

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15469

研究課題名（和文）印刷プロセスによるナノコンポジットメタマテリアルの創製

研究課題名（英文）The creation of nanocomposite metamaterials by printing process

研究代表者

穂苅 遼平（Hokari, Ryohei）

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・主任研究員

研究者番号：20759998

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）：本研究の目的は、ナノインク材料を用いた印刷プロセスにより、可視光域で機能する3次元ナノコンポジットメタマテリアルの実現することである。実際に銀ナノ粒子インクを用いたナノ印刷プロセスで複雑なメタマテリアル構造を形作る技術を確立した。焼成条件により構造を構成するナノ粒子のサイズを制御し、それにより光学特性が制御できることを実証した。応用研究では、可視光域において偏光度99%を越える偏光素子の実現に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで理論研究を中心にその可能性が議論されてきたナノコンポジット/ナノクラスターメタマテリアルを任意形状で作製する技術を確立し、実験的にその光学特性の検証が可能になった。メタマテリアルの光学特性は主にその構造（形状）と材料により決定されるため、今回の成果はメタマテリアルの光学特性の幅を広げるものであり、当分野の進展に貢献するものである。応用研究で実証した偏光素子は、これまで作製には真空装置が必要不可欠であったが、ナノ粒子インクを埋め込み焼成する簡便な作製方法によりその光学機能が発現し、さらに低反射率化など新たな価値を付与することができた。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to realize three-dimensional nanocomposite metamaterials that function in the visible light region by a printing process using nanoink materials. A technique for forming complex metamaterial structures in the nanoprinting process using silver nanoparticle ink was established. It was demonstrated that the size of the nanoparticles constituting the structure can be controlled by sintering conditions, and the optical characteristics can be controlled. In applied research, we succeeded in realizing a polarizer with a degree of polarization exceeding 99% in the visible light region.

研究分野：光工学

キーワード：メタマテリアル 印刷 ナノ粒子 光学素子

## 1. 研究開始当初の背景

メタマテリアルは、機能する光（電磁波）の波長よりも小さいサイズの構造体で構成され、その構造体の形状や材料の組み合わせに応じた光学特性が発現するこれまでにない人工材料として注目され、研究が進められている。Rockstuhlらは理論研究によりこれをさらに拡張し、ナノコンポジットメタマテリアル（メタ・メタマテリアル）を提案した[Phys. Rev. Lett. 99, 017401 (2007)]。このナノコンポジットメタマテリアルは、金属ナノ粒子の集合体に生じる強い Mie 共振に基づいており、これをさらに並べることで、巨視的には大きな透磁率変化を生み出し、結果的に可視光域で正の大きな値や負の値の透磁率が得られる。屈折率 ( $n$ ) は誘電率 ( $\epsilon$ ) と透磁率 ( $\mu$ ) で決まる。可視光域においては、自然界に存在する材料の比透磁率はすべてほぼ 1 である。もし、この比透磁率を 1 から大きく変化させることができれば、光学材料の種類をはるかに拡張でき、これまでにない光学素子を実現することができる。ナノコンポジットメタマテリアルによりそれが可能とされているが、しかし実際には、可視光域でどの程度透磁率（光学定数）が変化するか定量的に明らかにされていない。その理由のひとつとして挙げられるのが、ナノ粒子を立体的に積層し、さらにその集合体を形状化することは従来の微細加工技術として難しいことである。ナノ粒子を積層するには自己組織化技術などのボトムアップ技術が良いが、パターンニングするには微細加工技術などのトップダウン技術が優れている。自己組織化技術によるアプローチで実現されたナノコンポジットメタマテリアルの例は報告されているが、得られる形状は主に散逸構造であり、より複雑な構造の形成が課題である。ナノコンポジットメタマテリアルにより発現する光学特性を定量的に解析するためには、設計した構造を精度良く作製する必要があり、トップダウン技術とボトムアップ技術の特長を組み合わせた新たな作製手法の開発が必須である。このようなナノコンポジット材料を任意の形状に作製する加工技術の実現はものづくり技術の発展において重要であり、ナノコンポジットメタマテリアルの創製は光技術の発展において重要である。

## 2. 研究の目的

本研究では、可視光域で機能する 3 次元ナノコンポジットメタマテリアルの実現を目的とし、極薄平面型レンズや完全吸収体などの機能性光学素子への応用展開を目指す。実現するアプローチとして、申請者が開発してきた厚膜ナノ印刷プロセスを応用する[Appl. Phys. Lett. 111, 063107 (2017); Opt. Express 26, 10326 (2018)]。本印刷プロセスはナノインプリント技術、スキージング技術、ぬれ制御技術を組み合わせて開発されているものであり、フィルム基板表面に形成された溝に働く毛管現象を利用して、溝部にナノインクを充填することができる。ナノインク中のナノ粒子は焼成工程により結合が進み、粒子サイズが大きくなり、最終的には構造体を形成する。これまでの研究、そして本研究に向けた予備実験では、銀ナノインクを用いて、80nm 幅のナノワイヤーや 20nm サイズのナノ粒子から成るナノディスク構造の印刷形成に成功している。焼成条件を調整することで、ナノ粒子のサイズを制御することも可能である。自己組織化技術など従来手法によるアプローチではパターンニング性に制限があり、構造パラメータを調整した検証が難しかった。本研究のアプローチでは従来の微細加工技術のパターンニング性を有するため、より詳細にナノコンポジットメタマテリアルの 3 次元構造に対する光学特性を解析することができる。また印刷技術の観点から見ても、金属インクを印刷プロセスで形成した配線によるエレクトロニクス素子への応用が近年注目されているが、本研究により光学素子への応用可能性を示すことができれば、プリンテッドフォトニクスとしての展開も期待できる。

## 3. 研究の方法

本研究では、ナノコンポジットメタマテリアル媒質の光学定数（屈折率、誘電率、透磁率）が実際どこまで制御できるかを定量的に明らかにする。そのため、ナノ粒子サイズや材料、溶媒の種類といったナノコンポジット材料のパラメータと構造体の形状や寸法などの構造パラメータと光学定数の相関を調べる。その結果、この光学定数を得たい場合はこの材料を用いて、この形状の構造で、といった設計指針を見出す。まずはナノコンポジットメタマテリアルにおいて期待される負の透磁率を可視光域で実現するため、各パラメータの最適化に注力し、そこで得た知見を基に相関データを蓄積していく。最終的には、ナノコンポジットメタマテリアル完全吸収体による漆黒表面（高効率放射表面）や、面内屈折率分布を与えることによる極薄平面型レンズへの応用可能性を探究する。年度ごとの研究計画を以下に簡潔に示す。

### 【1年度目の計画】ナノコンポジットメタマテリアルの印刷形成プロセスの確立

本研究の核となるポイントは、メタマテリアル構造をナノインクで立体的に形成する技術の開発である。厚膜ナノ印刷プロセスの開発を進め、本技術で実現し得る構造パラメータと材料パラメータの範囲を明らかにする。構造の評価には主に各種顕微鏡（SEM、AFM、場合によっては TEM）および X 線分析装置（EDX など）を用いる。

### 【2年度目の計画】ナノコンポジットメタマテリアルの光学定数を決定する制御因子の解明

ナノコンポジットメタマテリアル構造に対する光学定数の相関関係を解析する。光学評価に

は、可視光域から近赤外域用の分光器、干渉計を用いる。得られた相関データから光学定数を決定する制御因子を解明する。想定では、実験結果からナノコンポジット材料の集合体としての有効屈折率を見積もり、光学シミュレーションソフトに導入して計算結果と実験結果の比較ができないかと考えている。得られた結果により適した応用デバイスを探求する。

#### 4. 研究成果

ナノコンポジットメタマテリアルの印刷形成プロセスを確立するため、銀ナノ粒子インクを用いてワイヤーグリッド構造や代表的なメタマテリアル構造であるスプリットリング共振器構造と電磁誘起透明化メタマテリアル構造を作製した(図1)。焼成前は、ナノインプリントで形成した凹部にナノ粒子インクが充填されている状態であるため、鮮明な像を得ることが難しかったが、よく観察すると10 nm前後の銀粒子が凹部に埋め込まれている様子が見られる。焼成後は凹部の形状に沿った銀構造が形作られている。その焼成条件により構造を形成する粒子サイズが変化するが、凹部のサイズや形状によっても粒子サイズが変化することが分かった。例えば、ライン構造の場合には細切れ状に構造が形成されているが、微小なロッド構造であれば一つの塊として焼成される場合もある。このようにしてメタマテリアル構造に対するナノ粒子インクの焼成体で得られるナノコンポジットメタマテリアル構造の相関を実験的に調べた。また、安定的に得られる構造としては最小で線幅40 nm程度まで形成可能であることを示すことができ、構造間のギャップは最小で20 nm程度であった。以上のように、複雑なメタマテリアル構造であっても銀ナノ粒子インクを用いたナノ印刷プロセスによりナノコンポジットメタマテリアルを形成する技術を確立することができた。

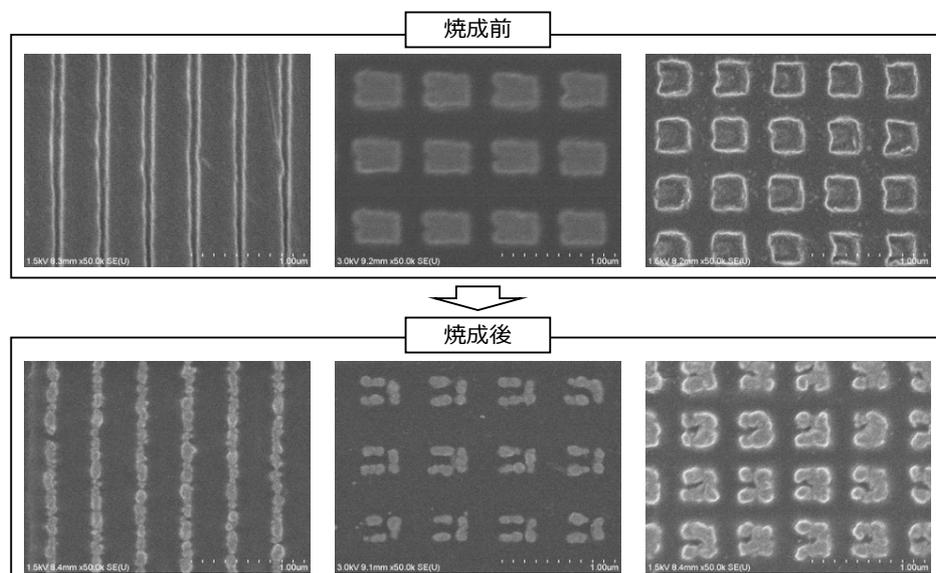


図1 銀ナノ粒子インクで作製した各種メタマテリアル構造

干渉計によるナノコンポジットメタマテリアルの光学定数の測定においては、構造層の屈折率が測定できる干渉計を構築し位相変化の観測はできたが、定量的なデータ処理段階で時間を要した。そのため、今回は透過率、反射率、吸収、散乱の各スペクトルの測定により光学特性を評価することとし、構造データと光学特性の相関データを得た。

応用素子の探求においては、特に偏光素子の研究開発に注力し、実験値と計算値の差異について調べた。有機物で保護されている銀ナノ粒子が並んでいる状態をモデル化したものと、その構造を構成している銀のダンピング周波数を変化させた状態をモデル化したもので検討した。結果的として後者の手法により、形成された構造の電気伝導度はバルクのそれよりも低くなっていることからダンピング周波数に反映してモデル化し、それにより得られる光学特性が実験値と良く一致することを示すことができた[Sci. Rep. 11, 2096 (2021)]。これらの知見は本技術による他の応用研究の設計においても有用である。図2は銀ナノ粒子インク焼成体で作製した偏光素子の光学特性である。4種類のモールドを用いて作製し、その入射偏光に対する透過率(@550 nm)をプロットしたものである。形状と焼成条件の制御により、真空成膜による金属膜ではなく銀ナノ粒子インクを用いても偏光度99%のワイヤーグリッド偏光素子を実現することに成功した。この結果は、本来真空装置が必要不可欠であったワイヤーグリッド偏光素子の製造工程を簡素化することが期待できる。

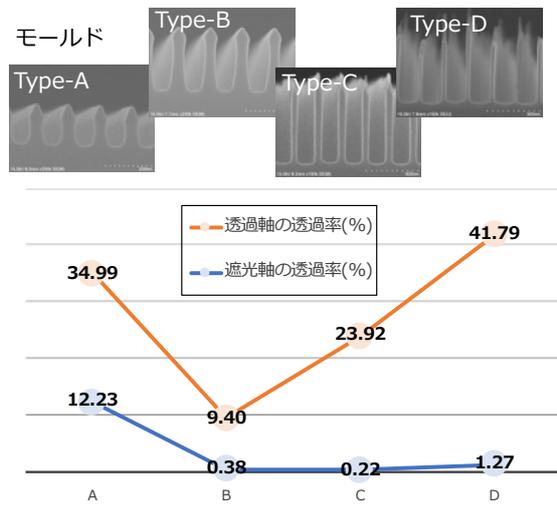


図 2 銀ナノ粒子インク焼成体で作製した偏光素子の光学特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2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 穂苅遼平、栗原一真、日暮栄治	4. 巻 22
2. 論文標題 厚膜ナノ印刷技術とその応用展開	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 エレクトロニクス実装学会誌	6. 最初と最後の頁 480-484
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5104/jiep.22.480	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Hokari Ryohei, Takakuwa Kyohei, Kato Hirohisa, Yamamoto Akitaka, Yamaguchi Yusuke, Kurihara Kazuma	4. 巻 11
2. 論文標題 Low-reflective wire-grid polariser sheet in the visible region fabricated by a nanoprinting process	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 2096
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-81750-2	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Ryohei Hokari, Kazuma Kurihara, Eiji Higurashi
2. 発表標題 Optical characterization of printed silver nanocluster wires
3. 学会等名 45th International Conference on Micro & Nano Engineering (MNE2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 穂苅遼平、栗原一真
2. 発表標題 ナノプリント技術の開発と光学素子への応用
3. 学会等名 応用物理学会次世代リソグラフィワークショップ (NGL2019) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryohei Hokari, Kyohei Takakuwa, Hirohisa Kato, Akitaka Yamamoto, Yusuke Yamaguchi, Kazuma Kurihara
2. 発表標題 Fabrication of a wire-grid polarizer for the visible light by nano-printing technique
3. 学会等名 Polymer Engineering & Science International (PESI) Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryohei Hokari, Kyohei Takakuwa, Hirohisa Kato, Akitaka Yamamoto, Yusuke Yamaguchi, Kazuma Kurihara
2. 発表標題 Fabrication and optical characterization of a wire-grid polarizer for the visible light made of metal nanoink
3. 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 穂苅遼平、栗原一真
2. 発表標題 ナノ粒子インクを利用した新しい光学素子の研究開発
3. 学会等名 第8回マイクロ・ナノ加工研究会公開講演会 (招待講演)
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
---------	---------