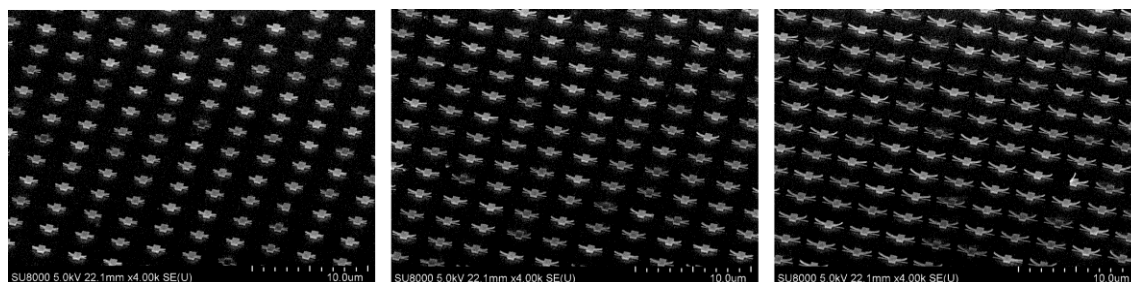


図1-5 アーム長 (L) 500 nm、750 nm、1000 nmの3次元ダークメタマテリアルの電子顕微鏡写真。

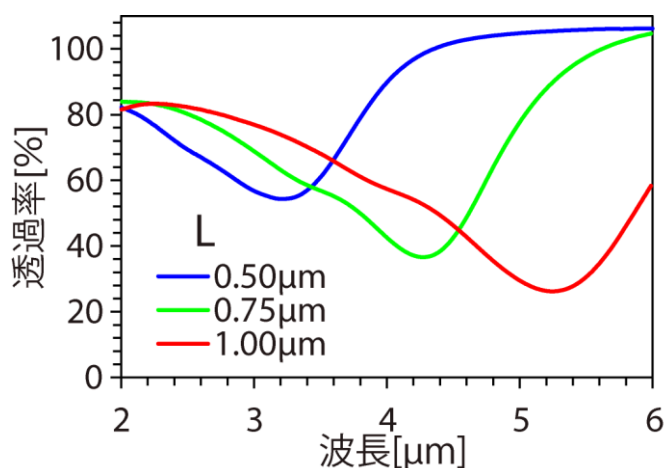


図1-6 アーム長 (L) 500 nm、750 nm、1000 nmの3次元ダークメタマテリアルの透過スペクトル。

図1-6ならびに構造設計結果から示唆されるように、単一の共振器構造では3～5 μm 全体をカバーすることができないため、3種類の共振器を集積化することで、広帯域化を試みた。図1-7は、作製したメタマテリアル構造の1つの電子顕微鏡写真とその構造の模式図である。図1-8は試作した集積化メタマテリアルの透過率スペクトルを示したものである。図1-8には、それぞれの共振器単体のスペクトルを計算機上で加算したのも併せて示している。これら両者を比較することで、3種類の共振器を集積化した構造では、わずかに光吸収特性が低下することが明らかになった。

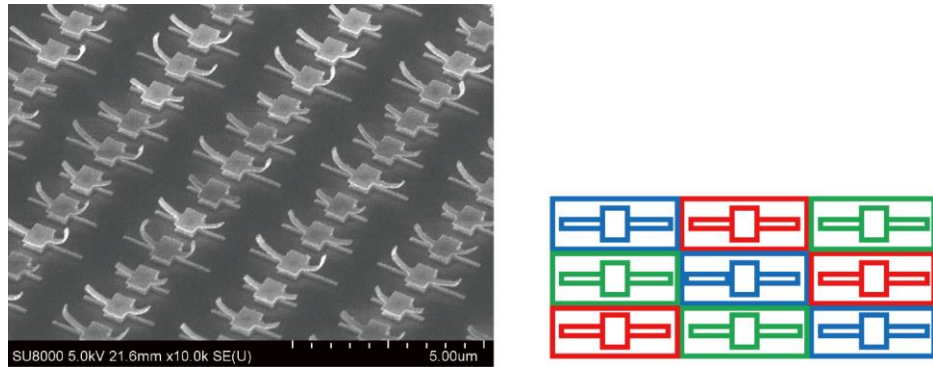


図 1-7 広帯域のための 3 種類のメタマテリアル共振器を集積化した試料

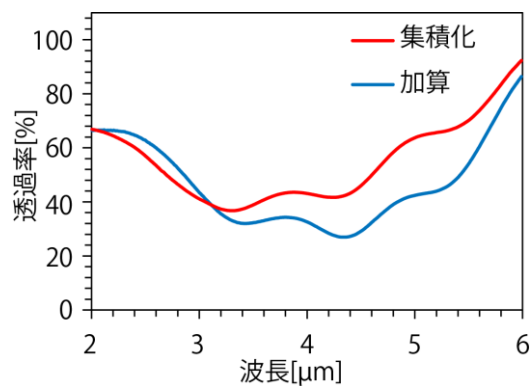


図 1-8 集積化メタマテリアルの透過率特性。赤線：3 種類の共振器を集積化したメタマテリアルの透過スペクトル。青線：3 種類のメタマテリアル共振器それぞれの透過率スペクトルを計算機で加算したもの。

広帯域化と平行して本研究の目標の 1 つである等方的な光学特性の実現についても、共振器を縦、横に配置した構造でこの目標を達成できるかどうかの検証実験を行った。図 1-9 はその電子顕微鏡写真で、図 1-10 は透過率スペクトルである。共振器を縦横に配置することで、入射光の偏光を回転させてもメタマテリアルの光学特性は変化せず、等方的な特性が得られていることを実験でも実証できた。

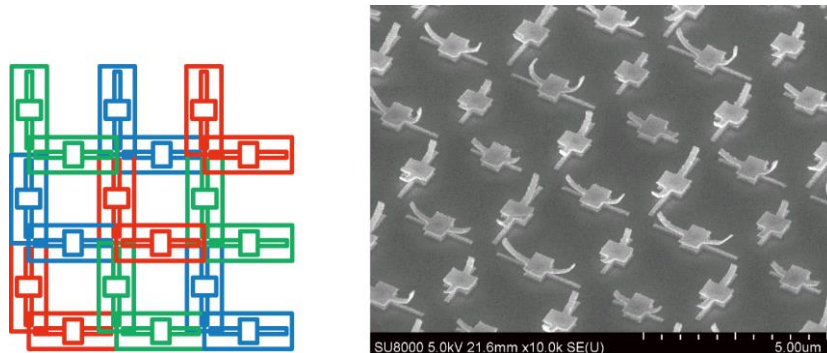


図 1-9 等方的光学特性を実現する 3 次元ダークメタマテリアル構造。

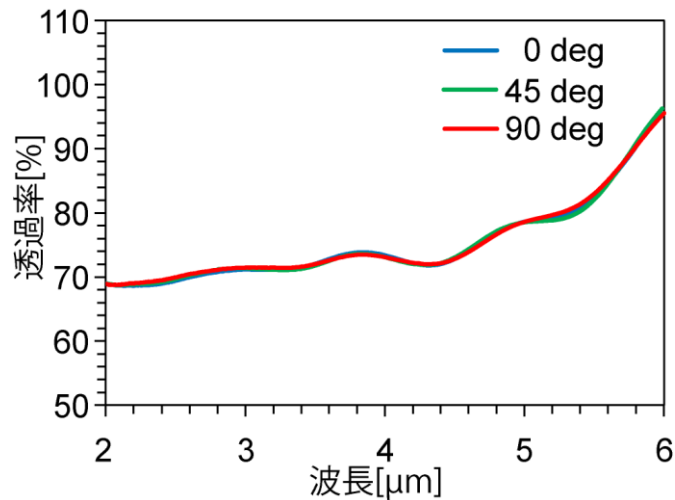


図 1-10 等方性メタマテリアルの透過スペクトルの偏光依存性。

これと平行して、大面積のメタマテリアルの光学特性をポイントバイポイントで測定して、加工エリア内の特性のバラツキ等を検証するために、コンピュータ制御で波長掃引が可能な中赤外量子カスケードレーザーを購入し、これを光源としてメタマテリアルの光学特性の評価システムを構築した。

平成 29 年度の研究成果については、第 2 章とのオーバーラップを最小限にするため成果の列挙にとどめる。

共振器間の相互作用も考慮した電磁界シミュレーションを実施して、光吸収特性を低下させる共振器相互作用を抑制する共振器の配置方法を明らかにした。そして、ピーク波長で理論値として 100%、実験でも 99.5% の光吸収特性を実現することに成功した。

屈折率の大きなシリコン基板を選択的にエッチングすることで、同じサイズの金属構造でもその動作周波数を短波長化することに成功した。

ナノインプリント法を用いて 3 次元ダークメタマテリアルを構成する共振器パターンを複製転写できることを実証し、大きな面積を持つダークメタマテリアルの実現可能性を明らかにした。

ナノインプリントのモールドの複製・タイリングを用いた大面積化技術において 1 つの指標となる 1 cm 角のダークメタマテリアルパターンを作製し、研究目標に掲げた光吸収特性を満足する 3 次元ダークメタマテリアルの試作に成功した。

リング構造が基板表面に自立した 3 次元ダークメタマテリアル構造においても、それを保護する樹脂層を付加できることを実験的に示し、実際のアプリケーションにおいて危惧された構造の脆弱性の問題を解決できることを実証した。

1.2 研究課題終了後の将来性

3年間の研究の結果、3～5 μm の波長域で機能する赤外光吸収メタマテリアルを1 cm角という従来にないサイズで実現することができた。この赤外光吸収メタマテリアルは、赤外光の無反射表面としてそのまま利用できる他にも、「高い光吸収効率を持つ物体は、同時に高効率な電磁波輻射体である」という放射エネルギーにおけるキルヒホッフの法則により、高効率な赤外光源としても機能し、従来の素子とは全く異なる原理と効率で動作する新しい光源としての利用が想定される。また、本研究とは独立に研究を進めている赤外分光法に関する研究では、余計な背景光を赤外吸収体メタマテリアルを用いて抑制することで、極微量の分子の赤外スペクトルを高い感度で検出する技術を開発している。1 cm角サイズの赤外吸収メタマテリアルは、この研究においても実際のセンサーデバイスの実現につながる大きな技術的ブレイクスルーであり、化学、生物学、医学、薬学、材料科学を含む広い分野における極微量分子の高感度検出技術のキーテクノロジーとして活用できる。実際、我々は既に赤外吸収メタマテリアル技術を利用して、アト(10^{-18})～zepto(10^{-21})モルの極微量分子の赤外スペクトルの検出に成功しており、本研究成果はそれに直接貢献できる技術である。

また、副次的な成果として得られた可視光域の発色体は、光の波長のわずか1/20程度の厚さの構造で光を捕捉して色を生み出す新しい構造である。そして異なる色に対応する構造を集積化することで、黒色の実現できることも実証できた。この発色体は従来とペイントと比較して1/500程度の膜厚しかなく、重量も1/500程度と軽量であるので、既に大型望遠鏡の内壁の黒色塗装等への応用についても問い合わせがあり、今後具体的な応用研究を積極的に推進する予定である。

本研究で作製した3次元リング共振器は、bianisotropicな特性を持ち、光の電場と磁場の両方との相互作用に加えてそれらの交差（電場による磁気応答、磁場による電気応答）特性も持つ。本研究で構築した電磁界シミュレーション環境は、これらを網羅的に取り扱う事が可能であり、従来の光学では扱わなかった物質の磁気応答特性を取り入れた新しい光学技術とそれを利用したデバイスの開発に貢献できる。引き続き、この計算機システムを積極的に活用した研究を推進する予定である。

1.3 副次的効果や目標を超える成果

本研究を通して目標に掲げた3次元ダークメタマテリアルの実現以外にもいくつかの副次的な結果を得ることができた。本節ではそのうち主なものについて述べる。

1) 共振波長の異なる共振器の集積化による帯域の拡大

一般に、物質の複素屈折率の実数部を制御するメタマテリアルでは、動作波長の異な

るメタマテリアルの構造を集積化しても、その動作帯域を広げる事はできず、その効果は常に否定的なものとなる。すなわち、波長Aで動作するメタマテリアルと波長Bで動作するメタマテリアルの構造を融合して集積化すると、どちらの波長における特性も失われてしまう。しかし、複素屈折率の虚数部、すなわち消衰係数を制御したメタマテリアルにおいては足し算が可能で、異なる動作波長を持つ構造の集積化による広帯域化が可能であることを理論ならびに実験の両方から実証することができた。これは、コロンプスの卵的な成果であるが、これまでにこの事実を実証した報告はなく、またこのアイデアによって目標とした特性を持つダークメタマテリアルが実現されたので、当初の計画にはなかったが本研究の成果全体の基礎にもなった重要な成果である。

2) 可視光全域をカバーする高明彩度発色体の実現

本研究は、波長3～5 μm の赤外光領域にフォーカスし、その光を選択的に吸収するデバイスの開発に関する研究であったが、可視光領域においても同様の技術を適用することにより、可視光全域をカバーする発色体を実現することに成功した。この研究成果は、主に最終的に再現できた「色」に焦点を当ててアピールしているが、科学的には、従来光吸収構造として知られていた Metal-Insulator-Metal 構造ではなく、より加工が簡単なパッチ状の Insulator 構造の表面に金属を塗布しただけの構造でも十分な光吸収特性が得られることを実証した点に価値があり、これは研究開始時には予想していなかった現象である。また、赤、青、緑色の3つの構造の集積化による黒色の実現結果は、1) で述べた光吸収特性は足し算ができるというアイデアを実証した成果としても、本研究の実行を副次的にサポートする成果であった。

3) 非対称性を導入することで bianisotropy を制御したメタマテリアル

先にも述べたように本研究で利用した金属リング共振器は、磁場と電場の両方と相互作用する。一般にはこれら2つの作用を分離して評価するには、金属リングと入射光とを特殊な方位に配置しなければならない。例えば、リングの一部が切れた共振器の場合、切れ目に対して真横から光が入射するような構成にすれば電場との相互作用は抑制できるが、従来はこのような構造を加工することが極めて困難であった。この問題に対して、第2章図2-23に示すように、金属リングを基板に固定するためのアンカーパッチの位置をリングパターンに対して非対称に配置することで、目的とする構造が可能であることを着想し、実際にそのような構造を試作することで、光の磁場のみに選択的に応答する特殊なメタマテリアルの実現と、その光学的な特性の評価に成功した。

4) 3次元螺旋構造を持つ広帯域光吸収共振器

第2章でも述べるように、本研究では動作周波数の異なる共振器を複数集積化することで動作帯域の拡大を図った。研究期間の終盤に、円偏光に応答する光吸収メタマテリ

アルを検討し、その構造として図 2-2 2 に示すような螺旋状の構造を持つ共振器を作製してその光吸収特性を測定したところ、単一の共振器構造で当初の目標値を大幅に超える広い帯域と高い光吸収特性を持つ事を見いだした。

5) 超高感度赤外分光技術への応用

本研究とは、平行かつ独立に進めていた赤外分光法の高感度化に関する研究に、本研究の成果である光吸収メタマテリアル技術を導入し、さらにマイクロ／ナノ流路と組み合わせたハイブリッドなデバイスを試作したところ、赤外分光法において問題になる不要な背景光をメタマテリアルによって抑制し、高い信号／背景光比（S／B 比）で極微量の分子の赤外スペクトルを検出できることを見いだした。この成果は、3次元ダークメタマテリアルの応用が、単なる光吸収体に留まらず、分子検出デバイスなど幅広い分野に応用できることを確認できた計画目標を大きく超えた成果である。

1. 4 論文、特許、学会発表等の研究の成果

研究期間全体を通して、7 報の国際学術雑誌への原著論文の発表と、5 件の国際会議（うち 4 件は招待講演）、1 件の国内会議での成果発表を行った。また、1 件プレスリリースを行い、9 件の新聞記事に取り上げられた。特許出願に関しては、本研究の開始前にその基礎となるアイデアについて特許出願合計 2 件を完了していたため、本研究期間内には新たな特許の出願は行わなかった。

1. 5 研究実施体制とマネジメント

研究の実施は、代表者の田中と本研究予算で雇用した博士研究員 1 名の合計 2 名が中心となって実施し、研究室内外の他の研究員、大学教員に適時協力を求めながら研究を進めた。全体としてはコンパクトな体制で研究を進め、その分風通しが良く高い効率で研究が実施できたと考えている。

1. 6 経費の効率的執行

研究の実施においては、研究室の既設設備や研究所内の共同利用機器を最大限利用した。特に、ダークメタマテリアルの試作実験のほとんどを占める電子ビーム描画装置は、所内の設備を最大限利用することで予算を最小限にとどめた。設備備品については、赤外分光測定に必要となる光学素子、精密レーザー分光測定のための波長可変赤外レーザーや高精度モーターステージ、メタマテリアルの構造設計のための電磁界シミュレーション用の計算機など、研究の実施に必須となる装置の購入に限定した。設備備品と博士研究員の雇用費以外には、メタマテリアルの作製に必須となる、貴金属ならびにシリコンウエファやフッ化カルシウム基板、電子線リソグラフィ用のレジスト材料、導電性ポリマー材料などの消耗品に限定するなど予算の効率的な執行を徹底した。

2. 平成29年度（報告年度）の実施内容

2.1 実施計画

①大面積化に向けた構造設計

平成27年度に構築した計算機環境を引き続き利用して、大面積化を考慮した3次元ダークメタマテリアルの構造設計を行う。3～5 μm の波長全域で50%(-3dB)以上、吸収ピーク波長では75%(-6dB)以上の吸収特性を維持しながらも、ナノインプリント法によるパターン複製における位置精度ムラなどに対応できる3次元ダークメタマテリアルの素子構造や素子の配列方法を決定する。そのために、素子のサイズや配列間隔に加工精度に起因するランダムな寸法ズレを導入して光学特性を計算し、それらの影響を受けにくい構造を探す。

②ナノインプリント装置の立ち上げ

①で決定した3次元ダークメタマテリアルの構造をステップアンドリピート[†]で複製して大面積化する。そのためにナノインプリント法を利用した加工装置を立ち上げる。この装置では、3次元ダークメタマテリアルのパターンを隙間無く転写するために、紫外線硬化樹脂を利用した光インプリント法を利用する。装置の立ち上げと平行して、紫外光が透過する基板で3次元ダークメタマテリアルのモールドを作製する。このモールドは電子ビームリソグラフィ法と反応性イオンエッチング法を用いて試作する。モールドの試作とそれを用いたナノインプリント転写実験を繰り返し行い、最適な加工条件を洗い出す。

③1cm角ダークメタマテリアルの試作

構築したナノインプリント装置を利用して、研究期間終了までに1cm角の面積を持つ3次元ダークメタマテリアルを試作する。試作した3次元ダークメタマテリアルの光学特性は、既設のFT-IR分光器と平成28年度に構築した波長可変中赤外レーザーを利用した分光装置を併用して、その反射スペクトルを測定することで評価する。特に、場所毎の特性のムラなどを詳細に検討するには試料全体を走査しながら各点毎の光学特性を評価する必要がある。また光の入射角依存性の評価も必要である。そのために、試作した3次元ダークメタマテリアルを回転・走査するための自動ステージを購入して評価システムに組み込み、場所毎のムラについては縦横1mm間隔で合計100点、入射角依存性については10～80度の範囲を1度毎に測定・評価する。

④メートルスケールの大面積化の検討

1cm角の3次元ダークメタマテリアル基板を元に、これをタイル状に配列することで、メートルスケールの大面積化が可能かどうかを検討する。外部企業が提供しているナノインプリントモールドの複製拡大技術などの利用を検討する。

2.3 研究成果の説明

①大面積化に向けた構造設計

平成28年度の研究において、3次元ダークメタマテリアルの光吸収波長帯域を拡大するために、異なる共鳴波長を持つ構造を集積化する手法を試み、実際に光吸収帯域が拡大されることを確認した。しかし集積化後の光吸収特性を見ると、それぞれの共振器構造が単体で存在する場合より、その光吸収量がわずかに低下することが判明した。その主な原因は共振器間の相互作用であり、この結果から、共振器の集積密度を保ちながら共振器同士の相互作用を低減させる配置方法の最適化が重要であることが明らかになった。そこで今年度は、この共振器間の相互作用を自由電子間のクーロン力で記述した解析を行った。そして、図2-1に示すように共振器が正方向格子状に配列された場合と、交互にインタレース状に配列された2つの配置方法を比較した。さらに共振器内部に励起されるプラズモンモードにも着目し、金属リングを2つに分割することで基本モードの励起を抑制した共振器についても考慮し、それぞれの組み合わせ全4パターンについて実験ならびに計算機シミュレーションで比較検討した。それぞれの結果を示したのが図2-2である。**y方向の共振器間隔 (P_y) に対する吸収率の変化を示す。**結果から正方配列に比べてインタレース配列の方が共振器の相互作用を抑制でき、また励起モードの比較では共振器を2つに分割して高次のモードを励起した共振器の方が相互作用を抑制できることを明らかにした。そして、分割共振器をインタレース配列した3次元ダークメタマテリアルでは、その共鳴波長においてシミュレーションで100%、実験でも99.5%の光吸収を実現できる事を確認した。**一方、共振波長での光吸収を高めると帯域が狭くなるため、1種類の共振器構造のみで3~5 μm 帯全域で50%以上の吸収率を実現することは難しく、複数の共振器構造の複合化が必要であることがわかった。**

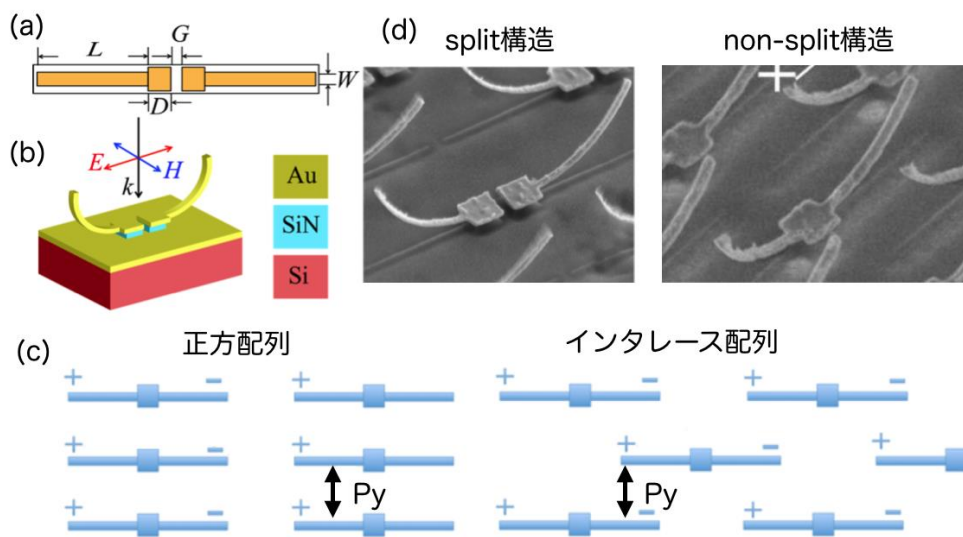


図2-1 共振器相互作用の解析と抑制のための共振器配置等の検討モデル。

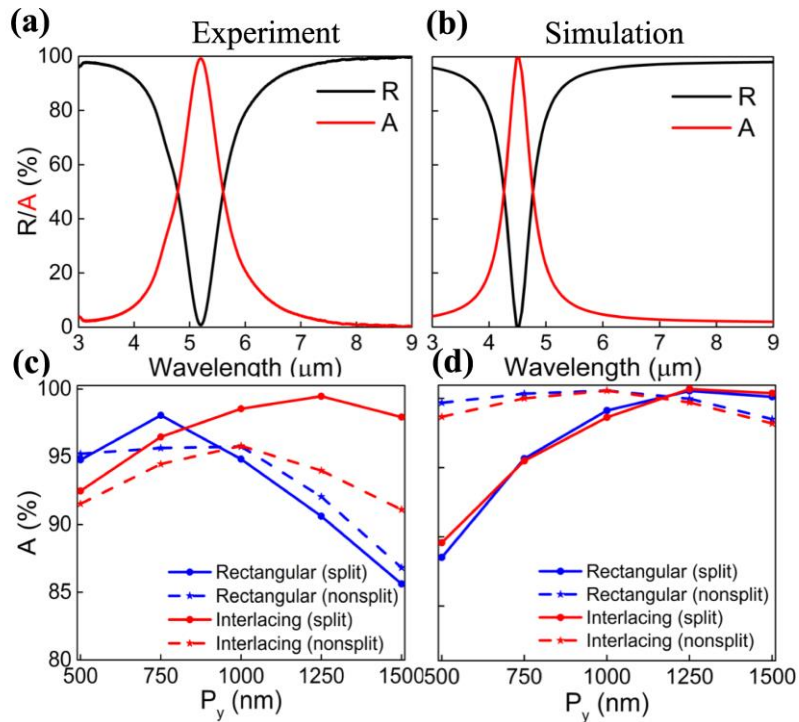


図 2-2 実験結果ならびに計算機シミュレーション結果。

メタ材料の作製過程では、サイズが微細になればなるほど加工が難しくなるという傾向がある。そのため動作周波数が同じならできるだけ大きな構造の方が加工が容易になる。この動作周波数を決める要因の1つがメタ材料の構造をサポートするための基板の存在である。特に本研究で利用する加工手法では、反応性イオンエッチングによってシリコン基板の表面をエッチングすることで立体的な構造を形成するが、シリコンは比較的屈折率の高い物質であり、この基板の屈折率の影響でメタ材料の動作周波数が長波長化してしまうという影響があった。そこで、図 2-3 のようにメタ材料の共振器構造の直下にある不要なシリコン基板をエッチングによって除去することで、動作波長の長波長化を抑制することを考案し、その有効性を実験ならびに数値計算によって検証した。実験では、図 2-4 に示すような、矩形金ナノパッチ構造を用い、その下部のシリコン基板を反応性イオンエッチング法で除去することで、共鳴波長の変化を検証した。図 2-5 がその結果である。エッチング時間と透過スペクトルの関係(図(a))、ならびにエッチング時間に対応するエッチング深さと吸収ピーク波長の関係(図(b))を示した。エッチング時間を増やすにつれて共鳴波長が短波長化することを確認した。さらに実験では4分程度のエッチングで共鳴波長は変化しなくなり、その波長は金属構造が真空中に浮いている状態(図(b)の赤線、シミュレーション結果)とほぼ同じになること、すなわちシリコン基板の存在を無視できるレベルにできることを確認した。

当研究で作製した3次元メタマテリアルでは、共振器の形成のために基板のエッチングを行う。その結果共振器構造は中央部以外シリコン基板から剥離されているため、本結果と同様の基板エッチングによる共振波長の短波長化の効果を利用していると結論した。

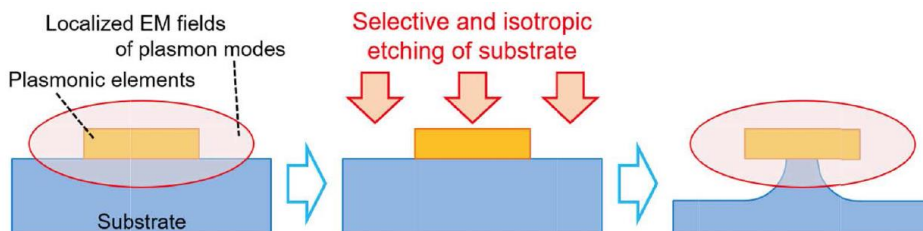


図 2-3 基板エッチングによるメタマテリアルの動作波長の短波長化。

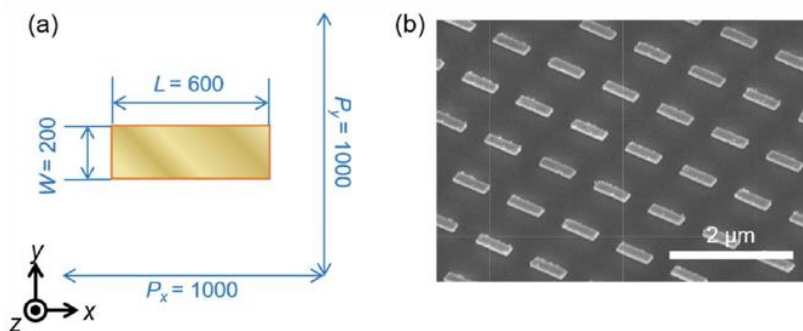


図 2-4 矩形金ナノパッチ構造

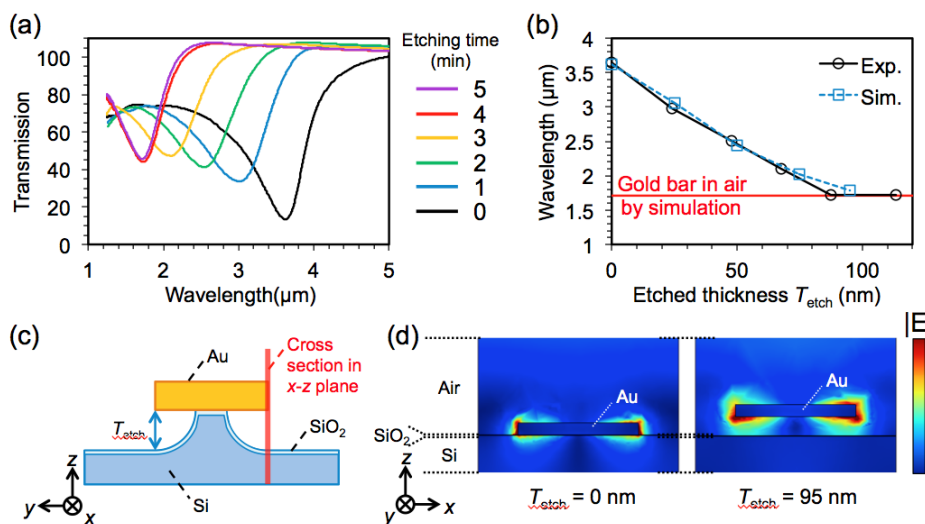


図 2-5 実験結果ならびに電場計算結果。

②ナノインプリント装置の立ち上げ

我々が開発した3次元ダークメタマテリアルの加工技術の重要なポイントの1つは、シリコン基板の表面に形成した2次元の金属パターンから自己組織的に立体的なリン

グ共振器構造を形成できるという事である。この特徴を利用すれば、ナノインプリント法を用いてメタマテリアル構造を複製してデバイス面積の拡大化ができるはずである。そこでこのプロセスの実現可能性を研究室に既設のナノインプリント装置を利用して検証した。電子線描画法でメタマテリアル構造を描画してシリコンモールドを作製した。そして、同じくシリコン表面に塗布した環状オレフィンコポリマー（COC樹脂）に熱インプリント法を用いて転写する実験を行った。転写したパターンに金薄膜を蒸着後、リフトオフ法で金属パターンを作製した。作製したモールドのサイズは1mm角であった（図2-6）。実験では、インプリントプロセス中の印可圧力や温度勾配等を最適化した。図2-7、2-8は、転写後の金属構造の電子顕微鏡写真である。これらの実験の結果、高い精度と均一性で3次元メタマテリアルの基本パターンとなる2次元構造を複製転写できることを確認した。

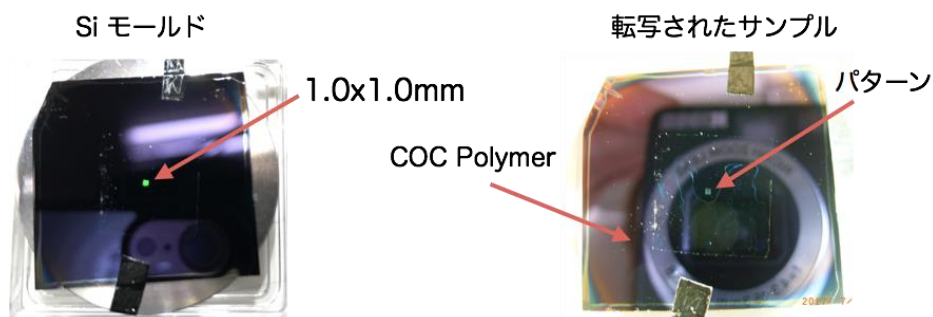


図2-6 試作したナノインプリント用シリコンモールドとCOC樹脂薄膜へのパターン転写結果。

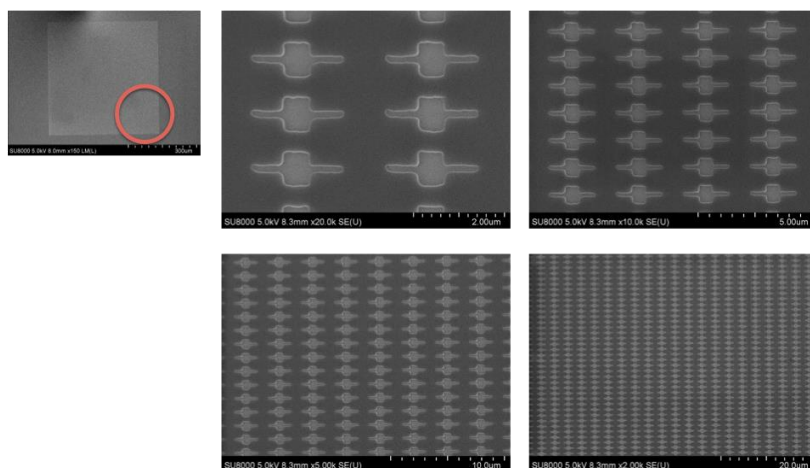


図7 転写複製されたメタマテリアルの構造パターン。

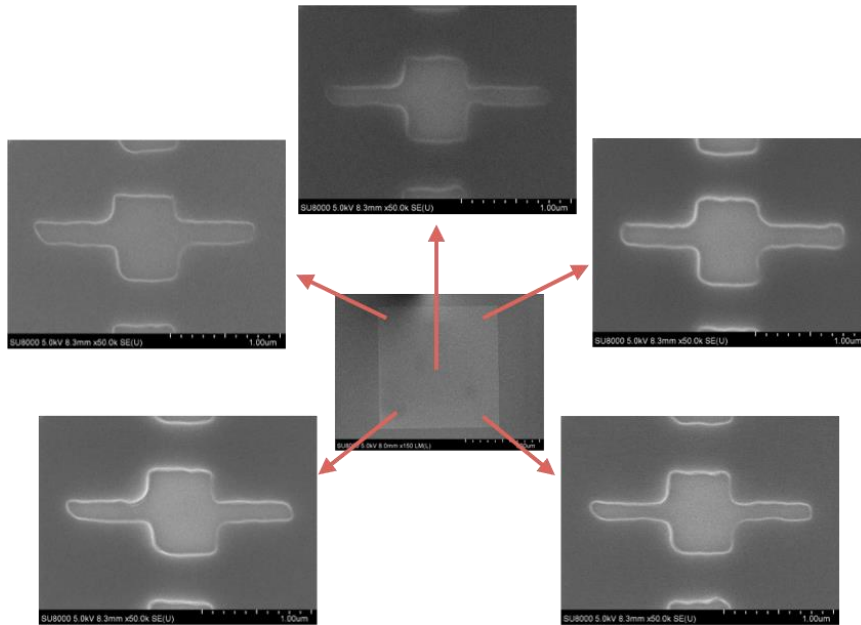


図 2-8 各点毎の転写パターンの比較。モールド内全域において均一かつ高い再現性でパターンが複製転写できていることがわかる。

③ 1 cm角ダークメタマテリアルの試作

本研究プロジェクトの到達目標である「波長 3.0～5.0 μm の全域で 50% 以上、吸収ピーク波長では 75% 以上の吸収特性」を持ち 1 cm 角のサイズを持つダークメタマテリアルの試作を行った。また、試作したダークメタマテリアルの光学特性のバラツキを検証するために、図 2-9 に示すような波長可変量子カスケードレーザーを用いた走査型レーザー分光光学系を構築して、サンプル内の複数の点でその反射スペクトルを測定して評価した。

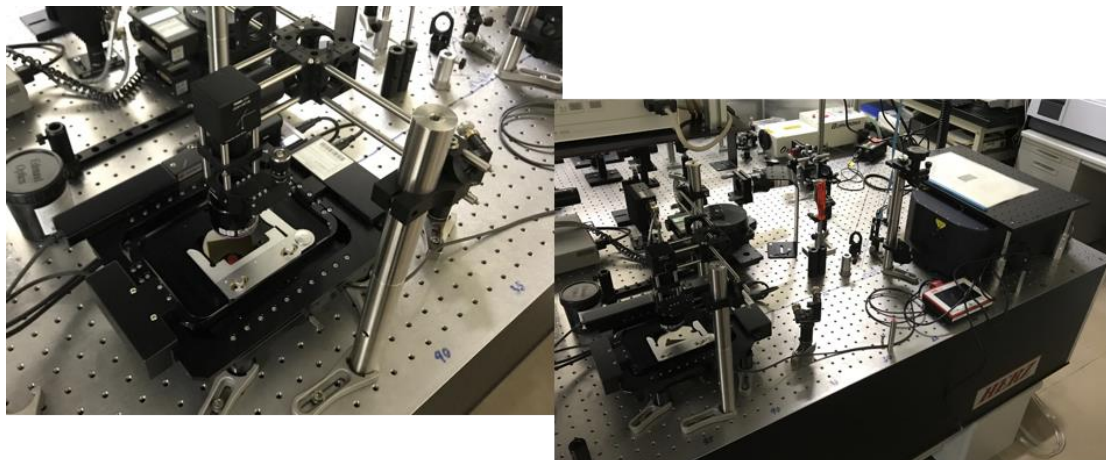


図 2-9 量子カスケードレーザーを用いたメタマテリアルの光学特性評価装置。

高速電子ビーム描画装置を利用して、1 cm角の領域全面に3次元ダークメタマテリアル共振器が集積化された構造を試作した。まず、3つの異なる共振周波数を持つ共振器をインタレース配列で集積化した3次元ダークメタマテリアル（Type-A）を設計し、その構造を1 cm角の領域全面にパターンニングした。試作した3次元ダークメタマテリアルの写真が図2-10で、その電子顕微鏡写真が図2-11である。共振器1つ1つの構造が精度良く、また構造のバラツキもなく高い均一性で加工できていることが確認できた。また、この3次元ダークメタマテリアルの反射スペクトルを測定した結果が図2-12である。光の入射角は5度である。図2-12には、1 cm角内の異なる8点のスペクトルの測定結果を示している。多少のバラツキはあるものの、スペクトル形状はほぼ一致しており面内の光学特性の均一性も高い事が確認できた。また、目標とした光吸収特性も満足できていることを確認した。

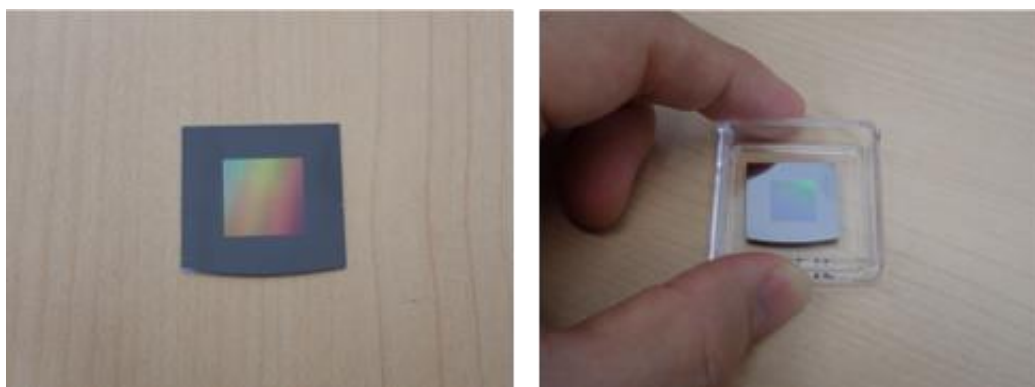


図2-10 試作した1 cm角3次元ダークメタマテリアル。

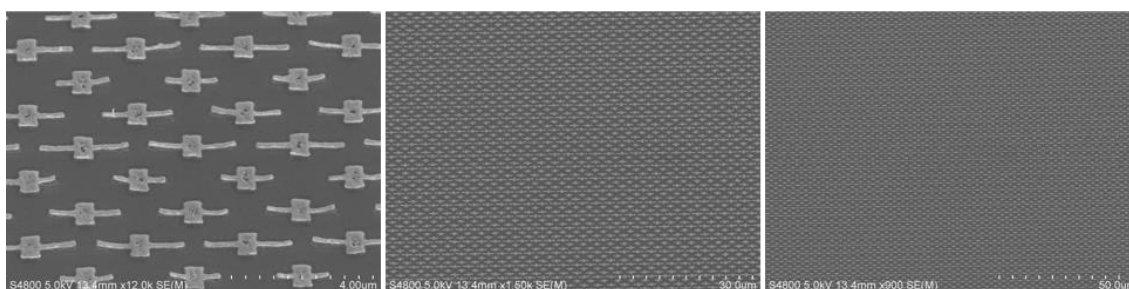


図2-11 1 cm角3次元ダークメタマテリアル（Type-A）の電子顕微鏡写真。

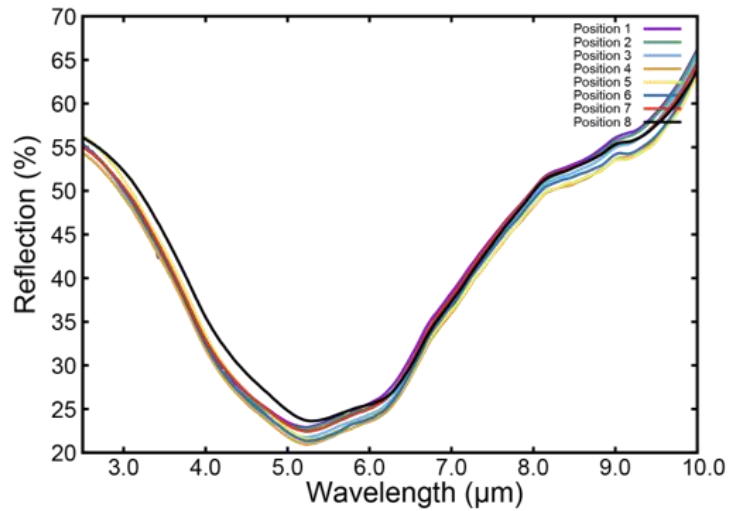


図 2-1 2 3次元ダークメタマテリアル (Type-A) の反射スペクトル。

次に、偏波依存性を除去するために、金属リング構造が十字型に組み合わされた構造をやはり動作波長を変えながら3種類集積化した構造 (Type-B) を設計し、これを実際に試作してその特性を評価した。試作したダークメタマテリアルの構造の電子顕微鏡像を図 2-1 3 に示す。個々の共振器の加工精度ならびに面内の均一性は先の構造と同様高い再現性が実現されていることを確認した。この試作デバイスでは、直交する2つの直線偏光を照射して、その偏波依存性を検証した。測定した赤外反射スペクトルを図 2-1 4 に示す。試料内の異なる6点について、それぞれ縦横2方向 (0度と90度) の直線偏光を照射した場合の合計12の反射スペクトルを示す。光の入射角は5度である。偏波方向に依らずほぼ同一形状の反射スペクトルが得られており、共振器構造を十字型に配列することによる効果を確認することができた。ただこの構造では、目標とした光吸収特性には届かず、波長4.0 μm以下の短波長領域において吸収特性が50%を下回る結果となった。これは、この構造では十字形の共振器の先端同士が近づく事で、共振器相互作用が大きくなって共鳴波長が長波長シフトして最も強い光吸収波長が7.0 μm付近にシフトしたためであると結論した。

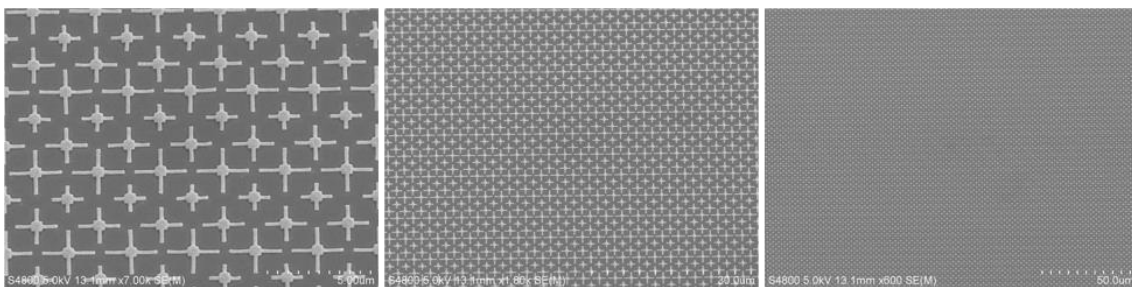


図 2-1 3 1 cm角3次元ダークメタマテリアル (Type-B) の電子顕微鏡写真。

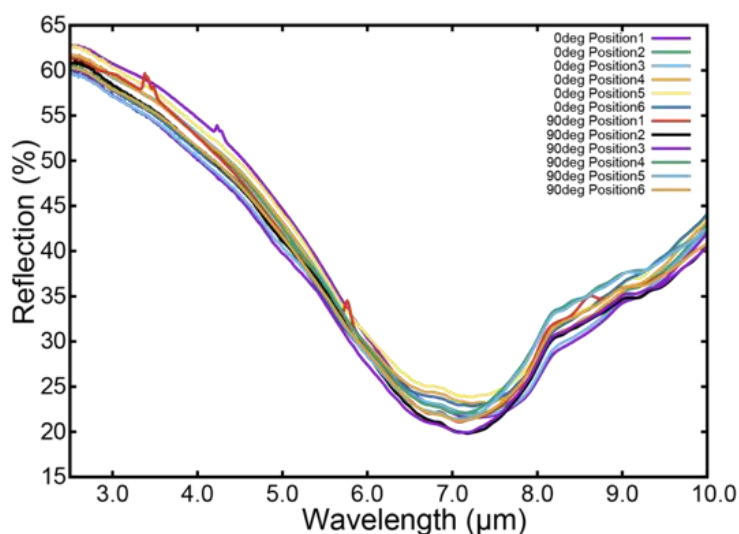


図 2-1 4 3次元ダークメタマテリアル (Type-B) の反射スペクトル。

そこで、光吸収特性を偏光依存性の両方を両立させた構造として、十字形状の共振器を45度回転させて“×”パターンとし、さらに共振器の集積度を上げるため、十字共振器間にも直線状の共振器を配置したパターン (Type-C) を考案・試作した。その構造の電子顕微鏡像を図 2-1 5 に示す。これらの観察結果から先に述べた2つのメタマテリアルと同様に、高い加工精度と均一性が保たれていることが確認できる。このデバイスの反射スペクトルの測定結果が図 2-1 6 である。光の入射角は5度である。面内の異なる8点について2方向の直線偏光を照射した場合の合計18のスペクトルをプロットしてある。測定場所毎に多少の揺らぎはあるものの、均一なスペクトルが得られており、また光の偏波方向にも依存しないことが確認できた。また、吸収特性についても、3.0~5.0 μmの範囲内で50%を大幅に超える光吸収が得られており、また5 μm付近では75%以上の吸収率が得られている。これらの結果から、研究目標に掲げた仕様を満足する3次元ダークメタマテリアルを1cm角のサイズで試作できた。

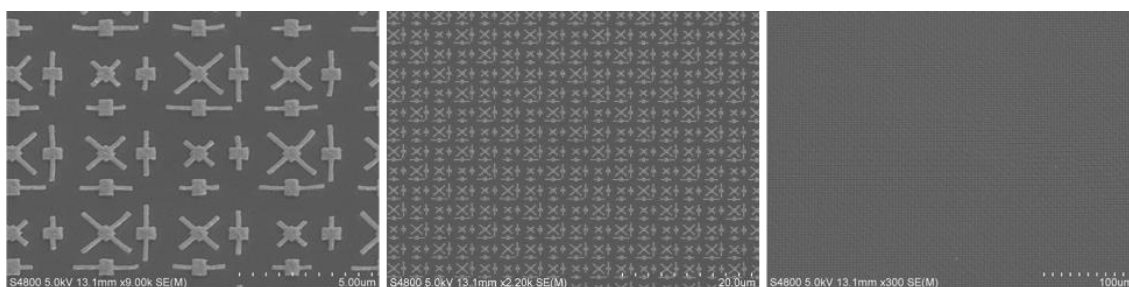


図 2-1 5 1 cm角3次元ダークメタマテリアル (Type-C) の電子顕微鏡写真。

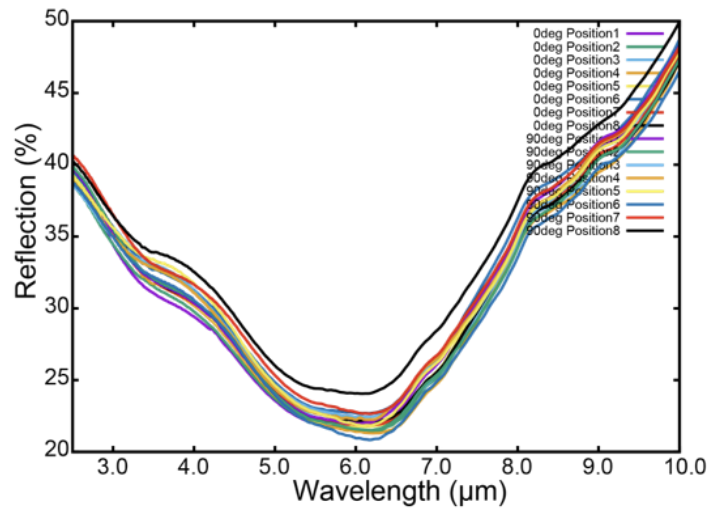


図 2-1 6 3次元ダークメタマテリアル (Type-C) の反射スペクトル。

また、試作した3次元ダークメタマテリアルの反射スペクトルの入射角依存性についても測定を行った。図 2-1 7 は、3次元ダークメタマテリアル (Type-C) について、入射角を変えながら測定した結果のうち、入射角 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 度の反射スペクトルを示したものである。入射角 70 度までの範囲では、6 μ m 付近を中心とする吸収バンドはほぼ変化せず、試作した3次元ダークメタマテリアルが入射角に依らず目標値を満たす吸収特性を持つことを確認した。また、入射角が大きくなると、波長 9 μ m 付近に新たな吸収ピークが確認された。なお、70 度以上入射角については、サンプルホルダーが光を遮蔽するため測定できなかった。

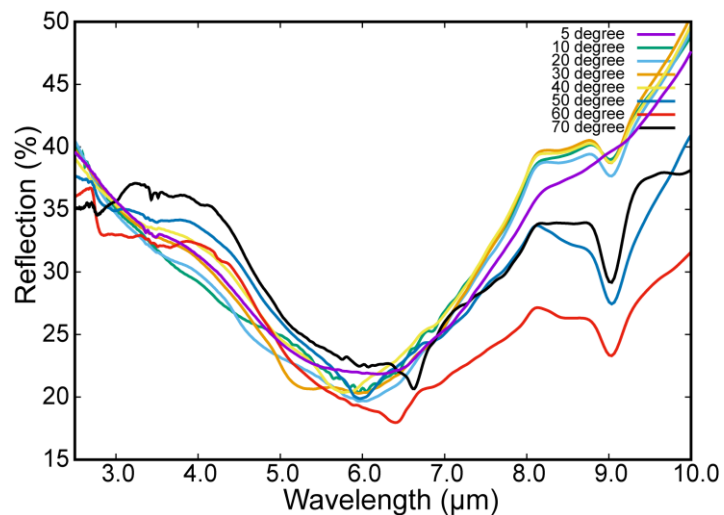


図 2-1 7 3次元ダークメタマテリアル (Type-C) の反射スペクトルの入射角依存性。入射角 5 度のグラフは、図 2-1 6 の偏光角 0 度、Position 1 のデータと同じである。

④メートルスケールの大面積化の検討

我々が開発した3次元メタマテリアルの加工法では、電子ビームで描画するのは2次元パターンのみで、3次元の共振器構造は基板のエッチングにより自己組織的に形成される。「②ナノインプリント装置の立ち上げ」で述べたとおり、本研究では1 mm角のナノインプリント用シリコンモールドを試作し、これを用いてメタマテリアルの2次元パターンを複製転写できることを確認した。

また、「③1 cm角ダークメタマテリアルの試作」では、高速電子ビーム描画装置を用いて1 cm角のダークメタマテリアルの構造を直接描画し、そこから作製した3次元ダークメタマテリアルが目的とする吸収特性を有することを実証した。

ナノインプリント技術については、既に国内外のいくつかの企業が、ナノインプリントモールドの複製とタイリングによる大面積化技術を開発しており、1 cm角のマスターモールドがあれば、それをメートルスケールにまで拡大できることが実際に示されている。

これらの結果から、実験で示した1 cm角のメタマテリアルパターンをマスターモールドとし、ナノインプリント技術で複製・拡大すれば、メートルサイズ以上の面積を持つ3次元ダークメタマテリアルが実現可能であると結論した。実際の大量メタマテリアルの加工には、構造のパターニングだけでなく、その後のエッチングプロセスなどの均一性の確保も必要であるが、これらの技術は、既に大画面ディスプレイパネルの製造等を通して開発されているものも多く、技術的な障壁にはならない。

⑤3次元ダークメタマテリアル表面への保護樹脂層の付加とその光学特性の評価

3次元ダークメタマテリアルの表面にその構造を保護する樹脂層の付加実験を行った。試作した3次元ダークメタマテリアルに電子ビームリソグラフィのレジスト用のPMMA樹脂をスピコート法で塗布した。実験では、幅(W)100 nm, 150 nm, 200 nmとアーム長さ(L)500 nm, 750 nm, 1000 nmの組み合わせ全9パターンについて検討を行った。まずPMMA膜が硬化してから、その構造を電子顕微鏡で観察した。その結果を図2-18に示す。この電子顕微鏡像は二次電子像であるが、リングの先端部分がわずかにPMMA膜から出ているか、もしくはPMMA膜表面の浅い領域にあるため2次電子の放出量が多く先端部分が白く観察されている。またL=500 nmの観察像ではPMMA層の膜厚が薄いため、わずかに内部のリング形状も観察されており、これらから、PMMA膜の塗布をしてもメタマテリアルの3次元構造は破壊されず、その形状を保ったまま保護層が塗布できていることが確認できた。

次に、この試料の赤外透過スペクトルを測定した。その結果を図2-19に示す。図には、比較のためにPMMA膜塗布前のスペクトルも併せて示した。まずPMMA膜塗布前は、いずれの試料においても波長3~5.5 μmの範囲に金属リングによる共鳴光吸収に由来する透過率の低下が観察できた。一方、PMMA膜塗布後の試料では、金属

リングによる光吸収に由来する吸収ピークは、PMMA層の屈折率のために長波長側にシフトした。また、この吸収ピークに加えて、PMMA分子に由来する光吸収線や両者の共鳴相互作用に起因するスペクトルが観察された。

$L = 500 \text{ nm}$ の構造では、金属リングの吸収波長が $3.5 \sim 4 \mu\text{m}$ であるのに対し、PMMA分子の $\text{C}=\text{O}$ の伸縮運動に対応する吸収線（波長 $5.7 \mu\text{m}$ ）が離れているため、それぞれの吸収バンド（透過率の低下）が独立して観測されている。一方、 $L = 750 \text{ nm}$ の構造では、金属リングの吸収とPMMA分子の吸収がオーバーラップするため、両者の共鳴相互作用によって、金属リングの幅の広い吸収バンドの肩に、ファノ共鳴に由来する非対称な透過率の変化が観察された。さらに、 $L = 1000 \text{ nm}$ の構造では、金属リングの吸収波長とPMMA分子の吸収波長がほぼ一致するため、同様の両者の共鳴相互作用によるスペクトル形状の変化は対象形になり、金属リングの吸収線の中に線幅の狭い透過バンド（透過率の上昇）が現れた。

これらの分光学的な測定結果からも、PMMA膜内部において3次元金属リングはその形状を保っており、メタマテリアルの構造を破壊することなく、保護層を付加できることを確認できた。

本研究で作製したような微細な3次元金属構造は物理的な脆弱性に弱点があると予想されたが、その構造や光学的な機能を保ったまま樹脂等の保護層を付加できる事を実験的に示せた事は、予想されたボトルネックを解決し本技術が具体的なデバイスに応用できることを示す有益な結果であると考えている。

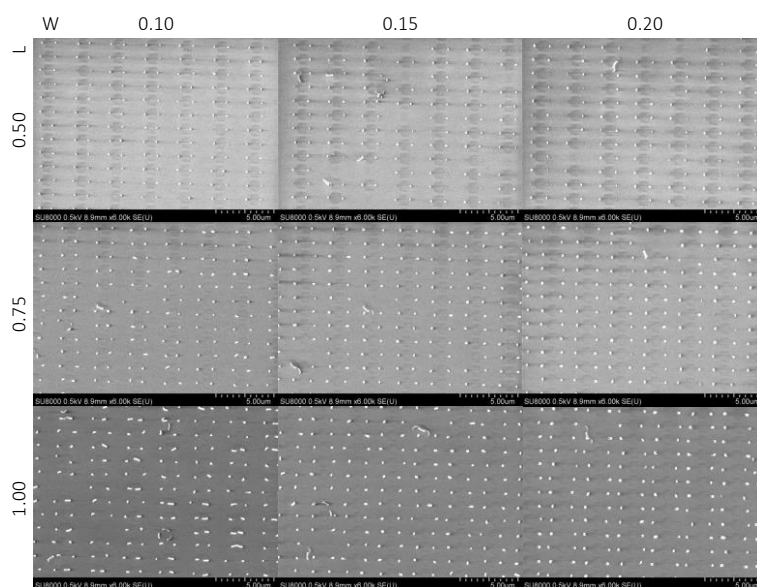


図2-18 PMMA保護層を塗布した3次元ダークメタマテリアルの電子顕微鏡写真。

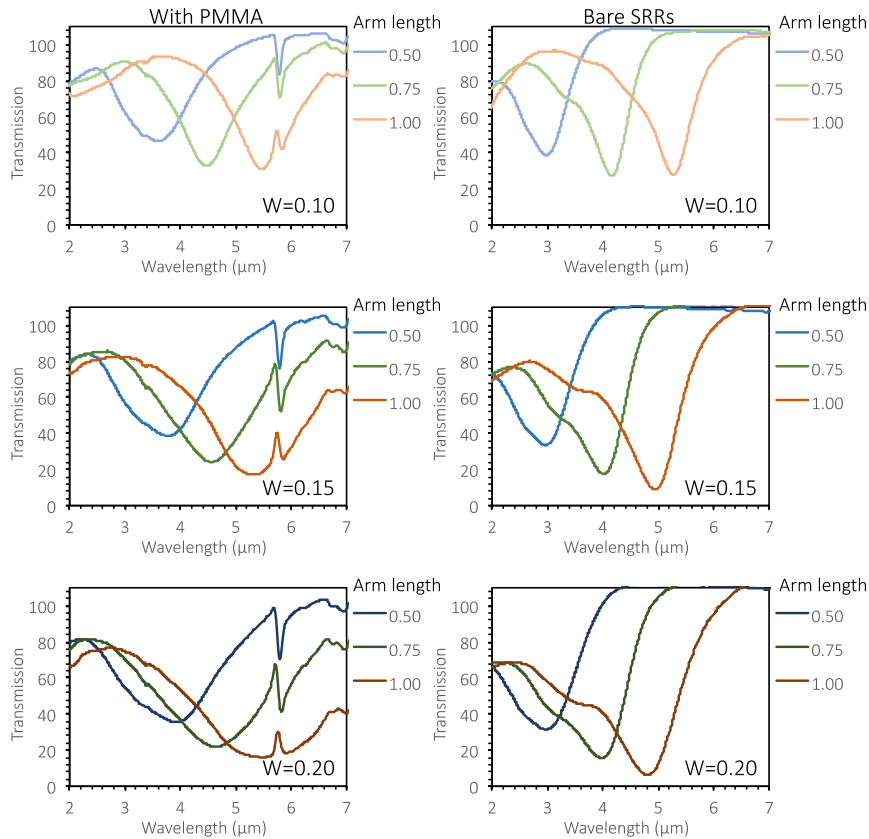


図 2-19 PMMA保護層付加前後の赤外吸収スペクトル。

⑥その他関連する成果

これ以外にも、本研究に関連する成果として、アルミニウムを用いた積層型光吸収メタマテリアルを用いて、可視光領域の特定の波長を選択的に吸収させ、反射型の発色体として機能させる構造を開発した。図 2-20 はその一例で、一辺数百ナノメートルのアルミニウム製の矩形状パッチ構造で構成される光吸収共振器を周期的に集積化した構造を作製した。この構造では矩形の一辺の長さや配置周期を変えることで光の吸収波長を変化させることができた。図 2-20 (a) は作製した構造の電子顕微鏡写真で、図 (b) はその構造に白色光を照射して反射光を光学顕微鏡で観察した結果である。また、図 (c) は矩形パッチの一辺の長さ D と間隔 G を変化させて作ったカラーチャートである。赤から紫までの可視光全体をカバーする色が再現できていることが確認できる。

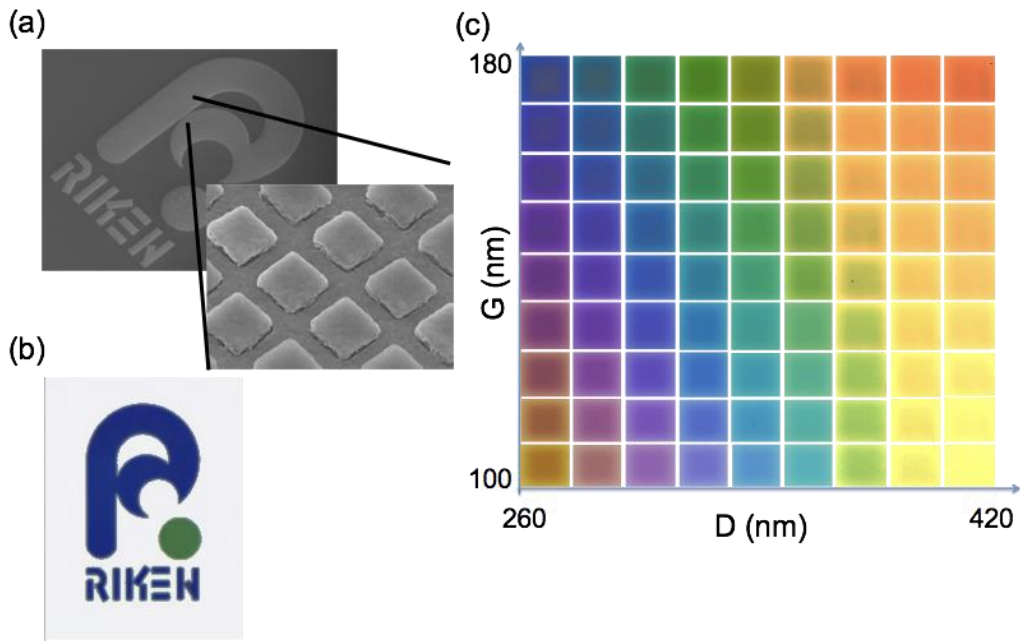


図 2-2 0 アルミニウム製積層型光吸収メタマテリアルを用いた可視光発色体。

さらに、異なる吸収波長を持つ構造を一カ所に集積化することで、吸収波長の広帯域化を試みたのが図 2-2 1 である。この例では、赤、青、緑色を示すメタマテリアル共振器を集積化して (図 (a)), それを白色照明下で観察した。その結果、吸収波長バンドが足し合わされて、構造全体として黒色に見えることを確認した図 (b)。この構造の反射スペクトルを測定した結果が図 (c) であり、可視光全域を均一に吸収していることをスペクトルからも確認できた。

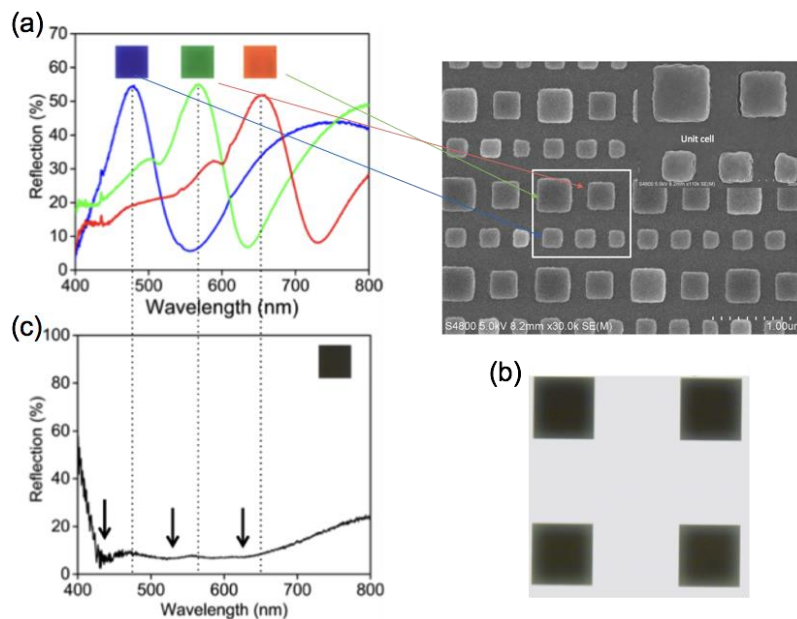


図 2-2 1 共鳴波長が異なる共振器の集積化による吸収帯域の広帯域化。

また、単一の共振器で広帯域化を実現する試みとして、螺旋状の構造を持つ3次元メタマテリアル共振器を考案・試作し、その特性を調べた。試作した構造の電子顕微鏡写真とその構造の反射スペクトルを図2-22に示す。スペクトルからわかるように、この構造では単一の共振器構造を集積化することで、本研究で目標値として掲げた光吸収特性を満足する結果が得られることを確認した。

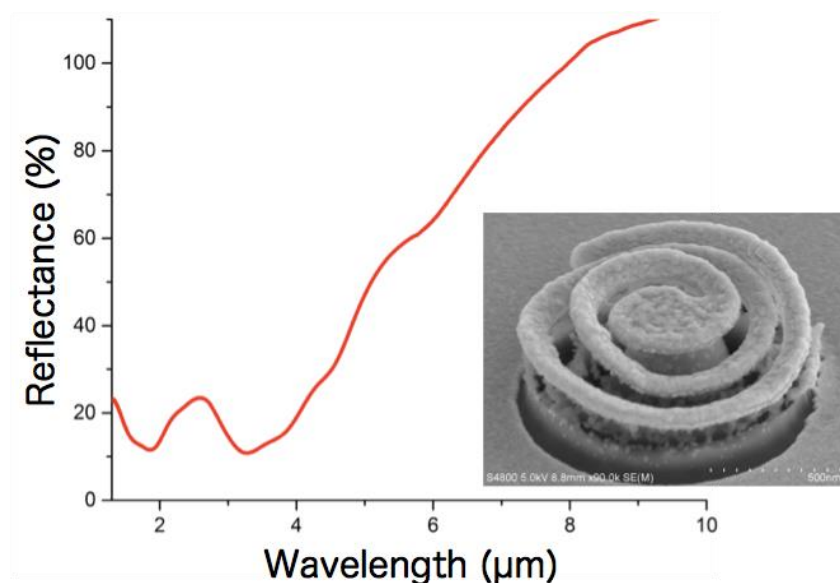


図2-22 螺旋状構造を持つ共振器とその広帯域光吸収特性。

金属リング共振器には、入射した光の電場ならびに磁場の両方と結合する bianisotropic な特性があるが、その特性は金属リングと入射光との方位に大きく依存する。例えば、リングに一方所のギャップ部が入ったリング共振器の場合は、切れ込み部が入射光に面しており、かつ磁場がリングを含む平面と垂直に振動していると、そのリング共振器は光の電場ならびに磁場の両方と結合する。一方ギャップ部が切れ込み面に直角方向から入射する配置では、その構造はリングを貫く磁場とのみ結合し、電場の影響は抑制される。このような非対称な形状を持つ3次元メタマテリアル共振器は従来の技術では加工が難しかった。この課題に対し我々は、共振器を基板に固定するための矩形のアンカーパッチ構造の位置を図2-24(a)に示すように構造中心からずらせることにより、側面部にギャップ部を持つリング共振器を作製できることを着想した。そして、この技術を用いて実際にずれ量 (δ) の値を変えながら対称性の異なるメタマテリアルを試作してその光学特性を評価した。試作したメタマテリアルの電子顕微鏡写真が図2-24(b)、光学特性の測定結果が図2-25である。 $\delta = 1.5$ の構造のスペクトルからわかるように、ギャップ部を入射光に対して 90° 回転させることにより、電場との相互作用が抑制されて誘電率の変化がなくなり、磁場との相互作用を示す実効的な透磁率のみが変化していることがわかる。

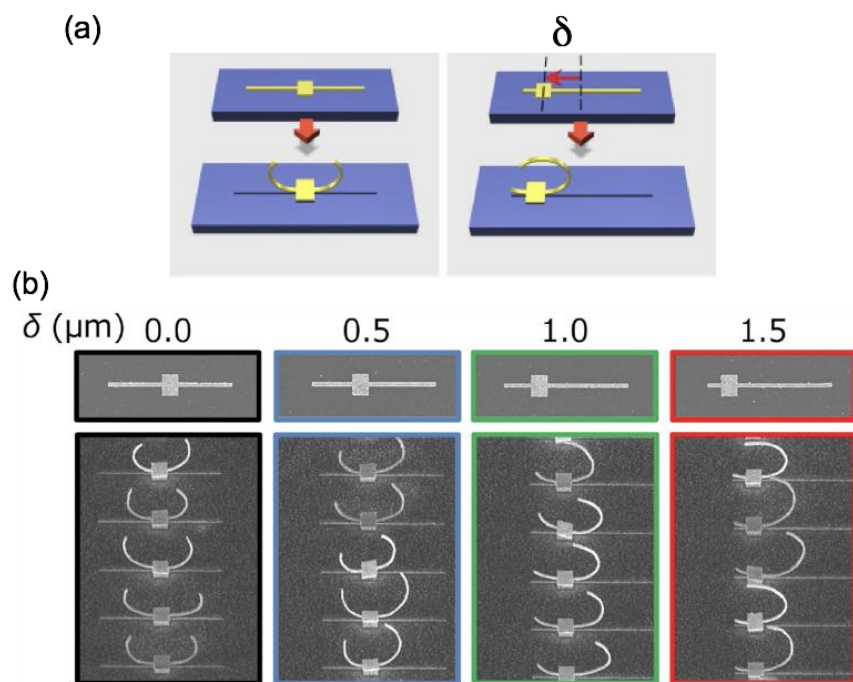


図 2-2 4 非対称リング共振器構造の加工原理図と試作した構造の電子顕微鏡写真。

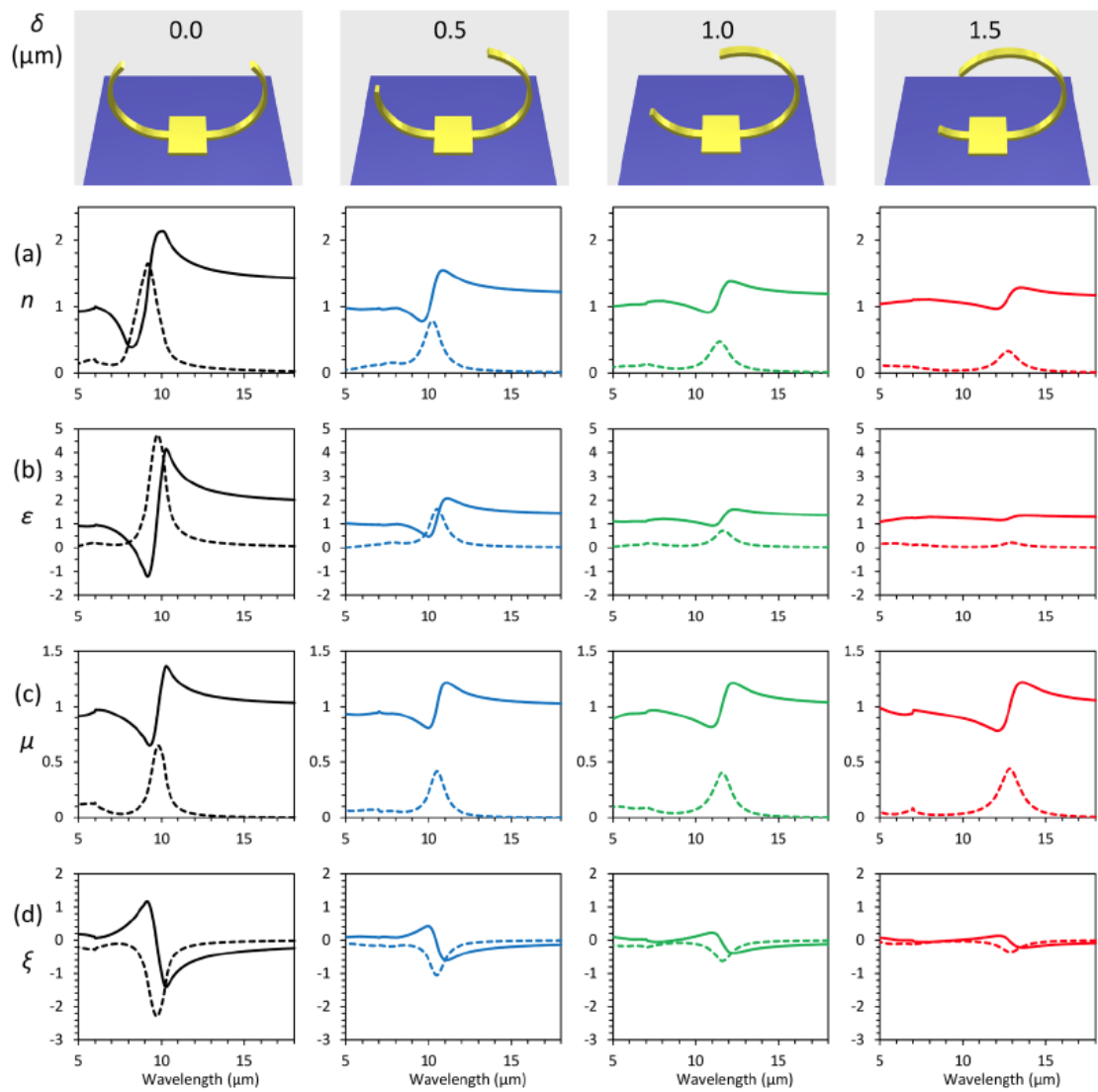


図 2-25 非対称リング共振器による電場応答と磁場応答の分離。

3. 成果の外部への発表及び活動

※学会等発表実績（エクセル）を貼り付けます。

1. 学会等における口頭・ポスター発表

発表した成果（発表題目、口頭・ポスター発表の別）	発表者氏名	発表した場所（学会等名）	発表した時期	国内・外の別
Absorption band engineering by metamaterials, 口頭発表	Takuo Tanaka	8th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META2017)	2017. 7. 27	国外
Bi-anisotropic response in three-dimensional split ring resonators fabricated by a self-folding method, 口頭発表	Yuto Moritake and Takuo Tanaka	8th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META2017)	2017. 7. 28	国外
3D Metamaterial Perfect Light Absorber for Mid IR Frequencies, 口頭発表	Renilkumar Mudachathi and Takuo Tanaka	The 24th Congress of the International Commission for Optics (ICO-24)	2017. 8. 22	国外 （国内開催の国際会議）
Full Colour Image Printing with Plasmonic Metamaterial, ポスター発表	Renilkumar Mudachathi and Takuo Tanaka	The 24th Congress of the International Commission for Optics (ICO-24)	2017. 8. 22	国外 （国内開催の国際会議）
Metamaterial absorbers and their applications, 口頭発表	Takuo Tanaka	第78回応用物理学会 秋季学術講演会 JSAP-OSA Joint Symposia での発表	2017. 9. 8	国内
Plasmonic and Metamaterial Light Absorbers, 口頭発表	Renilkumar Mudachathi and Takuo Tanaka	The 2nd RIKEN-nCOMS Joint Symposium	2017. 12. 18	国外

2. 学会誌・雑誌等における論文掲載

掲載した論文（発表題目）	発表者氏名	発表した場所 （学会誌・雑誌等名）	発表した時期	国内・ 外の別
Interplay of Mutual Electric and Magnetic Couplings Between Three-Dimensional Split-Ring Resonators	Yi-Hao Chen, Che-Chin Chen, Atsushi Ishikawa, Ming-Hua Shiao, Yu-Shin Lin, Chien-Nan Hsiao, Hai-Pang Chiang, and Takuo Tanaka	Optics Express	2017年1月	国外
Up Scalable Full Colour Plasmonic Pixels with Controllable Hue, Brightness and Saturation	Renilkumar Mudachathi and Takuo Tanaka	Scientific Reports	2017年4月	国外
Controlling bi-anisotropy in infrared metamaterials using three-dimensional split-ring-resonators for purely magnetic resonance	Yuto Moritake and Takuo Tanaka	Scientific Reports	2017年7月	国外
Impact of substrate etching on plasmonic	Yuto Moritake and Takuo	Optics Express	2018年2月	国外
Broadband plasmonic perfect light absorber in the visible spectrum for solar cell applications	Renilkumar Mudachathi and Takuo Tanaka	Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology	2018年2月	国外
Controlling Coulomb Interactions in Infrared Stereometamaterials for Unity Light Absorption	Renilkumar Mudachathi, Yuto Moritake, and Takuo Tanaka	Applied Physics Letters	2018年5月	国外

Bi-anisotropic Fano resonance in three-dimensional metamaterials	Yuto Moritake and Takuo Tanaka	Scientific Reports	2018年6月	国外
--	--------------------------------	--------------------	---------	----

4. まとめ、今後の予定

当初予定した光吸収特性を持つ3次元ダークメタマテリアルを1cm角のサイズで試作することに成功し、それが光吸収体として有効に機能することを確認できた。また、研究の過程では、共振器間の相互作用の解析技術の確立や相互作用に伴って現れる光学特性の低下を抑制する共振器の配置方法の提案など、新たな知見が得られた。加工法については、ナノインプリント技術の利用を検討し、我々が開発した自己組織化技術を導入した3次元金属リング共振器の加工技術の特徴を活かして、必要とされる構造パターンをナノインプリント法で複製転写できることを示した。この結果と1cm角サイズの鋳型となる構造パターンの加工技術とを組み合わせる事で、メートルスケールのダークメタマテリアルの実現の可能性を示すことができた。

また、本研究では波長3~5 μ mの赤外光をターゲットとしたが、メタマテリアルを用いた光吸収技術を可視光域に適用することで、金属構造のみで光を選択的に吸収し、それが発色体として機能することを示した。これは構造色的一种であるが、既存の技術が光の波長程度の厚みの構造を必要とするのに対し、メタマテリアルを用いた技術では光の波長の20分の1程度の極めて薄い構造のみで光の吸収を制御できることを示す事ができた。また、当研究で利用した金属薄膜の残留応力を利用した金属リング構造の自己組織化形成技術を発展させ、光の磁場のみと相互作用する特異な3次元メタマテリアルの作製に成功した。

今後は、サイエンティフィックには光吸収帯域をさらに拡大し、理想的な完全黒体に近い特性を持つ光吸収表面の実現に向けて、さらなる高性能化を進めたい。また、直線偏光のみならず、円偏光にも特異的に応答する光吸収表面など、これまでにない光学特性を持つ光機能デバイスの創成を目指した研究を実施する予定である。