

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18H03889

研究課題名（和文）3次元メタマテリアル構造を用いた広帯域・高効率赤外吸収体

研究課題名（英文）Broadband perfect infrared absorbers using three-dimensional metamaterials

研究代表者

田中 拓男（Tanaka, Takuo）

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・主任研究員

研究者番号：40283733

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 34,600,000円

研究成果の概要（和文）：従来2次元平面状の構造であったMetal-Insulator-Metal(MIM)構造を基板表面に垂直方向に配列させた3次元垂直配向MIM(v-MIM)メタマテリアルを効率良く加工する技術を開発した。開発した技術を利用して実際にv-MIM構造を作製し、その光学特性を赤外分光器を用いて評価した。その結果、中赤外領域に共鳴吸収バンドを持ち、特に波長5 μm 帯において99.5%のほぼ完全な光吸収を示す事を確認した。さらに異なる波長域に吸収バンドを持つ構造を集積化することで吸収波長域を拡大できることを実証できた。また、放物線メタマテリアルを用いた広帯域赤外吸収体も試作した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したv-MIMメタマテリアルの加工技術は、極めて高いアスペクト比を持つ金属ナノ構造の加工技術として、高効率光吸収構造の加工に限らず幅広い分野に応用できる。例えば、現在半導体素子で主流となっているFin-FET素子や次世代のGAA素子では高いアスペクト比を持つナノ構造を高効率かつ大量に加工できる技術が求められている。本研究で開発した加工技術はこのような応用にも適用できる。また、v-MIM構造が赤外領域で高い光吸収特性を持つことを実証できた事に加え、複数の構造の集積化によって吸収帯域を広げる事にも成功した。試作した高効率赤外吸収体は赤外分光技術の高効率化にも貢献できると考えている。

研究成果の概要（英文）：We developed fabrication technique for three-dimensional vertical-Metal-Insulator-Metal (MIM) structure, in which MIM structure is orientated vertically on the substrate surface. Using this developed technique, we successfully fabricated the v-MIM structure and evaluated its optical properties using a Fourier-transform infrared spectrometer. The results showed that the developed v-MIM structure exhibits a resonant absorption band in the mid-infrared region, particularly demonstrating nearly complete light absorption of 99.5% at a wavelength of 5 μm . Furthermore, we demonstrated the expansion of the absorption wavelength range by integrating structures that has absorption bands at different wavelength regions. Broadband metamaterial absorber using hyperbolic metamaterial is also studied.

研究分野：メタマテリアル, ナノフォトニクス

キーワード：メタマテリアル 光吸収体 赤外光 赤外分光 円錐螺旋構造 機械学習 光熱電変換デバイス

1. 研究開始当初の背景

赤外光は、物質の情報が豊富に存在する周波数領域に位置し、分子の赤外スペクトルを高感度に検出できれば、どんな分子がどれだけあるのかを知る事ができる。この手法が持つ最大の課題は、分子からの赤外信号が一般に微弱で、大きな背景光やノイズの影響を受けやすく、とりわけ試料分子が希薄な状態では、極端にその検出感度が低下してしまうことである。

この問題を解決するために分子からの微弱信号を増強して検出する手段として、金属表面で反射したp偏光の光電場が二倍になることを利用した反射赤外分光法(RAS法)や、ナノサイズの金属構造を用いて、分子の赤外吸収を1000倍程度に増強する「表面増強赤外吸収(SEIRA)法」が提案されてきた。しかしいずれの方法でも、金属を導入すると反射光が強くなり、明るい背景光の中から分子吸収に伴う微弱な光強度の低下を検出しなければならないので、Signal/Background比(S/B比)が低いという課題は根本的には解決できなかった。

この課題に対して我々は、余計な反射光を除去するには、その光を吸収させてしまうのが近道だと考えた。そこで我々は、これまで金属微細構造で構成されたメタマテリアル技術を用いて、物質のインピーダンスを人工的に制御し、物質表面で起こる光の反射を抑制して光を強く吸収するメタマテリアル吸収体を着想した。そして膜厚90nmの透明誘電体層(Insulator:I)を金属(Metal:M)で挟んだMIM構造のメタマテリアルを作り、これが波長10μmの赤外光を強く吸収することを実証した。

さらにこのメタマテリアル吸収体を赤外分光に応用すれば、反射光の抑制効果と同時に、メタマテリアル吸収体と表面に付着した分子との共鳴相互作用が起こり、赤外スペクトルの検出感度を格段に高められるというアイデアを着想した。これはメタマテリアル共振器に励起されるホットスポットを利用したSEIRA法に、さらにメタマテリアル吸収体の背景光抑制効果を組み合わせたものである。我々は、既に実際に原理検証実験を行いこのアイデアの有効性を確認した。

しかし、我々が試作したメタマテリアル吸収体とそれを用いた赤外分光法は未だ完全なものではなく、主に以下の2つの課題が明らかになった。i) 吸収体の構造が平面状のMIM構造なのでその集積密度に限界があり、その結果として光反射を完全に抑制できていない。ii) メタマテリアル吸収体として動作波長帯域が制限されている。そこで我々は発想を転換し、これまで2次元平面状に配置されていたMIM素子を垂直方向に配置することで集積密度を高めようと考えた。

また、動作周波数の広帯域化については、メタマテリアル吸収体を用いて可視光領域で様々な波長を選択的に反射させる発色構造の研究において、赤、青、緑色をそれぞれ反射させるメタマテリアル構造を一括して集積化すると黒色に見えることを確認しており、光吸収特性には、足し算が成立することを実験的に確認している。

2. 研究の目的

このような背景のもと、本研究では高い光吸収特性と広い動作帯域を持つメタマテリアル吸収体の開発を第1の目的に掲げ、1)これまで平面状だったMIM共振器を縦型に配置してその集積密度を高め、さらに2)共振器の配置方位の制御や異なる共振周波数を持つ共振器の集積化による広帯域化を組み合わせた3次元MIMメタマテリアル吸収体を開発する。

そして、光吸収技術と3次元メタマテリアルの設計・加工技術を融合させて、中赤外光を中心とする広い波長領域において、限りなく完全吸収体に近い光学特性を持つメタマテリアル構造の実現を目指した。数値目標としては、99%以上の吸収効率の実現を設定した。

3. 研究の方法

(1) 3次元メタマテリアル吸収体の試作実験

光リソグラフィによるテンプレート構造のパターニングと真空蒸着法による薄膜の成膜プロセスならびに反応性イオンエッチング法を用いたナノ構造の選択的エッチング技術を組み合わせ2枚の金属ナノフィンがナノメートルスケールのギャップを隔てて垂直に高密度に集積化された3次元MIMメタマテリアルの作製技術を開発した。

(2) メタマテリアル吸収体の特性評価

特に中赤外領域(波長:3~10μm)におけるメタマテリアル吸収体の分光学的評価を行った。メタマテリアル吸収体の形状やサイズに加え、光の入射角度や偏光に対する特性を評価して、光吸収特性を決めるパラメータを最適化した。またメタマテリアル吸収体の赤外分光特性は、中赤外領域に指紋スペクトルを有するガス分子などの分子スペクトルを計測して評価した。

(3) 双曲線メタマテリアルを用いた広帯域赤外吸収体の構造設計

共同テーマとして、有限要素法やFDTDを利用した計算機シミュレーションを実施して、双曲線メタマテリアル(hyperbolic metamaterial)を用いた広帯域赤外吸収メタマテリアルの設計を行った。そして黒体輻射のスペクトルとオーバーラップするような光吸収バンドを持つ素子を設計し、それを実際に試作し

てその光学特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 3次元メタマテリアル吸収体の試作実験

図1は、開発した3次元MIM構造の加工プロセスである。i) 基板表面にフォトレジストを塗布した後(図(b)), 光リソグラフィ法を用いて、ライン&スペースパターンを描画する。ii) 描画パターン現像後(図(c)), レジストパターンの表面に金属薄膜を形成する(図(d))。iii) これにドライエッチング法を用いて上面と下面の金属膜を除去して、レジストパターンの側壁の金属薄膜だけを残す(図(e))。iv) この構造に膜厚数十ナノメートルの樹脂薄膜を塗布して、再度ドライエッチングを行い、上面と下面の樹脂膜を除去する(図(g))。v) 2回目の金属薄膜の成膜を行い、再度ドライエッチングで上面と下面の金属膜を除去すると、レジストパターンの側壁には、金属薄膜-樹脂薄膜-金属薄膜の多層構造が残る(図(i))。vi) 最後に、レジストと有機薄膜を酸素プラズマを用いたドライエッチングで除去すると、基板表面に2枚の金属フィン構造が垂直に配向された3次元MIM構造が得られる(図(j))。この手法のポイントは、最終的に得られる高アスペクト比の金属ナノ構造の線幅やナノ構造間のギャップ幅は行程中に塗布した薄膜の厚みであり、光リソグラフィ手法で加工したテンプレート構造の側壁部に塗布した薄膜をエッチングプロセスで残すことで、薄膜の膜厚が構造の線幅やギャップ幅に変換されていることである。真空蒸着法等では塗布する薄膜の膜厚はオングストロームレベルで正確に制御できるので、プロセス中唯一のパターニング手法である光リソグラフィの空間分解能とは関係なしに、ナノメートルスケールの線幅を持つ構造を加工することが可能となる。

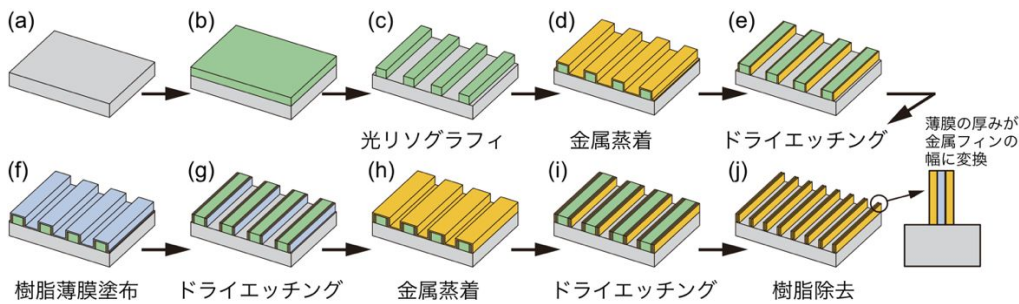


図1 開発した3次元MIM構造の加工手法のプロセス工程。

この手法を用いて作製した3次元MIM構造の電子顕微鏡像を図2に示す。フィンの幅 100 nm, 高さ 960 nm, フィン間のギャップ幅 25 nm の3次元MIM構造がガラス基板表面に精度良く加工できた。

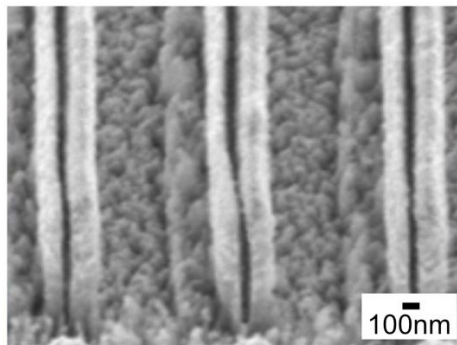


図2 試作した3次元MIM構造の電子顕微鏡写真。

(2) メタマテリアル吸収体の特性評価

試作した技術を応用して、立体的な金属構造からなるメタマテリアル吸収体を試作し、その光学特性を評価した。その結果を図3に示す。図3(a)は試作した構造の赤外吸収特性をフーリエ変換分光器を用いて測定した結果である。また図3(b)は有限要素法を用いて求めた反射率並びに吸収スペクトルである。設計値では波長 4.5 μm の赤外光を完全に吸収するように構造を設計した。一方実験では吸収波長は少し長波長側にシフトし 5.3 μm に現れたが、吸収率は 99.5% とほぼ完全な吸収特性を実現することに成功した。

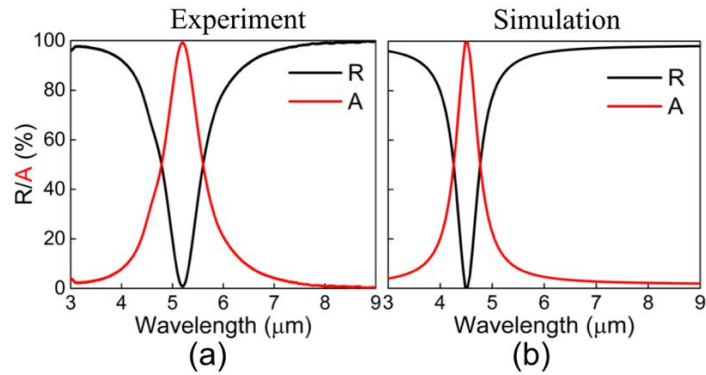


図3 赤外メタマテリアル吸収体の光学特性。(a) 実験結果, (b) 有限要素法を求めた設計値の光吸収特性。

試作した赤外メタマテリアル吸収体をフーリエ変換分光器にセットし, 試料室内にそれぞれブタンならびに二酸化炭素を導入してその吸収スペクトルを測定した。図4がその結果である。赤外メタマテリアル吸収体の吸収バンド内にそれぞれのガス分子に対応する信号が上向きのピークとして観察されている。この手法では, 明るい背景光の中から希薄なガス分子の光吸収に伴う光量の低下を測定するのではなく, メタマテリアル吸収体によって背景光を抑制してその中で光強度の増加として分子の信号を検出できるので, 結果として分子の検出感度が上がるというメリットを確認することができた。

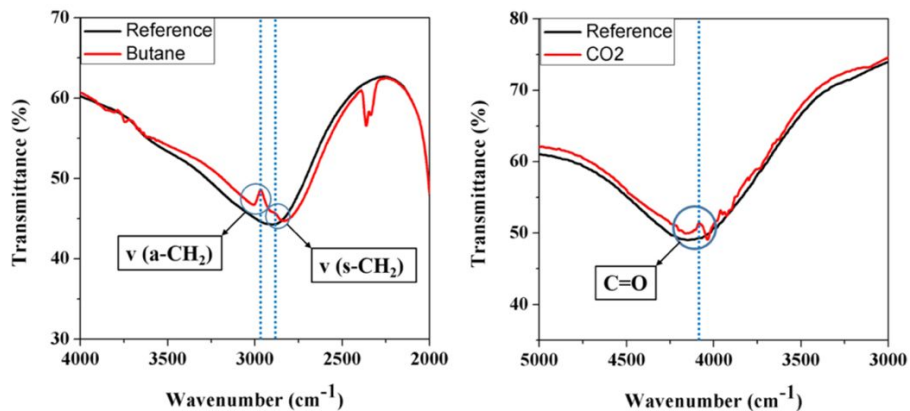


図4 赤外メタマテリアル吸収体を用いた分子検出実験結果。(a) ブタンガス, (b) 二酸化炭素。

(3) 双曲線メタマテリアルを用いた広帯域赤外吸収体の構造設計

広帯域吸収特性を示す双曲線メタマテリアル構造を設計した。双曲線メタマテリアル構造は金属薄膜と誘電体薄膜の積層構造からなる。一層の金属薄膜および誘電体薄膜で構成されるMIMメタマテリアル構造と比較し, 双曲線メタマテリアル構造は広帯域な吸収特性を示すことを計算的に見いだした。そして, 実際に銀とCaF₂の多層膜から形成される双曲線メタマテリアル吸収体を電子ビーム描画法を真空蒸着法を用いて試作し, その光学特性をフーリエ変換分光器で評価した。図5は試作した双曲線メタマテリアル構造の電子顕微鏡像である。また図6は測定した光吸収スペクトルで, 波長8 μmの帯域に波長幅約1 μmの吸収ピークが存在することを確認した。

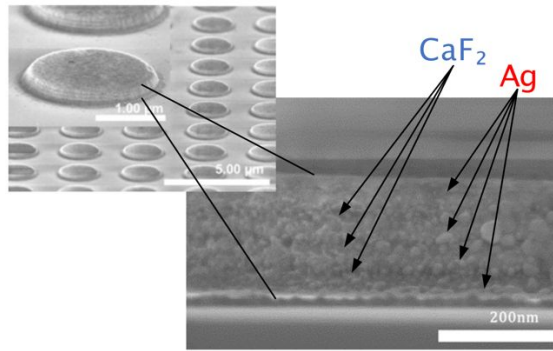


図5 試作した双曲線メタマテリアル吸収体の電子顕微鏡像.

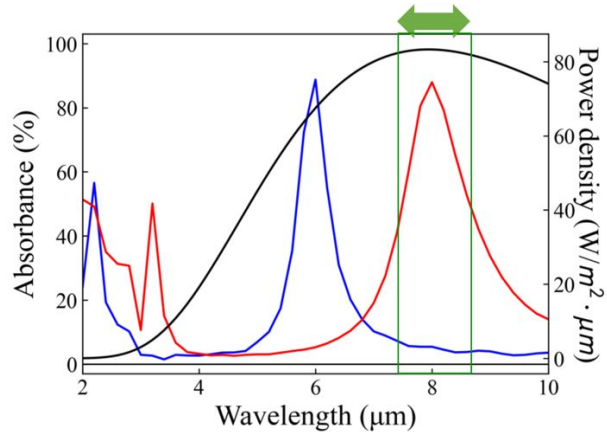


図6 双曲線メタマテリアル吸収体の赤外吸収特性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 3件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Renilkumar Mudachathi and Takuo Tanaka | 4. 巻 27 |
| 2. 論文標題 3D Conical Helix Metamaterial based Isotropic Broadband Perfect Light Absorber | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Optics Express | 6. 最初と最後の頁 26369-26375 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OE.27.026369 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Meng-Ju Yu, Chih-Li Chang, Hao-Yu Lan, Zong-Yi Chiao, Yu-Chia Chen, Ho Wai Howard Lee, Yia-Chung Chang, Shu-Wei Chang, Takuo Tanaka, Vincent Tung, Ho-Hsiu Chou, and Yu-Jung Lu | 4. 巻 18 |
| 2. 論文標題 Plasmon-Enhanced Solar-Driven Hydrogen Evolution Using Titanium Nitride Metasurface Broadband Absorbers | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 ACS Photonics | 6. 最初と最後の頁 3125-3132 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsp Photonics.1c00927 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Wooik Jung, Yoon-Ho Jung, Peter V. Pikhitsa, Jicheng Feng, Younghwan Yang, Minkyung Kim, Hao-Yuan Tsai, Takuo Tanaka, Jooyeon Shin, Kwang-Yeong Kim, Hoseop Choi, Junsuk Rho, and Mansoo Choi | 4. 巻 592 |
| 2. 論文標題 Three-dimensional nanoprinting via charged aerosol jets | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 nature | 6. 最初と最後の頁 54-59 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41586-021-03353-1 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Renilkumar Mudachathi, Yuto Moritake, and Takuo Tanaka | 4. 巻 112 |
| 2. 論文標題 Controlling Coulomb Interactions in Infrared Stereometamaterials for Unity Light Absorption | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Applied Physics Letters | 6. 最初と最後の頁 201107 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5020850 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Thu Le, Akihiro Morita, Kazuma Mawatari, Takehiko Kitamori, and Takuo Tanaka | 4. 巻 5 |
| 2. 論文標題 Metamaterials-Enhanced Infrared Spectroscopic Study of Nanoconfined Molecules by Plasmonics-Nanofluidics Hybrid Device | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 ACS Photonics | 6. 最初と最後の頁 3179-3188 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.8b00398 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 Hironobu Takeya, James Frame, Takuo Tanaka, Yoshiro Urade, Xu Fang, and Wakana Kubo | 4. 巻 8 |
| 2. 論文標題 Bolometric photodetection using plasmon-assisted resistivity change in vanadium dioxide | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Scientific Reports | 6. 最初と最後の頁 12764 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-30944-2 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |

| | |
|---|--------------------|
| 1. 著者名 Yusuke Kikuchi and Takuo Tanaka | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Strengthen of magnetic anisotropy of Au/Co/Au nanostructure by surface plasmon resonance | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Scientific Reports | 6. 最初と最後の頁 8630 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-45122-1 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 田中拓男 |
| 2. 発表標題 メタマテリアル吸収体と高感度分光技術 |
| 3. 学会等名 分子科学研究所 先端光科学研究分野勉強会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Takuo Tanaka |
| 2. 発表標題 Optical metamaterial absorber and its application for spectroscopy |
| 3. 学会等名 International Conference on Nano-photonics and Nano-optoelectronics (ICNN2021) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Takuo Tanaka |
| 2. 発表標題 Metamaterial enhanced ultrasensitive vibrational spectroscopy techniques |
| 3. 学会等名 SPIE Optics+Photonics 2021 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Takuo Tanaka |
| 2. 発表標題 Optical metamaterial absorber and its application for ultrasensitive spectroscopy |
| 3. 学会等名 The 10th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN 2021) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takuo Tanaka |
| 2. 発表標題 Ultrasensitive IR spectroscopy inspired by metamaterials |
| 3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (PacifiChem 2021) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------|--|--|----|
| 研究 分担 者 | 久保 若奈 (Kubo Wakana) (10455339) | 東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授 (12605) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|