

令和 3 年 6 月 2 4 日現在

機関番号：8 2 6 2 6

研究種目：若手研究

研究期間：2019 ~ 2020

課題番号：1 9 K 1 5 4 5 4

研究課題名（和文）光のキラリティの極限制御に向けた螺旋状光メタマテリアルの開発

研究課題名（英文）Fabrication of metal nano helices towards the ultimate control of chirality of photons

研究代表者

L e T h u H a c H u o n g (Le, ThuHacHuong)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・産総研特別研究員

研究者番号：6 0 7 5 2 1 4 4

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では，新たな光技術の開拓が期待されているキラルメタマテリアルに着目し，微細金属螺旋構造の作製法を開発し，光帯域で動作する螺旋状のキラルメタマテリアルの実現を目的とした．具体的には，金属薄膜の残留応力を活用することで，比較的に高速かつ自由自在に制御できる2次元構造を自己組織化的に螺旋構造に形成させる独特な作製方法を開発した．結果として直径数百nm程度の螺旋構造体の作製に成功し，近中赤外光帯域における構造由来のプラズモン共鳴が確認され，光のキラリティーの極限制御も実証された．また，本手法は従来のトップダウン型微細加工技術のみ利用したため，大面積に亘り高速かつ低コストでの加工が可能となった．

研究成果の学術的意義や社会的意義

開発した手法は従来のトップダウン型ナノ加工技術で作製された平面構造を立体的螺旋状構造体に自己変形させる，自己形成的なプロセスでありながらも，メタマテリアルの動作波長を決める螺旋構造の寸法（直径やピッチ，螺旋ステップ数等）と光のキラリティー制御性能を決める螺旋構造の周期・配列・配向を精密に制御できる全く新しい立体構造加工技術である．特に光帯域で動作する螺旋構造及び巨大なキラリティーを持つ近接場の実現は，新たな分光分析法技術や新妙な光学素子・光情報プロセッシング技術の開拓に繋げると期待できる．また大面積に亘り高速かつ低コストでの加工できる点においても産業展開に大きな意義をなす．

研究成果の概要（英文）：Controlling the chirality of photon by using chiral metamaterials enables a number of unprecedented applications from integrated photonics to life science. Among the chiral metamaterials developed so far, helical structures are expected to exhibit very high optical chirality over a large volume. However, fabricating helices with responses at optical frequencies is still very challenging, since structures must have geometrical features comparable with the wavelength of interest. Here, we proposed a novel method to fabricate helices by exploiting the stress-driven self-folding of metal thin film, and demonstrated helical structures of ~100 nm in diameters. The plasmon resonance and chiro-optical effects in the near- and mid-IR range have been observed. The greatest advantage of our technique is that the helices can be formed directly from two-dimensional structures through a programmable self-assembly process. Our method pave the way towards the exploration of chiral photonic devices.

研究分野：光工学

キーワード：キラルメタマテリアル 螺旋ナノ構造 光のキラリティーの制御

1. 研究開始当初の背景

近年、光のキラリティーを制御する、又はそれを駆使した光技術開発は基礎物理学から分析化学、生化学まで様々な学術分野において、活発に研究が行われている。例えば、製薬・創薬分野では、分子のキラリティーの検出はタンパク質等生体分子の構造決定等に極めて重要であり、キラリティーを持つ光を活用してキラル分子の検出を高感度化する技術が注目されている(Hendry, E. *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 783 (2010)). 一方、光工学分野では、特定な円偏光のみを選択的に反射・透過しながら偏光・集光できるユニークな光学素子は3次元ディスプレイをはじめ、セキュリティ、光通信などの高度な光情報プロセッシングへの応用が期待されている(V. Valev *et al.*, *Adv. Mater.* **25**, 2517(2013)). 光のキラリティーの制御できる材料としてキラルメタマテリアルが挙げられる(N. Liu *et al.*, *Sci. Adv.* **5**, e1602735 (2017)). メタマテリアルとは光の波長よりも微細なサブ波長スケールの人工構造体であり、光照射で構造体に誘起されるプラズモン共鳴によって、光学特性が制御できる材料である。また、光電場増強や nm スケールの空間へ光を閉じ込めることにより、物質と光の相互作用を著しく増強する効果もよく知られている。それに加え、空間的対称性が破れたネジや螺旋状構造を導入することにより、左円偏光(LCP)と右円偏光(RCP)に対する消光の差、あるいは直線偏光の回転(旋光)といったプラズモンのキラリティーが現れることが分かった。

キラルメタマテリアルの中でも、螺旋状の構造体が理論上で最大のキラリティーを示すことは理論計算で明らかとなった(M. Wegener *et al.*, *Science* **325**, 1513 (2009)). しかし、微細な金属構造体を作製する有効な方法はなく、特に光帯域で応答する螺旋構造の実証例は殆どなかった。その最も大きな課題は、動作波長を決める螺旋構造の寸法の制御、及び光のキラリティーを決める螺旋構造の配列周期・配向方向の制御である。これまで報告された加工技術はその両方の実現が極めて困難であった。例えば、DNA 分子をテンプレートとして用いて形成された溶液中の金属粒子集合体は、螺旋構造に似た光学特性が得られたという報告例がいくつかあったが、これらの構造が溶液に分散したため、配向・配列のコントロールは難しい。また、構造の寸法はテンプレート分子のサイズで決まっており、特定な波長でしか動作しないという制約がある。一方、レーザ加工法等で作製された螺旋金属構造体は数十 μm スケール以上であり、光帯域における応答が得られない。更に、このようなトップダウン型加工による立体構造の製作は、平面構造より遥かに時間がかかり、光技術応用へ大きな障壁となった。このように、いずれの手法でも制約が大きく、決定的な手法は未だ登場していない。

2. 研究の目的

本研究では、新たな光技術の開拓が期待されている螺旋状メタマテリアルに着目し、光帯域(可視・近赤外・中赤外光)で動作する螺旋状金属微細構造体を作製するための独自の加工法を開発し、螺旋構造を用いた光のキラリティーの極限制御に挑んだ。本手法では、金属薄膜の残留応力を活用することで、比較的に高速かつ自由自在に制御できる2次元リボン構造(平面構造)を自己組織化的に一斉に螺旋構造に形成させる方法を考案した。具体的には、従来の微細加工技術を用いて溝のパターンの入った微細リボン状金属構造を作製した上で、薄膜の残留応力を利用してリボンを螺旋状構造に形成させる。

ここでは、溝のパターンパターンは螺旋構造の曲がり方を誘導する役割を果たす．これにより、従来のトップダウン型微細加工技術のみを利用して、平面構造を立体的螺旋状構造体に自己変形させる、自己形成的なプロセスでありながらも、メタマテリアルの動作波長と光学特性を決める螺旋構造の寸法（直径やピッチ、螺旋ステップ数等）と配列周期、配向方向を精密に制御できる．また本手法は大面積に亘り高速かつ低コストでの加工が可能なる全く新しい立体構造加工技術である．

3. 研究の方法

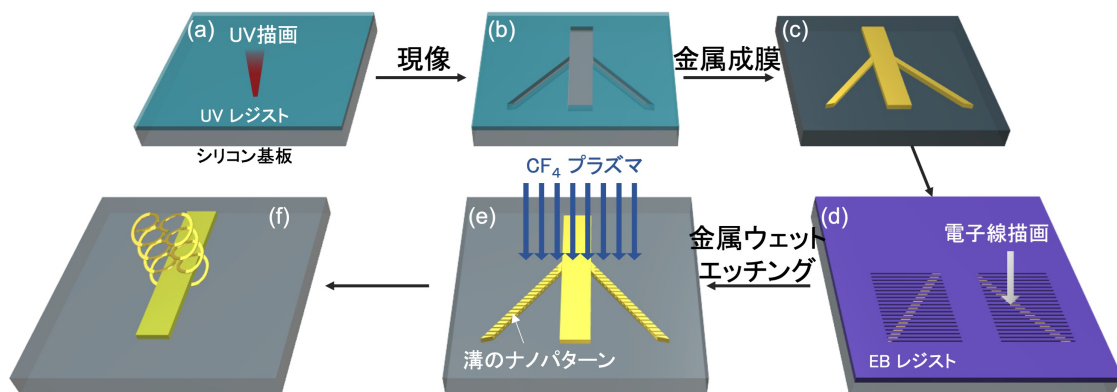


図 1. 金属薄膜に残る残留応力を駆使した螺旋構造作製プロセス

平面状の構造を立体的な螺旋構造へ自発的に形成させる金属薄膜の残留応力を活用した加工プロセスは図 1 に示す．最初はシリコン基板に UV リソグラフィ法によって図 1(b)で示した斜めのリボン状パターンを作製する．この工程は非常に高速にパターンニングできる且つ完全に制御されたトップダウン的加工法なので、金属リボンの形状や配列周期、配向方向を自由かつ精密に制御することができる．形成されたフォトリソパターンに金属薄膜の成膜を行い、リフトオフ法で金属リボン構造を作製する．その次、電子線描画法を用い、金属構造上にリボンの長さより細かいラインアンドスペースパターン（LS パターン）を描画する．電子線描画法は一般にはスループットの低い手法とされ大面積かつ高速なパターンニングには不向きであるが、直線状の構造に限れば、非常に高速にパターンニングすることができる．現像した後、金属のウェットエッチング法によって、LS パターンを薄く削り取る．その結果、レジストを除却すると、図 1(d)のように、金属リボンに細かい溝のパターンが得られる．次に基板全体を反応性イオンエッチング法によって等方的にエッチングを行うと、金属リボンの直下の基板もエッチングされて、金属リボンが基板から離れて浮いていく．最初の設計では金属リボンの横にリボンよりわずかに大きい四角形構造（アンカー）を配置しておく．その部分のエッチングの進行は遅く、金属リボンがこの構造のみで基板と接続される状態を作り出せる．この状態の試料を大気中に取り出すと、金属薄膜に残る残留応力の違いによって、金属リボンは自己組織的に湾曲する．特に作製した溝のパターンとそこにおける金属膜の異なる厚みによって、ある特定な角度で湾曲しながら基板から浮かび離れ、結果として螺旋構造体を得られる．更に、最初のリボンとアンカーパターンの配置によって最終的に右回りかと左回りかの制御も可能となる．

前述した研究目的に沿って、研究開始当初に以下の目標を設けた．まず、残留応力を活用したリボンから螺旋への自己形成方法を実証する．特に、光学特性制御という観点

からどれだけ寸法及び均一性が制御できるかの極限を追求し、可視から近中赤外光帯域で所望の波長に応じて動作できる構造を目標とし、直径の数 100 nm~数 μm の螺旋構造の実現を目指す。また、得られた螺旋構造の光学特性を実験的かつ数値計算で解明する。テクニカルな側面では、高速かつ大面積での作製を可能とし実用化を図る。

4. 研究成果

研究の一年目では、残留応力を利用した螺旋構造の加工法の原理検証を行なった。具体的には、UV リソグラフィ法を用いシリコン基板上に幅 1.0 ~ 2.0 μm のリボン状パターンを描画し、膜厚 100 nm のアルミニウム(Al)薄膜を電子ビーム蒸着法でコートした。リフトオフ法でレジストと余分な Al 薄膜を除去して、Al リボン構造が得られた。その上に電子線描画専用のレジストを塗布し、電子線描画法で Al リボン構造に対して 45° 斜めに幅 150 nm・ピッチ 300 nm のラインアンドスペース LS パターンを描画した。現像した後、Al ウエットエッチング法で、厚み 80 nm まで Al 薄膜を削り取り、溝のパターンの入った Al リボン構造を形成させた。基板全体を反応性イオンエッチング法によってシリコン基板の等方的にエッチングを行った後、試料を大気中に取り出すと、図 2(a)に示したように、直径の 2.3 - 5.8 μm の螺旋構造の形成が確認された。また、リボンには、アンカーと繋がる僅かな部分(1 μm 程度)に溝のパターンを加工せず残しておくと、Al リボンが湾曲しながら基板表面に自立する垂直な螺旋構造が得られることも明らかとなった。このように、基板に対して並行及び垂直に配向された 2 種類の構造形成に成功した。一方、螺旋構造における光のキラリティーの制御について、有限要素法 (FEM) による数値計算で式(1)に表す光のキラリティーのパラメータを評価した。得られた構造は中赤外帯域で構造由来のプラズモン共鳴を持っていることが分かった。更に共鳴波長における光のキラリティーの定量結果は図 2(b)に示したように、通常の円偏光より 4 桁以上の高いキラリティーを持つ近接場は螺旋内部に形成されたことが明らかとなった。

$$\xi = \frac{1}{2} \left\{ \epsilon_0 E \cdot (\nabla \times E) + \frac{1}{\mu_0} B \cdot (\nabla \times B) \right\} \quad (1)$$

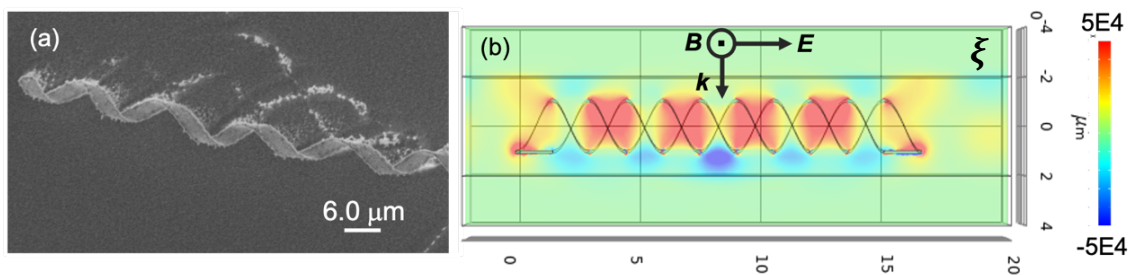


図 2(a) Al の単層膜を用いた螺旋構造の走査電子顕微鏡(SEM)写真,
(b) FEM 法によるキラリティーの計算結果

一方、共鳴波長を可視や近赤外光帯域で実現するには、構造の更なるスケールダウンが必要である。その時、螺旋形成プロセスの骨格である金属薄膜の残留応力の制御は重要な手掛かりとなった。2 年目では、金属薄膜の残留応力を増加させるために、Al 単層膜の代わりに、Al-Ti-Al の積層構造を用い、Al と Ti の異種類金属薄膜間に働く大きな残留応力を活用することに着想した。結果として、図 3(a-c)に示したように、より微細な螺旋構造を形成させることに成功した。特に直径 800 nm 程度の螺旋構造が得られ、近赤外帯域において構造由来のプラズモン共鳴が観測された。また、薄膜の厚みや

反応性ドライエッチングの条件等の最適化を行ない、加工の精度及び均一性等を向上させることができた。

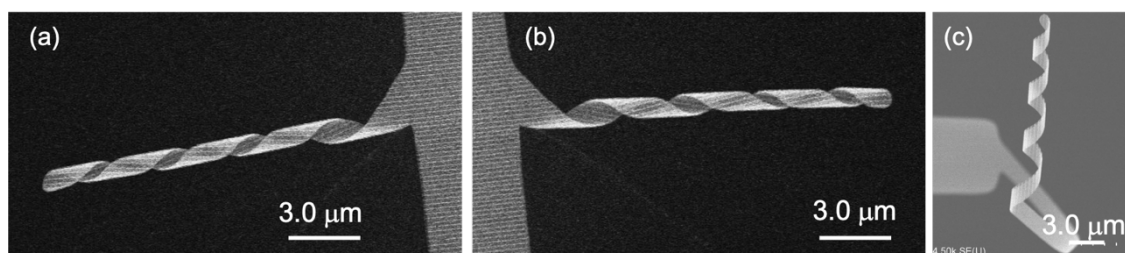


図 3. Al-Ti-Al の 3 層膜を用いた螺旋構造の SEM 写真: 基板に並行な
(a)右巻きと(b) 左巻きの螺旋及び (c) 基板に垂直な螺旋構造

開発した加工プロセスには、金属薄膜のウェットエッチングや後半の反応性エッチングプロセスは基板全面を一挙に処理できる工程であり、さらに金属リボンの自己組織的な湾曲は、人の手が介在しない全く自発的に起こる現象であるため、大きな面積にわたって高速かつ低コストで加工することができた。例えば、 $\Phi 4.0$ インチのウエハの試料は数時間で作れることを実証した。今後は薄膜のナノメカニカル特性をモデル化して残留応力を計算する方法の開発を通じて、所望の螺旋構造に対して、薄膜の厚みや最初のリボン構造の寸法を自動的に計算する、いわばプログラマブル螺旋構造の設計方法の開発を図る。一方、最初のリボンパターン形成の工程においては、現在、マスクレス UV 露光装置を用いて作製したため、幅 $1.0\ \mu\text{m}$ 程度の構造は限界であったが、縮小投影型露光装置等を用いフォトリソグラフィの寸法現像限界 ($200\ \text{nm}$ 程度) までリボンの幅を小さくすることで、可視光に応答できるより微細な螺旋構造の実現を目指している。本研究で得られた近中赤外光帯域における巨大なキラリティの値を有する近接場を実証することを通じて、今後は新たなキラ分子検出やイメージング技術やセキュリティ、光通信などの高度な光情報プロセッシングへの応用展開を図る。

メタマテリアルが提案された当初から螺旋構造は光のキラリティや光の運動量の制御として重要な構造の一つであり、研究に多く努力されてきたが、作製は困難であったため、殆ど理論計算に止まった。本研究では、独自の加工法を提案しこの課題を再挑戦することで、新妙な光学現象や新たな光学素子、分光技術の開拓に繋げる点に独創性がある。特に直径数百 nm の螺旋で光帯域における応答を初めて実現することで学術上大きな意義をなす。

周期・配列・配向がメタマテリアルの光学特性に強く関与したため、これまでにこれらのパラメータが精密に制御できるトップダウン型技術は主に用いられてきた。しかし、トップダウン型方法で立体構造を加工するには時間が桁違いに増え、応用に向けた大面積での加工は難しい課題であった。本研究で開発した作製法は実質的に、一般に使われている微細加工技術による平面構造を作製するだけで、所望機能を有する立体構造が得られる点においても産業展開に大きな強みである。一方、残留応力を利用したリング状の立体的構造形成は既に報告されたが、本研究では、溝のパターンを導入することで、その自己形成過程を誘導する“折り紙インスパイアード”の独創的な発想である。このようなアプローチは今後より複雑な超空間の形成にも展開できると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Thu Hac Huong Le, Takumi Matsushita, Ryoichi Ohta, Yuta Shimoda, Hiroaki Matsui and Takehiko Kitamori	4. 巻 11
2. 論文標題 Fabrication of Infrared-Compatible Nanofluidic Devices for Plasmon-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Micromachines	6. 最初と最後の頁 1062 2-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/mi11121062	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3件（うち招待講演 1件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Thu H. H. Le
2. 発表標題 Chiral metasurface of metal helices for plasmon-enhanced vibrational chiroptical spectroscopies
3. 学会等名 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS 10)（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Thu H. H. Le
2. 発表標題 Plasmonics-Nanofluidics Hybrid Device as Ultrasensitive Platform for IR Spectroscopic Study of Nanoconfinement Effect
3. 学会等名 Photonics & Electromagnetics Research Symposium PIERS 2019 in Xiamen（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Thu H. H. Le
2. 発表標題 メタマテリアルを用いた超高感度赤外分光分析法
3. 学会等名 東京大学生産技術研究所・光応用工学特別研究会（国際学会）
4. 発表年 2020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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------