

メタマテリアルをデザインする 3Dレーザ加工技術

井上 憲人

理化学研究所(理研)田中メタマテリアル研究室准主任研究員、田中拓男氏の研究チームは、金属の3次元(3D)ナノ構造で屈折率をコントロールする、メタマテリアルの研究を進めている。メタマテリアルを実現には、ナノメートルスケールのレーザ3D加工技術が必要になる。

屈折率は、真空中の光速を媒質中の光速(位相速度)で除した値として表される($n=c/v$)。この式は、材質の誘電率(ϵ)、透磁率(μ)を使って書き換えることができる。 $\sqrt{\epsilon} \times \sqrt{\mu}$ を真空中の $\sqrt{\epsilon_0} \times \sqrt{\mu_0}$ で除した式だ。

これは記述上の話であって、現実的な処理は、田中氏によると、 $\sqrt{\mu}=1.0$ であるため、屈折率は単に $n=\sqrt{\epsilon}$ でよいことになっている。言い換えると、透磁率は、真空でもガラスでも、どこでも磁場と相互作用しない。これは、屈折率の設計自由度が誘電率(ϵ)にしかないことを意味する。田中氏の研究グループは、 $\sqrt{\mu}=1.0$ を変えることによって、屈折率設計にもう一つの自由度を獲得したい、と考えた。

物質中の電子のスピンが磁性、磁石の性質を決めているが、もちろんこれを人工的に制御することはできない。したがって、物質に人工的に磁性を与えるには別の方法が必要になる。それがメタマテリアルだ。

メタマテリアル

磁性を持たない材料、銅をコイル状に巻いて電流を流せば電磁石になる。材料そのものには磁性はないが、構造的に磁性を持つ。コイルを変動する磁場に置くと、電流が流れる。電池がなくても電流が流れるコイル状の構造体があ

れば、その形状が磁場と相互作用する。

これは電磁誘導の話だが、この原理を光の電磁場に対しても反応するようなものとして、例えばガラスに作り込む。

「そこに光の磁場があると、その構造体が光の磁場に反応する材料として振る舞うようになる。形状設計次第で、 $\sqrt{\mu}=1.0$ だったものを1.2にしたり、2.0にしたり、あるいは逆に0.8にしたりする。形状を設計することで所望の値を実現できる。これをメタマテリアルと言い、それを作ろうとしている」(田中氏)。

光の高い周波数に反応するには、電流が流れる円環状の形状でギャップを持つリングであればよいが、それをホスト材料の中に無数に埋め込むことになる。メタマテリアルの要件を田中氏は三つ挙げている。「金属」「ナノスケ

ール」「3D構造」の三つだ。

「ナノスケールには、最適値がある。光の波長の1/4以上になると、光にとてその存在が見えるため、大きさ的には光の波長の1/10以下。形状では、ギャップの間隔、リングの径でキャパシタンス、インダクタンスが決まる。インダクタンス、キャパシタンスの値で共鳴する周波数が決まる。また、どんな波長の光に対して反応するような材料にしたいかと言うことでも、例えば赤に対してか、青に対して反応する材料とするかで、必然的に大きさは決まる。形の自由度はあるが、大雑把には、光の1/10~1/20程度のサイズが相応しい。」

このナノマテリアルを実現するために、新開発のレーザ加工技術を利用する。

3Dレーザ加工で2光子還元

理研の研究チームが作ろうとしているメタマテリアルは、リングにスリットが入った3Dの構造体(SRR: Split-Ring-Resonator)が3次元的にアレイ状に並んでいるものだ。既存の微細加工技術、光

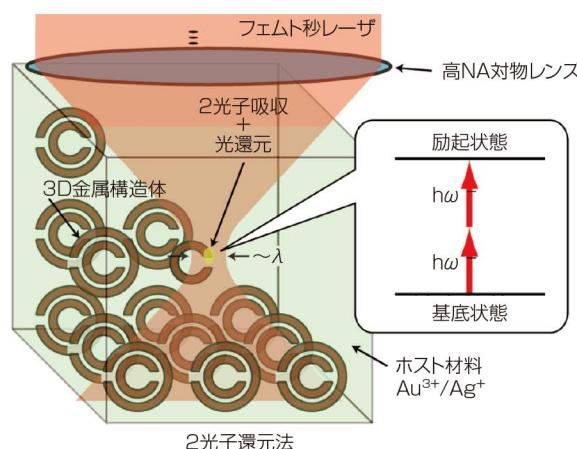


図1 2光子還元法。ここで使用する金、銀のイオンは紫外光で還元されて金属化するが、2光子還元法では紫外光の約半分の波長の赤外光を使う。フェムト秒レーザを用いて、紫外光のエネルギーに相当する2倍の赤外光エネルギーで2光子吸収を起こさせ、イオンを金属化する。

リソグラフィ、電子ビーム(EB)リソグラフィ、ナノインプリントなどは、2D加工しかできないため、3D微小金属構造体の加工に適用できない。理研は、2光子吸収現象を利用して金属イオンを還元(金属化)する技術を新たに開発した。

ここで使用する金属イオンは伝導性のよい金、銀のイオン。これらのイオンは紫外光で還元されて金属化するが、2光子還元法では紫外光の約半分の波長の赤外光を使う。単に赤外光をイオンに照射しても金属化は起こらない。フェムト秒レーザを用いて光子密度を高め、赤外光の2倍のエネルギー、紫外光のエネルギーに相当する2光子吸収を起こさせ、イオンを金属化する(図1)。

現在、使用しているレーザは市販のTi:サファイアレーザ。パルス幅は80fs。出力は、対物レンズ前で1mW。田中氏によると、最初に論文を発表した当時は金属イオンに直接レーザを照射していたため、200mWが必要だったが、増感色素を入れて光の利用効率を向上させ、1mWが閾値になった。ガルバノミラーとピエゾ制御で3Dスキャンし、任意の形状の金属を作製することができる⁽¹⁾、⁽²⁾。

ここまで段階では、メタマテリアルの三つの要素のうち、「金属」と「3次元」とを満たしたにとどまっている。もう一つの「ナノスケール」が達成できていない。

「金属イオンを2光子吸収で金属化する」というのがこの技術。金属化したときに、最初に小さな金属の核ができる。核ができると、光が当たっている間に金属が自然成長を続ける。これを抑制する目的で、界面活性剤(NDSS:n-Decanoylsarcosine Sodium Salt)を入れてできた金属の核を囲い、金属の結晶の成長を阻害することでナノメートルスケールを実現した。」

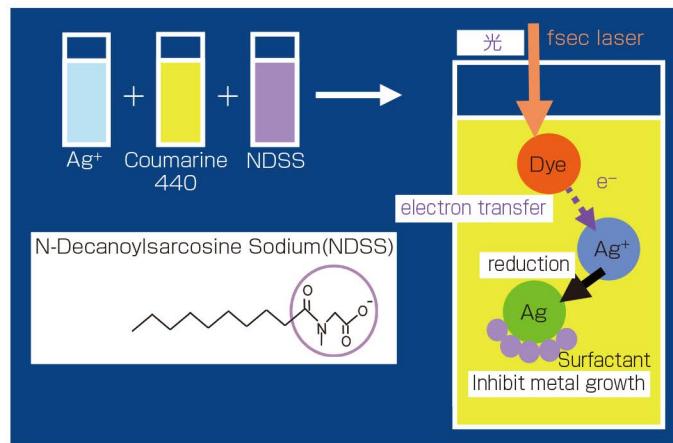


図2 界面活性剤(NDSS)で金属の成長を抑制し、目標としているナノスケールを実現。

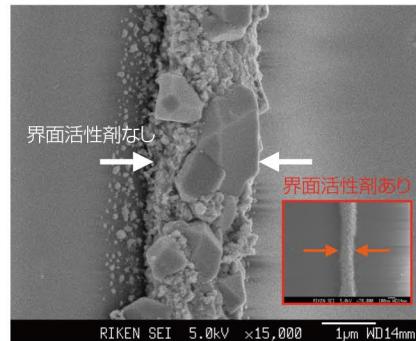


図3 界面活性剤がある場合(右下枠内)とない場合(左)の金属結晶成長の違い。

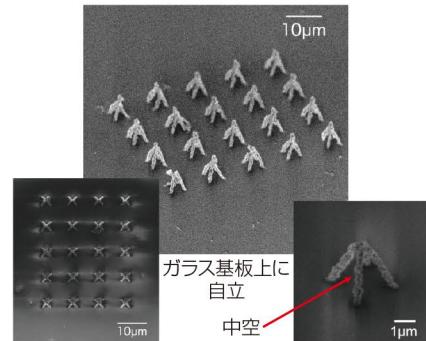


図4 ナノスケールの分解能で自在に3D金属構造を作製。

田中氏によると、現状ではNDSSを入れることで120nmの結晶ができる。では、波長毎に、その1/10以下の金属細線ができるようになっているか。

「NDSSの濃度はできあがってくる金属結晶の大きさに影響を及ぼしていると考えている。現状では、120nmの幅だが、金属の粒子そのものは遙かに小さく、10nm程度に微粒子化している。この線幅を50nmまで細くする上では、NDSSの濃度から言えば、もはや問題はない。120nmは、材料の最適化でできたことだが、今後は光技術で最適化したい。照射したレーザの中心だけでイオンが金属化するような仕組みを入れる。それは加工装置の光学系の問題になる」(図2~4)。

メタマテリアルの正確なサイズ制御は今後の課題となっている。

加工装置には、もう一つ別の課題がある。レーザの加工速度だ。メタマテリアルを100万個、200万個、1億個造ろうとすると、加工速度が制限要因になり、短時間に作ることができない。これは、ガルバノミラーとピエゾのスピードアップだけでは足りない。数万個程度であれば、マイクロレンズを用いたマルチビームを利用して大量に同じものを作製することができる。他の方法については検討を進めている段階だという⁽³⁾。

ホスト材料による制約

3Dナノスケールのリングは、材料中で加工する必要がある。材料中の金属イオンを還元していくのが理研の開発した加工技術だ。田中氏によると、ガラスをホスト材料に選んだ場合、小さ

な粒子が分散的にしかできなかったという。ホスト材料の検討、最適化がもう一つの課題となっているようだ。

「材料の中で加工すると、イオンが金属化する。レーザを照射した部分が金属化すると、周りからイオンが拡散してきて、それがレーザのスポットに入り金属化して形状を作っていく、最終的には狙った構造体にならなければならない。どのようなものができるかは、材料中のイオンの移動度が非常に大きく関係てくる。すると、どういう材料の中ではどのような光の照射条件が必要か、イオンの濃度は何が適切か、これらを一つ一つ最適化していくことが必要になる。しかも、目的はこういう構造体が大量にある、集積化した構造。スタート時点と終了付近ではイオンの濃度が変わる、金属化するとイオンの量が減ってくるからだ。それをいかにして均質化するか。どこにでも同じ構造ができるようにすることが必要だ。こういうところが、技術的に最適化していかなければならない点だ。」

ホスト材料としては、現状では水溶液とポリマしか検討されていない。固体材料の中からポリマを検討した理由について田中氏は、「ポリマは、固体に見えて分子が網状に絡まっているだけなので、編目を抜けてイオンが集まってくれることができる。ガラスではそうはいかない。シリカゲルのように、空間がたくさん空いているような構造でないと、この技術の適用は難しい」とコメントしている(図5)。

現段階では、理研の研究チームは、「ポリマを検討するのが賢明であり、近道だ」と考えているようだ。

近くに見えるアプリケーション

理研でメタマテリアルの研究が始まったのは2004年。田中氏によると、今

Au³⁺ doped PMMA
(λ=800nm, two-photon reduction, Stage-scan)
線幅1μmの金線を直接描画

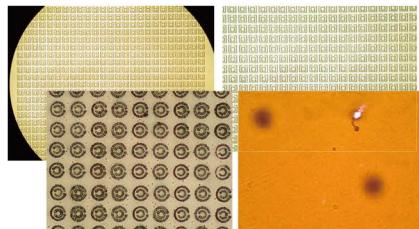


図5 PMMA中に作製した金の構造。現状では、水溶液中とポリマ中でしかトライアルは行われていない。

の到達点はメタマテリアルの最終目標からすれば、1/10も来ていない。2009年までの5年で、道程の1/10まで来たとして、単純計算では最終目標まで50年はかかることになる。この間に、何も実用に転ずることがなく研究だけが進んでいくことは、普通は考えられない。

期待できるアプリケーションとしては、加工技術から見たアプリケーションと、メタマテリアルから見たアプリケーションとに分けられる。この3Dレーザ加工は、半導体デバイスの修復、3D配線技術などに応用できる、と田中氏は見ている。デバイスのリペアでは、デバイスに必要な水溶液を垂らしてレーザを照射すれば配線の修復が可能だ。この技術を使ってピンポイントで金属を形成したり、切断したりする装置の実用化は装置メーカー次第ということになるだろう。

また、メタマテリアルという視点で見た応用では、何かの表面にコーティングして屈折率を変えることにも使える。

「今後5年程度で、これがメタマテリアルだと言えるものに到達することは難しいが、数層程度の薄膜化では、使えるものが見えてくるだろう。コーティン

グで、反射や偏光をコントロールする、あるいは限られた波長帯で屈折率をコントロールして極薄のレンズ系を形成するなどだ。」

通信用半導体チップを開発しているメーカーの中には、チップの成長プロセスの中でチップ上に非球面レンズを作込み、モジュールをレンズレスにすることでモジュールのサイズとコストダウンを実現する開発を進めているところがある。このようなことは、理研の技術でもできそうに見えるが、田中氏によると、研究者は企業の開発担当者と違い、このような実用が見えるところに立っていない。

「学術的に屈折率を高くしたという発表をしたときに、科学者が注目するのは1.5が10万、100万という値に飛ばないとそれほど学術的には高い評価にはならない。例えばスローライトでは、屈折率1.5が3.0になれば、光のスピードが半分になっているはずだが、科学的には、その程度であまり面白くない。光が止まるところまで行かなければ高い評価は得られない。それは、100万とか10万という値になる。」

スローライトも期待されるアプリケーションの一つだ。その他、ケミカルセンサなどにもメタマテリアルの技術を適用することができる。

理研の研究チームは、材料を離れて形状で物理量をコントロールするという遠大な目標に向かって進んでいる。屈折率の制御に、二つの自由度が得られると、これまでの光学の世界が劇的に変わることになる。

その遠い目標に到達するまでの間に、様々な応用展開が期待されている。

参考文献

- (1) Takuo Tanaka et al., Applied Physics Letters 88, 2006
- (2) Atsushi Ishikawa et al., Applied Physics Letters 89, 2006
- (3) Yao-Yu Cao et al., small 2009, 5, No. 10