3次元機能光メタマテリアルとその加工法

田中 拓男

国立研究開発法人理化学研究所 田中メタマテリアル研究室, フォトン操作機能研究チーム (〒351-0198 埼玉県和光市広沢2-1)
東京工業大学 (〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259)

Three-dimensional Metamaterials and Their Fabrication Techniques

Takuo TANAKA

RIKEN, Metamaterials Laboratory and Innovative Photon Manipulation Team, Hirosawa 2-1, Wako, Saitama 351-0198
Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503

(Received September 16, 2015)

Stereoscopic structure is essential to realize three-dimensional functional metamaterials. Several fabrication techniques for such a stereoscopic metamaterial structure are reviewed, and as a novel and promising technique for the large area 3D metamaterials, metal-stress driven self-folding method, which uses electron beam lithography and self-organized formation of resonator rings using residual stress of metal thin films, is introduced. As an example of 3D functions of metamaterial, isotropic effective index of 0.35 was experimentally demonstrated at 30 THz.

Key Words: Metamaterials, Resonator, Three-dimensional, Self-organization

1. はじめに

2000年にSmithが発表したマイクロ波帯で動作するメタマテリアルは、直径約6 mmの共振器で構成されており立体的な構造を持っていた^{1,2)}。その後、この分野のトレンドの1つとして、動作帯域の高周波数化が積極的に試みられ、それに伴ってメタマテリアルの構造は微細化していった。2004年には1 THzで動作するメタマテリアルが報告されたが、このメタマテリアルでは、線幅4 μm 、一辺26 μm の素子を作るために特殊な光リソグラフィ法が使われ、その構造は基板表面に作製された平面状のものになった³⁾。その後、さらなる高周波数化とともにより小さな構造が必要となり、最先端の光リソグラフィや電子線リソグラフィ法が導入されてメタマテリアルの構造は平面状のものがほとんどとなった。もちろん立体的なメタマテリアルの加工法も試みられたが^{4,5)}、素子が小さくなればなるほど立体的な構造を作るのは難しくなり、平面状もしくはそれらを積層したメタマテリアルが目立つようになった。

しかし、高い周波数帯域においても立体的なメタマテリアルの需要は大きく、平面状のメタマテリアルが多いのは、単に現在の微細加工技術が立体的な構造の作製を苦手としているからである。本稿では、立体的なメタマテリアルを加工するために開発・提案された加工技術を概観しながら、我々の取り組みを紹介したい。

2. 3次元構造メタマテリアルと3次元機能メタマテリアル

動作周波数が光学領域にあるメタマテリアルは光メタマテリアルと呼ばれる。この光メタマテリアルでは、特定の周波数の光波と共鳴するような構造を利用することで光との相互作用を高め、屈折率などの光学特性の制御範囲を向上させている。この共鳴構造の基本素子となる1つ1つの共振器は、物質を構成する原子や分子と同じアナロジーから、メタ原子やメタ分子などと呼ばれている。

光メタマテリアルのメタ原子の大きさは、波長との関係からおおよそ数十nmになる。このサイズはデカナノ(decanano)サイズとも呼ばれ、最先端の微細加工技術を使えば何とか加工できるが、原子や分子よりは2~3桁大きく、ちょうど人類がもつ加工技術が最も苦手とする領域に位置している。

このメタ原子の代表例がFig. 1(a)に示す分割リング共振器(Split-Ring Resonator: SRR)である⁶⁾。このSRRはもともとマイクロ波周波数で動作するように設計されたもので、可視光のような高周波数の光波では、このSRRを単一リング化したSSRR(Single SRR)構造(Fig. 1(b))が適切である^{7,8)}。このSSRRは、リング状の導体がインダクタンス成分を、またリングに導入した切れ込みがキャパシタンス成分を担い、これら2つでLC共振回路を形成している。さらにリング部は磁場と相互作用するアンテナの機能も兼ねている。このアンテナ部は、それを垂直に

Fig. 1 Split-ring resonators (SRR). (a) Double ring SRR that is designed at microwave frequency region. The gap between two rings works as capacitor. (b) Single ring SRR is advantageous for visible range operation owing to small capacitance.

貫く磁場成分とのみ相互作用するので、SSRRがメタマテリアルの素子として動作するのは、光の磁場がSSRRを含む面に対して垂直に振動している場合だけになる。SSRRに限らず、共振型のメタ原子は必ず光波と相互作用するアンテナ部を持つが、等方的な放射特性を持つアンテナは存在しないので、メタ原子の光学特性も必然的に異方的になる。

ここで、メタマテリアルの構造と機能のそれぞれについてその次元を考察する。

Fig. 2(a)のように、SRRが x - y 平面内におかれている状況を考えると、このSRRは平面状なので構造としては2次元である。一方、磁気共振器としての機能は z 方向の磁場にしか機能しないので、機能の次元は1次元である。すなわち構造と機能とは次元が異なっている。次に、このSRRが z 方向に積層された構造を考える。この場合、構造は3次元になるが、やはり z 軸方向の磁場のみ

Fig. 2 Relationship between the dimension of metamaterial structure and its functions. (a) 2D structure but 1D function, (b) Stereoscopic structure with 2D functions, (c) 3D in both structure and functions, (d) Randomly orientation of meta atoms for isotropic property.

に応答するので機能は1次元である。次に、 x - z 面にSRRを1つ付け加えると、構造としては立体的で3次元になるが、機能はやはり次元が1つ落ちて2次元である(Fig. 2(b))。 x - y - z 空間のどの方向に振動する磁場にも応答する3次元的な機能を得るには、 x - z 面にもSRRを付加してメタ原子を立方体の全ての面に配置させるか(Fig. 2(c))、もしくはメタ原子をランダムに分散させなければならない(Fig. 2(d))。

このように、共振器を利用したメタマテリアルではその構造の次元と機能の次元は必ずしも一致しない。そして、3次元的な機能を獲得するには、必ず立体的な3次元構造が必要になる。そこで、本稿では、メタマテリアルの構造に着目してその次元を議論するときは、「立体」「平面」といった言葉を用いて「立体メタマテリアル」のように表現し、機能の次元を議論するときは1次元、2次元、3次元を用いることにする。

3次元メタマテリアルの例の1つは、等方的な光学特性を示すメタマテリアルである。すなわち立体メタマテリアル構造は、等方性メタマテリアル得るための必要条件である。

3. 立体メタマテリアルのトップダウン的加工法

これまで我々は、等方的な特性を持つ光メタマテリアルの実現を目標の1つとし、そのために必要となる立体的なメタマテリアルの加工技術の開発を続けてきた。

我々が最初に取り組んだのは、レーザーを用いて立体的な金属微細構造を加工する手法の開発であった⁹⁻¹¹⁾。これは二光子還元法と呼ばれ、フェムト秒レーザーを用いて金属イオンを局所的に還元することで、微細な3次元金属構造を直接空間中に作り出す技術である。我々はこの技術を用いて中赤外光(18 THz)の磁場成分と直接相互作用するメタマテリアルを試作した¹²⁾。

これ以外にも、二光子重合法で作製した3次元樹脂構造の表面を選択的に金属化することで、メタ原子を作製する手法を開発した^{13,14)}。二光子重合法では、マイクロレンズアレイでレーザー光を複数のスポットに分割し、それらを用いて大量のメタ原子を同時に加工する技術も検討し、大規模なメタマテリアル構造の作製技術の開発に取り組んだ¹⁵⁾。またドイツのWegenerらは、二光子重合法で作製した立体的な樹脂構造の表面をCVD法で金属化する手法や¹⁶⁾、樹脂構造をメタマテリアルの鋳型として利用し、樹脂内部に立体的に作製した空隙の中にめっき法を用いて金を析出させることで、立体的なメタマテリアルを作製する手法を提案している¹⁷⁾。

二光子還元法も二光子重合法もレーザービームを高精度に制御しながら構造を形成する手法であり、このような手法はトップダウン的加工法と呼ばれる。光リソグラフィ法や電子リソグラフィ法もトップダウン的加工法であり、トップダウンの手法は、半導体集積回路の加工をはじめとする微細加工技術の主流の1つである。

このトップダウン的加工法に共通する最大の特徴は、加工プロセスを精密に制御することで、比較的自由な形

状の構造物を高い精度で加工できる事である。しかしその反面、後で述べるボトムアップ型の加工法と比較すると消費するエネルギーが大きい事や、一般に加工速度が遅くて時間がかかるという欠点がある。そのため、トップダウン的手法で作製したメタマテリアルは、どうしてもそのサイズが小さいものに限られてしまい、試作したメタマテリアルの特性評価にも苦勞するという課題があった。

4. メタマテリアルのボトムアップ的加工法

我々は、トップダウン的加工法が持つ問題を解決するために、物質が自己組織的に設計した構造を形成するようなボトムアップ的手法の導入を試みた。例えば、単一リングのSRRがナノメートルサイズの微小金属粒子を円環状に配列させたものと等価であることに着目し、化学的に合成した金属ナノ粒子をDNA分子で円環状に連結する手法を提案した^{18,19)}。この手法では、金ナノ粒子と人工的に設計・合成した3種類のDNA分子を混合して、DNA分子のハイブリダイゼーションによって金ナノ粒子が三角形に接続された構造を大量に合成することに成功した(Fig. 3)。これ以外にも磁性を持つ微粒子を使って、外部から印加した静磁場を用いてメタ原子の構造を自己組織的に作る手法などを開発した²⁰⁾。我々以外にも、東工大の彌田らは、生物が持つさまざまな形に着目し、これを鋳型として利用するバイオテンプレート技術に関する研究を行い、その一例として、スピリリナという螺旋構造を持つ藻の表面を金属コートすることで、THz波に対してキラリティを有するメタ原子を大量に作り出す手法を報告している²¹⁾。

このようなボトムアップ的加工法を用いる利点は、消費エネルギーが少なく、短時間に大量の構造物が得られる事である。しかしプロセス中に形状が不完全なものや不要な副生成物が発生したり、加工できる形状が比較的単純なものに制限されているという欠点がある。

5. Metal-stress driven self-folding method

このように、トップダウン的加工法もボトムアップ加

Fig. 3 Triangle assembly of Au nanoparticles using DNA templating technique. 1nm gaps between Au nanoparticles work as capacitance of SRR.

工法もそれぞれ長所と短所を持っている。興味深いのは、両者の特性が相補的な事である。そこで、これら2つの手法を融合させて利用することで、双方の長所を組み合わせた加工法を検討した。

我々が開発したのは、トップダウン的手法として電子線リソグラフィー法を、そしてボトムアップ的手法として金属薄膜の残留応力を使った自己組織化構造形成を融合させた手法で、Metal-stress driven self-folding法と名付けた^{22,23)}。その加工プロセスの概要をFig. 4に示す。

メタマテリアルはシリコン基板の上に加工する。シリコン基板の表面に電子線レジストとなるポリメタクリレート(PMMA)をスピコートし、電子線を照射してパターンニングを行う(Fig. 4(a))。電子線リソグラフィー法では、複雑な形状を高精度にパターンニングしようとすると時間がかかるが、電子線を一方向のみに走査して直線状のパターンを描くことに限定すれば、数mm角の領域にでも比較的高速にパターンを描画することができる。我々はこの特性に着目して、線幅200 nm、長さ2.5 μm の直線状のリボンパターンを4 mm角の領域に大量に描画した(Fig. 4(b))。描画が終わったレジストを現像すると電子線を描画した部分のレジスト膜が除去され、ラインパターンの溝ができる。これに真空蒸着法を用いてニッケルと金を蒸着した。ニッケルの膜厚は10 nm、金の膜厚は60 nmであった(Fig. 4(c))。その後、リフトオフ法にてレジスト膜を除去すると、シリコン基板上に金属リボン構造が形成された(Fig. 4(d))。次にシリコンを選択的にエッチングするCF₄ガスを用いた反応性イオンエッチングで等方的にエッチングした(Fig. 4(e))。エツ

Fig. 4 Schematics of the metal-stress driven self-folding method. (a) Spin-coating of PMMA resist on Si substrate, (b) Electron beam lithography and development, (c) Ni and Au thin films deposition, (d) Lift-off for metal ribbon formation, (e) Isotropic reactive ion etching using CF₄ gas, (f) self-organized formation of metal ring that is self-standing on Si substrate.

チングが進むにつれて、表面が暴露された領域に加えて金属リボンの下側のシリコン基板もエッチングされて最終的に金属リボンが基板から剥離される。最初のパターンニング時に、金属リボンの中央部のみ露光量を上げておくと、それに応じて金属リボンの中央部のみが太くなってシリコン基板から剥離されるまでに要するエッチング時間が長くなる。そこで中央部が基板から剥離される直前でエッチングを停止させると、中央部のみがシリコン基板に固定され、両側のリボンが剥離された状態になる。するとニッケルと金との残留応力の違いによって、金属リボンが湾曲してシリコン基板に対して垂直方向に自立する金属リング構造が自己組織的に形成される (Fig. 4(f))。このようにして作製した三次元金属アレイの走査電子顕微鏡写真がFig. 5である。基板に自立する金属リングが高密度に集積化させた構造が確認できる。この手法の特徴は、メタ原子の機能を受け持つリング構造が、2種類の金属の性質の違いを利用するだけで自己組織的に形成される事である。

6. 3次元メタマテリアルの基礎特性

まず、メタ原子が一行に配列されたメタマテリアル構造を試作し、分光スペクトルの入射光の偏光依存性を測定してその異方性を確認した。その結果がFig. 6である。x方向に偏波した直線偏光を基板に対して垂直に入射させ、その透過スペクトルを測定した。z軸の周りの回転角を θ とし、光の電場がメタマテリアルと平行に振動している時を $\theta = 0^\circ$ とした。試作したメタ原子は、光の電場と磁場の両方と相互作用するが、 $\theta = 0^\circ$ ではそれら両者との共鳴相互作用の結果、周波数27.5 THz付近にピークを持つ透過率の低下が観測された。この透過率の低下は回転角 θ が増えると小さくなり、 $\theta = 90^\circ$ ではゼロとなった。

Fig. 7は、有限要素法を用いた数値計算結果である。 $\theta = 90^\circ$ では、目立った透過率の低下は見られないが、 $\theta = 0^\circ$ では30.2 THzをピークとする透過率の低下が見られ、実験結果と良く合致していることを確認した。Fig. 7には、この周波数におけるz軸方向の電流分布も併せて示した。この電流分布から、この透過率の低下は連流がリング部を円環状に流れるモードに由来することを確認し

Fig. 5 Scanning electron micrograph of the fabricated 3D metamaterial.

Fig. 6 Polarization dependences of the transmission spectrum of the fabricated stereo metamaterial.

Fig. 7 Numerical calculation results using finite element method.

た。

実験結果ならびに数値計算結果を用いて、試作したメタマテリアルの実効的な屈折率を求めたのがFig. 8である。この結果から、試作したメタマテリアルの実効屈折率は30 THz付近で大きく変化し、28.8 THzで1.86、そして32.8 THzで0.35になることがわかった。このように、我々が試作したメタマテリアルでは特定の周波数において真空の屈折率も低い値が実現できた。

7. 疑似等方性メタマテリアル

Fig. 6にも示したように、メタ原子は強い異方性を持

Fig. 8 Dispersion of the effective index of the fabricated 3D metamaterial. Effective index of 0.35 was appeared at 32.8 THz.

つので、それらを一方向に並べたメタマテリアルもやはり強い異方性を持つ。そのため等方的な特性を得るには、これらのメタ原子を様々な方向に配向させて集積化する必要がある。我々が開発した加工法は、プロセスの前半でトップダウン的な電子線リソグラフィ法を利用しているので、メタ原子のサイズや配置間隔、配向方向を精密に制御できる。そこで、Fig. 9(a)に示すように、メタ原子が水平、垂直ならびに45度方向に配列したメタマテリアルを試作してその特性を測定した。測定では、 $x-y$ 平面にメタマテリアルの基板をセットし、 z 軸周りの回転角を θ 、光の入射方向と z 軸とが成す角を ϕ とした。Fig. 9(b)は、入射角 ϕ をゼロにセット(垂直入射)し、 θ を0度から90度まで変化させながら透過スペクトルの変化をプロットしたものである。横軸が周波数、縦軸が回転角 θ で、透過率が濃淡で示した。この結果から、基本モードに対応する吸収ピークは回転角 θ に依らず一定の周波数と強度を示し、このメタマテリアルは垂直入射光に対しては完全な等方性を示す事がわかった。

試作したメタマテリアルでは、メタ原子は $x-z$ 面、 $y-z$ 面とそれらと45度をなす面内に配置されているが、 $x-y$ 面に平行な方向のメタ原子は無いので、完全な三次元構造ではない。しかし入射角 ϕ を変化させてその応答特性を調べたところ、入射角40度までの入射光に対してはほぼ等方的な特性が実現されていることがわかった。

Fig. 9 Isotropic properties of 3D metamaterial. Resonant frequency was independent of the rotation angle θ . (a) Schematic of measurement setup. (b) Measured transmittance of an isotropic metamaterial as a function of frequency and sample rotation angle θ .

Fig. 10がその実験結果である。Fig. 10(a), (b)はそれぞれp偏光とs偏光に対する応答である。27 THz付近の吸収バンドは、入射角が40度までに限定すればほとんど変化していないことから、この範囲では斜入射光に対しても等方性を保持していることがわかる。

このように、本来強い異方性を持つメタ原子を用いながらも、それを立体的な構造に加工して様々な方位に配向させて集積化させると、メタマテリアル全体としては等方的な特性を示す事が実験的に実証することができた。

8. おわりに

基本素子として極微細な共振器を用いる共振型メタマテリアルでは、その構造が立体的であることと、光学的

Fig. 10 Dependences of resonant properties of the 3D metamaterial on the incident angle. Isotropic optical properties are obtained up to 40 degree in incident angle. (a) Measured transmittance for p-polarization at $\theta = 0$, and (b) that for s-polarization at $\theta = 0$.

な機能が3次元的にあらゆる方向に発現することとは別であることを指摘し、3次元的な機能を有するメタマテリアルを作り出すには、立体的な構造を持つメタマテリアルが必要であること述べた。そして、立体的なメタマテリアルを作り出すための加工技術をいくつか紹介するとともに、トップダウン的な加工法とボトムアップ的な加工法とを融合させた我々の試みを紹介した。

参考文献

- 1) D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser, and S. Shultz: *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 4184.
- 2) R. Fitzgerald: *Phys. Today* **53** (2000) 17.
- 3) T. J. Yen, W. J. Padilla, N. Fang, D. C. Vier, D. R. Smith, J. B. Pendry, D. N. Basov, and X. Zhang: *Science* **303** (2004) 1494.
- 4) M. Rill, C. Plet, M. Thiel, I. Staude, G. Freymann, S. Linden, and M. Wegener: *Nature. Commun.* **7** (2008) 543.
- 5) J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. Freymann, S. Linden, and M. Wegener: *Science* **325** (2009) 1513.
- 6) J. Pendry, A. Holden, D. Robbins, and W. Stewart: *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **47** (1999) 2075.
- 7) A. Ishikawa, T. Tanaka, and S. Kawata: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 237401.
- 8) A. Ishikawa, T. Tanaka, and S. Kawata: *J. Opt. Soc. Am. B* **24** (2007) 510.
- 9) T. Tanaka, A. Ishikawa, and S. Kawata: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 81107.
- 10) A. Ishikawa, T. Tanaka, and S. Kawata: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 113102.
- 11) Y. Cao, N. Takeyasu, T. Tanaka, X. Duan, and S. Kawata: *Small* **5** (2009) 1144.
- 12) A. Ishikawa, T. Tanaka, and S. Kawata: *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 113118.
- 13) F. Formanek, N. Takeyasu, T. Tanaka, K. Chiyoda, A. Ishikawa, and S. Kawata: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 083110.
- 14) N. Takeyasu, T. Tanaka, and S. Kawata: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.* **90** (2008) 205.
- 15) J. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H. Sun, S. Kawata: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 044102.
- 16) M. Rill, C. Plet, M. Thiel, I. Staude, G. Freymann, S. Linden, and M. Wegener: *Nature Mater.* **7** (2008) 543.
- 17) J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. Freymann, S. Linden, and M. Wegener: *Science* **325** (2009) 1513.
- 18) T. Ohshiro, T. Zako, R. W-Tamaki, T. Tanaka and M. Maeda: *Chem. Commun.* **46** (2010) 6132.
- 19) R. W-Tamaki, A. Ishikawa, T. Tanaka, T. Zako, and M. Maeda: *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 15028.
- 20) K. Aoki, K. Furusawa, and T. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 181106.
- 21) K. Kamata, P. Zhenzi, S. Suzuki, T. Fujimori, W. Tajiri, K. Nagai, T. Iyoda, A. Yamada, T. Hayakawa, M. Ishiura, S. Horaguchi, A. Belay, T. Tanaka, K. Takano, and M. Hangyo: *Sci. Rep.* **4** (2014) 4919.
- 22) C. Chen, C. Hsiao, S. Sun, K. Yang, P. Wu, W. Chen, Y. Tang, Y. Chau, E. Plum, G. Guo, N. Zheludev, and D. Tsai: *Opt. Express* **20** (2012) 9415.
- 23) C. Chen, A. Ishikawa, Y. Tang, M. Shiao, and D. Tsai, and T. Tanaka: *Adv. Opt. Mater.* **3** (2015) 44.