

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「独創的原理に基づく革新的光科学技術
の創成」
研究課題「メタマテリアル吸収体を用いた背景光フ
リー超高感度赤外分光デバイス」

研究終了報告書

研究期間 2019年10月～2025年03月

研究代表者：田中 拓男
(理化学研究所 光量子工学研究セン
ター チームリーダー)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究は、新型コロナ対策として追加したテーマを含めて、以下の 5 つの研究テーマを設定して実施した。

- 1) 電磁界計算を用いたメタマテリアル吸収体の構造設計
- 2) 垂直配向3次元 MIM (v-MIM) メタマテリアル吸収体の加工技術の開発
- 3) v-MIM メタマテリアル吸収体の特性評価
- 4) レーザーを用いた高感度レーザー分光システムの構築
- 5) 新型コロナウイルス検出のための発色デバイス構造の最適化とデバイスの試作

田中を代表とする研究グループのみを設置したが、実際の研究では研究グループ内に、構造設計班、加工班、特性評価班の 3 つの研究班を設定し、それぞれの研究班が互いにその研究成果をフィードバックしながら研究を進めた。

構造設計班は、電磁界シミュレーションを用いてメタマテリアル吸収体の構造を設計した。本研究の主軸となる v-MIM 構造の構造パラメータについては研究期間の初期段階である程度の最適化を完了したが、加工技術に由来する構造の不正確さやエッジ部のダレなど、加工班や特性評価班の実験結果を元にその最適構造の微修正を行うことで研究の進展に大きく貢献した。特に v-MIM 構造に生成されるホットスポット部(定在波の腹)を開口上部付近に安定して局在化させるために、2枚の金属フィンの下部端面を金属構造で塞ぐ事を考案し、さらにそのために片方の金属フィンの下部を L 字型に曲げる手法を加工班とともに考案した。さらに、同心円ダブルシリンダー構造の光学特性についても解析を行い、この構造を用いても背景光抑制赤外分光が可能であることを明らかにした。そして加工班が使用するマスクレス露光装置の仕様を考慮した上で、適切な構造パラメータを加工班に提供した。また、メタマテリアル吸収体を用いたイムノクロマトデバイスの構造設計も特性評価班と共同で行い、その結果を加工班に提供した。

加工班は、本研究の中心となる v-MIM 構造を有するメタマテリアル吸収体の作製を行った。加工手法や試作したサンプルの問題点を常に把握しながら、加工法の改良を重ねて、加工精度と再現性の向上に尽力した。特に v-MIM 構造に生成されるホットスポット部を開口上部付近に安定して固定するために 2枚の金属フィンの片方の下端を L 字型に曲げる手法については、構造設計班と共同でユニークな加工手段を開発し、実験を通してその有効性を実証した。また、同心円ダブルシリンダーMIM 構造の加工においても、マスクレス光リソグラフィ装置を用いて大面積のメタマテリアル吸収体構造を短時間に加工できる手法を開発して、本研究で提案した背景光抑制赤外分光デバイスの量産化に道を開いた。

特性評価班は、加工班が作製した v-MIM メタマテリアル吸収体を用いて、実際のガス分子の検出実験を行った。そしてその結果を構造設計班ならびに加工班にフィードバックすることで、デバイス構造の最適化にも貢献した。ガス分子の検出実験では、専用のガスセルを設計・試作し、再現性の高い分光スペクトルの取得手法を確立した。そして、実験結果より、提案した手法が少なくともアトモルレベルのガス分子検出感度を持つ事、さらに v-MIM 構造のホットスポット部の体積を考慮すると、理論的にはゼプトモルレベルの検出感度を有する事を明らかにした。また、メタマテリアル吸収体を用いたイムノクロマトデバイスの基礎評価実験も行い、本研究で新たに提案したデバイスは、従来のイムノクロマトデバイスと比較して色の変化量が大きくなることを色度図上の色間の距離を算出することで定量的に評価することに成功した。

(2)顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 背景光抑制赤外分光手法の開発と原理検証

概要:

これまでにも表面増強赤外吸収(SEIRA)法など、金属ナノ構造を用いて分子の信号を増強する手法は提案されていたが、計測時に問題となる背景光やノイズを抑制する手法はなく、メタマテリアル吸収体を用いた背景光抑制技術は本研究の最も独創的な点である。本研究を通して提案した手法の原理検証に成功し、さらにアトモルレベルの極微量ガス試料を検出できることを実証できた成果は、気体試料に限らず固体、液体試料への適用実験結果と併せて全く新しいユニークな高感度赤外分光手法として国内外で評価されている。

2. 高アスペクト比を有する3次元ナノ構造の加工技術の開発

概要:

本研究では、高いアスペクト比を持つ金属ナノ構造で構成されるメタマテリアル吸収体を試作しているが、それを実現するためにリソグラフィと反応性イオンエッチャリングを利用した独自の加工技術を開発した。開発した技術では、テンプレート構造の表面にオングストローム精度で成膜した金属薄膜ならびに誘電体薄膜の一部をドライエッチャリングで除去することで、薄膜の厚みがナノ構造の線幅に変換されるという加工技術を開発した。この手法は本研究で試作するメタマテリアル吸収体以外にも幅広く適用できる加工技術として評価されている。特に同心円ダブルシリンダー構造の加工実験では、本手法を最大限活用することで素子の大面積化と高速かつ低コストな加工に貢献している。

3. イムノクロマトデバイス

概要:

研究期間中に発生した新型コロナ感染症の蔓延問題へ貢献すべく、ウイルス等に由来する生体分子を容易に検出する手段として、メタマテリアル吸収体を用いたイムノクロマトデバイスを考案した。現在のイムノクロマトデバイスは、金属ナノ微粒子そのものが持つ色を利用してウイルス由来の分子の存在を可視化するため、検体分子が少ないと肉眼ではその色変化を識別しづらいといった課題があった。そこで、メタマテリアル吸収体を用いて肉眼でも色の変化が識別しやすいように発色スペクトルを制御する事を考案し、実験を通してその有効性を確認した。近い将来本手法が新型コロナウイルスの検出以外にも広く利用されることを期待している。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 背景光抑制赤外分光手法のガス試料以外への展開応用

概要:

本研究では、呼気などのガス試料中に含まれる疾病に起因する極微量分子を高感度に検出するデバイスの開発を目的としているが、ガス試料に限らず、固体、液体を含めてさまざまな極微量分子を高感度に検出したいという需要は多い。例えば半導体デバイスの製造プロセスで使用される超純水の製造過程では、全有機体炭素と呼ばれる不純物として含まれる有機物を高感度に検出してそれを除去することが求められている。また、人工透析における透析液にエンドトキシンなどの生物活性物質が含まれていないか高感度に検出したいといった要求もある。本研究で開発するデバイスは、このような需要にも幅広く応えられる技術になると期待している。

2. 3次元ナノ構造の新しい加工技術の開発

概要:

半導体チップの高密度化などナノメートルスケールの極微細構造を大面積に高速かつ

低コストに加工する技術の開発が強く望まれている。本研究で開発した3次元ナノ加工技術は、オングストロームオーダーの精度で積層した薄膜の膜厚が構造の線幅に変換されるユニークな特性を有し、光や電子線でナノメートル線幅の構造を直接描画する手法とは全く異なる手段として、様々な応用展開が可能である。またこの技術を支えるのは高精度なドライエッチング技術であるが、研究で得られたドライエッチング技術に関するノウハウは、高アスペクト比のナノ構造を必要とするメタレンズの加工等に既に応用してその有用性を実証済みである。

3. センチメートルオーダーの開口径を有する可視光メタレンズの試作 概要:

本研究で開発した高アスペクト比を有する3次元ナノ構造の加工技術を利用して可視光用メタレンズを試作した。このメタレンズは、所有する高速電子ビームリソグラフィの高速描画特性を活かして、cmオーダーの開口径を持つレンズを実現できた。試作したメタレンズは、ドローンや光学顕微鏡に搭載して実際に画像を取得してその有効性を実証した。さらにその結像性能を測定したところ、同じ焦点距離をもつ収差補正ガラスレンズと遜色のない集光特性を持つことを明らかにできた。メタレンズは、ナノフォトニクス分野においてホットなトピックスの1つであり、世界中で活発に研究・開発が行われている。既にスマートフォンのカメラなど小型で薄いレンズが強く望まれる用途から順次導入されており、今後その導入事例は益々増えてゆくと期待している。

<代表的な論文>

1. Hao-Yuan Tsai, Che-Chin Chen, Tse-An Chen, Din Ping Tsai, Takuo Tanaka, and Ta-Jen Yen, "Realization of Negative Permeability in Vertical Double Split-Ring Resonators with Normal Incidence," *ACS Photonics* **7**, 3298-3304 (2020).

概要:

この論文では、本研究で開発した3次元金属ナノ構造の加工技術を利用して、分割リング共振器を基板表面に垂直方向に配列させた構造を試作し、それが基板に対して垂直に入射する光波に対して負の屈折率を示す事を実験で実証した研究成果である。従来の技術では分割リング共振器を基板表面の面内方向に加工することしかできなかつたため、斜入射光に対して負の屈折率を示すメタマテリアルしか実現できなかつた。垂直入射光に対して負の屈折率を持つメタマテリアルは世界初の成果である。

2. Yuan Luo, Cheng Hung Chu, Sunil Vyas, Hsin Yu Kuo, Yu Hsin Chia, Mu Ku Chen, Xu Shi, Takuo Tanaka, Hiroaki Misawa, Yi-You Huang, and Din Ping Tsai, "Varifocal Metalens for Optical Sectioning Fluorescence Microscopy," *Nano Letters* **21**, 5133-5142 (2021).

概要:

本研究で開発した高アスペクト比3次元ナノ構造の加工技術を利用して、GaNのナノピラー構造から構成されるメタレンズを試作した。特に本論文で報告したメタレンズは、2枚の基板に形成したナノ構造のモアレパターンによって構成されており、2枚の基板の相対的な角度を変化させてモアレパターンを変化させると、メタレンズの焦点距離が連続的に変化するように設計されている。実験では、このメタレンズを光学顕微鏡に適用し、腸の絨毛細胞の光学断層像が取得できることを実証した。

3. Takuo Tanaka, Taka-aki Yano, and Ryo Kato, "Nanostructure-enhanced infrared spectroscopy," *Nanophotonics* **11**, 2541-2561 (2022).

概要:

本論文では、ナノ構造を用いた高感度赤外分光技術について、特に金属ナノ構造に励起される局在型表面プラズモンを用いた各種電場増強分光技術にフォーカスを絞って從

来の研究成果を総括するとともに、電場増強効果による分子信号の增幅に加えて、本研究で提案した背景光抑制効果が光計測学的にも重要であることを述べ、その具体的な手段や実験結果を報告した。

§ 2 研究実施体制

(1)研究チームの体制について

共同研究グループは設置しなかったため、研究チーム内は田中を代表とする研究グループ1つのみであるが、実際の研究では研究グループ内に、構造設計班、加工班、特性評価班の3つを設定し、それぞれの研究班が互いにその研究成果をフィードバックしながら研究を進めた。

構造設計班：

- ・電磁界シミュレーションを用いたメタマテリアル吸収体の構造設計
- ・v-MIM 構造に生成されるホットスポット部の位置制御法の考案
- ・メタマテリアル吸収体を用いたイムノクロマトデバイスの構造設計

加工班：

- ・v-MIM 構造を有するメタマテリアル吸収体の作製
- ・2枚の金属フィンの片方の下端をL字型に曲げる加工手法の開発
- ・同心円ダブルシリンダーMIM 構造の加工手法の開発

特性評価班：

- ・v-MIM メタマテリアル吸収体を用いたガス分子の検出実験
- ・専用のガスセルの設計・試作と再現性の高い分光スペクトル取得手法の確立
- ・提案した手法が少なくともアトモルレベルのガス分子検出感度を持つ事の実証
- ・メタマテリアル吸収体を用いたイムノクロマトデバイスの基礎評価実験

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

i) 国内では、客員研究員として参画中の徳島大学 矢野隆章教授、加藤遼助教らと、誘電体メタマテリアルを用いた赤外分光デバイスの設計・試作実験を共同研究として実施した。特に、中赤外量子カスケードレーザーと緑色レーザーを用いたフォトサーマル顕微鏡を構築し、これを用いて中赤外メタマテリアル吸収体のホットスポットを可視化して、光がメタマテリアル構造内のどこに局在しているかを可視化する事に成功した。

ii) City University of Hong-Kong の Din-Ping Tsai 教授ならびに Mu Ku Chen 助教と共同で高アスペクト比を有する3次元ナノ構造の加工実験に関する共同研究を実施し、特に cm オーダーの開口径を持つメタレンズの試作に成功した。実験では、試作したメタレンズが既存のレンズと比較して遜色ない結像性能を有することを実証した。また実際にその有用性を示す実証実験として、メタレンズをドローンに搭載して空撮のデモや、測距カメラに搭載して水中物体の3次元計測などに応用するなど、メタレンズが様々な光学機器において実際に使える素子として利用できる事を実証できた。共同研究は現在も継続中。

iii) 台湾 Academia Sinica の Yu-Jung Lu 准教授と、金、銀に変わるプラズモニック材料として、TiN, HfN などの化合物を用いたデバイスに関する共同研究を行い、本研究で開発した3次元ナノ微細構造加工技術を用いて近赤～赤外域の広帯域吸収体を試作し、太陽光を用いて水を水素と酸素に分解するデバイスへ応用する研究を実施中である。

iv) 韓国 POSTECH の Junsuk Rho 教授とは、本研究で開発したメタマテリアル吸収体の設計・加工技術を利用して高効率カラーフィルターの開発に関する共同研究を実施中。