

令和4年度 博士(工学)学位論文

光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示す
キラルメタマテリアル

令和5年3月提出

電気通信大学 情報理工学研究科 機械知能システム学専攻

古澤 岳

光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示す
キラルメタマテリアル

博士論文審査委員会

青山 尚之 教授

金森 哉吏 教授

庄司 暁 准教授（基盤理工学専攻）

新竹 純 助教

菅 哲朗 教授（主任指導教員）

著作権所有者

古澤 岳

令和5年

論文の英文要旨

T I T L E	光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアル Chiral metamaterial showing one-sided circular polarized light transmission and another-sided circular polarized light absorption in optical region
N A M E	古澤 岳 Gaku Furusawa

Circular polarization filters, which exhibit one-sided circular polarized light transmission and another-sided circular polarized light absorption, are expected to have various applications, such as antireflection filters to improve the visibility of displays and identification of molecular structures with optical isomers such as amino acids. However, conventional methods are limited to make them thickness thinner, making them inapplicable to curved displays such as foldable smartphones. In addition, circular polarization filters do not exist in long wavelength regions such as the far infrared, where the characteristics of molecular structures are appeared. Therefore, new circular polarization filters are desired. In this study, we focused on chiral metamaterials, which are artificial materials that exhibit different dielectric constants for right circularly polarized light and left circularly polarized light. The property of showing different dielectric constants for right circularly polarized light and left circularly polarized light is called circular dichroism. Chirality is a property such that mirror images of their own structure do not overlap each other in translational and rotational operations with themselves, like the right and left hands of humans. Structures with chirality are called chiral structures. Arrays of subwavelength-scale metallic chiral structures are called chiral metamaterials because they behave as bulk materials with chiral properties. Since the circular dichroism of chiral metamaterials is much stronger than that of natural materials, they can be applied to thin circularly polarized light filters. In this paper, chiral metamaterials that exhibit one-sided circularly polarized light transmission and absorption were designed using finite element simulation and fabricated using photolithography, proving the concept of this study. This chiral metamaterial can be applied to circular polarized light filters.

論文の和文概要

論文題目	光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアル
氏名	古澤 岳
<p>片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示す円偏光フィルタは、ディスプレイの視認性を向上させる反射防止フィルタや、アミノ酸などの光学異性体を持つ分子構造の同定など、様々な応用が見込める。しかし、従来方法では薄型化に限界があり、折り畳みスマートフォンなどの曲面ディスプレイに適用できない問題や、分子構造の特徴がよく表れる遠赤外などの長波長領域では円偏光フィルタが存在しない問題がある。そのため、新しい円偏光フィルタが望まれている。本研究では、右円偏光と左円偏光に対して異なる誘電率を示す人工材料であるキラルメタマテリアルに注目し、円偏光フィルタに応用可能な片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの実機実証に取り組んだ。</p>	

博士論文

光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示す

キラルメタマテリアル

古澤 岳

第 1 章	序論	4
1.1	本研究の新規性	4
1.2	本研究の背景	5
1.3	本研究の位置付け	6
1.4	キラルメタマテリアルの先行研究	7
1.4.1	ボトムアップ型プロセス	7
1.4.2	トップダウン型プロセス	9
1.4.3	切り紙構造	12
1.4.4	自己組織化	12
1.5	片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの先行研究	13
1.6	片側円偏光吸収を達成するための提案構造	15
1.7	本論文の構成	16
第 2 章	キラル構造の光学特性の理論	18
2.1	記号の定義	18
2.2	キラリティ	19
2.3	キラル構造の電磁気的特性	20
2.4	キラル構造の偏光変換特性	23
2.4.1	ジョーンズ行列法	23
2.4.2	キラル構造の回転対称性	27
2.5	金属の電磁波の吸収	31
2.6	円二色性の評価指標	33
2.7	本章の要点	34
第 3 章	有限要素シミュレーション	35
3.1	予備検証：Li らのキラルメタマテリアルを縮小して光領域の振る舞い調査	35
3.2	立体らせん状キラル構造のシミュレーション	38
3.2.1	各条件に対するシミュレーション結果	38
3.3	実デバイス化に向けたキラル構造の検討	60
3.4	リソグラフィタイプのキラル構造のシミュレーション	62
3.4.1	3層ブロック Au キラル構造	62
3.4.2	2層ブロック Au キラル構造	64
3.5	結論	70
第 4 章	フォトリソグラフィを用いた C_4 配置の 2 層 Au キラル構造製作および評価	71
4.1	2層ブロック Au マイクロキラル構造デバイス製作	72
4.1.1	プロセスフロー	72
4.2	デバイス製作に関する条件出し等の予備検証	79

4.2.1	フォトリソグラフィの解像度テスト	79
4.2.2	中間犠牲層の材料選定	82
4.3	テラヘルツ時間領域分光法を用いた円二色性計測	89
4.4	デバイスの円二色性の計測結果	95
4.5	円二色性の実測値とシミュレーションの比較	96
4.5.1	THz-TDS の周波数分解能の影響	96
4.5.2	デバイスのアライメント精度の影響	97
4.5.3	キラル構造に形成されたバリの影響	99
4.6	デバイスの透過スペクトル	100
4.7	ミラーの前にデバイスを配置した場合の反射防止効果	102
4.8	結論	105
第 5 章	発展：極低温 GLAD を用いたナノらせん状 Au キラル構造製作および評価	107
5.1	技術紹介：ナノサイズの立体構造の製作方法	107
5.2	蒸着装置の構築	109
5.3	立体らせん状 Au ナノキラル構造の製作および光学フィルタ化	111
5.4	円偏光応答性の検証	116
5.4.1	複屈折の影響	116
5.4.2	Au ナノキラル構造の巻き方向と円二色性	117
5.4.3	Au ナノキラル構造製作時のドットテンプレートの重要性	118
5.5	考察・結論	119
第 6 章	結論および将来展望	122
6.1	本研究の結論	122
6.2	今後の展望	123
6.2.1	将来展望具体例：薄型反射防止フィルタ	124
6.2.2	既存の薄型反射防止技術	126
6.2.3	円偏光フィルタへの応用が期待できる技術	127
	参考文献	128
	謝辞	135

第1章 序論

1.1 本研究の新規性

本研究の新規性は光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルを実機実証する点である。提案するキラルメタマテリアルは 90° 回転ごとに対称になる C_4 配置の Au キラル構造で構成されている。

キラルメタマテリアルは円二色性と呼ばれる右円偏光と左円偏光それぞれに対して異なる誘電率を示す特性を持つ。キラルメタマテリアルの円二色性は、自然材料のキラル構造が示す円二色

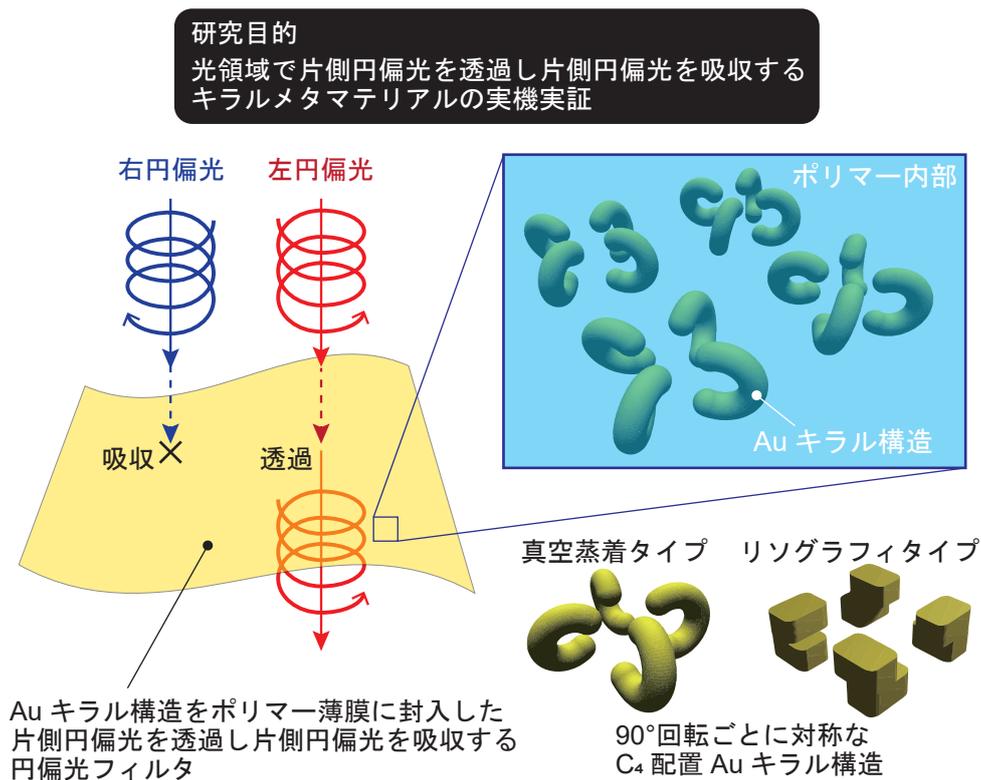


Fig. 1.1: 本研究のコンセプト。 C_4 配置の Au キラル構造は光領域で片側円偏光を透過し、片側円偏光を吸収する。蒸着タイプの Au キラル構造はナノサイズで製作可能で可視光などの短波長での動作に有利。リソグラフィタイプの Au キラル構造は製作精度が高く実デバイス検証に有利。

性よりも遥かに強く、従来方法よりも薄い数百 nm 厚から数 μm 厚の薄型円偏光フィルタの実現が可能である^[1,2]。特に、片側円偏光を透過し、片側円偏光を吸収するキラルメタマテリアルは、ディスプレイの視認性を向上させる薄型反射防止フィルタや薄型軽量の VR ゴーグル、磁場を必要としない光アイソレータなどに応用可能であり、スマートデバイスや情報通信など現代社会に欠かせない技術のさらなる発展に貢献できる^[3,4,5,6]。先行研究では、電波領域で片側円偏波透過・片側円偏波吸収を実機実証した例がある^[7]。しかし、電波領域と光領域では金属の誘電率の振る舞いが異なるため、設計論を光領域にそのまま適用できない。一方、光領域の先行研究は全てシミュレーションの報告のみであり、実機実証が未達成である^[8,9,10,11,12]。また、スマートデバイスなどへの応用に有望な可視光領域全域での動作を達成した例は、シミュレーション調査を含めても存在しない。本研究は、光領域である赤外領域で片側円偏光を透過して片側円偏光を吸収するキラルメタマテリアルの実機実証に取り組む。また、本研究の発展的な取り組みとして、シミュレーションを用いて可視光領域全域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの有望構造を示し、そのメタマテリアルの構成要素であるナノサイズの立体らせん状キラル構造を製作し、可視光の円二色性の評価に取り組む。

1.2 本研究の背景

円偏光フィルタは、光弾性による応力解析^[13]、アミノ酸などの光学異性体を持つ分子構造の同定^[14]、人体内のキラル分子に注目した健康管理^[15]、スマートフォンなどの反射防止フィルタなど^[5]、様々な領域への応用が可能であり、研究が盛んに行われている。従来では、一般的に直線偏光子と $1/4$ 波長板で構成された円偏光フィルタが使用されてきた。しかし、従来方法では、生体分子の特徴が表れやすい中赤外よりも長波長領域で円偏光フィルタが存在しない問題や^[16]、原理的にこれまでより桁違いの薄型化ができないため、折り畳みスマートフォンの曲面に対応した反射防止フィルタや薄型軽量の VR ゴーグルの実現の障壁になっているなどの問題があり、新しい円偏光フィルタが求められている。そこで本研究では、サブ波長スケールの金属キラル構造で構成された人工材料であるキラルメタマテリアルに注目した。キラリティとは、人間の右手と左手のように、自らの構造の鏡像が、自身と並進操作および回転操作では互いに重なり合わないような性質を指し、キラリティを持つ構造はキラル構造と呼ばれる。自然材料のキラル構造は、アミノ酸などの立体的な分子構造に多く見られる。人工的なキラル構造でよく見られるのは、金属の立体らせん構造である。サブ波長スケールの金属キラル構造をアレイ化したものは、キラルな特性を持ったバルク材料として振る舞うため、キラルメタマテリアルと呼ばれる。キラル構造は全て、円二色性と呼ばれる右円偏光および左円偏光それぞれに対してそれぞれ異なる誘電率を示す性質を持つ。キラルメタマテリアルの円二色性は自然材料よりも遥かに強いため、薄型の円偏光フィルタに応用可能である。特に、可視光で動作する薄型円偏光フィルタが実現できれば、折り畳みスマートフォンなどの曲面ディスプレイに対応した反射防止フィルタや、VR ゴーグルの薄型軽量化など、スマートデバイスのさらなる発展が望める^[3,4]。また、キラルメタマテリアルを構成している共鳴構造のサイズによって動作波長を調整できるため、従来には存在しなかった遠

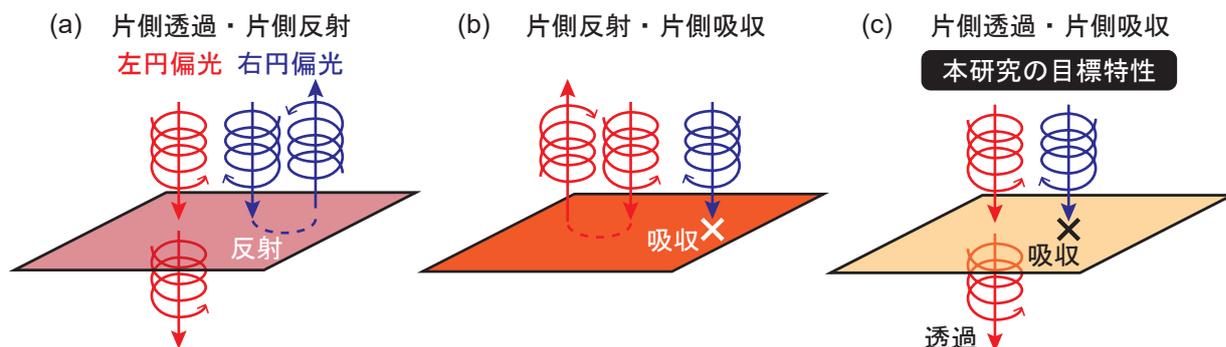


Fig. 1.2: キラルメタマテリアルを用いた円偏光フィルタの3通りの展開. (a) 片側円偏光透過・片側円偏光反射. (b) 片側円偏光反射・片側円偏光吸収. (c) 片側円偏光透過・片側円偏光吸収.

赤外領域などの長波長領域で動作する円偏光フィルタが実現可能である^[1]. キラルメタマテリアルを用いた円偏光フィルタは3通りの展開が考えられる. 片側円偏光を透過して片側円偏光を反射するタイプ, 片側円偏光を反射して片側円偏光を吸収するタイプ, 片側円偏光を透過して片側円偏光を吸収するタイプの3通りである (Fig. 1.2). 特に, 片側円偏光を透過して片側円偏光を吸収する円偏光フィルタは, 折り畳みスマートフォン等のディスプレイに適用可能な薄型反射防止フィルタや, VRゴーグルの薄型軽量化, 磁場を必要としない光アイソレータなど, スマートデバイスや情報通信などの現代社会に欠かせない技術のさらなる発展に貢献できる^[3,4,5,6]. そのため, 本研究では光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を示すキラルメタマテリアルに注目した.

1.3 本研究の位置付け

本研究の新規性は, 光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの実機実証に取り組む点である.

本研究の目的である片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの先行研究では, Liらによって電波領域で動作する片側円偏光吸収フィルタが報告されている. しかし, 電波領域と光領域では金属の誘電率の振る舞いが異なるため, 設計論を光領域にそのまま適用できない^[7]. 一方で, 光領域で動作するキラルメタマテリアルに関する先行研究は, ほとんどが片側円偏光透過・片側円偏光反射タイプか, 片側円偏光反射・片側円偏光吸収タイプである^[17,18]. 片側円偏光透過・片側円偏光吸収タイプのキラルメタマテリアルを達成するためには, キラル構造を 90° 回転ごとに対称になる4回回転対称で配置(C_4 配置)しなければならないが, 光領域で動作するマイクロナノスケールのキラル構造をそのように配置することが技術的に困難だからである. そのため, 光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの先行研究は, シミュレーション調査のみの実施例はあるが, 実デバイス化を想定した設計ではなく製作困難であ

るため、実機実証は未達成である [8, 9, 10, 11, 12]。本研究では、これまで達成されてこなかった光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの実機実証に取り組む。本研究の取り組みと先行研究の取り組みと合わせると、キラルメタマテリアルを用いた円偏光フィルタに関して、片側円偏光透過・片側円偏光反射タイプ、片側円偏光反射・片側円偏光吸収タイプ、片側円偏光透過・片側円偏光吸収タイプの3通りの組み合わせ全てが揃うため、キラルメタマテリアルの動作原理の究明に貢献できる。

1.4 キラルメタマテリアルの先行研究

キラルメタマテリアルはサブ波長スケールの金属キラル構造の集合体であり、光から見たときにキラルな特性を持つバルク材料のように振る舞う。金属キラル構造の光学特性は形状によって変化し、金属キラル構造の形状的な特徴は製作方法によってグループ化できる。そこで、本節では製作方法を軸にキラルメタマテリアルの先行研究を紹介していく。

キラルメタマテリアルの主な製作方法の分類は、真空蒸着や収束イオンビーム、3Dプリンティング等を用いたボトムアップ型プロセス、フォトリソグラフィや電子線リソグラフィ等を用いたトップダウン型プロセス、金属薄膜基板に切り込みを入れて立体的なねじれ構造を製作する切り紙構造、DNA折り紙やアミノ酸等を用いた自己組織化がある。一般的に立体らせんなどの立体的な形状のキラルメタマテリアルが強い円二色性を示すことがわかっており、本節ではそれを念頭にそれぞれの製作方法における代表的なキラルメタマテリアルの特徴について説明する。

結論から述べると、本研究では、片側円偏光透過・片側円偏光吸収の達成に必要な C_4 配置でのパターンニングが比較的容易であるトップダウン型プロセスのフォトリソグラフィを用いて実機実証に取り組んだ。提案方法の実機実証の後、本研究の発展的な取り組みとして、可視光で強い円二色性を示すナノスケールのキラル構造の製作に取り組んだ。ナノスケールのキラル構造の製作には、ナノスケールの立体構造の製作に有利なボトムアップ型プロセスである真空蒸着法を採用した。

1.4.1 ボトムアップ型プロセス

ボトムアップ型プロセスは、**Fig. 1.3**に示すように、**Fig. 1.3 (a)**の真空蒸着法をベースにした立体構造の製作方法や、**Fig. 1.3 (b)**の収束イオンビームおよび電子ビームで有機金属ガスの化学反応を起こして金属を堆積させる方法、**Fig. 1.3 (c)**のレーザーパルスを用いた3Dプリンティングなどがある。真空蒸着法をベースにした立体構造の製作方法は、蒸着対象の基板にあらかじめドットテンプレートを用意しておき、基板の面に対してほぼ垂直方向から蒸気を当てることでドットテンプレート同士で影を作らせ、ドットテンプレートの先端のみに蒸着源が堆積するようにして立体構造を製作する方法のことを指す。この真空蒸着法をベースにした立体構造の製作方法は **Glancing angle deposition (GLAD)** と呼ばれる [19]。ボトムアップ型プロセスで製作されるもので代表的なキラルメタマテリアルは、立体らせん状のキラルメタマテリアルである [19, 20, 21, 22]。

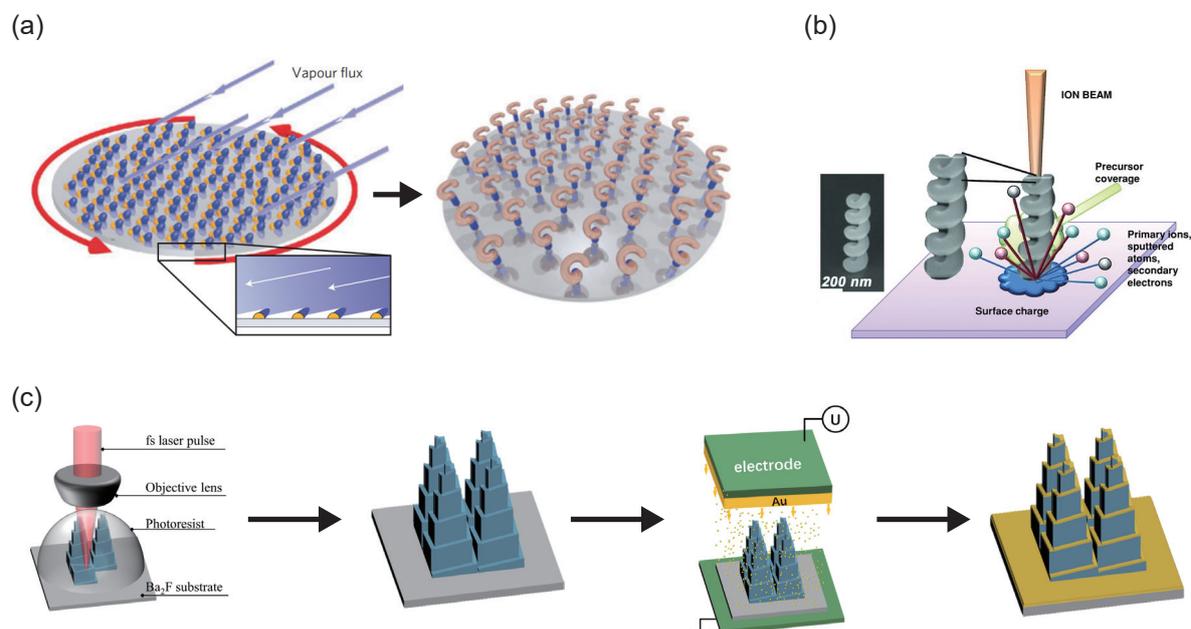


Fig. 1.3: ボトムアップ型プロセスの例. (a) 真空蒸着法をベースにした **Glancing angle deposition** を用いて立体的な金属ナノ構造を製作^[19]. (b) 収束イオンビームを用いて金属ナノらせん製作^[20]. (c) レーザーパルスを用いた **3D プリンティング** で誘電体の足場を作り，上面から **Au** を蒸着して立体らせん状の配線を製作^[21].

ボトムアップ型プロセスは，他の製作方法と比較してより小さい立体構造を製作できる利点がある．例えば，可視光などの短波長で円二色性を得るためにはナノサイズでらせん構造を製作する必要があるが，ボトムアップ型プロセスでは，**GLAD** や収束イオンビーム，電子ビームを用いて製作した例がある^[19, 20, 23, 24]．特に，一度にターゲット基板全面に立体ナノらせん構造を製作できる **GLAD** は，キラルメタマテリアルを応用展開するうえで有望である．**GLAD** では，ドットテンプレートの先端のみに集中して金属が堆積するため，金属が堆積している最中にターゲット基板を保持しているステージを回転させることで立体らせん構造を製作することができる．**GLAD** を用いた先行研究では，誘電体での実施例は多く報告されていたが，金属で実施した例はほとんどなかった．これは，加熱されて蒸発した金属がターゲットである基板上に付着した際に濡れ性を示してしまい，膜を形成するか，成長した立体構造が歪んでしまうことが原因である．**Mark** らは，真空蒸着装置中に設置した回転ステージに液体窒素を導入することで回転ステージごとターゲット基板を極低温に冷却し，金属蒸気がターゲット基板に接触した際に瞬間的に凝固するようにして濡れ性の問題を解決した^[19]．**Mark** が提案した方法によって，直径 **100 nm** 以下の立体らせん状金属キラルメタマテリアルが製作できるようになり，可視光で **deg** オーダーの強い円二色性が得られるようになった．

ただし，**Gansel** らのシミュレーション調査より，立体らせん状キラルメタマテリアルは強い円二

色性を示すが，従来のボトムアップ型プロセスで製作されるような全てのキラル構造が同じ向きを向いている場合 (C_1 配置) は，片側円偏光透過・片側円偏光反射の円二色性を示す^[1]。Kaschke らのシミュレーション調査によって，立体らせん構造を 90° ごとに対称になる C_4 配置にすることで，本研究が目的としている片側円偏光透過・片側円偏光吸収が得られることが示されている^[25]。そのため，可視光領域で強い円二色性を示すナノサイズのキラル構造を 4 回回転対称に配置することで，可視光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収が得られると見込める。

1.4.2 トップダウン型プロセス

トップダウン型プロセスで製作される代表的なキラルメタマテリアルは，**Fig. 1.4 (a)** に示す卍構造型のキラルメタマテリアルや，**Fig. 1.4 (b)** に示すスプリットリング共振器を重ね合わせたキラルメタマテリアルである^[2, 18, 26, 27]。これらのキラルメタマテリアルはフォトリソグラフィや電子線描画によって製作可能で，製作精度や製作する構造の形状や位置の制御性が非常に高い。**Fig. 1.5 (a)** のように，トップダウン型プロセスで製作されるキラルメタマテリアルの多くは平面構造である。平面構造である場合，**Fig. 1.5 (b)** のように鏡映対称面を持つため，キラルメタマテリアルの研究の初期段階ではキラリティは発現しないと考えられていた。しかし，平面構造でも立体構造と比較すると微弱ではあるが確かにキラリティが発現し，円二色性が計測されたという実験的報告が多数あった。この矛盾は，金属の共鳴構造のみを考えた場合は鏡映対称面を持つが，**Fig. 1.5 (c)** のように共鳴構造を保持している基板を含めると鏡映対称面を持たず，キラリティが発現するという考えによって解消された^[27]。そのため，卍構造のような平面構造でも基板表面に配置

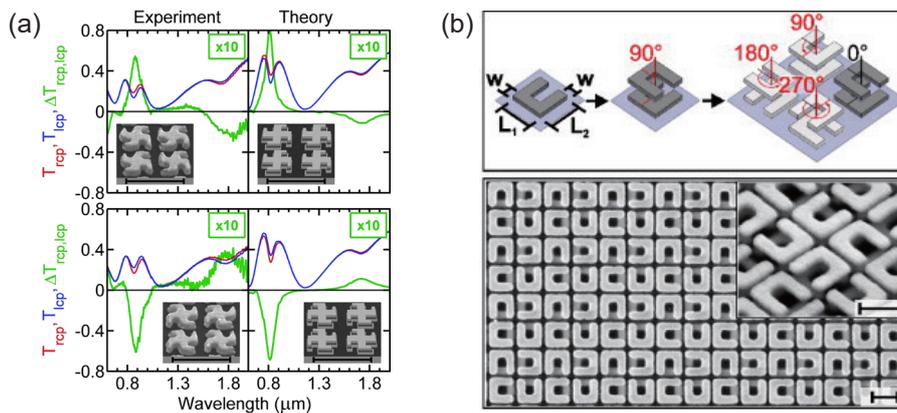


Fig. 1.4: トップダウン型プロセスで製作される透過型キラルメタマテリアルの例。(a) 卍構造型のキラルメタマテリアル^[26]。対称な卍構造が対称な円二色性を示しており，キラルメタマテリアルの典型的な特徴が表れている。(b) C_4 配置のスプリットリング共振器を 2 層重ね合わせたキラルメタマテリアル^[2]。1 層目に対して 2 層目が 90° 回転した向きになっており，1 層目と 2 層目の共鳴のカップリングによって立体的なねじれ構造として振る舞う。スケールバーは 400 nm を表す。

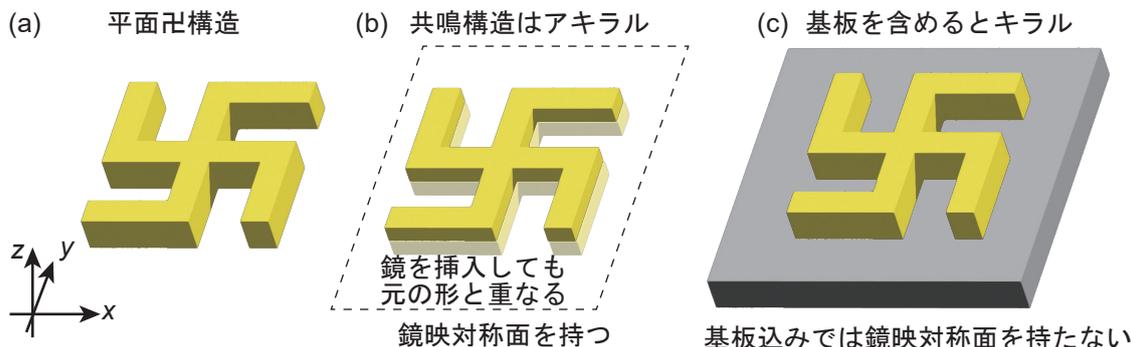


Fig. 1.5: トップダウン型プロセスで作成される平面構造がキラリティを示す理由. (a) 平面キラルメタ材料でよく見られる凹構造^[26,27]. (b) 共鳴構造単体では鏡映対称面を持つためアキラル構造に該当する. (c) 基板を共鳴構造の一部と考えると鏡映対称面を持たないためキラル構造として振る舞う^[27].

されている条件では円二色性を示す. ただし, 平面構造の場合は円二色性が微弱で, 円偏光フィルタなどの光学素子への応用には適していない. 平面プロセスでも多層化することで立体的な形状を達成することが可能で, 代表的な例として C_4 配置のスプリットリング共振器を2層に重ね合わせたキラルメタ材料がある^[2]. これは1層目に対して2層目が 90° 回転した向きの2層のスプリットリング共振器の間に誘電体をはさんで配置したものである. 誘電体を挟む2層のスプリットリング共振器は, 距離が十分近ければ共鳴が結合し, 相互に作用する. そのため, 1層では鏡映対称面を持つスプリットリング共振器でも, ねじれた向きの2層構造になることで鏡映対称性を崩し, キラリティを発現させている. このキラルメタ材料は電子線描画でパターンニングされ, 数百 nm オーダーの寸法を持つ. また, 透過率は高くないが波長 $3.2 \mu\text{m}$ で片側円偏光のみ透過させている. ただし, 反射率および吸収率は言及されていない.

トップダウン型プロセスで作成されるキラルメタ材料には, **Fig. 1.4** で紹介した透過型のキラルメタ材料以外にも, **Fig. 1.6** に示すように片側円偏光反射・片側円偏光吸収を示すものが存在する^[28, 29, 30, 31, 32, 33]. ここでは, 片側円偏光反射・片側円偏光吸収を示すキラルメタ材料をメタミラーと呼ぶ. メタミラーは一般的な鏡面とは異なり, 入射された円偏光のうち一方を吸収する (**Fig. 1.7**). さらに, 反射した円偏光は極性が変化しない点も一般的な鏡面と異なる. ただし, メタミラーに限らず, 片側円偏光透過・片側円偏光反射のタイプのキラルメタ材料においても, 反射した円偏光の極性は反転しないことに注意したい. 詳細は第2章で述べるが, このような円偏光の極性が反転しない反射は C_4 配置のキラルメタ材料では発生しないため, C_4 配置のパターンのメタミラーは存在しない. メタミラーの片側円偏光吸収特性は反射することを前提に設計されているため, 設計論を本研究の目的である片側円偏光透過・片側円偏光吸収タイプに適用することはできない.

トップダウン型プロセスはデバイス製作精度が高く, さらに, 片側円偏光吸収特性を達成する

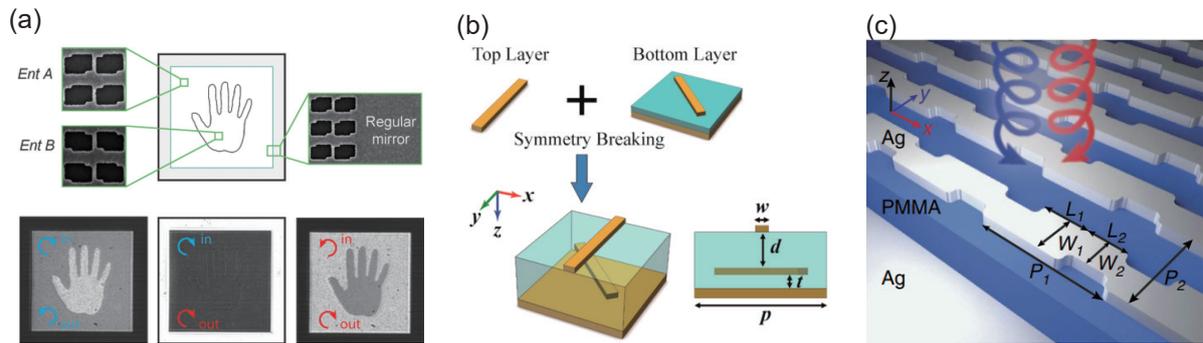


Fig. 1.6: トップダウン型プロセスで製作される反射型のキラルメタマテリアル(メタミラー). (a) 矩形を 2 つ重ねた穴状パターンを持つ Au 薄膜を誘電体を挟んで Ag ミラーの前に配置したメタミラー. 手の形の外側と内側で対称なパターンを配置. 直線偏光を入射した場合は手のパターンの外と内で同じ反射率で, 円偏光を入射した場合は異なる反射率を示す^[28]. (b) Au ミラーの前に 45° 互いに傾いた 2 層の Au ロッドを配置したメタミラー^[29]. (c) ジグザグ状の Ag パターンを Ag ミラーの前に設置して片側円偏光を吸収するメタミラー^[30]. ショットキー接合を用いて吸収した光を電流に変換するため円偏光ディテクタとして応用可能.

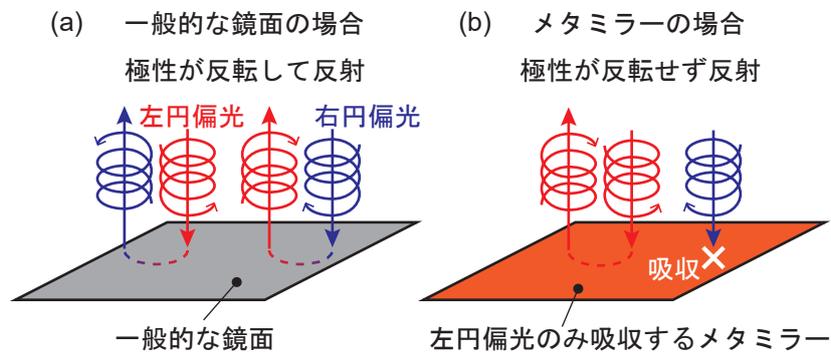


Fig. 1.7: 一般的な鏡面とメタミラーにおける反射の振る舞いの違い. (a) 一般的な鏡面では円偏光は反射の際に極性が反転する. (b) メタミラーでは円偏光は反射の際に極性は反転しない.

ために必要である 90° ごとに対称になる C_4 配置の構造のパターニングに有利である. 本研究では, C_4 配置のパターニングが可能である点に注目して, トップダウン型プロセスであるフォトリソグラフィを用いて光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの実デバイス化に取り組んだ.

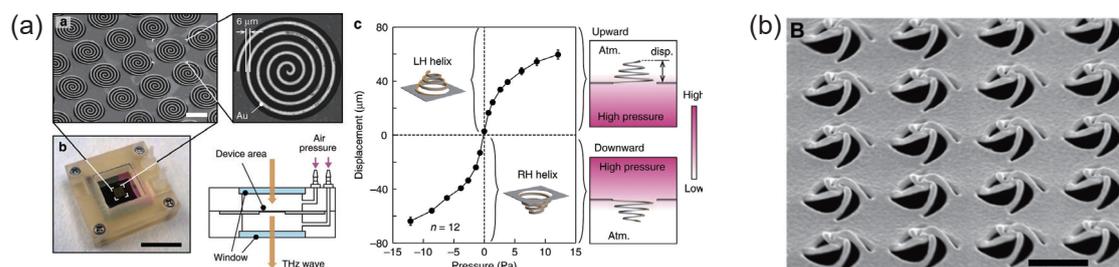


Fig. 1.8: 切り紙構造のキラルメタマテリアルの例. (a) らせん型のキラルメタマテリアル^[34]. らせん状に切り込まれた Si ワイヤ上に Au をパターンニングした共鳴構造が空気圧によって面外方向に変形され立体らせん状になる. 空気圧をかける向きに応じてらせんの巻き方向が反転し, らせんの巻き方向に応じて円二色性の極性が決まる. (b) Au 薄膜基板に切り込みを入れて残留応力で変形させた切り紙キラルメタマテリアル^[35]. 収束イオンビームで切れ目を入れた後, 収束イオンビームで Au 表面に残留応力を発生させて折り曲げる. 折り曲げた際に構造にねじれが生じてキラルな構造になる. スケールバーは $1\ \mu\text{m}$ を表す.

1.4.3 切り紙構造

切り紙構造は, 基板を半導体プロセスまたは収束イオンビームで切り込みを入れて, 外力を印加すると変形する構造である. 変形後がねじれた構造で, 鏡映対称面を持たなければキラリティが発現し, 円二色性を示す. 特に, 切り紙構造は立体的な形状も製作可能であり, 強い円二色性を得ることができる. 切り紙構造を用いたキラルメタマテリアルの先行研究では, Kan らによって, **Fig. 1.8 (a)** に示すように, らせん状に切り込まれた Si ワイヤ上に Au をパターンニングした共鳴構造に対して空気圧で面外変形させることで立体的ならせん構造を達成し, 強い円二色性を計測した報告がある^[34]. Kan らのキラルメタマテリアルは, テラヘルツ波と呼ばれる光領域と電波領域の中間領域における波長 $300\ \mu\text{m}$ 程度の電磁波に対して動作する. ただし, 本研究が目的としている光領域での動作を達成するためには寸法が 1 桁程度小さい構造を製作する必要があり, 製作が非常に困難である. この切り紙構造の他に, Liu らによって, **Fig. 1.8 (b)** に示す Au 薄膜基板に切り込みを入れて残留応力で変形させた切り紙キラルメタマテリアルで円二色性を達成した報告がある^[35]. ここでは, Au 薄膜基板に収束イオンビームで切り込みを入れて, 同じく収束イオンビームで Au パターン表面に残留応力を発生させることで切り込みパターンを変形させている. 変形後の形状がねじれるように設計しておけばキラルな構造を製作することができる.

1.4.4 自己組織化

自己組織化を用いたキラルメタマテリアルは DNA 折り紙と呼ばれる方法を用いて製作する方法がある^[38, 36, 37]. DNA 折り紙を用いた方法では, 表面に立体らせん状に結合手を配置した長い

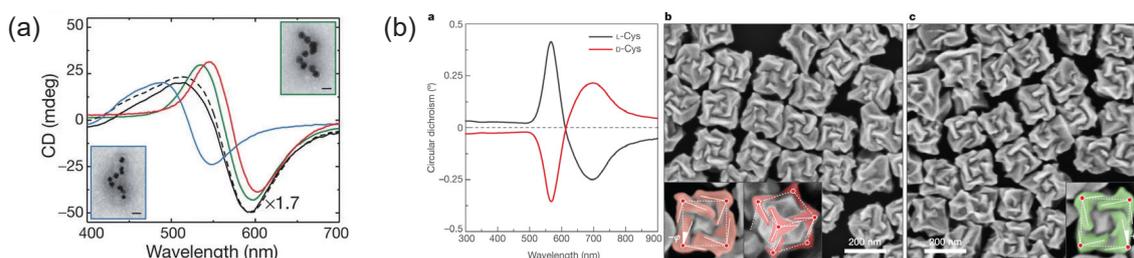


Fig. 1.9: 自己組織化を用いたキラルメタマテリアルの例. (a) DNA 自己組織化らせん状キラルメタマテリアル^[36]. Au ナノ粒子が DNA 折り紙によってらせん状に配置される. (b) アミノ酸自己組織化キラルメタマテリアル^[37]. アミノ酸によって Au ナノ粒子が歪んで成長する.

DNA 鎖を設計および製作し、DNA でコーティングした金ナノ粒が分散している緩衝液中に入れることで、DNA 鎖表面の結合手と金ナノ粒子が結合する (**Fig. 1.9 (a)**). すると柱のような DNA 鎖の表面に立体らせん状に金ナノ粒子が配置された構造になり、キラリティを発現する^[38, 36]. この方法では数 nm オーダーに近い非常に高精度な形状の制御が可能であるが、立体らせんを形成しているのが金ナノ粒子であり、不連続な構造であるためか、発生する円二色性は微弱である. DNA 折り紙の他には、金ナノ粒子を成長させている溶液中で、金ナノ粒子表面の局所的な成長速度をアミノ酸やペプチドと高い指数面での結晶面との分子間相互作用によって制御する方法がある (**Fig. 1.9 (b)**). この方法ではねじれて歪んだキューブ状のキラルメタマテリアルを製作できる^[37]. しかし、これらのキラルメタマテリアルが示す円二色性は弱く、円偏光フィルタに応用できない.

1.5 片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの先行研究

本研究の目標特性である片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルに関して、これまでに Li らによって 8.67 GHz の電波領域で動作するものが提案されており、実機実証まで取り組まれている^[7]. しかし、本研究が目的としている光領域では、電波領域と金属の誘電率の振る舞いが異なるため、Li らの設計論をそのまま適用できない. 光領域では金属が光に対してプラズモニックな応答を示すため、誘電率に虚部を持ち、金属自体が光を吸収する. 一方、電波領域では金属は完全導体として振る舞うため、金属自体は電波を吸収しない. そのため、電波領域では共鳴構造である金属を誘電率に虚部を持つ誘電体に組み込むことで電波を吸収させている. つまり光領域と電波領域では電磁波の吸収の原理が異なる. また、表皮深さと呼ばれる電磁波が金属に侵入する深さの影響の大きさも光領域と電波領域で異なる. 電波領域では、表皮深さは共鳴構造の寸法に対して無視できる程度であるため、金属表面の電子のみが移動する. 一方、光領域では表皮深さが数十 nm であり、共鳴構造自体も nm オーダーであるため、表皮深さが無視できないスケールである. そのため、電波領域と光領域では電磁波によって動かされる金属中の電子の軌道が異なり、共鳴構造の長さを 1/2 波長にする等の電波領域においてよく用いられる設計論

を光領域にそのまま適用できない^[39]。以上の理由で、Li らの構造を単純に縮小しても光領域ではうまく動作しない。

本研究では予備的に、Li らの構造に光領域に対応した材料物性を適用したシミュレーションを行い、相似的に縮小することで動作波長がどこまで短波長するか調査した。一般的に共鳴構造の大きさと共鳴波長は比例関係にあり、構造を縮小すると動作波長が短波長シフトする。第 3 章で予備検証の詳細を述べるが、結論から述べると、構造を縮小させるにつれて動作波長の短波長シフト量は頭打ちになり、さらに波長 $4\ \mu\text{m}$ の中赤外領域で円二色性が大幅に劣化したため、可視光領域などの短波長では動作しないことがわかった。本研究では可視光で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を発現するキラルメタマテリアルを最終目標としているため、Li らが設計した共鳴構造をそのまま縮小するのではなく、構造的な再検討をする必要があると考えた。

光領域で片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルは、シミュレーション調査のみでの実施例は存在する^[8, 9, 10, 11, 12]。Javier らが提案する構造は 120° 回転ごとに対称になるナノスケールの

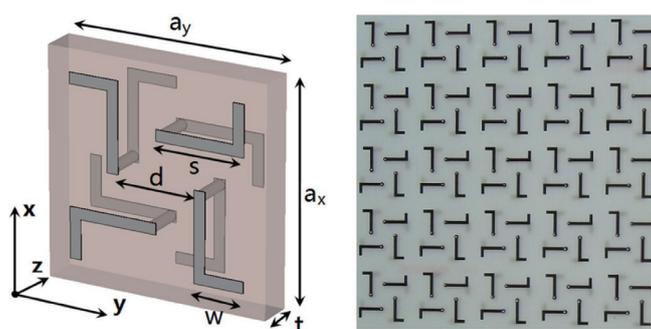


Fig. 1.10: 実機実証まで達成された GHz 帯で片側円偏波吸収を吸収するキラルメタマテリアル^[7]。

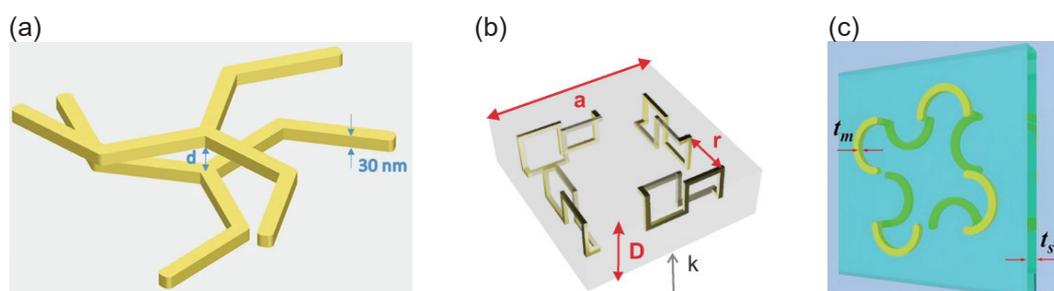


Fig. 1.11: 光領域で片側円偏波吸収を吸収するキラルメタマテリアルの先行研究。先行研究はシミュレーション調査のみに留まる。(a) 2 層の冗的構造^[8]。(b) ねじれループワイヤ構造^[9]。(c) Li らの構造と類似の 3 層構造^[10]。

円的な構造を各層で互いに異なる角度で配置された2層構造で構成されており、近赤外領域で動作する。Stojanovicらが提案するねじれループワイヤ構造は、テラヘルツ領域で動作するがデバイス展開を考慮していないため実デバイスの製作が非常に困難な設計である^[9]。Chengらが提案する構造は、リソグラフィ等の平面プロセスで製作可能で、Liらのキラルメタマテリアルと類似した3層構造のキラルメタマテリアルであり、マイクロスケール、ナノスケールのサイズにすることで光領域での動作を達成している^[10,11]。特にChengらのナノスケールのキラルメタマテリアルは可視光領域の長波長側である波長 800 nm の光に対して動作している^[10]。Zhangらが提案するキラルメタマテリアルは、ナノスプリットリング共振器とナノロッドの2層構造で構成されており、可視光領域の長波長側である波長 760 nm で強い片側円偏光吸収を示す^[12]。

上記のキラルメタマテリアルは製作が困難で実機実証が達成されていない。また、可視光領域の短波長側である紫や青の光に対する片側円偏光透過・片側円偏光吸収は達成されていないため、可視光全域をカバーした動作を達成するためには共鳴構造として工夫の余地がある。本研究では、光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの実機実証に取り組み、発展的な取り組みとして紫や青を含む可視光全域で動作するキラルメタマテリアルの有望構造を提案し、その構成要素であるナノサイズの Au キラル構造の製作および評価に取り組む。

1.6 片側円偏光吸収を達成するための提案構造

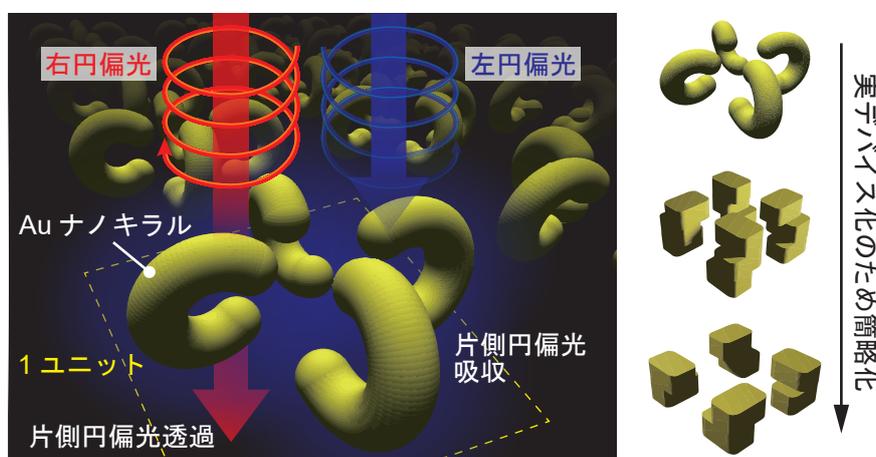


Fig. 1.12: 提案方法である4回回転対称 (C_4) に配置した立体らせん状キラルメタマテリアル。提案構造は右円偏光と左円偏光のうち片側の円偏光を透過し、もう片側の円偏光吸収する。ナノサイズの提案構造は可視光で動作する。実デバイス化では製作難易度の緩和のため構造を簡略化し、マイクロサイズまでスケールアップ。

本研究では、可視光領域で強い円二色性を示す立体らせん状 Au ナノキラル構造を、Fig. 1.12 に示すように 90° 回転ごとに対称になる4回回転対称 (C_4) に配置にすることで、可視光領域で片

側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルを提案する。実機実証では立体らせん状 Au ナノキラル構造の形状を簡略化した2層 Au マイクロキラル構造を製作し、遠赤外領域で円二色性を計測して提案方法の妥当性を評価した。

1.7 本論文の構成

第1章 序論

最初に本研究の新規性を述べ、片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルについての背景と関連する先行研究について述べた。また、提案方法である光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの概要について述べた。

第2章 キラル構造の光学特性の理論

キラルメタマテリアルの光学特性について説明する。始めにキラリティの定義を示し、キラリティを持つ構造が示す電磁気的特性をマクスウェル方程式を用いて説明する。キラリティを持つ構造が示す光学素子としての振る舞いは、光の偏光状態や光学素子の変換特性を表現するのに一般的に用いられるジョーンズ行列法を用いて説明する。原理についての説明の過程で、本研究の目的である片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するために必要な条件を抽出する。

第3章 有限要素シミュレーション

本研究が提案するキラルメタマテリアルの光学特性のシミュレーションについて述べる。シミュレーションによって提案方法の片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性の妥当性を検証する。このシミュレーションでは、可視光などの短波長領域での動作に有利な立体らせん状 Au キラル構造と、製作精度が高いリソグラフィで製作可能で実デバイス検証に有利な2層のブロック構造で構成された2層 Au マイクロキラル構造のシミュレーション結果を示す。

第4章 フォトリソグラフィを用いた C₄ 配置の2層 Au キラル構造製作および評価

本研究の目的である光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルについて、遠赤外領域で実機実証したことについて述べる。トップダウン型プロセスであるフォトリソグラフィを用いて2層 Au マイクロキラル構造を製作した。製作した2層 Au マイクロキラル構造を遠赤外光を透過する樹脂薄膜基板に転写して透過型のデバイスを製作した。製作した薄膜デバイスの円二色性をテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) を用いて計測し、提案方法の妥当性を評価した。

第5章 発展：極低温 GLAD を用いたナノらせん状 Au キラル構造製作および評価

本研究の発展的な取り組みとして、可視光領域で強い円二色性を示すナノサイズの Au キラル構造を製作したことについて述べる。可視光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するためには、可視光領域で強い円二色性を示すキラル構造で構成する必要がある。そこで、可視光領域で強い円二色性を示す立体らせん状 Au ナノキラル構造に注目し、ボトムアップ型プロセスである真空蒸着法をベースにした Glancing angle deposition (GLAD) を用いて製作した。Au を蒸着源に用いて GLAD を行うためには、ターゲット基板を保持するステージを極低温に冷却しながら蒸着する必要があるため、装置内部に冷却用の液体窒素を導入可能な真空蒸着装置の構築から

取り組んだ。構築した真空蒸着装置を用いて製作した立体らせん状 Au ナノキラル構造の円二色性を計測し、可視光で強い円二色性を示すことを確認した。

第 6 章 結論および将来展望

本論文の結論および将来展望を述べる。まず、各章における本研究の取り組みの概要を振り返り、そこから得られる結論を述べる。また、将来展望として本研究の応用例である薄型反射防止フィルタについて述べる。

第2章 キラル構造の光学特性の理論

2.1 記号の定義

A	入射光に対する吸収率
R	入射光に対する反射率
T	入射光に対する透過率
η	楕円率角 (円二色性の評価指標)
B	磁束密度
D	電束密度
E	電場
H	磁場
k	波数
λ	波長
ω	角周波数
ϵ_0	真空中の誘電率
ϵ	比誘電率
μ_0	真空中の透磁率
μ	比透磁率
σ	導電率
κ	キラルパラメータ
χ	Tellegen パラメータ
LCP	左円偏光
RCP	右円偏光
θ	光の伝搬方向まわりの回転操作時の回転角度
C_i	360° 回転する間に自身の像に i 回重なること

本章ではキラルメタマテリアルの光学特性を説明する。はじめにキラリティの定義を述べ、キラリティを有するキラル構造の電磁気的特性をマクスウェル方程式を用いて説明する。次に、キラル構造の偏光変換特性について光の偏光状態や光学素子の偏光変換特性を表現するのに一般的に用いられるジョーンズ行列法を用いて説明する。この説明の過程で、回転対称性によるキラル構

造の振る舞いの変化について説明する．ジョーンズ行列法を用いた説明を通して本研究が目的としている片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するために必要な条件を抽出する．その後，金属が電磁波を吸収する原理について，金属の自由電子の運動方程式を用いて説明する．最後に，右円偏光と左円偏光の誘電率の差を表す円二色性の評価指標について説明する．

2.2 キラリティ

キラリティとは，人間の右手と左手のように，自らの構造の鏡像が，自身と並進操作および回転操作では互いに重なり合わないような性質のことをいう^[41]．キラリティを持つ構造はキラル構造と呼ばれ，上記のような特性から，右手系キラル構造および左手系キラル構造と表現されることがある．キラル構造は全て，円二色性と呼ばれる右円偏光および左円偏光それぞれに対してそれぞれ異なる誘電率を示す性質を持つ．**Fig. 2.1**にキラリティを持つ構造の例を示す．自然材料のキラル構造は，光学異性体を持つアミノ酸などの立体的な分子構造が該当する^[40]．人工的なキラル構造で代表的な例は，金属の立体らせん構造である^[17,18]．サブ波長スケールの金属キラル構造をアレイ化したものは，キラルな特性を持ったバルク材料として振る舞うため，キラルメタマテリアルと呼ばれる．キラルメタマテリアルは自然材料よりも遥かに強い円二色性を示す．キラル構造のように自身と鏡像が互いに重なり合わないためには，構造内部に鏡映対称面を持たないことが必要である．一方，例えば単純な円柱状の構造などは構造内部に鏡映対称面を持つため，キラリティが破られ，アキラル構造と呼ばれる．**Fig. 2.2**にキラル構造およびアキラル構造の内部に鏡を挿入した際のイメージ図を示す．**Fig. 2.2 (a)**に示す立体らせん状キラル構造に対して，**Fig. 2.2 (b)**ではキラル構造の中心の水平面に，**Fig. 2.2 (c)**ではキラル構造の中心の鉛直面に鏡を挿入している．**Fig. 2.2 (b), (c)**より，鏡を挿入した後の形状は元の形状と異なるため，構造内部に鏡映対称面を持たないことがわかる．これに対して，**Fig. 2.2 (d)**に示す円柱状アキラル構造では，**Fig. 2.2 (e)**ではアキラル構造の中心の水平面に，**Fig. 2.2 (f)**ではアキラル構造の中心の鉛直面に

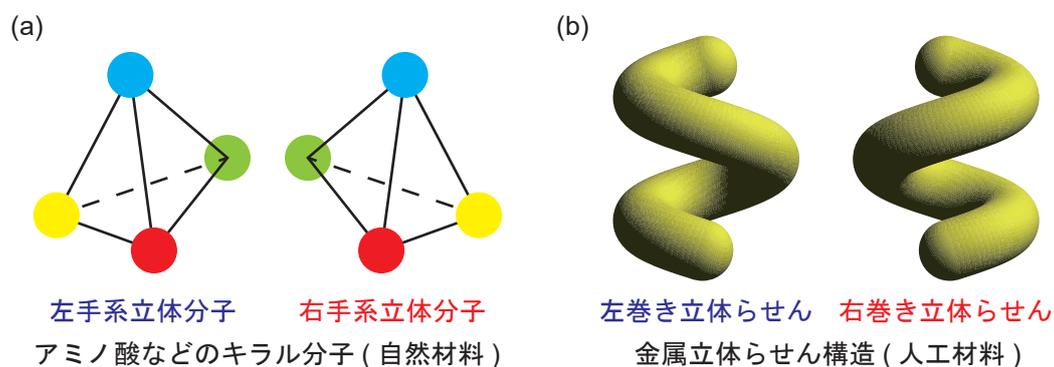


Fig. 2.1: キラリティを持つ構造の例．(a) アミノ酸などに多い立体キラル分子構造 (自然材料)^[40]．(b) 金属立体らせん構造 (人工材料)．

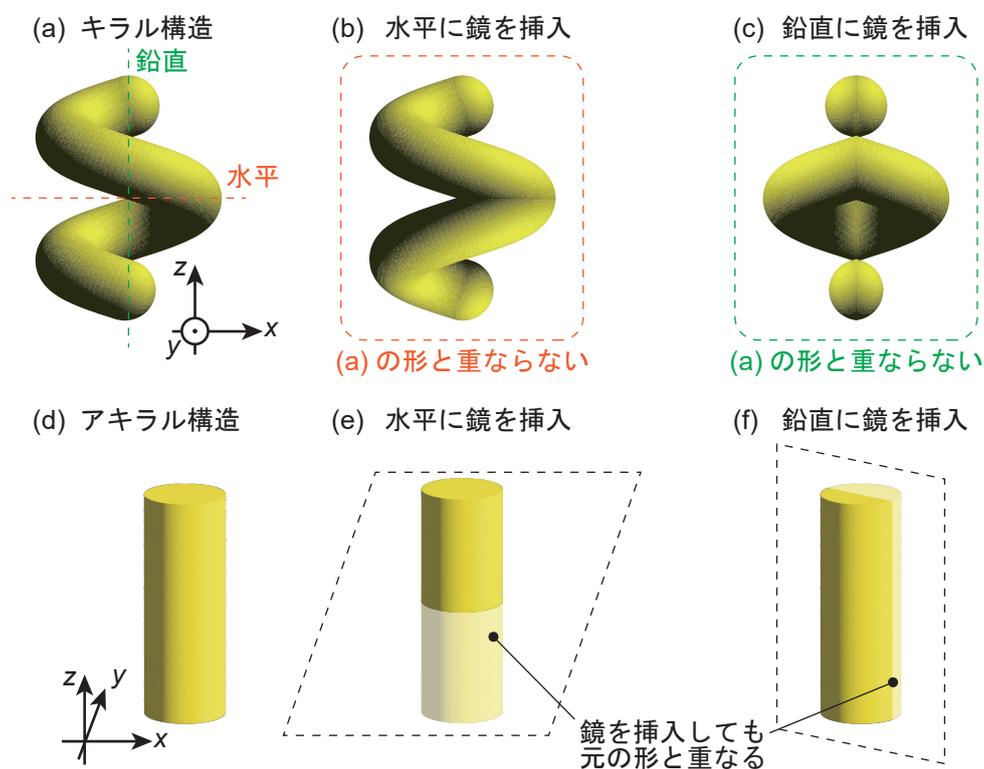


Fig. 2.2: 構造内部に鏡面を挿入したときのキラル構造とアキラル構造の振る舞い違い. (a) 円柱状アキラル構造 (構造内部に鏡映対称面を持つ). (b) 円柱状アキラル構造の中心の水平面に鏡を挿入. (c) 円柱状アキラル構造の中心の鉛直面に鏡を挿入. (d) 立体らせん状キラル構造 (構造内部に鏡映対称面を持たない). (e) 立体らせん状キラル構造の中心の水平面に鏡を挿入. (f) 立体らせん状キラル構造の中心の鉛直面に鏡を挿入.

鏡を挿入しており，元の形状と一致することがわかる．そのため，円柱状アキラル構造は構造の内部に鏡映対称面を持つ．ここまでは，キラル構造とアキラル構造の形状的な特徴について述べてきたが，キラリティを持つかどうかで光学的特性も異なってくる．

2.3 キラル構造の電磁気的特性

キラル構造は全て，円二色性と呼ばれる右円偏光および左円偏光それぞれに対してそれぞれ異なる誘電率を示す性質を持つ．キラル構造とアキラル構造の特性の違いについてマクスウェル方程式を用いて考える．一般的なバルク材料のような均一でアキラルな媒質では，媒質中のマクス

ウェル方程式は,

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.4)$$

であり, マクスウェル方程式を解くためには次式のような構成方程式が必要である.

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} \quad (2.6)$$

一方, 均一なキラル材料中では構成方程式は次式のようになる^[42, 43].

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} + \xi \mathbf{H} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{B} = \zeta \mathbf{E} + \mu \mathbf{H} \quad (2.8)$$

ただし, ξ および ζ は次式で定義されている.

$$\xi = (\chi - i\kappa) \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \quad (2.9)$$

$$\zeta = (\chi + i\kappa) \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \quad (2.10)$$

ここで, χ は相反性と呼ばれるある向きから光を入射した場合に対してその反対方向から光を入射したときに同じ応答を示す特性を表す Tellegen パラメータ, κ はキラリティを表すキラルパラメータである. 電気磁気効果を示す Cr_2O_3 等の材料ではない材料で構成されたキラル構造は相反性を示すため $\chi = 0$ で, さらにキラリティを持つため $\kappa \neq 0$ であるため, 次式が得られる.

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} - i\kappa \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \mathbf{H} \quad (2.11)$$

$$\mathbf{B} = i\kappa \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \mathbf{E} + \mu \mathbf{H} \quad (2.12)$$

ここで, 右円偏光および左円偏光それぞれの成分について考える. 入射光を無偏光とした場合, 入射光を x 軸直線偏光成分と y 軸直線偏光成分で分解するのと同様に, 右円偏光 (RCP) 成分と左円偏光 (LCP) 成分で次式のように分解することができる.

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{RCP}} + \mathbf{E}_{\text{LCP}} \quad (2.13)$$

ただし, 右円偏光と左円偏光の電場成分はそれぞれ,

$$\mathbf{E}_{\text{RCP}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} E \\ iE \\ 0 \end{bmatrix} e^{i(kz - \omega t)} \quad (2.14)$$

$$\mathbf{E}_{\text{LCP}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} E \\ -iE \\ 0 \end{bmatrix} e^{i(kz - \omega t)} \quad (2.15)$$

で定義する．同様に，磁場を

$$\mathbf{H}_{\text{RCP}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} iH \\ H \\ 0 \end{bmatrix} e^{i(kz-\omega t)} \quad (2.16)$$

$$\mathbf{H}_{\text{LCP}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -iH \\ H \\ 0 \end{bmatrix} e^{i(kz-\omega t)} \quad (2.17)$$

で定義する．ただし，偏光状態を考えると，電場と磁場のどちらかのみ注目すればよいため，本研究では電場成分に注目して偏光状態を説明している．円偏光の表現は **Hecht** 記法を用いるか **Collet** 記法を用いるかによって変化するが，本研究では **Hecht** 記法を採用している．本研究の円偏光の定義は，光の伝搬方向から光源の方向を見たときに，光源との間にある面において電場ベクトルの先端が時計回りしているものを右円偏光，反時計回りしているものを左円偏光としている．式 (2.18) と同様に磁場においても，右円偏光成分と左円偏光成分で次式のように分解することができる．

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{RCP}} + \mathbf{H}_{\text{LCP}} \quad (2.18)$$

右円偏光と左円偏光それぞれにおける構成方程式を考えると，次式のようになる^[42]．

$$\mathbf{D}_{\text{RCP}} = \varepsilon \mathbf{E}_{\text{RCP}} - ik \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \mathbf{H}_{\text{RCP}} = \varepsilon_{\text{RCP}} \mathbf{E}_{\text{RCP}} \quad (2.19)$$

$$\mathbf{B}_{\text{RCP}} = ik \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \mathbf{E}_{\text{RCP}} + \mu \mathbf{H}_{\text{RCP}} = \mu_{\text{RCP}} \mathbf{E}_{\text{RCP}} \quad (2.20)$$

$$\mathbf{D}_{\text{LCP}} = \varepsilon \mathbf{E}_{\text{LCP}} - ik \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \mathbf{H}_{\text{LCP}} = \varepsilon_{\text{LCP}} \mathbf{E}_{\text{LCP}} \quad (2.21)$$

$$\mathbf{B}_{\text{LCP}} = ik \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0} \mathbf{E}_{\text{LCP}} + \mu \mathbf{H}_{\text{LCP}} = \mu_{\text{LCP}} \mathbf{E}_{\text{LCP}} \quad (2.22)$$

この方程式を κ について解くと，

$$\kappa = \sqrt{-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_{\text{RCP}})(\mu - \mu_{\text{RCP}})}{\mu_0 \varepsilon_0}} = \sqrt{-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_{\text{LCP}})(\mu - \mu_{\text{LCP}})}{\mu_0 \varepsilon_0}} \quad (2.23)$$

ここまでの計算とは別に，インピーダンスの定義より，右円偏光と左円偏光はそれぞれ次式を満たす必要がある．

$$\mathbf{E}_{\text{RCP}} = -iZ_{\text{RCP}} \mathbf{H}_{\text{RCP}} \quad (2.24)$$

$$\mathbf{E}_{\text{LCP}} = iZ_{\text{LCP}} \mathbf{H}_{\text{LCP}} \quad (2.25)$$

ただし， Z_{RCP} は右円偏光に対するインピーダンス， Z_{LCP} は左円偏光に対するインピーダンス， $-i$ および i は **Fig. 2.3** に示すように磁場ベクトルに対する電場ベクトルの位相を表す．式 (2.19) ，

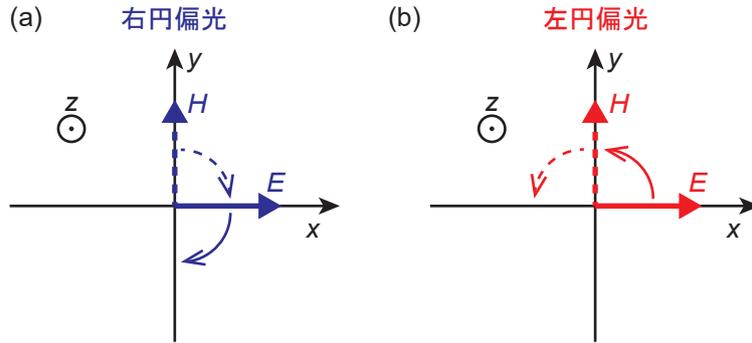


Fig. 2.3: 電場ベクトルと磁場ベクトルの位相の関係. (a) 右円偏光の場合. (b) 左円偏光の場合.

式(2.21), 式(2.24), 式(2.25)より, Z_{RCP} および Z_{LCP} について解くと,

$$\begin{aligned} Z_{\text{RCP}} &= \frac{\kappa \sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}{\epsilon_{\text{RCP}} - \epsilon} \\ &= \sqrt{\frac{\mu - \mu_{\text{RCP}}}{\epsilon_{\text{RCP}} - \epsilon}} \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} Z_{\text{LCP}} &= -\frac{\kappa \sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}{\epsilon_{\text{LCP}} - \epsilon} \\ &= -\sqrt{\frac{\mu - \mu_{\text{LCP}}}{\epsilon_{\text{LCP}} - \epsilon}} \end{aligned} \quad (2.27)$$

が得られる. インピーダンスから反射率を計算することができるが, キラル構造の回転対称性によって反射の振る舞いに変化する^[25]. 自然材料のキラル構造は, 構造がそれぞれランダムな方向に向いているため, 回転対称性を持たない. 一方, サブ波長スケールの金属キラル構造をアレイ化したキラルメタ材料の多くは, 光の伝搬方向に対して直行する面に配置されており, 光の伝搬方向を軸に回転対称性を持つ. 回転対称性による振る舞いの変化は, 後述のジョーンズ行列法を用いると考えやすい.

2.4 キラル構造の偏光変換特性

本節では, キラル構造の偏光変換特性についてジョーンズ行列法を用いて説明していく. はじめに, 偏光状態や偏光変換特性を説明するのに一般的に使用されるジョーンズ行列法について説明する. その後, 回転対称性によるキラル構造の振る舞いの変化について説明する.

2.4.1 ジョーンズ行列法

キラル構造や液晶, 偏光素子など, 入射光の偏光状態によって異なる屈折率を示す複屈折と呼ばれる光学的性質を持つ媒質の変換特性を計算するとき, 光の偏光状態や光学素子の変換特性を

シンプルに表現できるジョーンズ行列法がよく用いられる^[44]。本研究においても、キラル構造の光学特性をジョーンズ行列法を用いて、キラルメタマテリアルにおける回転対称性による振る舞いの変化を考える。本項では、ジョーンズ行列法について説明する。ジョーンズ行列法では、光の偏光状態を表すジョーンズベクトルと、光学素子が持つ変換特性を表すジョーンズ行列で構成されている。まず、ジョーンズベクトルについて説明する。 z 軸方向に伝搬する光 $\mathbf{E}(z, t)$ に関して、簡略化する前のジョーンズベクトルは、次式のようになる。

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= \begin{bmatrix} E_x e^{i(kz - \omega t + \delta_x)} \\ E_y e^{i(kz - \omega t + \delta_y)} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} E_x e^{i\delta_x} \\ E_y e^{i\delta_y} \end{bmatrix} e^{i(kz - \omega t)}\end{aligned}\quad (2.28)$$

ここで、 E_x は x 軸方向の電場成分の振幅、 E_y は y 軸方向の電場成分の振幅、 δ_x および δ_y は x 軸方向および y 軸方向の絶対位相を表す。ここで、 x 軸方向および y 軸方向の位相差を $\delta = \delta_y - \delta_x$ として、 E_x と E_y に共通する $e^{i(kz - \omega t)}$ を省略して式 (2.28) をまとめると、次式になる。

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y e^{i\delta} \end{bmatrix}\quad (2.29)$$

偏光状態のみに注目する場合は、規格化することが多く、例えば、規格化された x 軸方向の直線偏光のジョーンズベクトルは次式で表される。

$$\mathbf{E}_x = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}\quad (2.30)$$

式 (2.14) および式 (2.15) で示した円偏光もジョーンズベクトルを用いた表現であり、式 (2.30) のように簡略化すると、

$$\mathbf{E}_{\text{RCP}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}\quad (2.31)$$

$$\mathbf{E}_{\text{LCP}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}\quad (2.32)$$

ここで、 $\delta = \pm\pi/2$ であるため $e^{i\delta} = \pm i$ となっている。このように、ジョーンズベクトルを用いると偏光状態をシンプルに記述することができる。各偏光状態のジョーンズベクトルの例を **Table 2.1** に示す。ただし、**Table 2.1** のジョーンズベクトルは規格化されたものである。光の偏光状態を表すジョーンズベクトルに対して、光学素子を作用させて偏光状態を変換するとき、光学素子が持つ変換特性を表すジョーンズ行列 \mathbf{J} を用いて次式のように表される。

$$\mathbf{E}' = \mathbf{J}\mathbf{E}\quad (2.33)$$

ここで、 \mathbf{E}' は変換後の電場に関するジョーンズベクトルである。ジョーンズ行列は次式で定義する。

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} j_{xx} & j_{xy} \\ j_{yx} & j_{yy} \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

ただし、 j_{xx} は x 軸方向の直線偏光が x 軸方向の直線偏光のまま変換されない成分、 j_{xy} は y 軸方向の直線偏光が x 軸方向の直線偏光に変換される成分、 j_{yx} は x 軸方向の直線偏光が y 軸方向の直線偏光に変換される成分、 j_{yy} は y 軸方向の直線偏光が y 軸方向の直線偏光のまま変換されない成分を表す。例えば、 x 軸方向の直線偏光成分のみを透過する直線偏光子は j_{xx} のみ非 0 の値を持ちそれ以外の要素は 0 になる。そのため、例として x 軸から $+45^\circ$ の直線偏光に対して作用させる場合は、次式のようになる。

$$\begin{aligned} \mathbf{E}' = \mathbf{J}_{\text{XLP}} \mathbf{E} &= \begin{bmatrix} j_{xx} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} j_{xx} \\ 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.35)$$

ジョーンズ行列では、特定の偏光成分のみを抽出する偏光子以外にも、複屈折を持つ材料を表現することができる。波長板 (Waveplate, WP) のように直線性の複屈折を持つ材料は、位相が相対的

Table 2.1: 各偏光状態に対する規格化されたジョーンズベクトル。

偏光状態	ジョーンズベクトル	イメージ図
x 軸方向の直線偏光	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$	
x 軸から $+45^\circ$ の直線偏光	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$	
x 軸から -45° の直線偏光	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$	
右円偏光	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$	
左円偏光	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$	

に遅れる遅軸と、位相が相対的に速く進む速軸が直交しており、それぞれが x 軸と y 軸に対して平行である場合、次式のように表される。

$$\mathbf{J}_{\text{WP}} = \begin{bmatrix} e^{-in_s \frac{2\pi}{\lambda} d} & 0 \\ 0 & e^{-in_f \frac{2\pi}{\lambda} d} \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

ここで、 n_s および n_f はそれぞれ遅軸と速軸の屈折率を表す。また、 λ は波長、 d は波長板の厚さを表す。遅軸と速軸の相対的な位相差を Γ とすると、

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} (n_s - n_f) d \quad (2.37)$$

となり、式 (2.38) および式 (2.37) より、

$$\mathbf{J}_{\text{WP}} = \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\Gamma}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\Gamma}{2}} \end{bmatrix} \quad (2.38)$$

となる。例えば、1/4 波長板 (Quarter waveplate, QWP) の場合、 $\Gamma = \pi/2$ である。1/4 波長板の遅軸と速軸に対して 45° 傾いた直線偏光を入射すると、円偏光が得られることが知られている。ジョーンズ行列で表現すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{E}' = \mathbf{J}_{\text{QWP}} \mathbf{E} &= \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\pi}{4}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\pi}{4}} \end{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\pi}{4}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\pi}{4}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\pi}{4}} \\ e^{i\frac{\pi}{4}} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ e^{i\frac{\pi}{2}} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.39)$$

となり、この場合では、 x 軸から 45° 傾いた直線偏光が右円偏光に変換されている。波長板に関して、ここまでは簡単のため遅軸と速軸が x 軸と y 軸にそれぞれ平行である条件を考えていたが、遅軸と速軸が x 軸と y 軸に対して任意の角度 θ 回転した条件では、次式のように表される。

$$\mathbf{J}_{\text{QWP},\theta} = \mathbf{R}(-\theta) \mathbf{J}_{\text{QWP}} \mathbf{R}(\theta) \quad (2.40)$$

ここで、 $\mathbf{R}(\theta)$ は z 軸まわりに角度 θ で回転させる行列であり、次式で定義される。

$$\mathbf{R}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (2.41)$$

式 (2.40) のような回転操作は、ジョーンズベクトルを含めた次式が前提で成立している。

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(-\theta) \mathbf{E}' &= \mathbf{R}(-\theta) \mathbf{J}_{\text{QWP}} \mathbf{E} \\ &= \mathbf{R}(-\theta) \mathbf{J}_{\text{QWP}} \mathbf{R}(\theta) \mathbf{R}(-\theta) \mathbf{E} \\ &= \mathbf{J}_{\text{QWP},\theta} \mathbf{R}(-\theta) \mathbf{E} \end{aligned} \quad (2.42)$$

これは、遅軸と速軸が x 軸と y 軸に対して任意の角度 θ 回転している場合、遅軸と速軸に対して角度 $-\theta$ 回転している光に作用しているのと等価であるためである。ここまでに、偏光子と波長板の例を説明してきた。紹介した以外の偏光子や波長板については **Table 2.2** に示す。

Table 2.2: 偏光子および波長板における規格化されたジョーンズ行列.

変換特性	ジョーンズ行列
透過軸が x 軸方向の直線偏光子	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$
透過軸が y 軸方向の直線偏光子	$\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
透過軸が x 軸方向から 45° の直線偏光子	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$
透過軸が x 軸方向から -45° の直線偏光子	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$
右円偏光子	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{bmatrix}$
左円偏光子	$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{bmatrix}$
1/2 波長板 (遅軸が x と平行)	$\begin{bmatrix} e^{-i\frac{\lambda}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\lambda}{2}} \end{bmatrix}$
1/4 波長板 (遅軸が x と平行)	$\begin{bmatrix} e^{-i\frac{\lambda}{4}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\lambda}{4}} \end{bmatrix}$
1/4 波長板 (遅軸が y と平行)	$\begin{bmatrix} e^{i\frac{\lambda}{4}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\lambda}{4}} \end{bmatrix}$
1/4 波長板 (遅軸が x から 45° 回転)	$\begin{bmatrix} \cos(\frac{\lambda}{4}) & -i \sin(\frac{\lambda}{4}) \\ -i \sin(\frac{\lambda}{4}) & \cos(\frac{\lambda}{4}) \end{bmatrix}$
1/4 波長板 (遅軸が x から -45° 回転)	$\begin{bmatrix} \cos(\frac{\lambda}{4}) & i \sin(\frac{\lambda}{4}) \\ i \sin(\frac{\lambda}{4}) & \cos(\frac{\lambda}{4}) \end{bmatrix}$

2.4.2 キラル構造の回転対称性

2.4.1 項では、一般的によく用いられる x 軸と y 軸の直交座標で電場成分を分解していたが、キラル構造のように円偏光成分に直接作用する光学素子では、円偏光基底の方が分かりやすい。そこで、次式で定義される円偏光基底変換行列 \mathbf{U} を用いてジョーンズベクトルおよびジョーンズ行列を基底変換する^[43]。

$$\mathbf{U} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{bmatrix} \quad (2.43)$$

式(2.29)のジョーンズベクトルを、右円偏光と左円偏光が同位相である場合を仮定して、 \mathbf{U} を用いて円偏光に基底変換すると次式になる。

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\text{circ}} &= \mathbf{U}\mathbf{E} \\ &= \begin{bmatrix} E_{\text{RCP}} \\ E_{\text{LCP}} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.44)$$

同様に、ジョーンズ行列を円偏光に基底変換すると次式になる。

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{\text{circ}} &= \mathbf{U}\mathbf{J}\mathbf{U}^{-1} \\ &= \begin{bmatrix} j_{\text{RR}} & j_{\text{RL}} \\ j_{\text{LR}} & j_{\text{LL}} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.45)$$

ただし、 j_{RR} は右円偏光が右円偏光のまま変換されない成分、 j_{RL} は左円偏光が右円偏光に変換される成分、 j_{LR} は右円偏光が左円偏光に変換される成分、 j_{LL} は左円偏光が左円偏光のまま変換されない成分を表す。式(2.44)および式(2.45)より、円偏光基底における偏光変換は次式のように表現される。

$$\begin{aligned} \mathbf{E}'_{\text{circ}} = \mathbf{U}\mathbf{E}' &= \mathbf{J}_{\text{circ}}\mathbf{E}_{\text{circ}} \\ &= \mathbf{U}\mathbf{J}\mathbf{U}^{-1}\mathbf{U}\mathbf{E} \end{aligned} \quad (2.46)$$

キラル構造のジョーンズ行列は、構造自身の回転対称性によって各要素の振る舞いに変化する。本研究で注目している回転対称性とは、光の伝搬方向に対して直交する面において、1回転する間に自身の像に重なる回数を指す。1回転の間に*i*回重なる場合は*i*回回転対称と表現され、そのような構造の配置を C_i 配置と呼ぶ。Fig. 2.4に回転対称性の概念図を示す。 C_1 配置は 360° 回転すると元の形と同じになる。同様に、 C_2 配置は 180° 回転、 C_3 配置は 120° 回転、 C_4 配置は 90° 回転ごとに元の形と同じになる。これらの回転対称性によってどのようにジョーンズ行列が変化するか具体的に考えるために、ジョーンズ行列に回転操作を加える。回転操作に用いる回転行列も

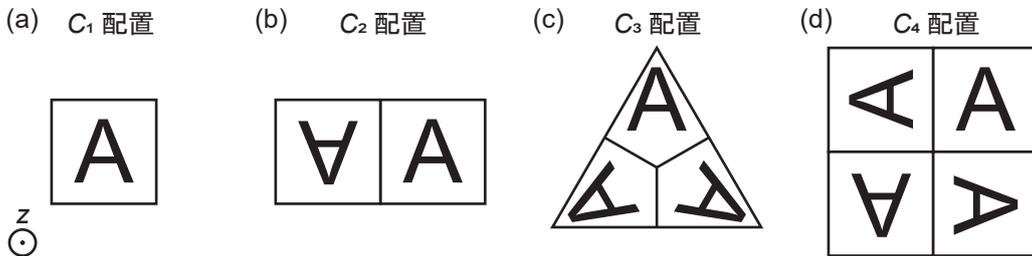


Fig. 2.4: 回転対称性の概念図. (a) C_1 配置. (b) C_2 配置. (c) C_3 配置. (d) C_4 配置.

円偏光基底に変換しており，次式の通りになる．

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{\text{circ}}(\theta) &= \mathbf{U}\mathbf{R}(\theta)\mathbf{U}^{-1} \\ &= \begin{bmatrix} e^{i\theta} & 0 \\ 0 & e^{-i\theta} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.47)$$

ジョーンズ行列を回転操作すると，

$$\mathbf{R}_{\text{circ}}(\theta)\mathbf{J}_{\text{circ}}\mathbf{R}_{\text{circ}}^{-1}(\theta) = \begin{bmatrix} j_{\text{RR}} & j_{\text{RL}}e^{i2\theta} \\ j_{\text{LR}}e^{-i2\theta} & j_{\text{LL}} \end{bmatrix} \quad (2.48)$$

となる．ここで，回転操作したジョーンズ行列の非対角項にかかる $e^{\pm i2\theta}$ に注目したい． $\theta = 2\pi$ で元の形と同じになる C_1 配置と， $\theta = \pi$ で元の形と同じになる C_2 配置は， $e^{\pm i2\theta} = 1$ となるため，ジョーンズ行列は全ての要素が任意の値を取り得る．一方， C_i ($i \geq 3$) 配置では， $0 < \theta < \pi$ で元の形と同じになるため，非対角項にかかる $e^{\pm i2\theta}$ は1ではない値を取る．例えば， $\theta = \pi/4$ で元の形と同じになる C_4 配置は，回転操作の前後のジョーンズ行列を比較すると次式のようにになる．

$$\mathbf{R}_{\text{circ}}\left(\frac{\pi}{4}\right)\mathbf{J}_{\text{circ}}\mathbf{R}_{\text{circ}}^{-1}\left(\frac{\pi}{4}\right) = \mathbf{J}_{\text{circ}} \quad (2.49)$$

$$\begin{bmatrix} j_{\text{RR}} & -j_{\text{RL}} \\ -j_{\text{LR}} & j_{\text{LL}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} j_{\text{RR}} & j_{\text{RL}} \\ j_{\text{LR}} & j_{\text{LL}} \end{bmatrix} \quad (2.50)$$

式(2.50)を満たすためには，ジョーンズ行列の非対角項が0である必要があり，次式のようにになる．

$$\mathbf{J}_{\text{circ}} = \begin{bmatrix} j_{\text{RR}} & 0 \\ 0 & j_{\text{LL}} \end{bmatrix} \quad (2.51)$$

式(2.51)は C_4 配置に限らず， C_i ($i \geq 3$) 配置で常に成り立つ．非対角項が0であるため，右円偏光が左円偏光に変換またはその逆の変換は発生しない．この円偏光の変換の有無が C_1 配置および C_2 配置と明確に異なる点である．本研究では，片側円偏光透過・片側円偏光吸収を目的としており，円偏光の変換が発生しない方が望ましいため，これ以降は C_4 配置に注目して考えていく． C_3 配置などではなく C_4 配置に注目したのは，デバイス製作の際に斜めのパターンニングが必要になりやすく，製作難度が比較的低いためである．式(2.51)を透過特性および反射特性を表すジョーンズ行列に書き換えると次式の通りになる．

$$\mathbf{t}_{\text{circ}} = \begin{bmatrix} t_{\text{RR}} & 0 \\ 0 & t_{\text{LL}} \end{bmatrix} \quad (2.52)$$

$$\mathbf{r}_{\text{circ}} = \begin{bmatrix} r_{\text{LR}} & 0 \\ 0 & r_{\text{RL}} \end{bmatrix} \quad (2.53)$$

ただし， t_{RR} は右円偏光が右円偏光のまま透過する成分， t_{LL} は左円偏光が左円偏光のまま透過する成分， r_{LR} は右円偏光が左円偏光に反転して反射する成分， r_{RL} は左円偏光が右円偏光に反転して反射する成分を表す． \mathbf{r}_{circ} で円偏光の極性の反転が発生しているのは，円偏光は鏡面などで反

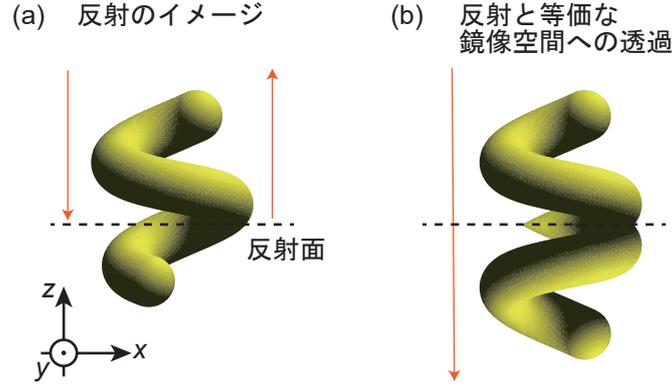


Fig. 2.5: キラル構造で発生する反射で起こるキラリティの破れ. (a) 立体らせん状キラル構造のある界面で発生する反射. (b) 反射と等価な鏡像空間への透過のイメージ.

射する際に、電場の回転方向を維持したまま伝搬方向が反転するためである。透過および反射で円偏光間での変換が起こらないため、それぞれ独立して方程式を立てることができる。透過率 t 、反射率 r 、吸収率 a を考えると、 $1 = t + r + a$ であるため、右円偏光と左円偏光はそれぞれ、

$$1 = t_{RR} + r_{LR} + a_{RR} \quad (2.54)$$

$$1 = t_{LL} + r_{RL} + a_{LL} \quad (2.55)$$

となる。キラル構造で発生する反射は、例えば **Fig. 2.5 (a)** に示すように光がキラル構造を透過している際にどこかの界面で起きる。反射は反射界面を境にした鏡像空間を透過していることと等価であると考えられるため、光から見るとキラル構造は **Fig. 2.5 (b)** のように見える。そのため、元々がキラリティを持つ構造であっても、**Fig. 2.5 (b)** のような状態では構造内に鏡映対称面を持つため、キラリティが破られてアキラル構造として振る舞う。そのため、右円偏光と左円偏光に対して同じ反射率を示す。数式的に考えると、**Fig. 2.5 (b)** で示される共鳴構造のうち、実空間側の透過ジョーンズ行列 t_1 と鏡像空間側の透過ジョーンズ行列 t_2 を用いて次式で表すことができる。

$$r_{\text{circ}} = t_1 \cdot t_2 \quad (2.56)$$

$$\begin{bmatrix} r_{LR} & 0 \\ 0 & r_{RL} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_{RR,1} & 0 \\ 0 & t_{LL,1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_{RR,2} & 0 \\ 0 & t_{LL,2} \end{bmatrix} \quad (2.57)$$

$$= \begin{bmatrix} t_{RR,1}t_{RR,2} & 0 \\ 0 & t_{LL,1}t_{LL,2} \end{bmatrix} \quad (2.58)$$

このとき、キラリティの対称性より $t_{RR,1} = t_{LL,2}$ 、 $t_{LL,1} = t_{RR,2}$ であるため、 $r_{LR} = r_{RL}$ となる。式 (2.54) および式 (2.55) より、 $r_{LR} = r_{RL}$ であるため、2つの式の差を取ると、

$$t_{RR} - t_{LL} = a_{LL} - a_{RR} \quad (2.59)$$

となり、右円偏光と左円偏光の透過率の差は、右円偏光と左円偏光の吸収率の差によってのみ生じることが分かる。つまり、本研究の目的である片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するためには、キラル構造を C_4 配置にすることが必要条件で、反射率を 0 に近づけ、右円偏光と左円偏光の透過率または吸収率の差を最大化することが十分条件である。

2.5 金属の電磁波の吸収

2.4.2 項におけるキラル構造の回転対称性に関する検討より、キラル構造を C_4 配置した場合、右円偏光と左円偏光の吸収率の差を示すことが、本研究の目的である片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するための必要条件である。そこで、まずは金属の電磁波の吸収の原理について考える。金属の内部は自由電子で満たされており、電子かイオンまたはその両方が自由に動ける状態と定義されるプラズマに該当するため、金属は一種のプラズマであると考えられる^[45]。プラズマ中の自由電子またはイオンの集団振動はプラズモン (plasmon) と呼ばれる。金属に光を入射した際に、入射光の電場によって金属内部のプラズモンが励起され、電荷の偏りによって電子分極が生じる。この電子分極は、古典的な運動方程式で記述することができる^[45, 46]。

$$m_e \frac{d^2 u}{dt^2} + m_e \gamma \frac{du}{dt} + m_e \omega_0^2 u = -e_0 E \quad (2.60)$$

ただし、 u は電子の位置、 m_e は電子の有効質量、 γ は減衰定数、 ω_0 は外部電場の印加が無い状態での固有角振動数、 $-e_0$ は電子の電荷、 E は印加した外部電場を表す。 u と E が振動を表す $e^{i(kz - \omega t)}$ に関わる項であると仮定すると、左辺第 2 項は虚数であるため振動の減衰を表す。言い換えると、左辺第 2 項は光の吸収に寄与する項である。左辺第 2 項のみに注目すると、

$$\begin{aligned} F_\gamma &= m_e \gamma \frac{du}{dt} \\ F_\gamma du &= dW_\gamma = m_e \gamma \frac{du}{dt} du \end{aligned} \quad (2.61)$$

と表すことができ、式 (2.61) を振動の 1 周期である 1 波長分で積分すると、

$$\begin{aligned} W_\gamma &= \int_T dW_\gamma \\ &= \int_T \lambda m_e \gamma \frac{du}{dt} du \end{aligned} \quad (2.62)$$

となり、振動 1 周期で吸収される光のエネルギー量が計算できる。変位 u は電子分極に寄与する電場強度に比例するため、光の吸収率も電子分極に寄与する電場強度に比例する。キラルメタマテリアルでは右円偏光と左円偏光それぞれで発生する分極の強度が異なり、それは分極に寄与する電場強度が異なることを表すため、右円偏光と左円偏光で吸収率が異なる。式 (2.60) における復元項 $m_e \omega_0^2 u$ は、金属中の自由電子のバンド間遷移を自由電子が金属原子に束縛されているとみなして古典的に近似した項である。バンド間遷移が発生する可視光や紫外光などでは式 (2.60) が用いられるが、バンド間遷移が発生しない赤外光より長波長領域では、復元項 $m_e \omega_0^2 u$ を無視した次式が良く用いられる。

$$m_e \frac{d^2 u}{dt^2} + m_e \gamma \frac{du}{dt} = -e_0 E \quad (2.63)$$

ただし、減衰に関わる左辺第2項は存在するため、光の吸収は式(2.61)および式(2.62)と同様に考えることができる。では、より長波長側である電波領域では光領域と同じように電磁波を吸収するだろうか。電波領域の金属の振る舞いを考えるために、まずは式(2.63)を用いて金属の誘電率を計算する。 u と E が振動を表す $e^{i(kz-\omega t)}$ に関わる項である仮定のもと式(2.63)を解くと、

$$u = \frac{e_0 E}{m_e(\omega^2 t + i\gamma\omega)} \quad (2.64)$$

となる。双極子モーメントの大きさ p および分極の大きさ P は次式で得られる。

$$p = -e_0 u \quad (2.65)$$

$$\begin{aligned} P &= Np \\ &= -Ne_0 \frac{e_0 E}{m_e(\omega^2 t + i\gamma\omega)} \end{aligned} \quad (2.66)$$

式(2.5)より、 $\varepsilon = \varepsilon_f \varepsilon_0$ とすると、

$$\begin{aligned} \varepsilon_f &= 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} \\ &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \\ &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \end{aligned} \quad (2.67)$$

となる。ただし、 ω_p はプラズマ周波数を表し、次式で定義される。

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne_0^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (2.68)$$

式(2.67)を実部、虚部に分けると、

$$\text{Re}(\varepsilon_f) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.69)$$

$$\text{Im}(\varepsilon_f) = i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.70)$$

となる。光領域では、誘電率の実部と虚部が同程度のスケールであるため $\text{Im}(\varepsilon_f)$ は電磁波の吸収に寄与する。しかし、電波領域では $\text{Im}(\varepsilon_f) \gg \text{Re}(\varepsilon_f)$ であるため、誘電率は純虚数になり、 $\text{Im}(\varepsilon_f)$ は電磁波が金属内部に侵入した際に直ちに減衰することを表す。つまり、電磁波は金属内部に侵入できないため、金属は電磁波を吸収することができず、入射電磁波は全て反射される。電波領域で金属が電磁波を吸収しないことは、金属に電磁波を入射した際に電場成分によって発生する電流密度 j に注目すると分かりやすい。オームの法則より、

$$j = \sigma E \quad (2.71)$$

ただし、 σ は電気伝導率を表す。 $\sigma \propto \text{Im}(\varepsilon_f)$ であり、 $\text{Im}(\varepsilon_f)$ は低周波になるほど正に発散する。GHz帯などの低周波領域では $\text{Im}(\varepsilon_f) \approx \infty$ となるため、 $\sigma \approx \infty$ となり、完全導体として振る舞う。

電気伝導率の逆数は電気抵抗率 ρ を表すため、電流密度 j が時間 t 流れた際に発生する単位体積当たりのジュール熱 q は、

$$\begin{aligned} q &= j^2 \rho t \\ &= j^2 \frac{1}{\sigma} t \\ &= 0 \end{aligned} \tag{2.72}$$

となり、このことから電波領域では金属で電磁波が吸収されないことがわかる。ただし、金属を誘電正接を示す誘電体上に配置するか、誘電体に封入すると電磁波を吸収するようになる。これは、誘電体が持つ誘電率 ϵ_d の虚部によって熱に変換されるためである。誘電正接 $\tan \delta$ は次式で定義される^[47]。

$$\tan \delta = \frac{\text{Im}(\epsilon_d)}{\text{Re}(\epsilon_d)} = \frac{\epsilon_d''}{\epsilon_d'} \tag{2.73}$$

単位体積あたりに誘電正接によって発生する熱量、すなわち単位体積あたりの電磁波の吸収量 Q_δ は

$$Q_\delta = \omega \epsilon_0 \epsilon_d' \tan \delta E^2 \tag{2.74}$$

で得られる。電磁波に対する金属の吸収の振る舞いをまとめると、光領域では金属自体が電磁波を吸収し、電波領域では金属は電磁波を吸収せずに周囲の誘電体が電磁波を吸収する。

2.6 円二色性の評価指標

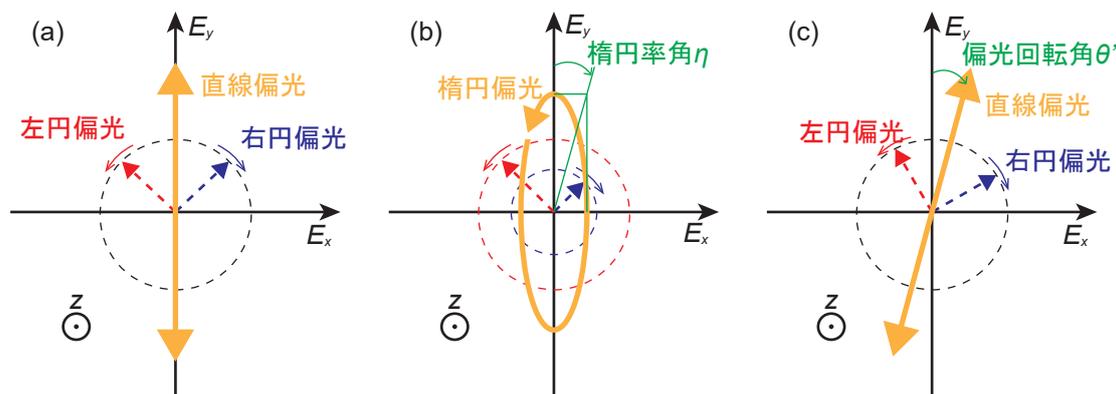


Fig. 2.6: 円二色性の評価指標. (a) 右円偏光と左円偏光の重ね合わせとみなせる直線偏光. (b) 楕円率角 η . (c) 偏光回転角 θ' .

太陽光はじめとした自然光は一般的に電場方向をランダムに持つ無偏光であり、 x 方向と y 方向の軸で構成された直線偏光で説明されることが多い。直線偏光は、基底変換によって **Fig. 2.6** (a) のように同じ強度の右円偏光と左円偏光で構成されているとみなすことができる。そのため、自

然光に対しても円偏光ベースで議論することができる。キラル構造は右円偏光および左円偏光それぞれに対して異なる誘電率を示すため、円偏光成分ごとに透過率が異なる。このとき透過した偏光成分は直線偏光から楕円偏光に変化し、この時の楕円率角 η が円二色性の強さを表す指標になる (**Fig. 2.6 (b)**)。また、二つの円偏光に対する誘電率の違いから、それぞれの位相も異なってくるため、透過した際に偏光面が回転する。このような特性は旋光性と呼ばれ、その強度は偏光面の回転角の大きさ θ' で表される (**Fig. 2.6 (c)**)。円二色性と旋光性は **Kramers-Kronig** の関係式から互いに変換可能であり、物理的に因果関係がある。そのため、本研究では円二色性と楕円率角 η のみに注目する。ただし、円二色性の定義は文献ごとに異なり、定義ごとに最大値が異なる。本研究では、楕円率角 η は円二色性を表す指標として次式で定義する。

$$\eta = \tan^{-1} \left(\frac{|E_{\text{LCP}}| - |E'_{\text{RCP}}|}{|E_{\text{LCP}}| + |E'_{\text{RCP}}|} \right) \quad (2.75)$$

式 (2.75) より、この定義での円二色性の最大値は $\pm 45 \text{ deg}$ で、自然材料が持つ mdeg オーダーの円二色性に対して、キラルメタ材料は deg オーダーの円二色性を達成できる [48, 49]。

2.7 本章の要点

本章では、キラリティの定義を述べ、円二色性や電磁波の吸収など、基本的な特性について説明した。本研究の目的である光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するためには、キラル構造が光領域で強い円二色性を示すこと、キラル構造を C_4 配置にしていることが必要であることがわかった。次章以降では、これらの条件を念頭に取り組んだ。

第3章 有限要素シミュレーション

本章では、提案方法の光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルのシミュレーションについて述べる。はじめに予備的な検証として、光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するための条件の参考にするために、先行研究である電波領域で片側円偏波透過・片側円偏波吸収を示すLiらのキラルメタマテリアルを相似的に縮小して、動作波長の短波長化を行った。その結果、先行研究の構造をナノスケールまで縮小した場合、中赤外領域まで短波長化した。しかし、本研究では最終的に可視光領域に応用することを考えているため、動作波長をより短くしたい。また、実デバイス化するうえでLiらの構造のような多層構造をナノサイズで製作するのは難しいため、より大きいスケールとしてマイクロスケールにしたいが、マイクロスケールでは光領域を脱してテラヘルツ領域まで動作波長が長くなりすぎる問題があった。そのため、光領域での実機実証のために、共鳴構造を光領域に適した構造にする必要があることがわかった。そこで、光領域に適した共鳴構造として、光領域で強い円二色性を示すキラル構造に注目した。具体的には、Markらの可視光領域で強い円二色性を示すナノスケールの立体らせん構造に注目し、片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すLiらのキラルメタマテリアルと同じように、立体らせん状Auナノキラル構造を90°ごとに対称になる4回回転対称に配置(C₄配置)することで、可視光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルとなることを発見した。この発見を基に立体らせん構造の形状的なパラメータと光学特性の関係を調査した結果、本研究の発展的な目標である可視光領域での動作を達成できる見込みがあることがわかった。また、発見したキラルメタマテリアルは、先行研究と比較してユニットサイズに対して動作波長が短く、実デバイス化の製作難度緩和に向けて構造をより大きく設計することができるようになった。実機製作にはトップダウン型プロセスであるフォトリソグラフィを用いるため、フォトリソグラフィに適したマイクロスケールの平面的構造で構成されたキラルメタマテリアルの設計に取り組んだ。

3.1 予備検証：Liらのキラルメタマテリアルを縮小して光領域の振る舞い調査

本研究では、光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を示すキラルメタマテリアルを達成するうえで参考にするために、Liらが提案したGHz帯で片側円偏波透過・片側円偏波吸収を示すキラルメタマテリアルをシミュレーションで再現し、相似的に縮小して動作波長を短波長化した^[7]。シミュレーションは有限要素シミュレーションで行い、マルチフィジックスシミュレーション

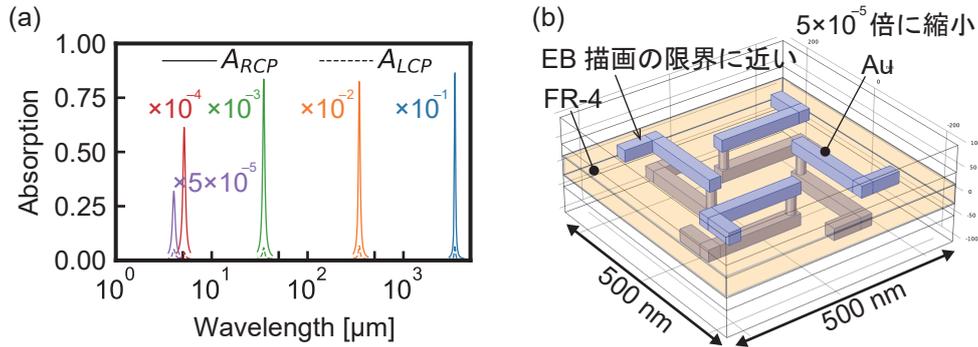


Fig. 3.1: Liらのキラルメタ材料を縮小して動作波長短波長化. (a) 各円偏光成分の吸収率. (b) 5×10^{-5} 倍まで縮小した Liらの設計論のキラルメタ材料.

ソフトウェアである COMSOL Multiphysics 5.6 の RF モジュールを使用した. まず, 再現した Liらキラルメタ材料のシミュレーション結果は参考にした論文と傾向が整合しており, 正しく再現できた. シミュレーション結果の詳細に関しては後述するため, ここでは説明を省略する. 再現した Liらのキラルメタ材料のシミュレーション条件を, 光領域における金属の誘電率の分散関係を考慮したシミュレーション条件に変更して, 寸法を縮小することで動作波長の短波長化の傾向を調べた. 10^{-1} - 10^{-2} 倍の範囲では, 共鳴波長から考えると, 金属はほぼ完全導体として振る舞うため, Liらを参考に共鳴構造の材料を Cu で設定し, 比誘電率を $\epsilon_{Cu} = 1$, 比透磁率を $\mu_{Cu} = 1$, 導電率を $\sigma_{Cu} = 5.8 \times 10^7$ S/m とした. 10^{-3} 倍よりも小さいスケールでは, 共鳴波長から考えると, 金属に分散関係が現れ始めるため, 完全導体ではなくなる. そこで, 共鳴構造の材料には光領域の共鳴構造として良く用いられる Au に設定した. Au の比誘電率 ϵ_{Au} は, 周波数に対する分散特性を考慮した関数を用いて算出した^[50,51]. また, 比透磁率を $\mu_{Au} = 1$, 導電率を $\sigma_{Au} = 0$ とした. 基板は Liらの条件と比較しやすいように FR-4 で統一し, 比誘電率を $\epsilon_{FR-4} = 4.2 - 0.025i$, 比透磁率を $\mu_{FR-4} = 1$, 導電率を $\sigma_{FR-4} = 0$ で設定した. また, 構造の縮小にあたり, 共鳴構造の膜厚を実際にあり得る厚さに調整するために, 10^{-1} - 10^{-2} 倍では縮小前と同じ $17 \mu\text{m}$ 厚で, 10^{-3} 倍では $200 \mu\text{m}$ 厚, 10^{-4} 倍では $50 \mu\text{m}$ 厚, 5×10^{-5} 倍では $25 \mu\text{m}$ 厚とした. **Fig. 3.1** (a) に Liらのキラルメタ材料を縮小させていった際の動作波長の短波長化の傾向を示す. Liらのキラルメタ材料も一般的な共鳴構造と同様に, サイズの縮小に伴って動作波長が短波長シフトしていた. ただし, 縮小していくにつれて動作波長が下げ止まりの傾向を示すようになり, 特に, 動作波長が波長 $5 \mu\text{m}$ 付近の中赤外領域に差し掛かったあたりで円偏光の吸収率の差に相当する円二色性も劣化する傾向を示した. Liらのキラルメタ材料を元のサイズから 5×10^{-5} 倍したとき, 円二色性は大幅に劣化し, さらに動作波長は $5 \mu\text{m}$ 付近で下げ止まりの傾向が見られた. また, 元のサイズから 5×10^{-5} 倍のとき, **Fig. 3.1** (b) に示すように, 共鳴構造の線幅は 85 nm であり, 電子線リソグラフィで製作可能な限界に近い寸法であったが, 動作波長は $4.0 \mu\text{m}$ だった. そのた

め、Liらの設計論ではこれ以上の短波長化はできないと判断した。単純縮小で動作波長の短波長化に限界が来たのは、Liらのキラルメタ材料は電波領域に適した設計であったが、電波領域とは実効的な共鳴長の振る舞いが異なる光領域に適した設計ではなかったためである。Liらのキラルメタ材料は、電波領域の交差偏波識別度 (Cross Polarization Discrimination, XPD) の評価などで円偏波を計測する際に用いられる直行したダイポールアンテナと類似の構造であるため、共鳴長は1/2波長付近に設計される^[52]。光領域では、電磁波が金属内部に侵入する深さである表皮深さが共鳴構造の寸法に対して無視できないオーダーで、金属の自由電子が金属表面以外でも大きく動き、実効的な共鳴長は電波領域よりも短くなるため、電波領域での共鳴構造の設計論を光領域にそのまま適用できない^[39]。そのため、Liらの設計論が適用できるのは光領域と電波領域の間であるテラヘルツ領域 (波長 $30\ \mu\text{m} - 300\ \mu\text{m}$) までである。ナノサイズまで縮小したLiらのキラルメタ材料は、製作難度が非常に高いため、製作難度を緩和するためにより大きいスケールとしてマイクロスケールにしたいが、動作波長がテラヘルツ領域になる問題がある。そのため、光領域での実機実証のためには、共鳴構造を光領域に適した構造にする必要があることがわかった。

本研究では、Liらのようなキラルメタ材料を光領域に適した共鳴構造で構成する方法について検討した。そこで、光領域で強い円二色性を示すキラルメタ材料を構成要素として用いることで、光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を達成できると考えた。光領域で強い円二色性を示すキラルメタ材料の先行研究の中で、Markらが報告した可視光領域で強い円二色性を示す立体らせん状金属ナノキラル構造に注目した^[19]。MarkらはAuで直径70 nm程度の立体らせん構造を製作しており、この構造を構成要素とすることで、片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を達成できると考えた。改めてLiらのキラルメタ材料に注目してみると、**Fig. 3.2** に示すように、共鳴構造を縦に見たときに、立体らせん構造としてみなし得ることに気が付いた。Liらは樹脂基板の表裏に存在するL字型金属共鳴構造を金属の柱で電気的に接続する

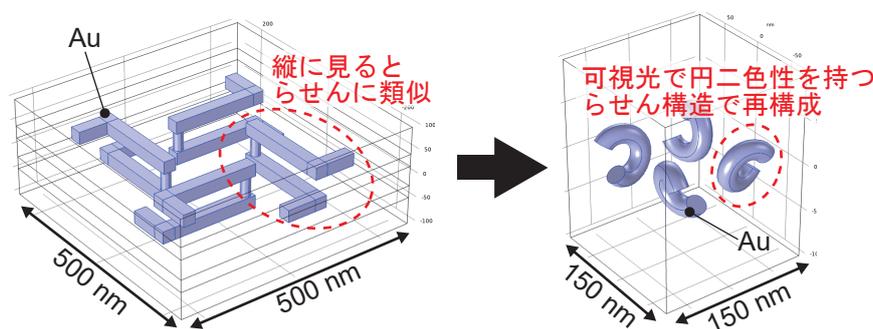


Fig. 3.2: Liらのキラルメタ材料の構成要素が可視光領域で円二色性を示す立体らせん構造とみなし得ることを発見。立体らせん構造を 90° 回転ごとに対称になる4回回転対称(C_4)に配置することで可視光領域に適したキラルメタ材料を構成。

ことで片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成できることを発見したが、詳しい動作原理に関する言及はされなかった。Liらの設計はキラルメタマテリアルの関連研究でよく用いられる卍型の構造を踏襲しており、自身のキラルメタマテリアルをL字型構造と表現して平面構造として扱っている。しかし本研究では、ねじれた立体的構造で構成されていることが形状的な本質であると考えた。そこで、Liらのキラルメタマテリアルを構成しているねじれた向きに接続されたL字構造を立体らせん構造に置き換えて再構成した。目論見通り、立体らせん構造で構成されたキラルメタマテリアルは光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を発現した。また、共鳴構造の太さなどのスケールはLiらの構造を 5×10^{-5} 倍したものと同等であったが、立体らせん構造の方がより短波長側で動作する傾向を示した。そこで、本研究では、立体らせん状Auナノキラル構造が可視光領域で片側円偏光吸収特性を達成できる有望条件であると考え、シミュレーション調査に取り組んだ。

3.2 立体らせん状キラル構造のシミュレーション

Fig. 3.2で示した着想を基に、シミュレーションを用いて立体らせん状Auナノキラル構造の形状と片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性の関係を調査した。このシミュレーション調査によって、可視光領域を最終目標に光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を得るために重要なパラメータの抽出を行う。また、シミュレーションによって得られたパラメータの変化ごとにおける片側円偏光透過・片側円偏光吸収の振る舞いに関する情報を、実デバイス化に向けた構造の簡略化の足掛かりに使用する。

3.2.1 各条件に対するシミュレーション結果

代表的なシミュレーション条件

Fig. 3.3に本研究における、立体らせん状キラルメタマテリアルの代表的な条件を示す。シミュレーションは有限要素シミュレーションで行い、マルチフィジックスシミュレーションソフトウェアであるCOMSOL Multiphysics 5.6のRFモジュールを使用した。電磁気的なシミュレーションでは主に、モーメント法(Method of Moments, MoM)、時間領域差分法(Finite-difference time-domain法, FDTD法)、有限要素法(Finite Element Method, FEM)が用いられ、それぞれに適した用途がある。有限要素法は、シミュレーション領域を四面体でメッシュを切ることができるため、直方体でメッシュを切る時間領域差分法よりもメッシュの切り方に柔軟性があり、キラル構造のような複雑な形状のシミュレーションに適している。また、モーメント法もメッシュの切り方に柔軟性があるが、誘電体を含んだシミュレーション条件では精度が低下しやすい。有限要素法は周波数領域の解析法であり、シミュレーション領域全体をメッシュで細分化し、それぞれの要素を未知数としてマクスウェル方程式から電場に関する波動方程式を解く。ただし、微分方程式を直接解くのは困難であるため、微分方程式を解くことと等価であるエネルギーの汎関数の停留問題に置き換えて解をを求めると^[53]。シミュレーション領域は $250 \text{ nm} \times 250 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ とした。立体らせ

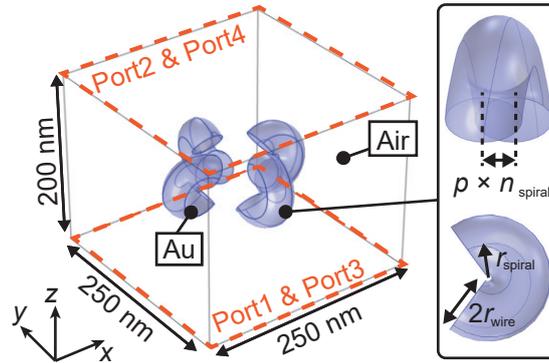


Fig. 3.3: 立体らせん状キラルメタマテリアルの代表条件．4つの立体らせん状 Au ナノキラル構造が 90° 回転ごとに対称になる C_4 配置にしたものを1ユニットとした．シミュレーション領域側壁に周期境界条件を適用してユニットが xy 平面上に無限に周期配置された条件にした．入射光は Port1 から入射し，各 Port で円偏光成分ごとの透過率，反射率を取得する．

ん状 Au ナノキラル構造のらせん軸の中心点が， $(x, y) = (50 \text{ nm}, 50 \text{ nm}), (-50 \text{ nm}, 50 \text{ nm}), (50 \text{ nm}, -50 \text{ nm}), (-50 \text{ nm}, -50 \text{ nm})$ になるように4か所それぞれに1つずつ配置した．4つの Au ナノキラル構造はそれぞれ，らせん断面の中間点が xy 平面上にあり，らせん軸の中心かららせん断面の中間点を結ぶ方向がシミュレーション領域の中心に向くように配置した．そのため，4つの Au ナノキラル構造は 90° ごとに対称になる C_4 配置になっている．Au ナノキラル構造のらせん巻き半径 r_{spiral} を 20 nm ，らせん断面の半径 r_{wire} を 18 nm ，巻きピッチ p を 20 nm ，同一座標軸上 (x 軸または y 軸) に向かいあう Au ナノキラル構造のらせん軸の中心点同士の距離を 100 nm とした．また，各 Au ナノキラル構造の巻き数 n_{spiral} を 0.7 とした．Au の比誘電率 ϵ_{Au} は，周波数に対する分散特性を考慮した関数を用いて算出した^[50,51]．また，比透磁率を $\mu_{\text{Au}} = 1$ ，導電率を $\sigma_{\text{Au}} = 0$ とした．Au ナノキラル構造の周囲媒質は簡単のため空気として，比誘電率を $\epsilon_{\text{Air}} = 1$ ，比透磁率を $\mu_{\text{Air}} = 1$ ，導電率を $\sigma_{\text{Air}} = 0$ で設定した．シミュレーション領域の側面には Floquet の周期境界条件を適用して，キラルメタマテリアルのユニットが xy 平面上に無限に周期配置されている条件とした．入射光は，Port 1 から入射し， z 軸の正方向に伝搬させた．入射光の周波数は，可視光の全域をカバーするために周波数 $400\text{-}800 \text{ THz}$ (波長 $375\text{-}749 \text{ nm}$ に相当) の範囲で設定し， 1 THz 刻みで各周波数に対する応答をシミュレーションした．本論文における円偏光は，光の伝搬方向から光源方向を見たとき，電場ベクトルの先端が時計回りに回転するときの偏光状態を右円偏光 (RCP)，その逆を左円偏光 (LCP) とした．透過率，反射率，吸収率の計算には， S (Scattering) パラメータ法を用いた．Port 1 から右円偏光または左円偏光のどちらか片方ずつを入射した．Port 1 に戻ってくる成分は，偏光状態が反転した円偏光成分，例えば右円偏光で入射した成分が左円偏光として反射する一般的な鏡面で発生するような反射を表し， S_{11} で表される．Port 2 で得られる成分は，偏光状態が反転せずに透過した円偏光の成分を表し， S_{21} で表される．Port 3 で得

られる成分は、偏光状態が反転せずに反射した円偏光の成分を表し、 S_{31} で表される。Port 4 で得られる成分は、偏光状態が反転して透過した円偏光の成分を表し、 S_{41} で表される。式 (2.53) に示したように、 C_4 配置されているキラルメタマテリアルでは S_{31} と S_{41} は発生しないことが知られている^[25, 34]。本研究で提案したキラルメタマテリアルにおいても Au ナノキラル構造が C_4 配置されているため、 S_{31} と S_{41} の値は無視できるほど小さかった。そのため、透過率 T は $T_{cp} = |S_{21,cp}|^2 + |S_{41,cp}|^2 \approx |S_{21,cp}|^2$ 、反射率 R は $R_{cp} = |S_{11,cp}|^2 + |S_{31,cp}|^2 \approx |S_{11,cp}|^2$ ($cp = \text{RCP, LCP}$) だった。吸収率 A_{cp} は、 $A_{cp} = 1 - T_{cp} - R_{cp}$ で定義した。

代表条件における片側円偏光吸収

Fig. 3.4 に代表条件におけるシミュレーション結果を示す。提案した Au ナノキラル構造は波長 522 nm において $A_{\text{RCP}} = 98\%$ 、 $A_{\text{LCP}} = 1.3\%$ という非常に高い選択比の片側円偏光吸収を示した (**Fig. 3.4 (a)**)。このシミュレーションで得られた A_{cp} ($cp = \text{RCP, LCP}$) は $A_{cp} = 1 - T_{cp} - R_{cp}$ で定義されているため、もし光の回折や散乱によってエネルギー散逸が起こっていた場合でも吸収率 A_{cp} の値の一部として計算される。この A_{cp} が回折や散乱による光の減衰を含まず、吸収にのみ由来しているかどうか確認するため、COMSOL が提供する総散逸パワー密度を計算する機能を用いた。Au ナノキラル構造で発生する総散逸パワー密度を体積積分して総散逸パワー Q_{cp} ($cp = \text{RCP, LCP}$) を算出した。まず、予備的な検証として、総散逸パワー Q_{cp} を光の吸収として扱うことが妥当であるか確認するために、実デバイスによる原理実証まで達成されている Li らの提案構造をシミュレーションで再現し、 Q_{cp} と A_{cp} を比較した^[7]。**Fig. 3.5 (a)** に Li らの論文を参考にシミュレーションで再現したキラルメタマテリアルを示す。キラルメタマテリアルを構成している各種寸法の具体的な数値は Li らの文献を参照してもらいたい。Port などの設定は Au ナノキラル構造に関するシミュレーションと同様に行った。ただし、共鳴構造を構成している Cu は、比誘電

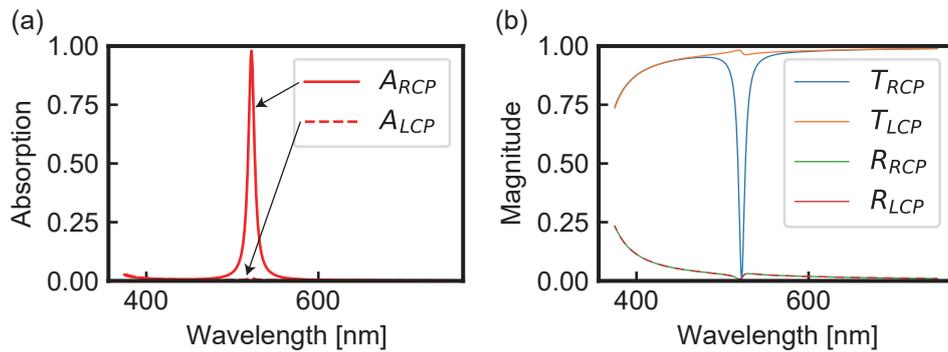


Fig. 3.4: 代表条件のシミュレーション結果。可視光領域で高い選択比の片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示した。(a) 吸収率。(b) 透過率および反射率。

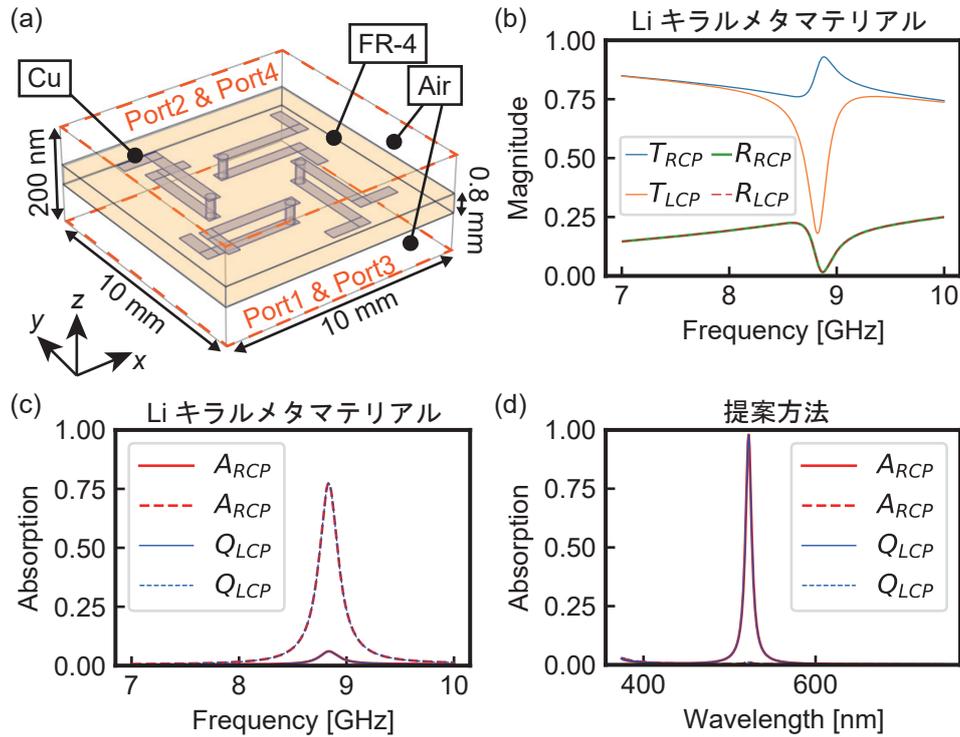


Fig. 3.5: シミュレーションで再現した Li らのキラルメタマテリアルおよび提案方法の総散逸パワー。(a) Li らの 8.67 GHz で動作するキラルメタマテリアルを再現^[7]。(b) 透過率および反射率。このグラフのみ横軸は参考論文と比較しやすいように周波数で表示。(c) Li らのキラルメタマテリアルが示す総散逸パワーと吸収率の比較。(d) 提案方法の総散逸パワーと吸収率の比較。

率を $\epsilon_{Cu} = 1$, 比透磁率を $\mu_{Cu} = 1$, 導電率を $\sigma_{Cu} = 5.8 \times 10^7$ S/m とした。また, 基板に用いられる FR-4 は, 比誘電率を $\epsilon_{FR4} = 4.2 - 0.025i$, 比透磁率を $\mu_{FR4} = 1$, 導電率を $\sigma_{FR4} = 0$ とした。また, 周辺媒質は空気とした。再現された Li らのキラルメタマテリアルのシミュレーション結果を **Fig. 3.5** (b), (c) に示す。これらの結果は Li らの論文とよく整合しており, 正しくシミュレーションで再現できた。この Li らのキラルメタマテリアルの総散逸パワー Q_{cp} を計算したところ, 吸収率 A_{cp} と一致した。このことから, 総散逸パワー Q_{cp} をキラルメタマテリアルが示す光の吸収率として扱うことが妥当であるといえる。そこで, 提案方法である立体らせん状 Au キラル構造における総散逸パワー Q_{cp} を計算したところ, A_{cp} と一致し, このシミュレーションにおける吸収率 A_{cp} は妥当であることが確認できた (**Fig. 3.5** (d))。これは, 提案するキラルメタマテリアルを構成する Au ナノキラル構造が光の回折限界よりも近くに配置されており, 光から見たときにバルク材料のように振る舞うことから妥当な結果であると考えられる。**Fig. 3.4** (b) より, 提案したキラルメタマテリアルは可視光領域全域で 10% 以下の低い反射率を示していることが分かる。なお, 右円偏光と左円偏光それぞれの反射率が同じ値を示しているが, **Fig. 2.5** で示した理由があ

り、キラルメタマテリアル内の任意の界面で発生する右円偏光と左円偏光の反射率は厳密に同じ値になる^[54]。Fig. 3.3 で示したキラルメタマテリアルの提案方法は、技術的に製作が可能な Au ナノキラル構造で構成されており、可視光で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示した^[19, 24, 55]。キラルメタマテリアルの動作波長は、後述する Au ナノキラル構造のパラメータによって調整することができる。単一種類のキラルメタマテリアルでは可視光全域をカバーした動作はできないが、一つの層に吸収波長の異なる複数種類の Au ナノキラル構造を組み込むか、多層化することで動作波長帯域を拡張させて対応できる。また、一層あたりの膜厚は約 100 nm であるため、仮に多層化しても薄型の片側円偏光透過・片側円偏光吸収フィルタを構成することができる。以下では、立体らせん状 Au ナノキラル構造の形状や配置などに関するパラメータと片側円偏光吸収特性の関係の調査について述べる。特に、可視光全域での動作を達成するためには紫や青のような短波長の光に対して動作する必要がある、それを達成する方法についても説明する。

回転対称性

Fig. 3.6 に Au ナノキラル構造の配置の回転対称性と片側円偏光吸収特性の関係を示す。ここでは、回転対称性は、面内方向に 1 回転する際に元々の像と重なる回数を i としたときに、 i 回転対称配置 (C_i 配置) と呼ぶ。

キラル構造は単体では直線性の複屈折を示すため、2.4.2 節で示したように、円偏光を照射した際に透過および反射で円偏光の極性の反転を伴う特性を示す。ただし、 C_i 配置 ($i \geq 3$) にすることで、式 (2.51) のように、円偏光の反転に関する成分を除去することができる^[43]。そのため、式 (2.59) のように、円二色性は片側円偏光透過・片側円偏光吸収でのみ発生するようになる。本研究の提案方法で使用している立体らせん状 Au ナノキラル構造でも同様の傾向が得られるか検証を行った。

Fig. 3.6 (a) に C_1 配置、(b) に C_2 配置、(c) に C_3 配置、(d) に C_5 配置のシミュレーション結果を示す。ただし、回転対称性以外のパラメータは代表条件と同じにした。また、シミュレーション領域に対する実効的な素子面積を統一するために、 C_1 配置ではシミュレーション領域の xy 方向両方の寸法を、 C_2 配置では y 方向の寸法を半分にした。 C_1 配置の条件では波長 466 nm で右円偏光に対して大きな透過ディップを示し、 C_2 以降の条件では、波長 520 nm 付近で右円偏光に対して大きな透過ディップを示した。Au ナノキラル構造同士が向か合ってカップリングするかによって動作波長が変化すると考えられる。 C_1 配置および C_2 配置は直線性の複屈折を示すことが知られており、 C_3 配置以降の条件とは動作原理が異なるため、単純には比較できない^[25, 43]。本研究のシミュレーション調査においても、Fig. 3.6 より、 C_1 配置および C_2 配置は、 C_i 配置 ($i \geq 3$) の条件と異なる傾向を示した。具体的には、 C_1 配置および C_2 配置では、右円偏光と左円偏光の反射率が異なり、さらに、透過減衰における反射が占める割合も高い傾向にあった。この強い反射は片側円偏光吸収の性能を低下させるため、本研究の目的である片側円偏光透過・片側円偏光吸収の達成の障害になる。一方、直線性の複屈折を持たない C_3 配置および C_5 配置では、代表条件である C_4 配置と同様に、右円偏光と左円偏光の反射率は同じ値を示し、強い片側円偏光吸収特性

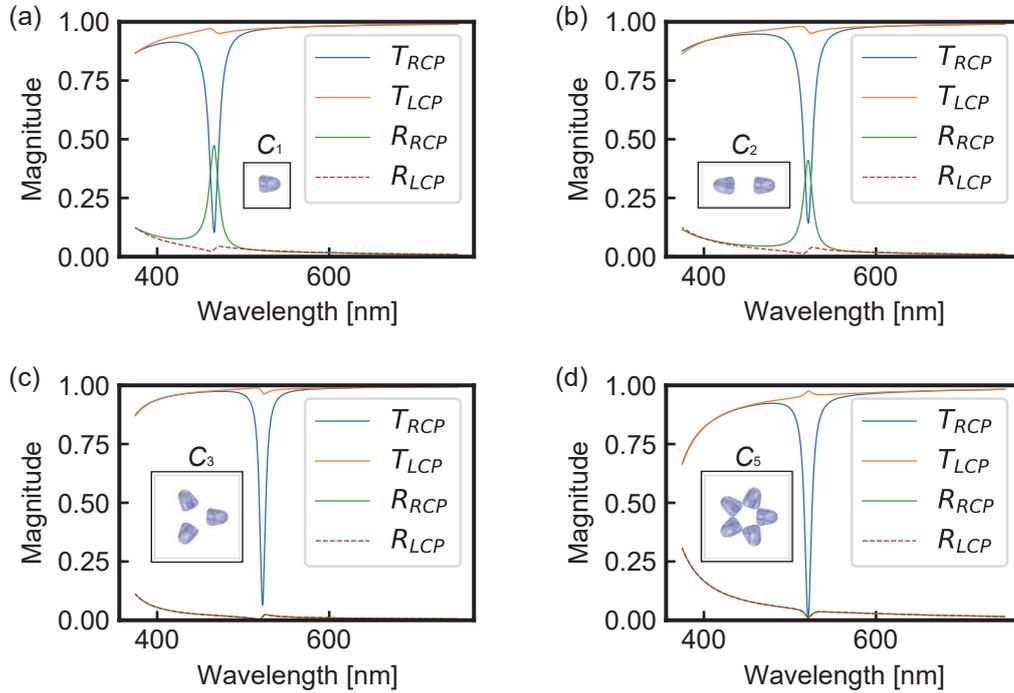


Fig. 3.6: Au ナノキラル構造の配置の回転対称性と片側円偏光吸収特性. C_i 配置において $i = 1, 2$ と $i \geq 3$ で反射特性が大きく異なる.

を示した. このことから, 2.4.2 節で示したように, 片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を達成するためには直線性の複屈折を持たない C_i 配置 ($i \geq 3$) になっていることが必要であることが確認できた. C_3 配置, C_4 配置, C_5 配置を比較すると, Au ナノキラル構造の数が増えるにつれて特に短波長側での反射率が増加する傾向が見られた. そのため, C_i 配置の i を増やすほど良いという訳ではなく, 適切な値があることが分かった. 90° 回転で要素が構成されている方が斜め向きの要素を含みにくく実デバイス製作難度が低いため, 本研究では C_4 配置を採用した.

らせん巻き数

Fig. 3.7 に, 各らせん巻き数 n_{spiral} における透過率と反射率を示す. ただし, n_{spiral} 以外のパラメータは代表条件と同じ値にした. n_{spiral} は, 0.4-0.9 の範囲で 0.1 ずつ変化させた. n_{spiral} が小さくなるにつれて, 反射以外での透過のディップ, すなわち吸収のピークが短波長シフトする傾向が見られた. これは, n_{spiral} が小さくなると Au ナノキラル構造の弧の長さが短くなるため, らせんに沿って発生する共振モードが短波長化するためだと考えられる. また, 右円偏光と左円偏光の吸収率の差は, $n_{\text{spiral}} = 0.7$ で最大になり, それ以降は n_{spiral} が小さくなるにつれて減少した. これは, n_{spiral} の減少に伴い, Au ナノキラル構造が単純な Au ナノ粒子の形状, つまりアキラルな構

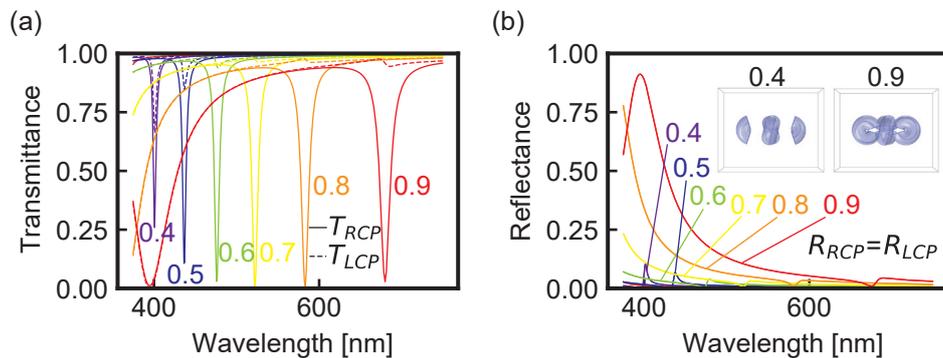


Fig. 3.7: 各らせん巻き数に対する透過率と反射率のピーク波長の変化. (a) 各巻き数に対する透過率. (b) 各巻き数に対する反射率.

造に近づいていったためであると考えられる. また, $n_{\text{spiral}} > 0.8$ では可視光領域の短波長側である波長 400 nm 付近の反射率が高くなっているが, 一般的なディスプレイでは波長 450 nm 以上の波長を使用するため, 本研究の目的であるディスプレイ用途では性能の劣化は小さい^[56].

n_{spiral} を減らすことで, 提案方法では材料を変化させることなく, 紫などの短波長で動作することが示された. このような短波長での動作は, 従来の方ではシミュレーションのみの取り組みを含めても達成された例は無い. この時点で提案方法は可視光全域での動作を達成できることが示唆されているが, 後述する材料の工夫でも更なる動作波長の短波長化が可能である.

らせん断面半径

Fig. 3.8 の, (a) に吸収ピークにおける Au ナノキラル構造の電場ノルムと, らせん断面半径 r_{wire} と吸収ピーク波長との関係を (b) に, r_{wire} と右円偏光および左円偏光それぞれに対する吸収率の関係を (c) 示す. ただし, r_{wire} 以外のパラメータは代表条件と同じ値にした. r_{wire} は, 10-18 nm の範囲で 2 nm ずつ変化させた. **Fig. 3.8** (a) より, 片側円偏光吸収が起こっているときは電場ノルムが Au ナノキラル構造のらせん内側に集中していることがわかる. この結果が得られた当初は, 共鳴のモードがらせん内側に乗っているから電場ノルムが内側に集中しているのだと予想した. らせん外側は弧の長さが内側より長いため, らせん外側の共鳴モードはより長波長側に存在すると思われる. そこで, より長波長側である 750 nm-10 μm の範囲で行ったシミュレーションでは共鳴は起こらず, らせん外側の共鳴モードは存在しないことがわかった. そのため, らせん構造中を任意の軌道で弧の長さに応じた共鳴モードが発生するわけではなく, らせん内側でのみ吸収が発生することが本質であり, らせん内側半径が実質的な共鳴長に大きく影響すると思った. そこで, らせん内側を小さくすることで, 動作波長を短波長化できるという仮説を立て, 検証に取り組んだ. **Fig. 3.8** (b) で示す r_{wire} を変化させた際のシミュレーション結果より, 予想通りらせん内側半

径が小さいほど短波長で動作する傾向が見られた。 r_{wire} が大きい Au ナノキラル構造は、 r_{wire} が小さいものよりも構造自体のサイズが大きくなるが、動作波長が短くなっている。この結果は一見すると、構造が小さいほど短波長で動作するような一般的に見られる共鳴構造のサイズと動作波長の相関関係と整合しないように見える。しかし、吸収を示している領域のみに注目した際に、実質的な共鳴長が短くなっているため、共鳴長と動作波長が比例しており、一般的な共鳴構造の振る舞いと整合する。 **Fig. 3.8 (c)** より、 r_{wire} が大きくなるにつれて片側円偏光吸収における右円偏光と左円偏光の選択比が高くなっているのは、 r_{wire} が小さいとき、他のパラメータが最適化されていないため、性能が低下していると考えられる。らせん内側半径の振る舞いをより詳しく見るために、 **Fig. 3.9** に、らせん外側半径を代表条件と同じ値で固定し、らせん内側半径のみ Δr_{in} 変化させた際の片側円偏光吸収ピークの変化を示す。 **Fig. 3.9 (a)** より、らせん内側半径の変化に対する吸収ピーク波長の変化の傾きは、最小二乗法を用いて計算したところ 17 だった。 **Fig. 3.9 (b)** より、らせん内側半径が大きくなるにつれて片側円偏光吸収特性が弱まる傾向が見られたが、シミュレーションした範囲では強く片側円偏光吸収特性を示した。一方、らせん内側半径を代表条件と同じ値で固定し、らせん外側半径のみ Δr_{out} 変化させた際の片側円偏光吸収ピークの変化を **Fig. 3.10** に示す。 **Fig. 3.10 (a)** より、らせん外側半径の変化に対する吸収ピーク波長の変化の傾きは、最小二乗法を用いて計算したところ 1.3 で、らせん内側半径の大きさの方が動作波長に及

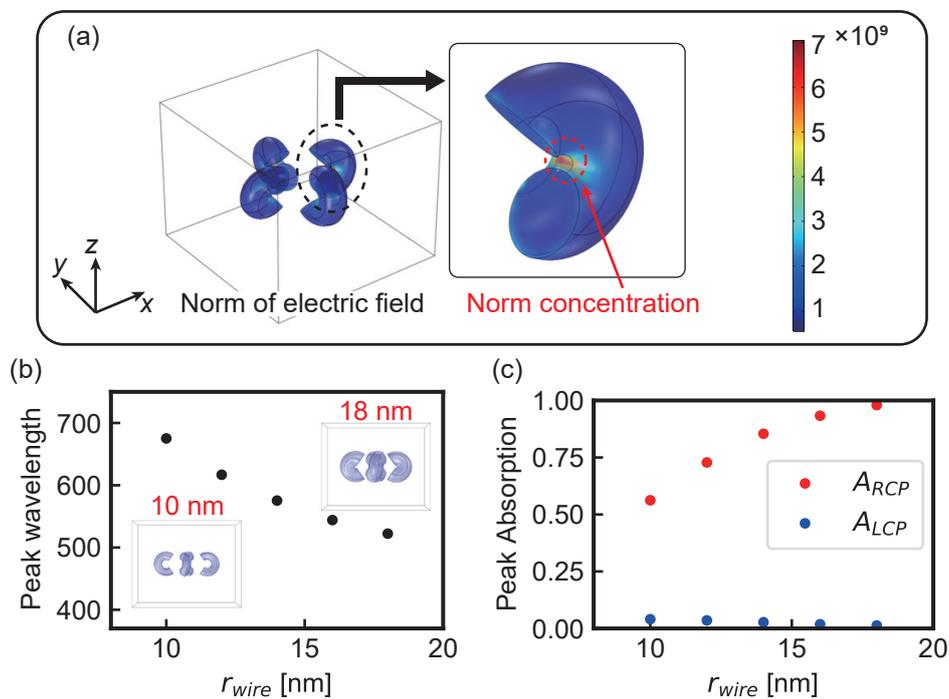


Fig. 3.8: らせん断面半径と片側円偏光吸収の関係。(a) 立体らせん状 Au ナノキラル構造が示す電場ノルム。(b) ピーク波長。(c) 各円偏光成分に対する吸収率。

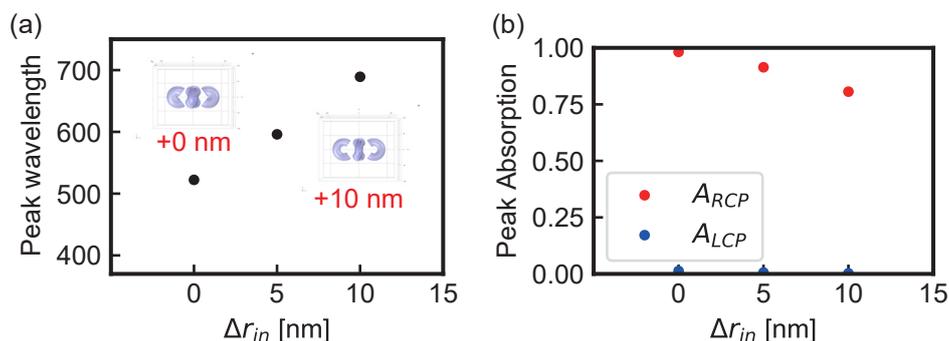


Fig. 3.9: らせん内側半径のみを Δr_{in} 変化させた場合の片側円偏光吸収ピークの変化. (a) ピーク波長. (b) 各円偏光成分に対する吸収率.

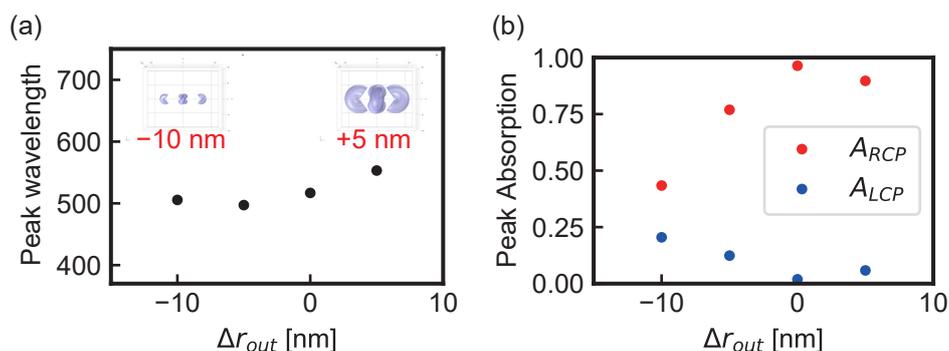


Fig. 3.10: らせん外側半径のみを Δr_{out} 変化させた場合の片側円偏光吸収ピークの変化. (a) ピーク波長. (b) 各円偏光成分に対する吸収率.

ぼす影響が大きいことが確認できた. **Fig. 3.10** (b) より, らせん外側半径が小さくなるにつれて片側円偏光吸収特性が弱まる傾向が見られ, 特に $\Delta r_{out} = -10$ の条件では, 片側円偏光吸収特性が大きく劣化していた. これは, らせん外側半径が小さくなるにつれて, Au ナノキラル構造の形状がらせんから単なる粒子に近づいていったためである. らせん内側の半径に関するシミュレーションの結果より, **Fig. 3.11** に示すように, らせん内側を小さいほど短波長で動作するという仮説が正しいことが確認できた.

Au ナノキラル構造のらせん内側半径が動作波長に大きく影響するという特性は, 可視光領域のような短波長での動作を達成するうえで, キラル構造のサイズを製作可能な範囲に保つ大きな助けになる. この特性は, 関連研究で言及されたことが無く, より短波長での動作を達成するための新しい設計基準である.

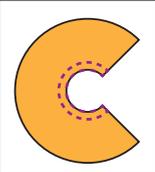
		
断面半径	大	小
内側半径	大	小
動作波長	長波長	短波長

Fig. 3.11: らせん断面半径と片側円偏光吸収の関係. らせんの内側の半径が小さいほど実質的な共鳴長が短くなり短波長で動作.

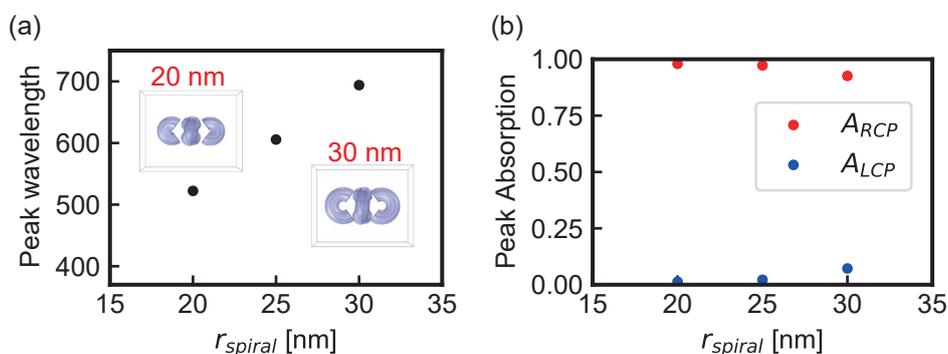


Fig. 3.12: らせん巻き半径と片側円偏光吸収特性の関係. (a) ピーク波長. (b) 各円偏光成分に対する吸収率.

らせん巻き半径

Fig. 3.12 の (a) にらせん断面半径 r_{spiral} と吸収ピーク波長の関係, (b) に r_{spiral} と右円偏光および左円偏光それぞれに対する吸収率の関係を示す. ただし, r_{spiral} 以外のパラメータは代表条件と同じ値にした. r_{spiral} は, 20-30 nm の範囲で 5 nm ずつ変化させた. **Fig. 3.12** (a) より, r_{spiral} が大きくなるにつれて片側円偏光吸収のピークが長波長側にシフトする傾向が見られた. これは, r_{spiral} が大きくなるにつれて Au ナノキラル構造が大きくなっているため, 一般的に共鳴構造の拡大時に見られる傾向と整合する. また, r_{spiral} の増大に合わせてらせん内側の半径も大きくなっているため, **Fig. 3.11** に示した, らせん内側の半径と動作波長の対応関係の傾向とも整合している. **Fig. 3.12** (b) より, r_{spiral} を大きくするにつれて徐々に片側円偏光吸収の選択比が小さくなっていったが, 今回シミュレーションした範囲では大きな変化はなかった. そのため, 実デバイスを製作するうえで, r_{spiral} は極端に高精度さを要求しないと考えられる.

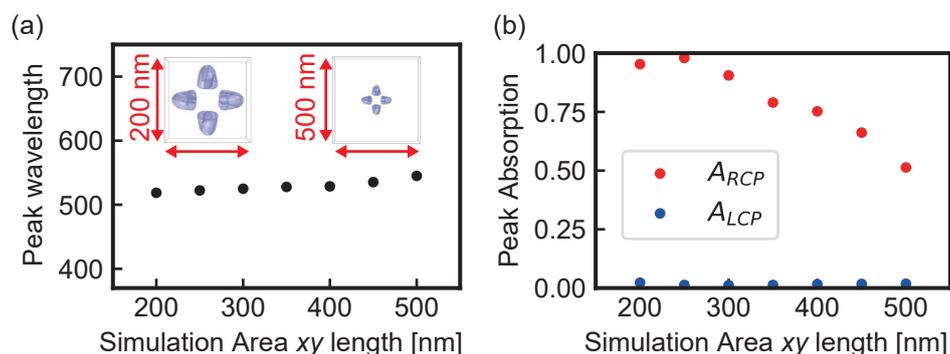


Fig. 3.13: Au ナノキラル構造の配置密度と片側円偏光吸収特性の関係. (a) ピーク波長. (b) 各円偏光成分に対する吸収率.

Au ナノキラル構造の配置密度

Fig. 3.13 の (a) にシミュレーション領域の xy 平面の寸法と吸収ピーク波長の関係, (b) に xy 平面の寸法と右円偏光および左円偏光それぞれに対する吸収率の関係を示す. ただし, xy 平面の寸法以外のパラメータは代表条件と同じ値にした. xy 平面の寸法は, 200-500 nm の範囲で 50 nm ずつ変化させた. シミュレーション領域が大きくなると Au ナノキラル構造が配置される周期が大きくなり, 光の伝搬方向に対して垂直な平面に対して Au ナノキラル構造が占める密度が低下する. そのため, このシミュレーションでは主に Au ナノキラル構造の配置密度と片側円偏光吸収特性の関係が現れる. **Fig. 3.13** (a), (b) より, シミュレーション領域が大きくなるにつれて, つまり Au ナノキラル構造の配置密度が下がるにつれて吸収ピークが長波長シフトし, 片側円偏光吸収特性が弱くなる傾向が見られた. ピークシフトに関しては, シミュレーション領域の大きさが変化したことによって Au ナノキラル構造のユニット同士の距離が遠くなり, ユニット間の近接場の干渉の条件が変化しているためだと考えられる. 片側円偏光吸収特性が弱くなったことに関しては, 左円偏光の吸収率は元々充分小さく, 右円偏光の吸収率が Au ナノキラル構造の配置密度の低下に応じて小さくなったからだと考えられる. また, シミュレーション領域の xy 平面の寸法が 200 nm のとき, 250 nm のときと比較して, より高密度であるにもかかわらず片側円偏光吸収特性が弱くなっているのは, Au ナノキラル構造のユニット間で近接場同士が過剰に干渉してしまい, 吸収を阻害してしまったためだと考えられる. そのため, Au ナノキラル構造の配置密度に関しては, 高密度であればあるほど良いというわけではなく, 適切な値が存在することが分かった.

ユニット内の Au ナノキラル構造の同士の距離

Fig. 3.14 の (a) にユニット内の Au ナノキラル構造の同士の距離と吸収ピーク波長の関係, (b) に構造同士の距離と右円偏光および左円偏光それぞれに対する吸収率の関係を示す. ただし, ユ

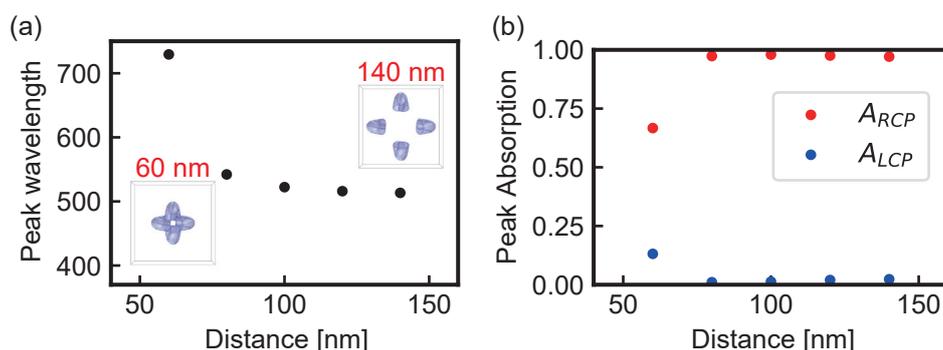


Fig. 3.14: ユニット内の Au ナノキラル構造の同士の距離と片側円偏光吸収特性の関係. (a) ピーク波長. (b) 各円偏光成分に対する吸収率.

ユニット内の Au ナノキラル構造の同士の距離以外のパラメータは代表条件と同じ値にした. ユニット内の Au ナノキラル構造の同士の距離は, 60-140 nm の範囲で 20 nm ずつ変化させた. **Fig. 3.14** (a) より, Au ナノキラル構造同士の距離が近くなるにつれて吸収ピークが長波長シフトする傾向を示した. 特に距離が 60 nm の条件では急激に長波長シフトしており, 同時に片側円偏光吸収における右円偏光と左円偏光の選択比も下がっていた (**Fig. 3.14** (b)). これは, ユニット内で Au ナノキラル構造同士が近づきすぎると, 構造間で近接場が過剰に干渉し, 互いの吸収を阻害してしまうためであると考えられる. 一方, Au ナノキラル構造間の距離を 80 nm 以上にしたときは片側円偏光吸収の選択比に大きな変化は見られなかった. そのため, ユニット内で Au ナノキラル構造同士を近づけすぎないことが重要で, それ以外は動作波長を考慮して適切に設計すればよい.

Au ナノキラル構造の巻きピッチ

Fig. 3.15 の (a) に Au ナノキラル構造の巻きピッチ p とピーク波長の関係, (b) に p と右円偏光および左円偏光それぞれに対する吸収率の関係を示す. ただし, p 以外のパラメータは代表条件と同じ値にした. ユニット内の Au ナノキラル構造の同士の距離は, -50-50 nm の範囲で 10 nm ずつ変化させた. ピッチ p が正の Au ナノキラル構造は左巻きのらせんで, p が負の場合は右巻きのらせんになっている. **Fig. 3.15** (a) より, $|p|$ の大きさによらずほとんど一定のピーク波長を示した. **Fig. 3.15** (b) より, $p = 0$ の条件では Au ナノ構造はアキラルな構造になっており, 右円偏光と左円偏光それぞれに対する吸収率は同じ値を示した. これは, 一般的なアキラル構造の特性に整合する. このアキラルな条件を中心に, $|p|$ が大きくなるにつれて, 符号に応じて対称的な片側円偏光吸収特性を示した. これは, キラル構造に見られる典型的な特性で, 提案した Au ナノキラル構造がキラリティを発現していることが確認できた. また, $p = \pm 20$ nm において片側円偏光吸収の選択比が最大になっており, $|p|$ が大きいほど良いわけではなく, 適切な値があることが分かった.

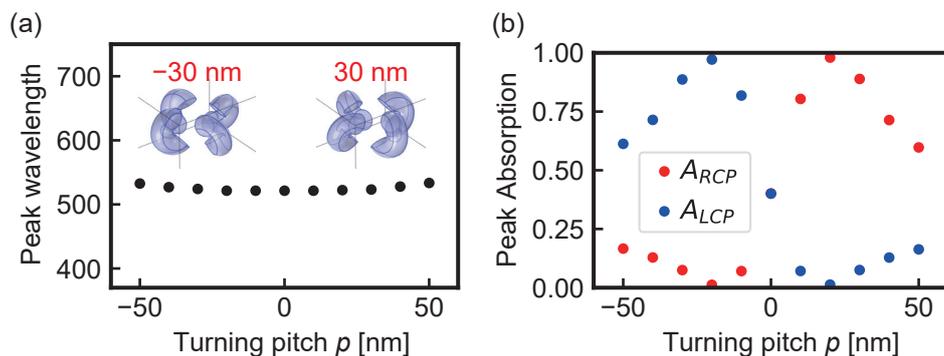


Fig. 3.15: Au ナノキラル構造の巻きピッチと片側円偏光吸収特性の関係. (a) ピーク波長. (b) 各円偏光成分に対する吸収率.

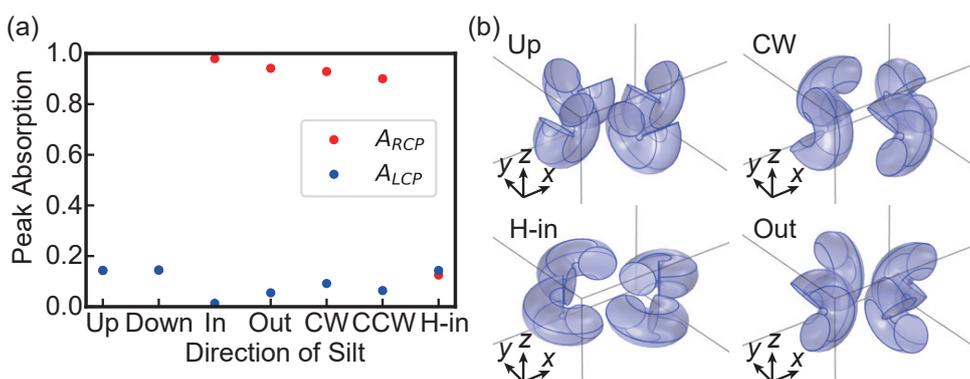


Fig. 3.16: Au ナノキラル構造の切れ目の向きと片側円偏光吸収特性の関係. (a) 各円偏光成分に対する吸収率. (b) 切れ目の向きのイメージ図.

Au ナノキラル構造の切れ目の向き

Fig. 3.16 の (a) に Au ナノキラル構造の切れ目の向きと右円偏光および左円偏光それぞれに対する吸収率の関係, (b) に切れ目の向きの例を示す. ここでは, らせん軸の中心かららせん断面の中間点を結ぶ方向を Au ナノキラル構造の切れ目の向きと呼んでいる. 代表条件のように切れ目がシミュレーション領域の内側に向いている条件を「In」, 外向きの条件を「Out」, 上向きの条件を「Up」, 下向きの条件を「Down」, シミュレーション領域の上から見て時計回りの条件を「CW」, 反時計回りの条件を「CCW」とした. また, **Fig. 3.16** (b) の「H-in」のように, 切れ目が内側に向いていて, Au ナノキラル構造が水平方向に横倒しになっている条件もシミュレーションした. ただし, 「H-in」の条件では, Au ナノキラル構造同士が接触しないように Au ナノキラル構造間の距離を 100 nm から 110 nm に変更した. **Fig. 3.14** (b) より, 「H-in」における Au ナノキラル

構造間の 10 nm の距離の変化は、片側円偏光吸収特性に大きな影響を与えないと考えられる。この「H-in」の例外を除き、切れ目の向き以外のパラメータは代表条件と同じ値にした。シミュレーションの結果、どの条件においても片側円偏光吸収のピークは 510-540 nm の範囲にあり、代表条件のピーク波長 522 nm に近い値を示した。一方、片側円偏光吸収の選択比は条件によって大きな違いが見られた。「H-in」以外の切れ目の向きが光の伝搬方向と直交している条件である「In」、「Out」、「CW」、「CCW」はそれぞれ片側円偏光吸収の選択比が大きかった。一方、切れ目の向きと光の伝搬方向が平行である「Up」、「Down」では片側円偏光吸収の選択比が非常に小さかった。「H-in」も片側円偏光吸収の選択比が小さかったが、「H-in」と似た条件でらせん巻きピッチ p が大きい条件では片側円偏光吸収の選択比が大きい例が報告されている^[25]。これは、今回の「H-in」の条件では Au ナノキラル構造を横倒しにすると平面的でアキラル構造に近い Au ナノ粒子のように振る舞ってしまうためである。横倒しの条件でも p が大きい条件では Au ナノキラル構造を横から見ると、リング型の共鳴構造に見えるため、磁場が Au ナノキラル構造を貫いた際に磁場に対して強く応答し、縦に向けたらせんと同様に共鳴することが考えられる。一般的に光領域では材料自体の比透磁率は $\mu = 1$ であり磁気応答を示さないため、金属のように比誘電率 ϵ が大きい条件では周辺媒質とインピーダンスが整合せず、強い反射が発生してしまう。Au ナノキラル構造のリング的な形状の部位を磁場が貫くような条件では強い磁気応答を示し、比透磁率が 1 から変化する。そのため、周辺媒質とインピーダンスが整合しやすくなり、反射が小さくなるため、強い片側円偏光吸収が発現するようになる。この磁場に対する応答は「In」、「Out」、「CW」、「CCW」にも共通し、片側円偏光吸収を達成するうえで重要な要素である。

以上の結果を踏まえると、片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するためには、Au ナノキラル構造の切れ目の向きが光の伝搬方向と直交しており、磁場に対して応答するリング的に振る舞う部位が磁場に貫かれる向きに配置することで反射を抑制することが重要である。

ナノキラル構造を構成する金属の種類

Fig. 3.17 の (a) にナノキラル構造を構成する金属の種類とピーク波長の関係、(b) に金属の種類と右円偏光および左円偏光それぞれに対する吸収率の関係を示す。ただし、ナノキラル構造を構成する金属の種類以外のパラメータは代表条件と同じ値にした。シミュレーションした金属は、代表条件で用いた Au, Ag, Al, Ni で比誘電率は周波数に対する分散特性を考慮した関数を用いて算出した^[50,51]。Fig. 3.17 (a) より、Ag は代表条件の Au とほぼ同じ波長に片側円偏光吸収のピークを示し、Al は Au よりも短波長、Ni は Au よりも長波長でピークを示した。ピーク波長の違いを考えるために、各金属の比誘電率の実部に注目した。Fig. 3.18 に各金属の比誘電率のグラフを示す^[57]。Au と Ag は可視光領域で他の金属と比較して似た比誘電率を示すため、同じように動作した。金属がプラズモニックな応答を示すのは比誘電率の実部が -1 よりも小さいときに限られるため、 $\text{Re}[\epsilon] = -1$ と交点を持つのが短波長であるほど短波長での動作に有利であると考えられる^[45]。Al は今回シミュレーションした金属の中で最も短波長側で $\text{Re}[\epsilon] = -1$ と交点を持つため、最も短い波長で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示した。

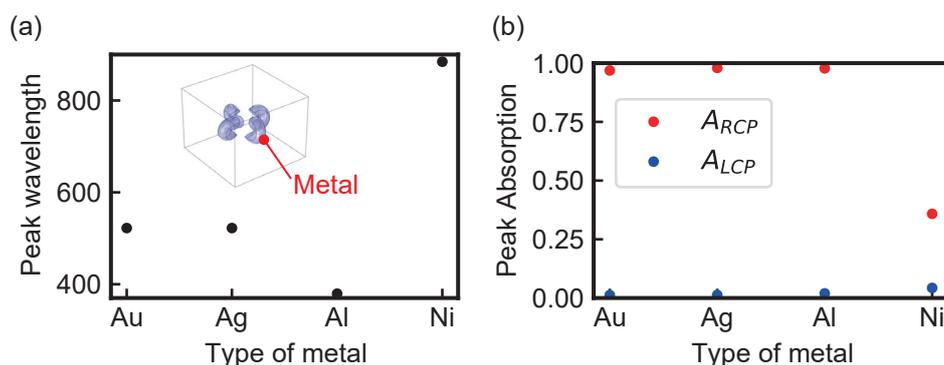


Fig. 3.17: ナノキラル構造を構成する金属の種類と片側円偏光吸収特性の関係. (a) ピーク波長. (b) 各円偏光成分に対する吸収率.

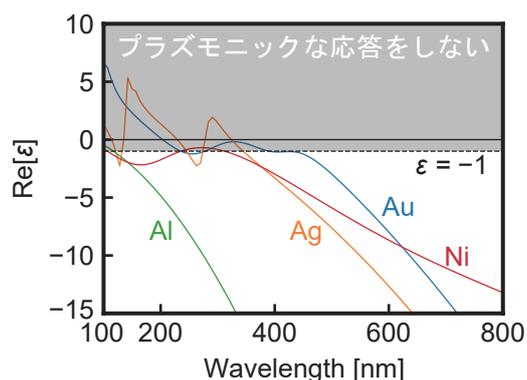


Fig. 3.18: 金属ごとの誘電率の実部^[57]. $Re[\epsilon] > -1$ ではプラズモニックな応答を示さないため、 $Re[\epsilon] = -1$ と交点を持つのが短波長であるほど短波長での動作に有利.

Alをナノキラル構造の材料に使用することで、紫や青などの短波長で片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を示すことがわかった. 本研究では、実機実証を目的にしているため、化学的に安定しているAuをキラル構造の材料に採用しているが、Auで実機実証できれば、AuとAlはどちらもプラズモニックな金属であるため、Auの設計論をそのままAlに適用することができる.

周辺媒質の種類

これまでのシミュレーションでは簡単のために周辺媒質を空気にしてきたが、実際にデバイス化するためにはポリマーなど何かしらの保持基板が必要である. そこで、保持基板が持つ比誘電

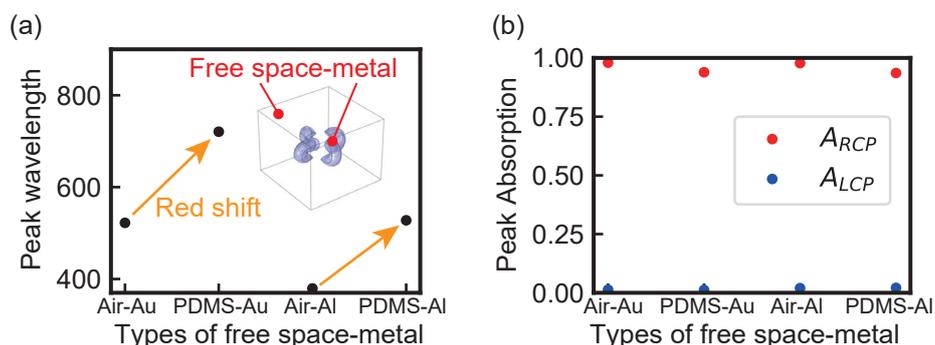


Fig. 3.19: 周辺媒質の種類と片側円偏光吸収特性の関係. (a) ピーク波長. (b) 各円偏光成分に対する吸収率.

率が片側円偏光吸収特性に対して与える影響をシミュレーションした. **Fig. 3.19** の (a) にナノキラル構造を保持する周辺媒質の種類とピーク波長の関係, (b) に周辺媒質の種類と右円偏光および左円偏光それぞれに対する吸収率の関係を示す. ただし, ナノキラル構造を構成する金属は Au, Al の 2 種類を用い, 金属材料と周辺媒質の材料以外のパラメータは代表条件と同じ値にした. 周辺媒質は代表条件の空気と, 比較用に可視光に対して高い透明度で柔軟なポリマーであるポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いた. PDMS の比誘電率は $\epsilon_{PDMS} = 1.96$ とした. **Fig. 3.19** (a) より, PDMS は空気よりも比誘電率が高いため, ナノキラル構造の動作波長が長波長シフトしたが, Au および Al どちらの条件においても可視光領域で動作することが確認できた. 周辺媒質を PDMS としたうえで可視光全域での動作を達成するためには, ナノキラル構造の材料に Al を用いて, 巻き数 n_{spiral} を小さくするなどパラメータで対応可能である. また, 周辺媒質により低い比誘電率の材料を用いることでも対応可能である.

動作波長の拡張

Au ナノキラル構造は可視光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すが, 応用先によっては動作波長帯域をより広くする必要がある場合がある. 例えば, 反射防止フィルタなどの応用を考えると, 可視光全域で動作する必要がある. Au ナノキラル構造を用いて可視光全域をカバーした動作を達成するためには, 動作波長の広帯域化が必要である. 動作波長の広帯域化に良く用いられる方法は, 異なる動作波長を持つ複数種類の共鳴構造を混合する方法である. そこで, まずは簡単のため 2 種類の Au ナノキラル構造を組み合わせ動作波長がどのように変化するか検証した.

Case1 として, **Fig. 3.20** (a) に同一平面内に 2 種類の Au ナノキラル構造のユニットを市松模様のように配置した条件でシミュレーションした結果を示す. Au ナノキラル構造はらせん巻き数 $n_{\text{spiral}} = 0.7$ および $n_{\text{spiral}} = 0.6$ の 2 種類を使用した. **Fig. 3.20** (b) にシミュレーション領域を上

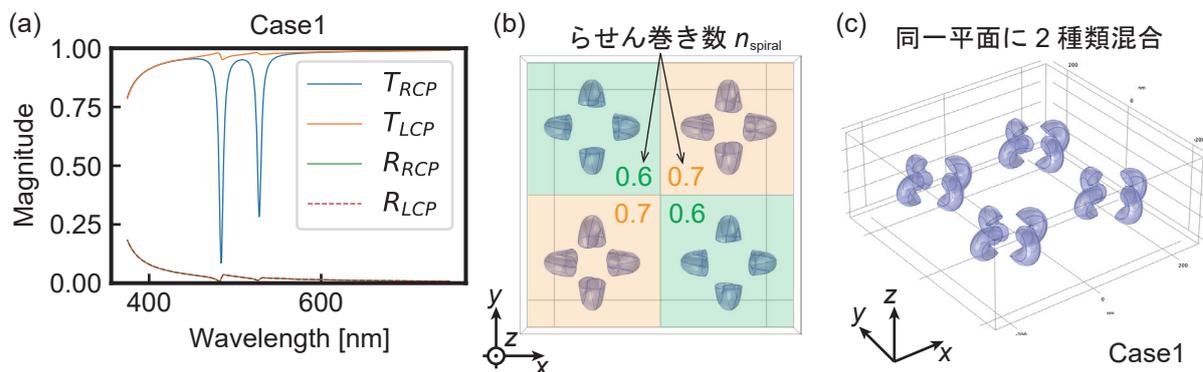


Fig. 3.20: 【Case1】 同一平面内に2種類の Au ナノキラル構造. (a) 各円偏光成分における透過率および反射率. (b) シミュレーション領域上面図. (c) シミュレーション領域俯瞰図.

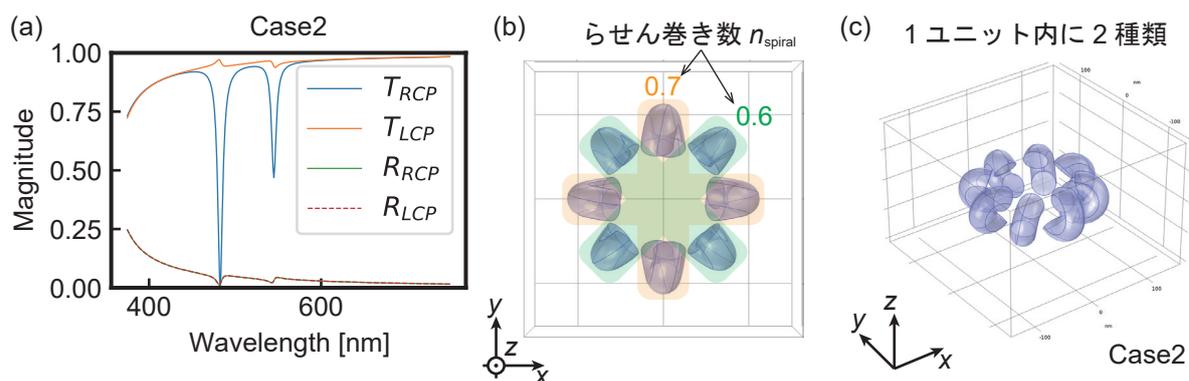


Fig. 3.21: 【Case2】 1つのユニット内に2種類の Au ナノキラル構造. (a) 各円偏光成分における透過率および反射率. (b) シミュレーション領域上面図. (c) シミュレーション領域俯瞰図.

から見た図を示す. 2種類の Au ナノキラル構造をそれぞれ2つずつ交差して配置したものを新たに1ユニットとして, シミュレーション領域の側面に周期境界条件を適用した. そのため, 2種類の Au ナノキラル構造が市松模様のように交互に無限に周期配置された条件となっている. ただし, **Fig. 3.20** (b) この1ユニットは代表条件のユニットを4つ連結させ, n_{spiral} の調整した条件になっている. 2種類の Au ナノキラル構造は同一平面内に配置されているため, 俯瞰図は **Fig. 3.20** (c) のようになっている. その他のシミュレーション条件は代表条件と同様に設定した. この条件では, 波長 484 nm で右円偏光を 89.9%, 左円偏光を 2.1% 吸収し, 波長 528 nm で右円偏光を 70.4%, 左円偏光を 0.9% 吸収した. 他の条件や単一種類の Au ナノキラル構造を使用した条件との比較は後述する.

Case2 では, 同一平面内に2種類の Au ナノキラル構造を配置するもう一つの方法として, 1つ

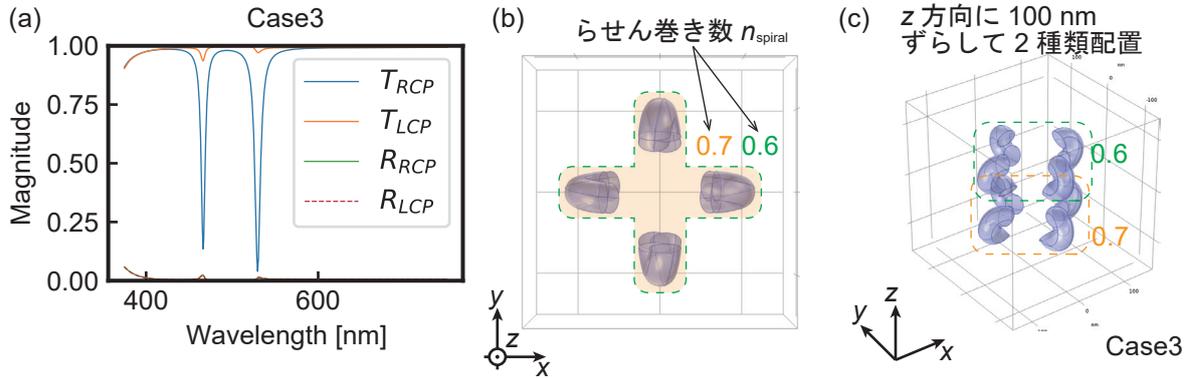


Fig. 3.22: 【Case3】 同じ向きに多層化した2種類のAuナノキラル構造. (a) 各円偏光成分における透過率および反射率. (b) シミュレーション領域上面図. (c) シミュレーション領域俯瞰図.

のユニット内に2種類のAuナノキラル構造を配置した条件についてシミュレーションした. **Fig. 3.21** (a) にシミュレーション結果を示す. Auナノキラル構造はらせん巻き数 $n_{\text{spiral}} = 0.7$ および $n_{\text{spiral}} = 0.6$ の2種類を使用した. **Fig. 3.21** (b) にシミュレーション領域を上面から見た図を示す. ここでは, $n_{\text{spiral}} = 0.7$ のユニットに $n_{\text{spiral}} = 0.6$ のユニットをユニットの中心を回転軸にして 45° 回転させて配置したものを1ユニットにしている. 俯瞰図は **Fig. 3.21** (c) のようになっている. その他のシミュレーション条件は代表条件と同様に設定した. この条件では, 波長 483 nm で右円偏光を 98.1% , 左円偏光を 1.8% 吸収し, 波長 545 nm で右円偏光を 50.1% , 左円偏光を 2.7% 吸収した. 他の条件や単一種類のAuナノキラル構造を使用した条件との比較は後述する.

Case3では, 多層化して2種類のAuナノキラル構造を配置する方法として, 2種類のAuナノキラル構造をz軸方向に 100 nm 離して配置して2層構造とした条件についてシミュレーションした. **Fig. 3.22** (a) にシミュレーション結果を示す. Auナノキラル構造はらせん巻き数 $n_{\text{spiral}} = 0.7$ および $n_{\text{spiral}} = 0.6$ の2種類を使用した. **Fig. 3.22** (b) にシミュレーション領域を上面から見た図を示す. ここでは, $n_{\text{spiral}} = 0.7$ のユニットに $n_{\text{spiral}} = 0.6$ のユニットがそれぞれz座標のみ異なる値に配置されたものを1ユニットにしている. 俯瞰図は **Fig. 3.22** (c) のようになっている. 2種類のAuナノキラル構造をz軸方向に 100 nm 離して配置するにあたり, $n_{\text{spiral}} = 0.7$ のユニットをz軸方向に -50 nm , $n_{\text{spiral}} = 0.6$ のユニットをz軸方向に 50 nm 平行移動させた. また, シミュレーション領域を元々の $250 \text{ nm} \times 250 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ から, z軸方向を 100 nm 拡張させて $250 \text{ nm} \times 250 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ に変更した. その他のシミュレーション条件は代表条件と同様に設定した. この条件では, 波長 466 nm で右円偏光を 84.0% , 左円偏光を 4.0% 吸収し, 波長 530 nm で右円偏光を 94.8% , 左円偏光を 1.6% 吸収した. 他の条件や単一種類のAuナノキラル構造を使用した条件との比較は後述する.

Case4では, 多層化して2種類のAuナノキラル構造を配置するもう一つの方法として, 2種類のAuナノキラル構造をz軸方向に 100 nm 離し, さらに 45° 回転させて配置して2層構造にした

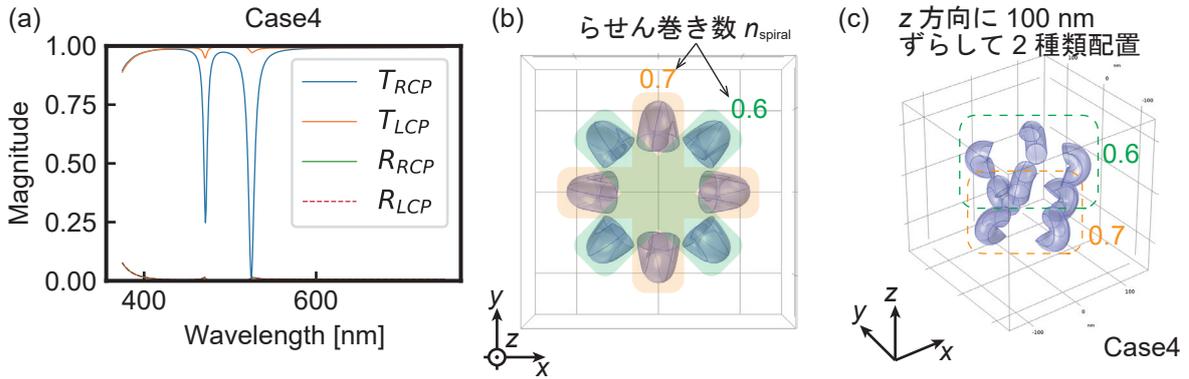


Fig. 3.23: 【Case4】45°回転させて多層化した2種類のAuナノキラル構造. (a)各円偏光成分における透過率および反射率. (b)シミュレーション領域上面図. (c)シミュレーション領域俯瞰図.

条件についてシミュレーションした. **Fig. 3.23** (a)にシミュレーション結果を示す. Auナノキラル構造はらせん巻き数 $n_{\text{spiral}} = 0.7$ および $n_{\text{spiral}} = 0.6$ の2種類を使用した. **Fig. 3.23** (b)にシミュレーション領域を上面から見た図を示す. 俯瞰図は**Fig. 3.23** (c)のようになっている. 2種類のAuナノキラル構造をz軸方向に100 nm離して配置するにあたり, $n_{\text{spiral}} = 0.7$ のユニットをz軸方向に-50 nm, $n_{\text{spiral}} = 0.6$ のユニットをz軸方向に50 nm平行移動させた. また, $n_{\text{spiral}} = 0.6$ のユニットをユニットの中心を回転軸にして45°回転させた. **Fig. 3.22**と同様に, シミュレーション領域を元々の250 nm × 250 nm × 200 nmから, z軸方向を100 nm拡張させて250 nm × 250 nm × 300 nmに変更した. その他のシミュレーション条件は代表条件と同様に設定した. この条件では, 波長471 nmで右円偏光を74.0%, 左円偏光を3.9%吸収し, 波長525 nmで右円偏光を97.2%, 左円偏光を1.5%吸収した. 他の条件や単一種類のAuナノキラル構造を使用した条件との比較は後述する.

Auナノキラル構造は互いの近接場が届く範囲に周期的に配置されているため, 近接場同士の干渉によって片側円偏光吸収特性が変化する可能性がある. そこで, Auナノキラル構造が1種類のみ条件と2種類を混合したときの条件を比較して片側円偏光吸収のピークの変化を調査した. **Fig. 3.7**より, 1種類のみ条件のAuナノキラル構造はそれぞれ, $n_{\text{spiral}} = 0.6$ の条件では波長476 nmで右円偏光を94.6%, 左円偏光を2.9%吸収し, $n_{\text{spiral}} = 0.7$ の条件では波長522 nmで右円偏光を97.8%, 左円偏光を1.3%吸収していた. 1種類のみ条件の場合とCase1-Case4と比較するために, 2種類混合の条件のシミュレーション結果から, $n_{\text{spiral}} = 0.6$ および $n_{\text{spiral}} = 0.7$ それぞれに由来すると考えられる吸収ピークとピーク波長を**Fig. 3.24**にプロットした. **Fig. 3.24** (a)には各条件におけるピーク波長, **Fig. 3.24** (b)には各条件における右円偏光の吸収ピークを示した. 左円偏光の吸収率ピークはどれも5%以下であり, 絶対的な値が小さく, 大きな差は見られなかったため, 右円偏光の吸収率のみに注目した. **Fig. 3.24** (a)より, それぞれの n_{spiral} に対するピーク波長は1種類のみ条件と比較して, 2種類混合の条件ではCase2で最大23 nm程度

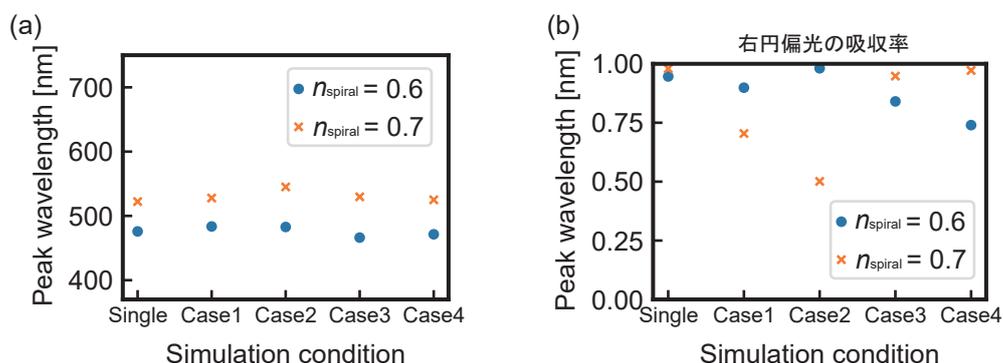


Fig. 3.24: 1種類のみ条件と2種類混合の条件の比較.

のピークシフトが発生しているが、どの条件においてもピーク波長の大きな変動は発生しなかった。そのため、今回検証したようなケースではピーク波長の変動は大きな問題にならないと考えられる。ただし、各ユニット同士の距離によって近接場の干渉の度合いが変化するため、ユニット間距離などを変化させた場合、特に非常に近くに設置した場合は性能の大きな変化が起こる可能性がある。Fig. 3.24 (b)より、右円偏光の吸収ピークの大きさに関しては各条件ごとに違いが見られた。特に、Case2のように1ユニット内に2種類のAuナノキラル構造を配置した条件では、 $n_{\text{spiral}} = 0.7$ のAuナノキラル構造に由来すると考えられる吸収ピークがほぼ半減していた。これは、Auキラル構造同士が非常に近接しているため、近接場が強く干渉してしまったためであると考えられる。一方、同じCase2の条件でも $n_{\text{spiral}} = 0.6$ のAuナノキラル構造に由来すると考えられる吸収ピークはほとんど変化しなかった。そのため、同一ユニット内にある2種類のAuキラル構造の中でも影響の現れ方が異なることが分かった。その他の条件でも、 $n_{\text{spiral}} = 0.6$ と $n_{\text{spiral}} = 0.7$ のうち、一方の右円偏光の吸収率が低下する傾向が見られた。ただし、Case1に関しては、2種類のAuナノキラル構造を xy 平面上に配置しているため、面積あたりに占めるそれぞれのAuナノキラル構造の割合が低下しているため、1種類のみ条件と比較すると吸収率が低下することはある程度自然であると考えられる。ここでも $n_{\text{spiral}} = 0.6$ と $n_{\text{spiral}} = 0.7$ それぞれに由来すると考えられる右円偏光の吸収率の低下の度合いが異なるため、 n_{spiral} ごとにユニット間の干渉の重要性が、2種類のAuキラル構造の間で異なる可能性がある。Case3とCase4はどちらも $n_{\text{spiral}} = 0.6$ と $n_{\text{spiral}} = 0.7$ それぞれのAuナノキラル構造のユニット間の z 軸方向の距離は100 nmであるが、右円偏光の吸収率の変化の度合いが異なった。 $n_{\text{spiral}} = 0.6$ に由来すると考えられるピークの変化の大きさが異なるのは、 $n_{\text{spiral}} = 0.6$ のユニットを 45° 回転させて配置している影響が現れていると考えられる。一方、 $n_{\text{spiral}} = 0.7$ の配置に関してはCase3およびCase4で同じであるため、吸収ピークの変化は小さかった。ただし、近接場は一波長分程度の距離の広がりを持つとされているため、 z 軸方向の100 nmの距離を考えると $n_{\text{spiral}} = 0.6$ と $n_{\text{spiral}} = 0.7$ のそれぞれのユニットは互いに干渉している可能性が十分考えられる。そのため、Case4では $n_{\text{spiral}} = 0.6$ に由来すると考えられる右円

偏光の吸収率の低下が比較的大きいが、 z 軸方向の距離を広くとることで、吸収率の低下をある程度抑えられる可能性がある。いずれにしても、似たような条件で比較した場合、Case3の方がCase4よりも性能が劣化しにくいいため、Case3の配置を採用するのが良い。

以上より、動作波長の広帯域化には、Case1やCase4のような条件が有望であると考えられる。特に、Case4ではそれぞれのAuナノキラル構造のユニットの片側円偏光吸収特性の劣化が小さい利点がある。ただし、Case4のように多層化を繰り返していくと、デバイスの厚さが厚くなっていくため、デバイスに要求される性能によって、Case1のように同一平面内に複数種類のAuナノキラル構造を混合させつつ、Case4のように多層化することで、性能と薄さのバランスを設計するのがよい。

片側円偏光吸収ピークにおける電場の振る舞い

立体らせん状Auナノキラル構造が片側円偏光吸収を示す際の電場強度分布をFig. 3.25に示す。ただし、ここでは電場強度分布の観察の障害になる共鳴構造のエッジで発生する電場集中を回避するために、立体らせん状Auナノキラル構造の断面部分のエッジを丸め込んだ。Fig. 3.25(a)はエッジを丸め込んだAuナノキラル構造が示す右円偏光および左円偏光の透過率および反射率を示す。エッジの丸め込みの際に、Fig. 3.3の代表条件のAuナノキラル構造の巻き数 n_{spiral} を0.7から0.6に変更し、Auナノキラル構造の断面にらせん断面半径 r_{wire} と同じ半径を持つ球を配置して、COMSOLの複合ドメイン化の機能を用いてらせんと球を合成した。数 n_{spiral} を0.7から0.6に変更したため、球の増加分を含めてらせん巻き数が基準条件の0.7から少し変化しており、片側円偏光吸収を示すピーク波長が基準条件から少し変動しているが、基準条件と同様の片側円偏光吸収を示した。その他の条件は基準条件と同様の設定でシミュレーションした。片側円偏光吸収ピークを示している波長573 nmにおける電場強度分布をFig. 3.25(c)-(f)に示す。(c)は右円偏光に対する x 軸方向の電場強度分布 E_x 、(d)は右円偏光に対する y 軸方向の電場強度分布 E_y 、(e)は左円偏光に対する x 軸方向の電場強度分布 E_x 、(f)は左円偏光に対する y 軸方向の電場強度分布 E_y を示している。Fig. 3.25(c)および(d)より、入射強度に対して強い吸収を示している右円偏光入射の条件では、Auナノキラル構造のらせん内側に集中的に電場が発生していることが分かる。また、 E_x では x 軸上にあるAuナノキラル構造は四重極モード、 y 軸上にあるAuナノキラル構造は双極モードを示しており、 E_y ではその逆であった。電波領域で片側円偏波吸収特性を達成しているLiらの報告でも、片側円偏光吸収特性には双極モードと四重極モードが大きく寄与していることが述べられており、光領域でも同様の傾向が確認された^[7]。一方、Fig. 3.25(e)および(f)より、入射強度のほとんどを透過している左円偏光入射の条件では、Auナノキラル構造のらせん内側以外にも電場が分散しており、電場強度の最大値は一桁ほど小さい値を示していた。右円偏光を入射した条件と同様に、双極モードと四重極モードが発生していたが、強度が弱いため、強い吸収が起こらずにほとんどが透過してしまっただと考えられる。以上より強い片側円偏光吸収特性を達成するためには、双極モードと四重極モードの両方を発生させることが重要であることがわかった。関連研究の片側円偏光吸収特性を持つキラルメタマテリアルはどれも立体的に

ねじれた形状をしているため、双極モードと四重極モードを両方とも発生させるためには、立体的にねじれている共鳴構造である必要があると考えられる。

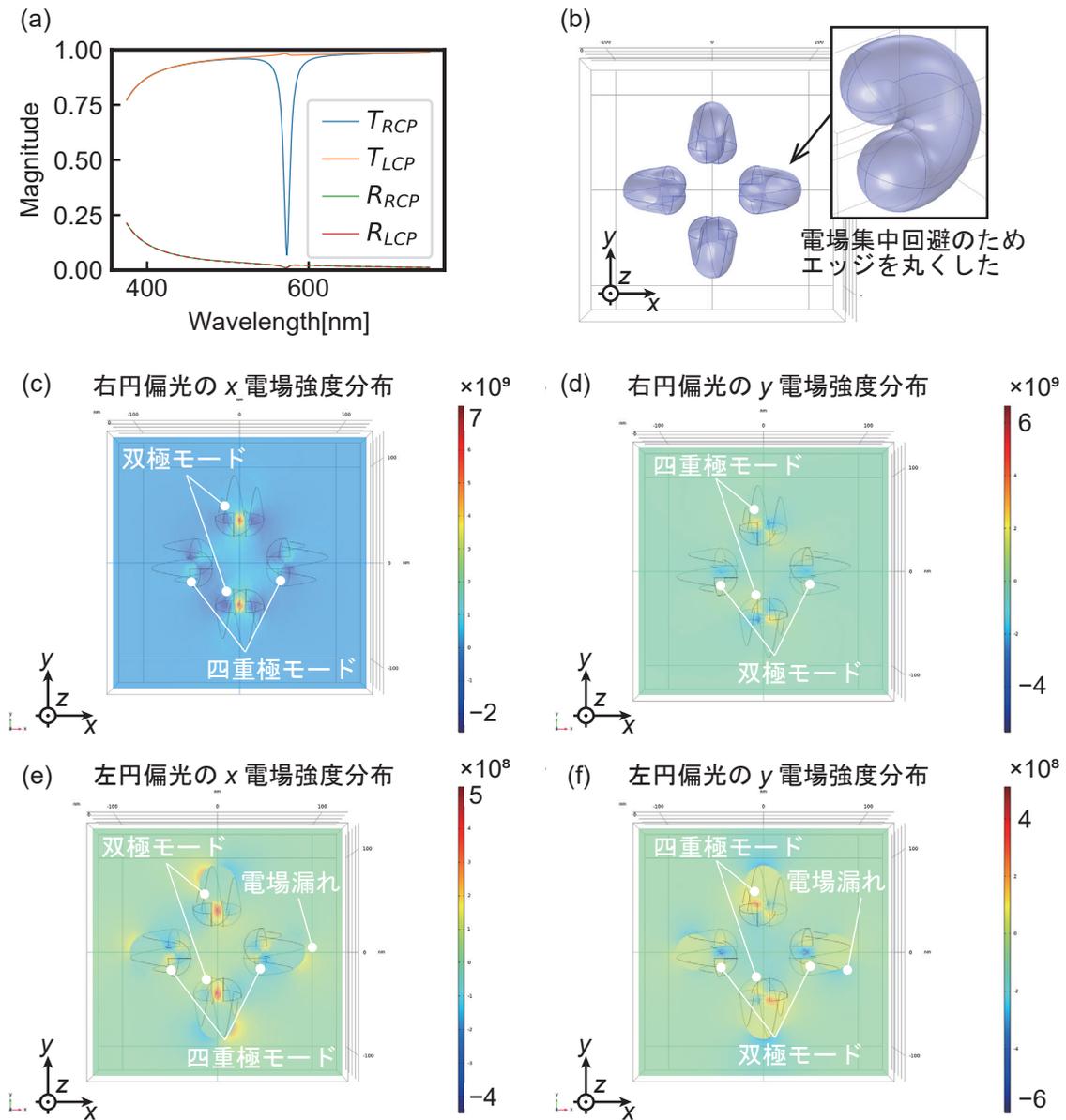


Fig. 3.25: 片側円偏光吸収ピークの電場の振る舞い. (a) 各円偏光成分における透過率および反射率. (b) シミュレーション領域および電場観察の障害になる電界集中を回避のためにエッジを丸め込んだ Au らせん構造. (c) 右円偏光入射時の E_x 強度分布. (d) 右円偏光入射時の E_y 強度分布. (e) 左円偏光入射時の E_x 強度分布. (f) 左円偏光入射時の E_y 強度分布.

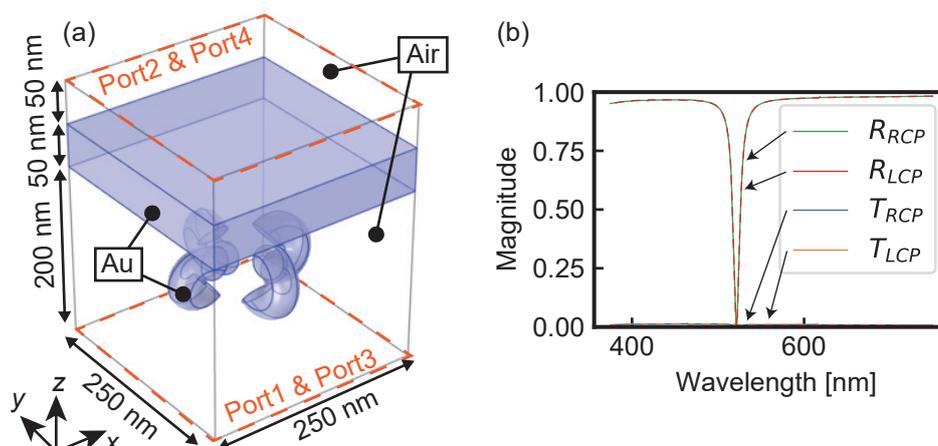


Fig. 3.26: シミュレーションを用いた反射防止効果の検証. (a) 代表条件のシミュレーション領域の上部に厚さ 50 nm の Au 層を設置し、さらに上から厚さ 50 nm の空気層を追加. (b) 各円偏光成分における透過率および反射率. 共鳴波長において反射防止効果が確認できる.

反射防止効果の検証

片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示す円偏光フィルタは反射防止に応用可能であるため、提案した Au ナノキラル構造も反射防止フィルタとして機能することが見込める. そこで、光の伝搬方向に対して Au ナノキラル構造よりも奥に Au ミラーを設置し、反射防止効果を検証した. Au ミラーは **Fig. 3.26** (a) に示すように代表条件のシミュレーション領域の上部に厚さ 50 nm の Au 層を設置し、さらに上部に 50 nm の空気の層のシミュレーション領域を追加した. **Fig. 3.26** (b) に反射防止効果に関するシミュレーション結果を示す. 右円偏光および左円偏光は Au ミラーに反射されたため、それぞれの透過率はほぼ 0 だった. 反射率は波長 521 nm において $R_{RCP} = R_{LCP} = 0.32\%$ となる鋭いディップを示し、反射防止効果が得られることが確認できた. ディップ波長を除いたすべての波長で反射率がわずかに減衰しているが、これは Au ミラーによる吸収によるものであると考えられる. 以上の結果から、提案した Au ナノキラル構造は反射防止フィルタに有効であることが示された.

3.3 実デバイス化に向けたキラル構造の検討

3.2 節の立体らせん状 Au ナノキラル構造に関するシミュレーションによる取り組みから、本研究の目的である光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの有望条件が判明した. 立体らせん状 Au ナノキラル構造を用いた有望条件は可視光全域で動作するが、ナノスケールの立体構造であるため製作難易度が高い. そこで、本節では実デバイス化に向けた製作難易度の緩和について検討する. まず、光領域で動作するためにはマイクロスケールおよびナ

ノスケールでキラル構造を製作する必要がある。また、片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するために十分な円二色性を得るためには、立体的なキラル構造である必要がある。理由は、強い円二色性は、 π 型キラル構造などの平面的な構造では発現せず、立体的なキラル構造でしか得られないからである。また、式(2.59)で示したように、片側円偏光透過・片側円偏光吸収を得るためには、キラル構造を 90° 回転対称になる C_4 配置にすることが必要不可欠である。そこで、まずは C_4 配置に適したデバイス製作方法について考える。

1.4節で紹介したように、キラルメタマテリアルの製作方法は多数存在する。その中で、キラル構造を C_4 配置で製作するのに有利な方法は、トップダウン型プロセスであるフォトリソグラフィやEBリソグラフィ、トップダウン型プロセスである収束イオンビームおよび3Dプリンティングが存在する。本研究では、デバイスの試作サイクルを早くできるフォトリソグラフィを用いてデバイス製作に取り組む。リソグラフィで製作可能であれば、フラットパネルディスプレイ製造装置等を用いて、数m四方などの大面積にパターンニングが可能であり、反射防止フィルタなどへの応用に有利である。また、ナノオーダーの立体的な位置合わせパターンニングも可能であるため、可視光で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すナノスケールのキラル構造の実現が見込める^[58, 2, 59, 60]。リソグラフィ以外の方法では、**Fig. 3.27**に示すように、本研究の提案方法と類似の形状を3Dプリンティング技術を用いて達成した報告があるが、構造自体は誘電体で形成されており、スパッタを用いて基板も含めて共鳴構造全体を金属でコーティングして、光に対して応答する共鳴構造にしている^[61]。そのため、透過型のデバイスを製作できないため、本研究の目的には適しておらず、採用しなかった。

リソグラフィで製作するためには、共鳴構造を構成している要素が直方体や円柱などであることが求められる。そこで、立体らせん状Auナノキラル構造に関するシミュレーション調査で得

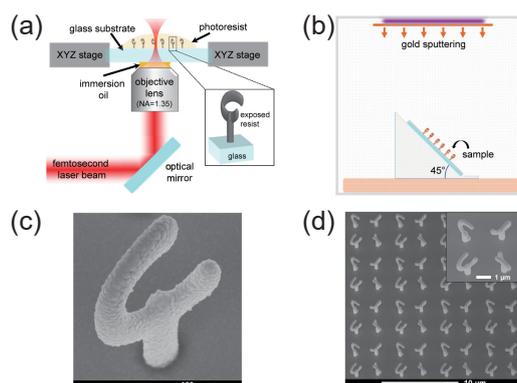


Fig. 3.27: フェムト秒レーザー直接描画用いた3Dプリンティングで製作された C_4 配置のマイクロらせん構造^[61]。構造自体は誘電体で形成されており、金属でコーティングする必要がある。(a) 3Dプリンティングの概要。(b) 誘電体の立体らせん構造にAuをスパッタして共鳴構造化。(c) Auをコーティングした誘電体立体らせん構造単体。(d) C_4 配置された立体らせん構造。

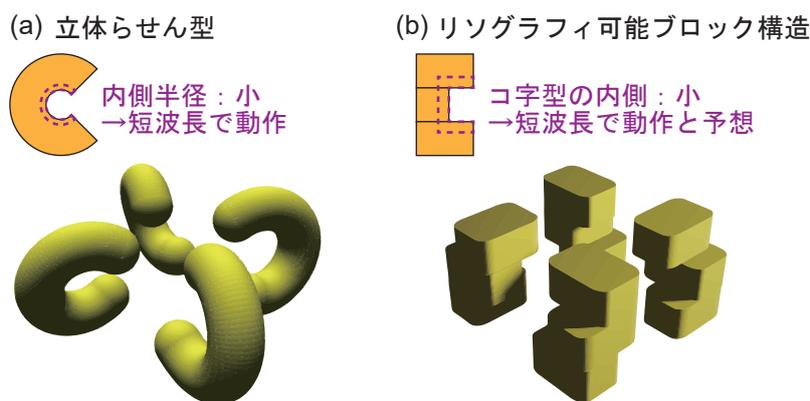


Fig. 3.28: 立体らせん状キラル構造を3層ブロック構造で模擬することで同様に動作すると予想。(a) 最初の着想の立体らせん状キラル構造。(b) 実デバイス化に向けたリソグラフィで製作可能な3層ブロック構造。

られた、キラル構造の形状と片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性の関係についての知見を基に、リソグラフィで製作可能な形状に落とし込んだ。具体的には、**Fig. 3.28** に示すように、立体らせん構造を多層化したブロック構造で再構成し、立体らせん構造と同様の片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性の発現を狙った。始めに、立体らせん状 Au ナノキラル構造を模擬したリソグラフィタイプのキラル構造をシミュレーションし、可視光で片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を示すか検証する。また、実デバイス製作の難易度を下げるために、可能な限り構造を簡略化し、構造をマイクロスケールまで拡大する。

3.4 リソグラフィタイプのキラル構造のシミュレーション

提案方法の実機実証に向けて、フォトリソグラフィで製作可能なキラルメタマテリアルのシミュレーションに取り組んだ。次章で詳細を述べるが、フォトリソグラフィで製作可能な最小パターンサイズ $3\ \mu\text{m}$ であるため、それ以上の寸法でキラルメタマテリアルを設計する必要があった。また、デバイスの製作難易度を下げるために、片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を維持できる範囲で構造の簡略化に取り組んだ。

3.4.1 3層ブロック Au キラル構造

本研究の目的である光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を、リソグラフィで製作可能なブロック状の構造で達成するために、まずは立体らせん状 Au ナノキラル構造を模擬した3層ブロック構造が、らせんと同様に可視光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すか検証した。**Fig. 3.28** のように、立体らせん構造を3層のブロック構造で再構成することで、立体らせん構造と同様に片側円偏光透過・片側円偏光吸収が得られるという予想のもと、シミュレーションを行っ

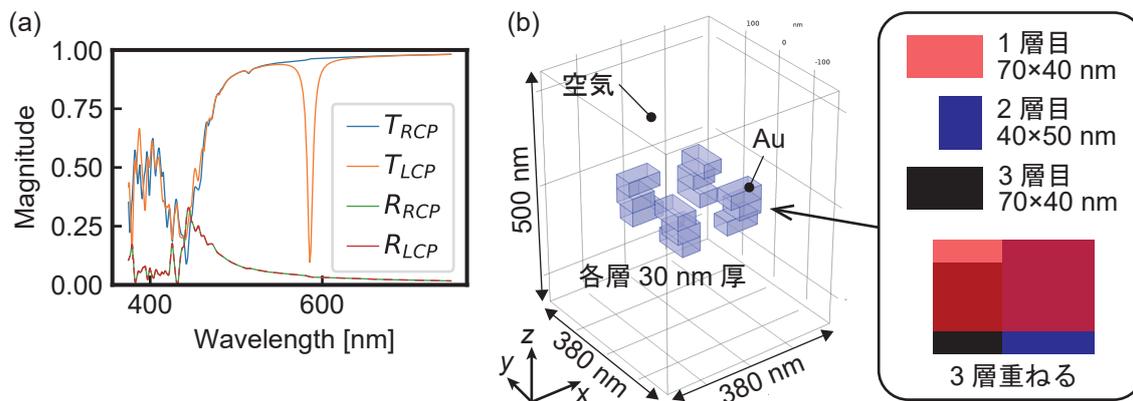


Fig. 3.29: 立体らせん状 Au ナノキラル構造を模擬した 3 層 Au ナノブロックキラル構造で可視光領域の片側円偏光吸収特性発現. (a) 各円偏光成分における透過率および反射率. (b) シミュレーション条件概要.

た結果を **Fig. 3.29** に示す. **Fig. 3.29** (a) は 3 層ブロックキラル構造の右円偏光と左円偏光それぞれに対する透過率, 反射率を示しており, **Fig. 3.29** (b) はシミュレーション条件の概要を示している. 立体らせん状 Au ナノキラル構造を模擬した 3 層 Au ナノブロックキラル構造の各層の寸法について説明する. 1 層目と 3 層目は同じ寸法であり, $70 \times 40 \text{ nm}$ の長方形の平面パターンを膜厚 30 nm で直方体にしたものである. また, 2 層目は $40 \times 50 \text{ nm}$ の長方形の平面パターンを膜厚 30 nm で直方体にしたものである. これらの直方体を 3 層組み合わせたキラル構造を 4 つ用意し, C_4 配置した. ここで, 3 層ブロックキラル構造同士を 2 層目の中心点を基準にして x 軸方向および y 軸方向にそれぞれ 140 nm 離して配置した. それ以外のシミュレーション条件は 3.2 節で示した立体らせん状 Au ナノキラル構造に関するシミュレーションの代表条件と同様に設定した. **Fig. 3.29** (a) より, 波長 586 nm で右円偏光を 0.4% 吸収, 左円偏光を 86.9% 吸収しており, 非常に高い選択比の片側円偏光吸収特性を示した. この 3 層ブロックキラル構造は最小 40 nm の線幅の構造で構成されているが, 電子線リソグラフィや極端紫外線リソグラフィ (EUV リソグラフィ) を用いた関連研究では, このスケールのパターンニングや構造製作を達成している報告が多数あり, リソグラフィで製作可能である [62, 63, 64, 65]. また, 多層構造であるため各層のアライメントが必要であるが, ナノスケールのアライメントを用いた多層構造は, キラルメタマテリアル分野ではよく用いられる [2, 59, 60, 66, 67]. 特に, アライメントの誤差が 10 nm 以下の精度を達成している研究があるため, **Fig. 3.29** (b) のような構造は既存の方法で製作可能である [2, 59, 60].

予備的な検証として, 立体らせん状ナノキラル構造のらせん内側半径が実質的な共鳴長として振る舞っていたように, 3 層ブロックキラル構造の内側を小さくすることで, 実質的な共鳴長が短くなり, 動作波長が短波長シフトするか検証した **Fig. 3.30** に **Fig. 3.29** (b) で示したシミュレーション条件のうち, 2 層目の Au の膜厚を変化させた際に片側円偏光吸収のピーク波長がどのよう

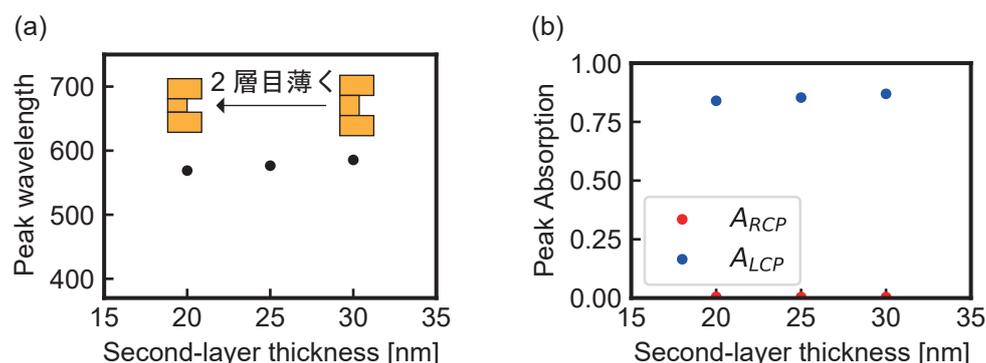


Fig. 3.30: 3層ブロックキラル構造の中間2層目の厚さと片側円偏光吸収特性. (a) 2層目厚さに対する吸収ピーク波長. (b) 2層目厚さに対する各円偏光成分における吸収率のピーク値.

に変化するかシミュレーションした. **Fig. 3.30** (a) より, 2層目の膜厚を薄くするにつれて動作波長が短波長シフトする傾向が見られた. また, **Fig. 3.30** (b) より, 2層目の膜厚を薄くすることによる片側円偏光吸収の選択比はほとんど変化しなかった. これは, 2層目の膜厚を薄くなることで, 3層ブロックキラル構造の内側が小さくなることで実質的な共鳴長が短くなり, 動作波長が短波長シフトする予想と整合した.

3.4.2 2層ブロック Au キラル構造

提案方法を実機実証するためには, 製作したデバイスの円二色性が計測可能な波長で発現することが必要である. 本研究で扱う計測系では, 最長で波長 $25 \mu\text{m}$ 程度の遠赤外までは計測できる見込みがあった. そこで, 波長 $25 \mu\text{m}$ よりも短波長で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すデバイスの設計を目指した. 製作難度を下げするため, 構造をマイクロスケールまで拡大し, フォトリソグラフィで製作可能な Au キラル構造の有望条件を探索した.

フォトリソグラフィで製作可能なブロック構造で構成されたキラル構造の有望条件の探索では, はじめは立体らせん構造を参考にしていたため, 3層のブロック構造を組み合わせたキラル構造に対して行っていたが, 実デバイス製作の難易度を考慮すると, キラル構造は3層構造よりも2層構造である方が製作難易度が低くなり, 都合がよい. 厚膜化した Au ブロック構造自体が立体的な構造であるため, 二つの Au ブロック構造が直行する向きで接触しているような条件でも, 立体的なキラル構造として振る舞い, 強い片側円偏光吸収を示すのではないかと予想した. そこで, この予想の基, 3層ブロック Au キラル構造と2層ブロック Au キラル構造をシミュレーションを用いて比較した. **Fig. 3.31** にシミュレーション条件を示す. ここでは, フォトリソグラフィでの製作を想定しているため, 構造がマイクロスケールになっているが, 3.4.1 節の取り組みから, 片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すことが分かっていた. 3層ブロック Au キラル構造から1

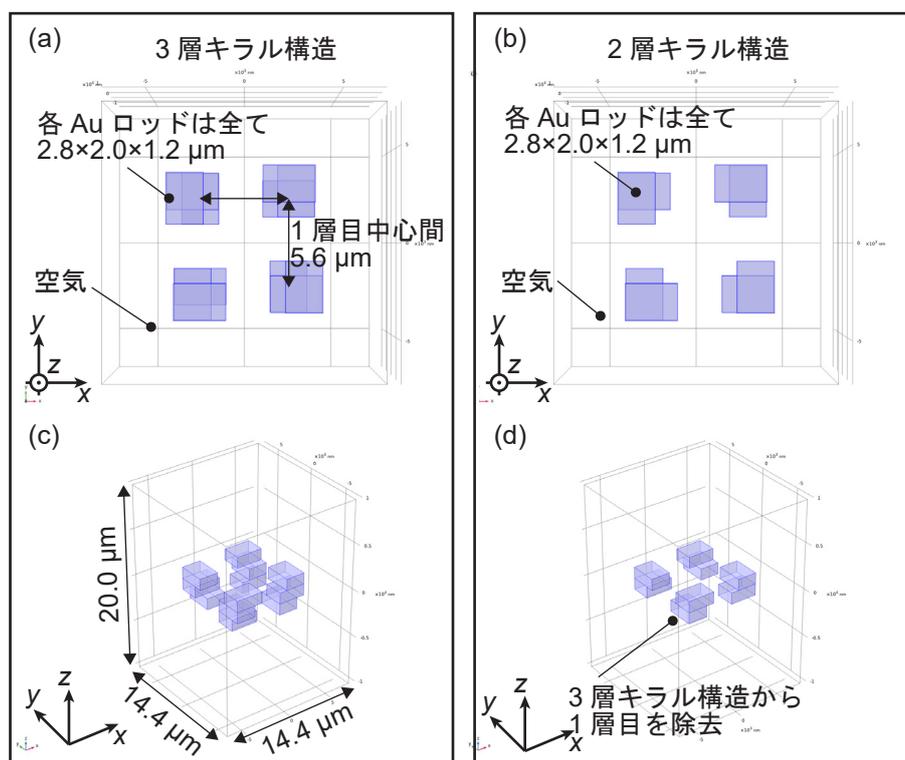


Fig. 3.31: 3層キラル構造と2層キラル構造のシミュレーション条件概要. (a) 3層ブロック Au キラル構造. (b) 2層ブロック Au キラル構造.

層目のブロック構造を取り除いたものを2層ブロック Au キラル構造とした. シミュレーション領域は $14.4 \mu\text{m} \times 14.4 \mu\text{m} \times 20.0 \mu\text{m}$ とした. 3層および2層ブロック Au キラル構造を構成している Au ブロック構造の寸法は, 3層から2層構造に変更した際に, 1層目と2層目で大きさのバランスが崩れないように, 全て $2.8 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m} \times 1.2 \mu\text{m}$ で統一した. 1層目の Au ロッドの中心点同士の距離を $5.6 \mu\text{m}$ とし, 2層目以降は **Fig. 3.31** (a) および (b) に示すように, 下の層の短辺と上の層の長辺, および下の層の長辺と上の層の短辺が重なるように配置した. 入射光は周波数 23-25 THz の範囲で 0.005 THz 刻みでシミュレーションした. それ以外のシミュレーション条件は 3.2 節で示した立体らせん状 Au ナノキラル構造に関するシミュレーションの代表条件と同様に設定した. **Fig. 3.32** (a) に3層キラル構造, (b) に2層キラル構造のシミュレーション結果を示す. どちらもシミュレーションした波長全域で低い反射率を示し, 右円偏光と左円偏光のうち, 一方の透過率が大きく下がるディップが確認できた. これは, 片側円偏光吸収が起こっている際に見られる特徴であり, 2層のキラル構造でも片側円偏光吸収が発現することがわかった. 3層キラル構造と2層キラル構造の片側円偏光吸収特性の極性が反転しているが, キラル構造の形状と円二色性の符号の関係は単純に決定できないことが知られており, 極性の反転はシミュレーション結果の妥当性を否定するものではない^[42]. 平面プロセスで製作できる2層ブロック Au キラル構造

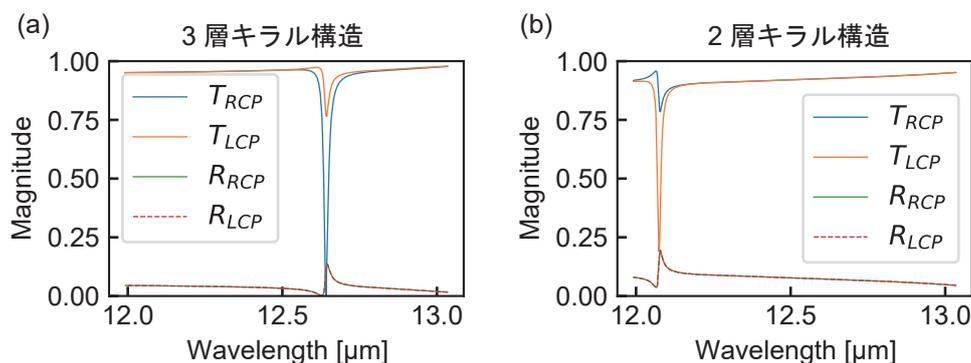


Fig. 3.32: 3層キラル構造と2層キラル構造のシミュレーション結果. 各円偏光成分における透過率および反射率を表示. (a) 3層ブロック Au キラル構造. (b) 2層ブロック Au キラル構造.

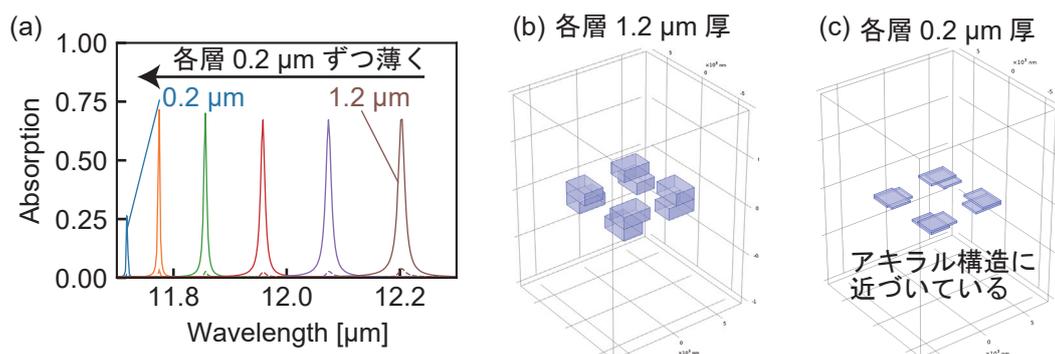


Fig. 3.33: 2層キラル構造の各層の膜厚と片側円偏光吸収特性. (a) 各厚さごとの右円偏光 (点線) と左円偏光の吸収率 (実線). (b) 各層が $1.2 \mu\text{m}$ 厚の2層ブロック Au キラル構造のシミュレーション領域. (c) 各層が $0.2 \mu\text{m}$ 厚の2層ブロック Au キラル構造のシミュレーション領域.

で強い片側円偏光吸収が発現したのは、各層の Au の膜厚が厚い (Au ブロック構造の高さが高い) ため、立体的なキラル構造に近い応答を示したことが理由であると考えられる。

強い片側円偏光吸収特性を達成するためには立体的なキラル構造である事が重要であるため、それに伴い、2層ブロック Au キラル構造の各層が厚膜であることが重要であると考えられる。そこで、2層ブロック Au キラル構造における各層の膜厚を薄くしていった際の片側円偏光吸収特性の変化を調査した。2層ブロック Au キラル構造の各層が薄くなるにつれて片側円偏光吸収のピークが短波長シフトし、さらに動作波長帯域が狭くなり、最終的には片側円偏光吸収特性が弱くなる傾向が見られた。動作波長の短波長シフトは、構造が薄くなるにつれて、キラル構造の実質的な共鳴長が短くなったことが理由であると考えられる。片側円偏光吸収特性が弱くなった理由は、

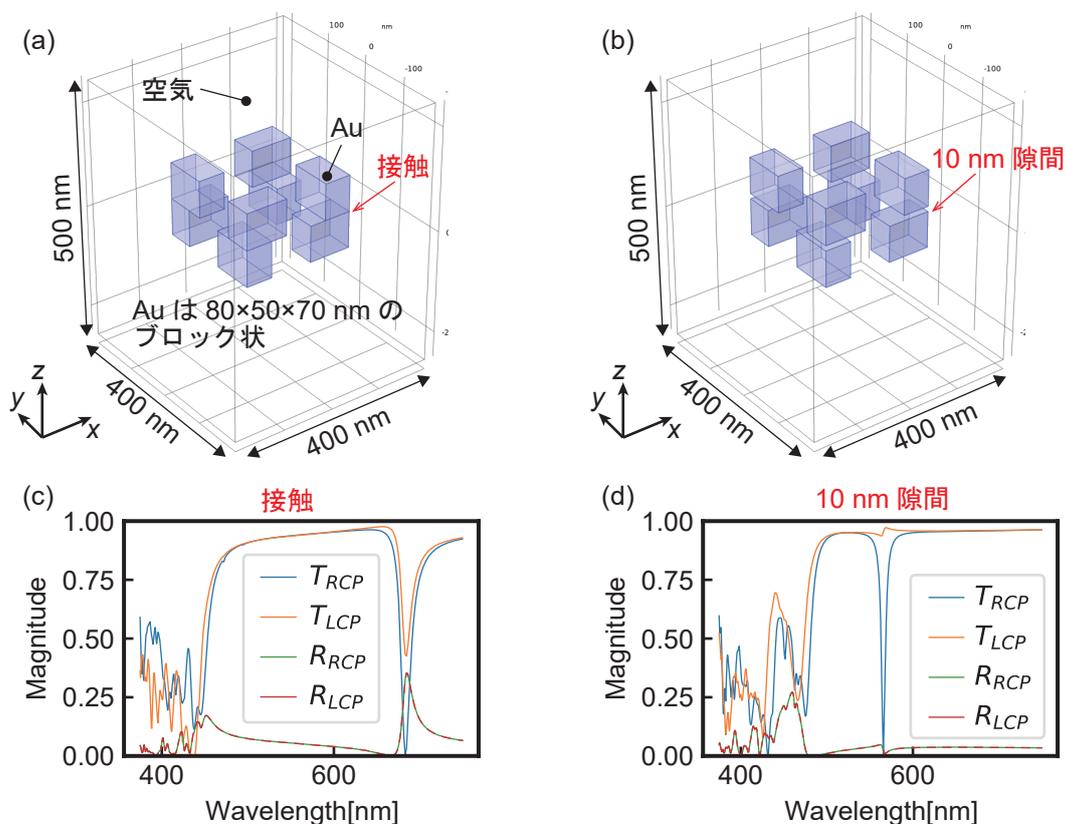


Fig. 3.34: ナノスケールの2層ブロック Au キラル構造が可視光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すか検証. (a) 1層目と2層目が接触している場合. (b) 1層目と2層目が 10 nm 離れている場合. (c) 接触している場合の各円偏光成分における透過率および反射率. (d) 10 nm 離れている場合の各円偏光成分における透過率および反射率.

構造が薄くなるにつれて平面的な構造になり、アキラル構造に近づいていったからである。アキラル構造は円二色性を示さないため、2層ブロック Au キラル構造の各層が薄い条件で片側円偏光吸収が弱くなる傾向は妥当である。つまり、多層化した平面パターンを用いて強い円二色性を得るためには、各層を厚膜化して立体性を増幅させることが重要であることが示された。これまでのキラルメタマテリアルに関する研究では、キラル構造を構成する膜厚の重要性について言及した例は無い。リソグラフィでは数 m 四方の大面積なパターンニングが可能であるため、平面プロセスで強い円二色性を得ることができることは、将来的に応用展開するうえで有望な特性である。

Fig. 3.32 より、2層ブロック Au キラル構造で片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性が得られることが分かった。**Fig. 3.32** のシミュレーションでは、マイクロスケールの構造を扱っていたため、遠赤外領域で動作していた、そこで、ナノスケールの2層ブロック Au キラル構造が、可視光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すか検証した。**Fig. 3.34** (a) にナノスケールの2層ブロッ

ク Au キラル構造のシミュレーション条件を示す. シミュレーション領域は $400\text{ nm} \times 400\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ とした. 2層キラル構造を構成している Au ブロックの寸法は, 全て $80\text{ nm} \times 50\text{ nm} \times 70\text{ nm}$ とした. **Fig. 3.34 (c)** より, ナノスケールの2層ブロック Au キラル構造は可視光領域である波長 683 nm で片側円偏光吸収特性を示しているが, 右円偏光の吸収率は 67.0% , 左円偏光の吸収率は 24.0% であり, 吸収率の差が小さくなっていた. また, 片側円偏光吸収ピーク近辺の波長では反射も強くなっていた. そこで, 反射率を下げる目的で2層ブロック Au キラル構造のインピーダンスの調整をするために, **Fig. 3.34 (a)** の条件から1層目と2層目の Au の間に 10 nm の隙間をあけた. 1層目と2層目の隙間はコンデンサ的な振る舞いをするため, キャパシタンスに由来するインピーダンスが変化すると考えた. ただし, マクスウェル方程式より, コンデンサ内の電場の変化は電流と等価であるため, 隙間の有無によらず共鳴原理は同じである. **Fig. 3.34 (b)** および **(d)** より, 1層目と2層目の間に隙間をあけた条件では, 波長 566 nm で右円偏光の吸収率 97.2% , 左円偏光の吸収率 2.3% の非常に強い片側円偏光吸収特性を示した. 実際にデバイスを製作する上では, 1層目と2層目を接触させて製作する方が難易度が高いため, 隙間が空いている条件で強い片側円偏光吸収特性を示すことは, 実デバイス化に有利である. ナノスケールの位置合わせ多層構造を用いたキラルメタマテリアルの先行研究では, **Fig. 3.34 (b)** と同様に多層構造の各層は接触しておらず, 既存の技術で製作可能である [2, 59, 60].

Fig. 3.32 (b) では, 実機実証には十分な片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を得られていたが, 3.4節の始めに言及した通り, キラル構造を構成している平面パターン of の最小寸法は $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上である必要があり, 構造が最小寸法に対して1周り程度小さい問題がある. そこで, ピークの現れ方がシンプルな低次のモードにこだわらず, 高次のモードも視野に入れて実デバイス化可能な寸法の2層ブロック Au キラル構造の設計を行った. ただし, フォトリソグラフィでのパターンニングの難易度を下げるために平面パターンの寸法を大きくしすぎると, 各層の厚さも厚くなりすぎるため, 平面パターンの寸法と膜厚のバランスを考えながら有望条件を探索した. ここでは, 2層ブロック Au キラル構造の実デバイスがシミュレーションと同様に片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すか分かればよいと, 動作波長帯域の広さや右円偏光と左円偏光の吸収率の最大化はそこまで重要視しなかった. 以上の要求仕様を満たす2層ブロック Au マイクロキラル構造のシミュレーション結果を **Fig. 3.35** に示す. **Fig. 3.35 (a), (b)** は2層ブロック Au マイクロキラル構造が示す右円偏光および左円偏光の透過率および反射率を表している. このときのシミュレーション条件を **Fig. 3.35 (c), (d)** に示す. シミュレーション領域は $18\text{ }\mu\text{m} \times 18\text{ }\mu\text{m} \times 30\text{ }\mu\text{m}$ とした. 2層ブロック Au マイクロキラル構造を構成している Au マイクロブロックの寸法は全て $4.0\text{ }\mu\text{m} \times 2.8\text{ }\mu\text{m} \times 2.0\text{ }\mu\text{m}$ で統一した. 1層目と2層目の Au マイクロブロックが重なる領域の中心点同士の距離を $8.4\text{ }\mu\text{m}$ とした. また, 2層ブロック Au マイクロキラル構造を厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の SU-8 薄膜に封入されている条件とした. これは, 2層ブロック Au マイクロキラル構造を最終的に Si 基板上から SU-8 薄膜に転写して透過型のデバイスにするためである. もう一つ SU-8 薄膜に転写する理由があり, Si 基盤自体は遠赤外光を透過するが, Si の誘電率が $\epsilon_{\text{Si}} = 11.9$ と高く, 2層ブロック Au マイクロキラル構造の共鳴を阻害して片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を劣化させるた

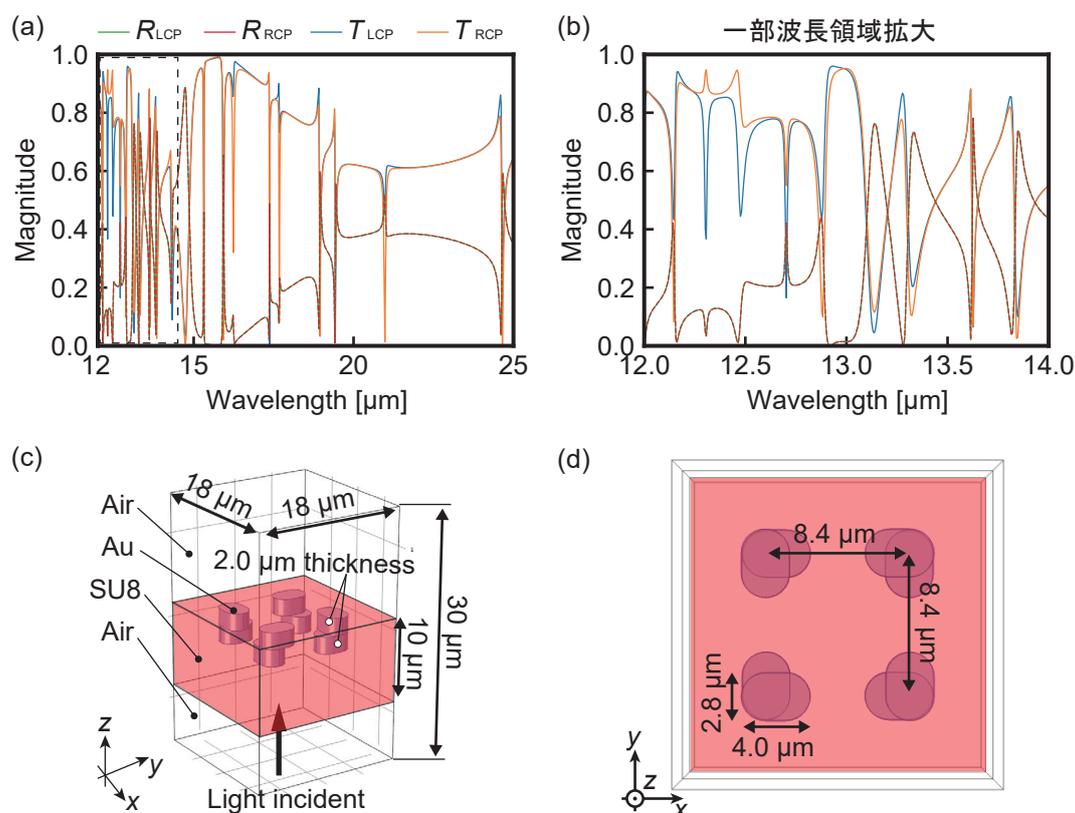


Fig. 3.35: 実デバイス製作に有望な2層ブロック Au マイクロキラル構造のシミュレーション結果。(a) 各円偏光成分における透過率および反射率。(b) 各円偏光成分における透過率および反射率の一部波長領域を拡大。(c) シミュレーション領域の概要。2層ブロック Au マイクロキラル構造をSU8 樹脂薄膜に転写することを想定。(d) シミュレーション領域の上面図。

め、Si 基板の影響を除去するためでもある。SU-8 薄膜の材料特性は、比誘電率を $\epsilon_{\text{SU8}} = 2.56$ 、比透磁率を $\mu_{\text{SU8}} = 1$ 、導電率を $\sigma_{\text{SU8}} = 0$ で設定した。入射光は周波数 12 ~ 25 THz を 0.01 THz 刻みでシミュレーションした。それ以外のシミュレーション条件は 3.2 節で示した立体らせん状 Au ナノキラル構造に関するシミュレーションの代表条件と同様に設定した。キラル構造を構成している Au マイクロブロックは、エッジで電界集中が発生してしまい、シミュレーション上で電場を観察する際に周囲の値がつぶれてしまうことを回避するために半径 1.4 μm で丸めている。ただし、この角の丸めはシミュレーション結果自体には大きな影響を及ぼさないことが経験的にわかっており、これまでに行った直方体ブロックを用いたシミュレーションの妥当性を否定するものではない。Fig. 3.35 (a) より、2層ブロック Au マイクロキラル構造は波長 16.2 μm で片側円偏光吸収特性を示していることがわかる。透過率に注目すると、右円偏光の透過率は 32.0%、左円偏光の透過率は 85.9% だった。また、Fig. 3.35 (b) より、12.5 μm 付近で片側円偏光吸収特性を示していることが分かる。透過率に注目すると、波長 12.3 μm で右円偏光の透過率は 36.7%、左円偏光の

透過率は84.0%だった。また、波長12.5 μm で右円偏光の透過率は44.5%で、左円偏光の透過率は94.7%だった。これらのピークの半値幅は広くないため、実測ではデバイス製作精度や計測系の波長分解能などの制約によってピークがブロード化して円二色性が小さく見える可能性がある。しかし、提案方法の実機実証には十分な特性であると判断し、この設計で実デバイス化に取り組んだ。

3.5 結論

本章では、光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの有望構造を示し、シミュレーションでキラル構造の形状や配置などのパラメータと片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性の関係を調査した。

可視光領域で強い円二色性を示す立体らせん状 Au ナノキラル構造を C_4 配置にすることで、可視光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を達成できることを示した。さらに、らせんの巻き数を減らすことやキラル構造を構成している金属材料を Al にすることで、可視光領域の短波長側である紫で動作し、可視光領域をカバーした動作を達成できることを示した。先行研究では、可視光領域をカバーした片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を達成した例は無い。可視光全域をカバーできるため、折り畳みスマートフォンなどの曲面ディスプレイに対応した薄型反射防止フィルタや、食品用ラップフィルムよりも薄くて柔軟性が高い光の完全吸収体への応用が期待できる。立体らせん状 Au ナノキラル構造は既存の技術で製作可能なスケールであり、後述の本研究の実施例も含めて、実際に製作した例が報告されている^[19, 24, 55]。本章のシミュレーションより、光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を発現させるためには次の2つの条件が必要であることが分かった。

- 光領域で強い円二色性を示すキラル構造で構成されていること。
- キラル構造を 90° 回転ごとに対称になる C_4 配置にしたものを1ユニットとして周期配置していること。

そこで本研究では、実機実証に向けて製作難易度を緩和したデバイスとして、立体らせん状 Au ナノキラル構造から構造を簡略化して、2層ブロック Au マイクロキラル構造を C_4 配置したデバイスを設計し、遠赤外領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すことを確認した。次章では、2層ブロック Au マイクロキラル構造を用いて片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を実機実証したことについて述べる。

第4章 フォトリソグラフィを用いた C_4 配置の2層 Au キラル構造製作および評価

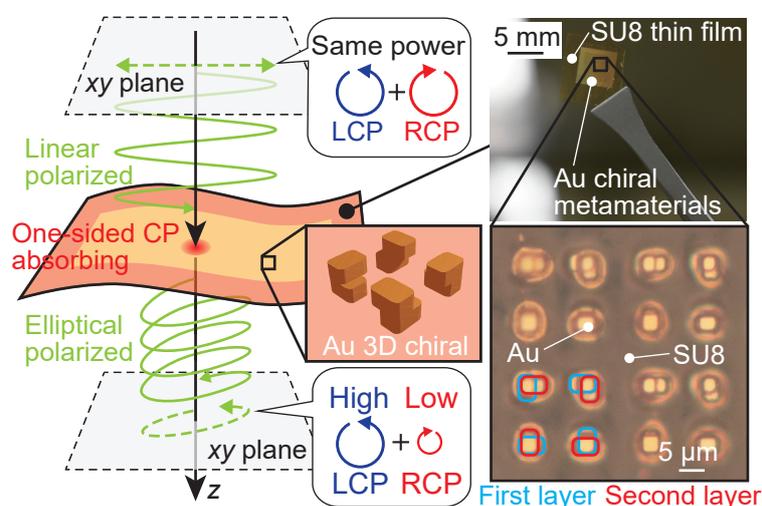


Fig. 4.1: 本章における取り組みの概要. 光領域で強い円二色性を示す2層ブロック Au マイクロキラル構造を C_4 配置にしたデバイスを製作し, デバイスの円二色性を計測して本研究の目的である光領域での片側円偏光透過・片側円偏光吸収の実機実証を達成した.

本章では, 本研究の目的である光領域における片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を示すキラルメタマテリアルの実機実証に取り組んだ. 3.5 節で示したように, 光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を発現させるためには,

- 光領域で強い円二色性を示すキラル構造で構成されていること.
- キラル構造を 90° 回転ごとに対称になる C_4 配置にしたものを1ユニットとして周期配置していること.

が必要である. そこで, キラル構造の製作には C_4 配置のパターニングがしやすいフォトリソグラフィを採用した. **Fig. 3.35** で示したように, 光領域で強い円二色性を示す2層ブロック Au マイクロキラル構造を C_4 配置にしたデバイスを製作した. 製作したデバイスの円二色性を計測して, 提案方法の実機実証を達成した (**Fig. 4.1**).

4.1 2層ブロック Au マイクロキラル構造デバイス製作

4.1.1 プロセスフロー

本研究のデバイス製作におけるプロセスフローを **Fig. 4.2** に示す. 本プロセスでは基板上に堆積させていくタイプであるため, 基板材料は平坦であれば基本的に何でも良い. 今回は平坦度, 切り出しやすさの観点で Si 基板を採用した. Si 基板は, 厚み $625 \pm 25 \mu\text{m}$, 面方位: $\langle 100 \rangle \pm 1^\circ$ のものを使用した. 後述するが, Si 基板の厚さは特に重要で, 厚いほど Si 基板上にレジストや金属を堆積させていった際に基板が反りにくい. もし基板が反ってしまった場合, フォトリソグラフィにおけるマスクコンタクトが阻害されてしまうため, パターニングを失敗しやすくなる. 具体的には, Si 基板上から別のポリマー基板に転写する際に溶かす Al 犠牲層や, 厚膜パターニングに使用する厚膜レジストを成膜した際に, 基板が薄いと反ってしまう問題がある. キラル構造を形成する材料は Au や Ag, Al などプラズモニックな応答を示す金属が有力な候補であり, 本研究では化学的に安定である Au を採用した. フォトリソグラフィを用いたパターニングでは, 4 種類のレジストを組み合わせで行った. 波長 436 nm の光である g 線, 波長 365 nm の光である i 線それぞれに対応したポジ型のフォトレジストとして, OFPR-800 23cP (OFPR, 東京応化工業), THMR-iP5720 HP 7cP (THMR, 東京応化工業) を使用した. 本研究では厚膜の Au に対してリフトオフプロセスを行うため, ポジレジストの下に, 現像液に対して溶解する中間犠牲層としてリフトオフレジスト PMGI SF 13 (PMGI, 日本化薬) を使用した. Si 基板上の Al 犠牲層を一時的に保護するときや, 2 層目のパターニングの際における 1 層目からの反射を防止するために, i 線用反射防止膜 XHRiC-307 (XHRiC, Brewer Science 社) を使用した. 製作した Au キラル構造を Si 基板上から転写する透明基板として, ネガレジストの一種である SU-8 3010 (SU-8, 日本化薬) を使用した. 今回フォトリソグラフィで製作したデバイスは遠赤外をターゲットにしており, その波

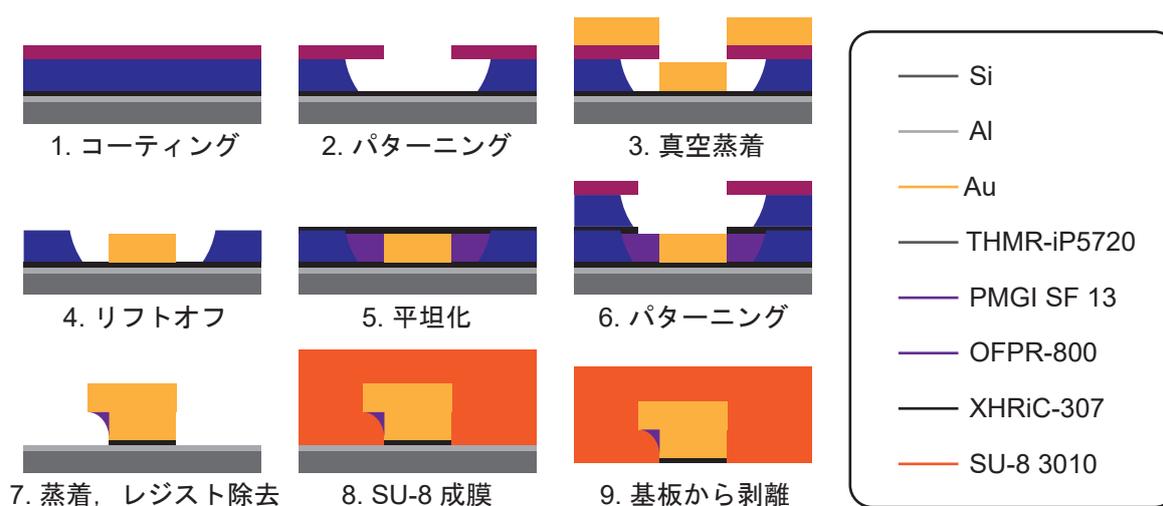


Fig. 4.2: 2層ブロック Au マイクロキラル構造製作のプロセスフロー.

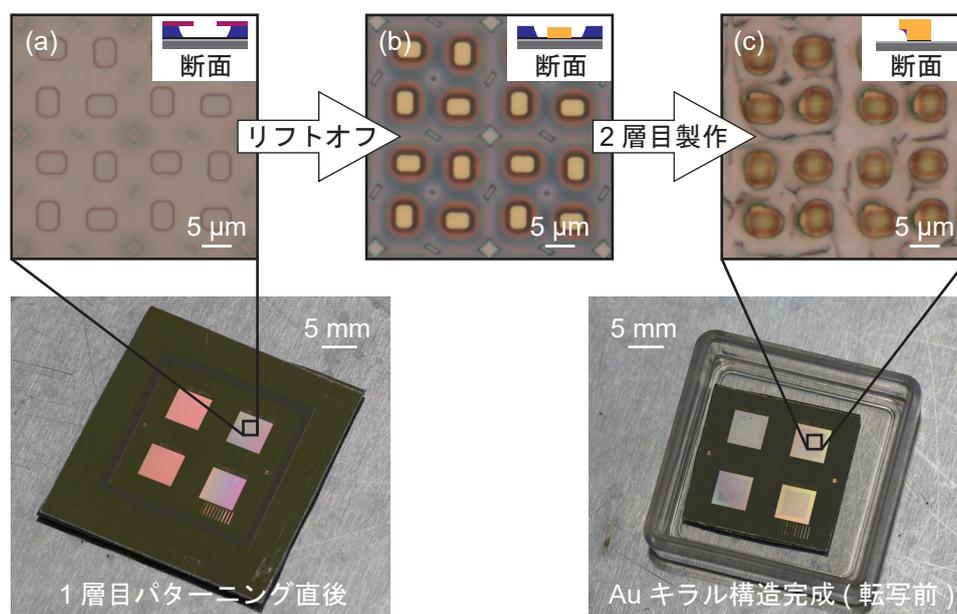


Fig. 4.3: 2層ブロック Au マイクロキラル構造の製作の大まかな流れ. (a) 1層目のレジストにパターンニングした直後の顕微鏡写真. (b) 1層目の Au をリフトオフした直後の顕微鏡写真. (c) 2層目の Au のリフトオフが完了し、周囲のレジストを除去した後の顕微鏡写真.

長領域で透明である必要があった. SU-8 は透明度、耐薬品性において優れていたため採用した. 近赤外や可視光などをターゲットにする場合は、有望な透明基板としてポリジメチルシロキサン (PDMS) が挙げられる.

2層ブロック Au マイクロキラル構造の各層を $2\ \mu\text{m}$ 厚のような厚膜にするためのプロセスの手順を説明する. **Fig. 4.2** の 1. コーティングでは、まず Si 基板の上に Al 犠牲層を真空蒸着装置 (SVC-700TMSG/7PS100, サンヨー電子) を用いて $100\ \text{nm}$ 蒸着した. パターニングの段階で Al 犠牲層を現像液 (NMD-3, 東京応化工業) から保護するために、XHRiC を $800\ \text{rpm}$ で $3\ \text{s}$, $1500\ \text{rpm}$ で $30\ \text{s}$ スピンコートし、オープンを用いて 180°C で $1\ \text{min}$ ベークした. その上に PMGI を $800\ \text{rpm}$ で $3\ \text{s}$, $3000\ \text{rpm}$ で $30\ \text{s}$ スピンコートし、オープンを用いて 180°C で $5\ \text{min}$ ベークした. PMGI の膜厚をナノ 3D 光干渉計測システム (日立ハイテク) で計測したところ、膜厚は $2.1\ \mu\text{m}$ で狙い通りの膜厚を成膜できた. PMGI の上に THMR を $800\ \text{rpm}$ で $3\ \text{s}$, $6000\ \text{rpm}$ で $30\ \text{s}$ スピンコートし、オープンを用いて 110°C で $2\ \text{min}$ ベークした. このとき、基板の上の四隅はレジストの盛り上がりが発生しているため、マスクコンタクトの障害になってしまう. そこで、ダイヤモンドペンを用いて四隅を $5\ \text{mm}$ ずつトリミングし、基板の上の盛り上がりを除去した. このとき、基板の上に Si のパーティクルが発生してしまうため、純水で流水洗浄した. **Fig. 4.2** の 2. パターニングでは、マスクアライナ (MA/BA6, SUSS MicroTec Group) を用いて THMR に対して露光を行った. マスターパターンを持つフォトマスクは東京大学武田先端知ビル スーパークリーンルームにある電子

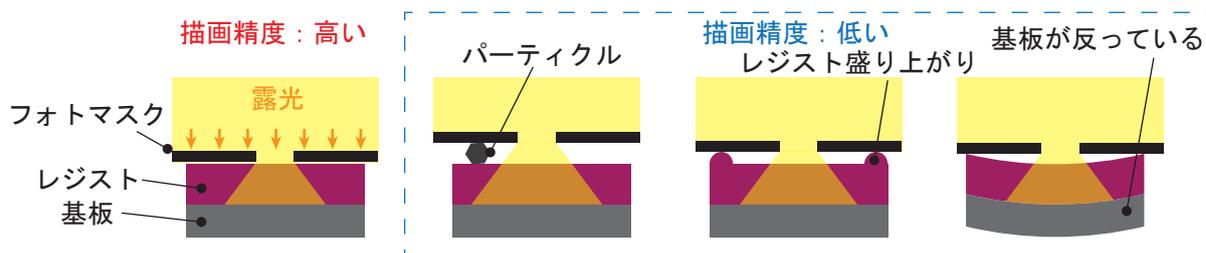


Fig. 4.4: フォトリソグラフィの精度低下の原因. フォトマスクとのコンタクトが阻害されるとパターンニングの精度が低下.

線描画装置 F5112 (アドバンテスト) を用いて製作した. マスクアライナにレジストをコーティングした Si 基板を設置し, 描画の精度を上げるためにマスクとはハードコンタクトさせた. このとき, 基板上やフォトマスクに微小なゴミが付着していたり, レジストの盛り上がりがあったりすると描画の精度が著しく下がる. これは, 本研究で扱っているマスクパターンがシングルマイクロスケールで, 光の回折限界に近いスケールであることが大きな理由である. 光強度を 18 mW/cm^2 で, 露光時間を 3 s で露光した. 露光後はレジストの化学反応を促進させるため 110°C で 2 min ベークした. 現像には現像液 NMD-3 を用いて 2 min の間, 手で現像液を軽く揺らしながら現像し, 純水で 2 回リンスした. このとき, 現像液を揺らしすぎると中間犠牲層の PMGI が溶けすぎたり, パターンが形成された THMR が割れてしまうため注意が必要である. パターニングが成功すると **Fig. 4.3 (a)** のようにパターンニングされた THMR が PMGI の柱に持ち上げられているような状態になる. このとき, 基板表面にパーティクルやレジストの盛り上がりがあったり, 基板が反っていたりするとマスクパターンを構成する矩形パターン同士が干渉し, マスクパターンとは大きく異なるパターンを形成する. それは, **Fig. 4.4** に示すように, フォトマスクと基板の距離が大きくなり, フォトマスクを通過した光が回折して広がる量が増えてしまうからである. 特に厚膜のパターニングの場合, 基板の反りが発生しやすく, 予備検証で述べるが, 中間犠牲層の種類にや基板の大きさによって大きく結果が変わってくる. **Fig. 4.2** の 3. 真空蒸着では, 真空蒸着装置を用いて Au を $2.0 \mu\text{m}$ 蒸着した. このとき, タングステン (W) のボートに蒸着源である Au を保持させ, W ボートに電流を流して発生するジュール熱で Au を加熱して蒸発させた. 蒸発させる際の真空度は 10^{-3} Pa オーダーで, 加熱時の電流量は 80 A とした. また, Au の膜厚は蒸着源の重量で制御し, 膜厚 $2.0 \mu\text{m}$ を狙う場合は 0.8 g 程度必要であるため, W ボートには一度に乗り切らないため, 4 回に分けて蒸着した. **Fig. 4.2** の 4. リフトオフでは, 金を蒸着した後の基板をアセトンに浸して THMR を溶かしてリフトオフプロセスを行った. リンスはエタノールを用いて 2 回行った. このとき, 中間犠牲層である PMGI はアセトンに溶解しないため, **Fig. 4.3 (b)** に示すように基板表面には主に PMGI と Au のそれぞれの厚膜が残っていた. PMGI を残したのは, 2 層目のパターンニングの前に基板表面を平坦化する必要があるため, Au の突起のみがある条件より, Au と PMGI の隙間を埋める方が容易であったからである. **Fig. 4.2** の 5. 平坦化では, Au

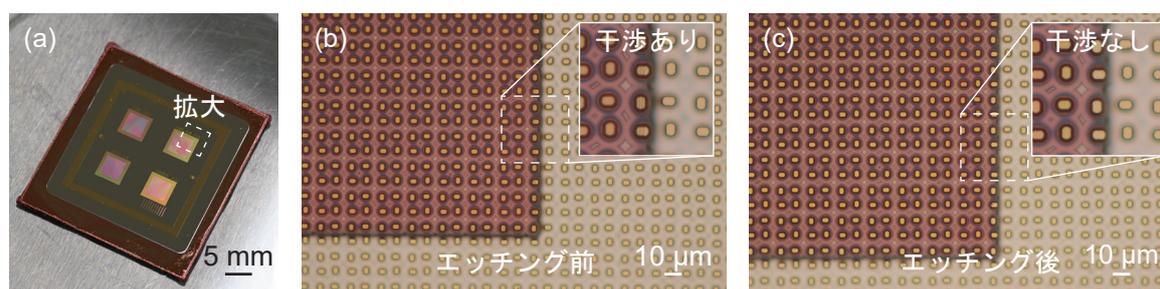


Fig. 4.5: 平坦化後の OFPR 膜厚調整. (a) 1 層目の平坦化のために OFPR をパターンニングした Si 基板. (b) OFPR の膜厚調整前は Au パターン表面に薄膜干渉の特徴が見える. (c) Au 表面の薄膜干渉が消えるまで OFPR をドライエッチングして膜厚調整.

と PMGI の隙間を, OFPR を 800 rpm で 3 s, 2000 rpm で 30 s スピンコートし, オープンを用いて 110°C で 2 min ベークするという手順 3 回繰り返して埋めた. 基板四隅にある OFPR もマスクコンタクトの障害になるため, Au のパターンがある領域以外の OFPR が無くなるようにマスクアライナを用いてパターンニングした. このときのフォトマスクはエマルジョンガラスマスク (東京プロセスサービス) を用いた. 光強度を 18 mW/cm^2 で, 露光時間を 10 s で露光した. 現像には現像液 NMD-3 を用いて 3 min の間, 手で現像液を軽く揺らしながら現像し, 純水で 2 回リンスした. パターンニングした OFPR を硬化させるために 180°C で 5 min ハードベークした. 平坦化用の OFPR のパターンニング後の様子を **Fig. 4.5** (a) に示す. Au パターンの一部が OFPR からはみ出しているのは, 干渉計を用いて OFPR の膜厚と Au パターンの膜厚を比較しやすくするためである. 干渉計での計測の様子は後述の予備検証の項目で示すが, 上記の条件で OFPR をコーティングした場合, OFPR と Au パターンの膜厚はおおよそ同じ厚さであった. そのため, **Fig. 4.5** (b) に示すように, 顕微鏡で観察した際に Au パターンの表面に薄膜干渉のような特徴が目視で確認できた. 1 層目の Au パターンの表面を露出させるために O₂ プラズマでドライエッチングして OFPR の膜厚を調整した. O₂ プラズマを用いたドライエッチングプロセスはコンパクトエッチャー (FA-1, サムコ) を用いて行った. このときの条件は RF パワーは 10 W, ガス流量は 10 sccm, エッチング時間は 40 min でエッチングした. エッチングの後は, **Fig. 4.5** (c) のように Au パターン表面から薄膜干渉による模様が消えていることを確認した. ここで少し注意したいのは, **Fig. 4.5** (c) は条件出しの途中の写真であるため, OFPR のエッジのみに注目しており, エッジ以外の Au パターンの表面には OFPR が残っている. 40 nm かけてエッチングした後は, 基板全体の Au パターンの表面から OFPR は除去されていた. OFPR をエッチングするとき, コンパクトエッチャーの RF パワーはもっと上げることができたが, 本プロセスでは低パワーで長時間かけてエッチングする必要があった. 例えば 50 W にした場合ではエッチレートが高すぎるため, OFPR の表面が荒れてしまい, 2 層目のパターンニングが出来なくなってしまった. 詳細は予備検証の項目にて後述する. OFPR の膜厚を調整して Au 表面が露出した後, 表面に XHRiC を 800 rpm で 3 s, 1500 rpm で 30

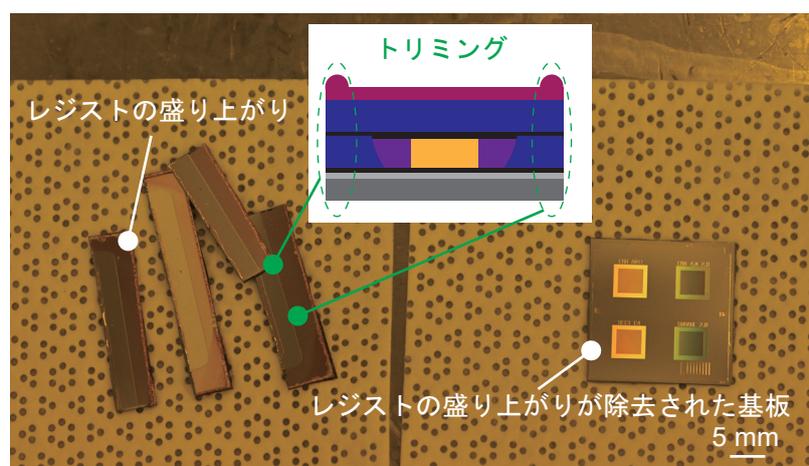


Fig. 4.6: 2層目パターニング前に基板のエッジ付近のレジストの盛り上がりをトリミング。

s スピンコートし、オーブンをういて 180°C で 1 min ベークした。これは、2層目のパターニングの際に1層目からの反射を防ぐためである。Fig. 4.2 の 6. パターニングでは、2. と同様の手順でレジストのコーティング、パターニングを行った。パターニングの際には、1層目に用意したアライメント用のマークを目印にして位置合わせ描画した。また、2層目でも1層目と同様にレジストをコーティングした後にダイヤモンドペンで基板の四隅を 5 mm ずつトリミングした (Fig. 4.6)。現像後に1層目の Au の表面が露出するように O_2 プラズマを RF パワーは 10 W、ガス流量は 10 sccm、エッチング時間は 5 min で行い、XHRiC をエッチングした。Fig. 4.2 の 7. 蒸着、レジスト除去では、3. と同様に Au を $2\ \mu\text{m}$ 蒸着し、アセトンに浸して THMR 層を溶かしてリフトオフした。残ったレジストは O_2 プラズマを RF パワーは 10 W、ガス流量は 10 sccm、エッチング時間は 90 min で行い、その後に RF パワーは 50 W、ガス流量は 10 sccm、エッチング時間は 10 min 行ってエッチングした。このとき、これまでのプロセスでは表面を保護されていた Al 犠牲層が露出した形になった。Fig. 4.3 (c) より、立体的な Au キラル構造が形成されていることが分かる。また、Au キラル構造の周囲にレジストの残骸が残っているが、赤外領域における誘電率や残骸の大きさを考慮して、SU-8 に転写した後も大きな影響は起こさないと判断した。Fig. 4.7 (a) に Si 基板上に製作した Au キラル構造を斜め 45° から観察した電子顕微鏡画像を示す。また、Fig. 4.7 (b) に本研究で使用したマスクパターンを示す。Au キラル構造は $4.0\ \mu\text{m} \times 2.8\ \mu\text{m}$ の長方形を2層重ねたものが 90° 回転ごとに対称になるように4つ配置し、それぞれの構造同士の距離を $8.4\ \mu\text{m}$ にしたものを1ユニットとし、ユニットを $18\ \mu\text{m}$ ごとに周期配置したマスクパターンを用いた。対称的な形状のキラル構造は円二色性が反転するため、Au キラル構造の動作検証用として1層目と2層目の関係を反転させて元の Au キラル構造とは対称になるマスクパターンも用意した。また、Au キラル構造に対する比較用の構造として、円二色性を示さないアキラルな Au の構造用のマスクパターンも用意した。Au アキラル構造は $2.8\ \mu\text{m} \times 2.8\ \mu\text{m}$ の正方形を2層重ねたものになって

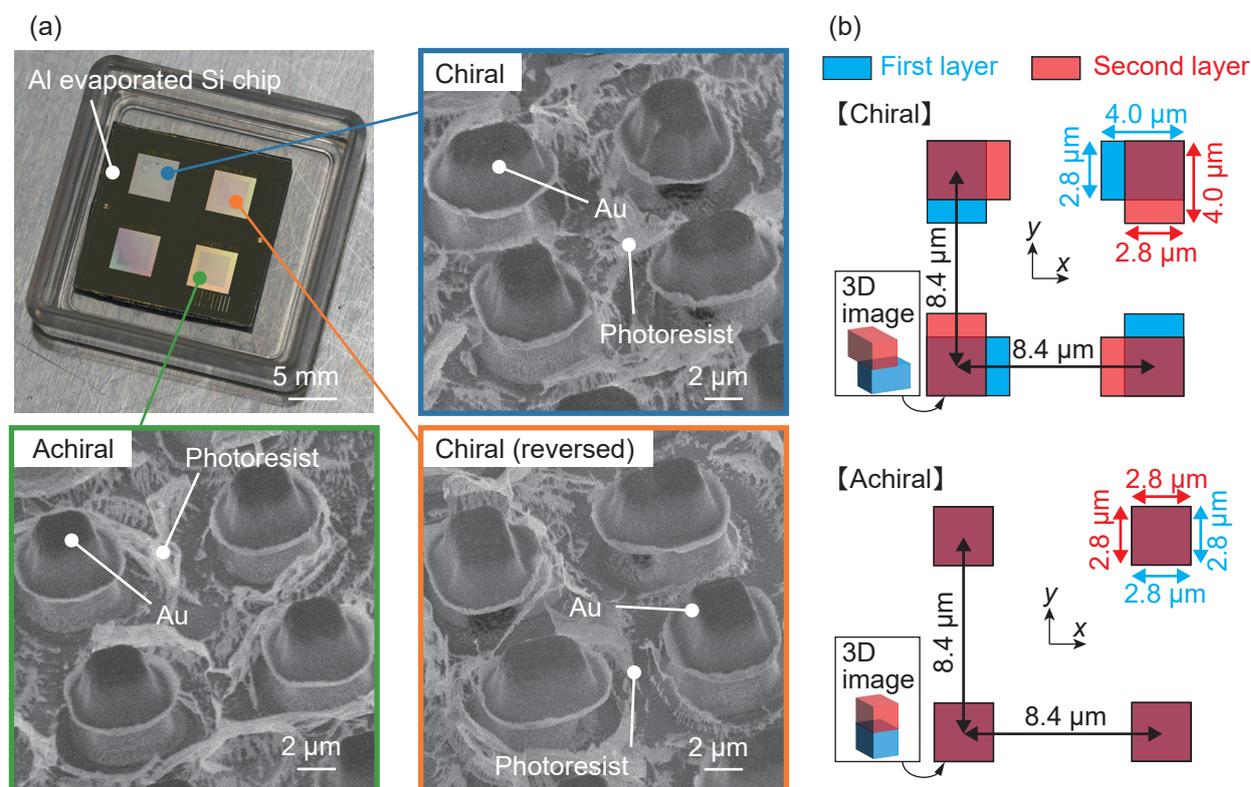


Fig. 4.7: (a) 製作した2層ブロック Au マイクロキラル構造およびアキラル構造の SEM 画像. (b) 2層ブロック Au マイクロキラル構造およびアキラル構造のマスクパターンの寸法.

おり、それ以外の条件は Au キラル構造と同じものにした。 Fig. 4.7 (a) より、Au キラル構造及び Au アキラル構造は膜厚 $2\ \mu\text{m}$ で製作されており、立体的な構造になっていることが分かる。顕微鏡画像と同様に基板表面にレジストの残骸があることが確認できる。レジストの残骸については前述の通り光学特性に大きな影響は及ぼさないと判断した。また、Au キラル構造及び Au アキラル構造の各層の下側 (基板に近い方) に Au 薄膜のバリが形成されている。これは真空蒸着の際に斜めから飛んでくる Au が少量ではあるが存在し、レジストパターンの主に PMGI 中間犠牲層の壁面に付着したことが原因であると考えられる。この Au のバリについては、発生しないことが理想的ではあったが、予備的なシミュレーションの結果、大きな影響は及ぼさないと分かったため、Au キラル構造の動作の検証は可能であると判断した。 Au キラル構造の上から SU-8 を $800\ \text{rpm}$ で $3\ \text{s}$ 、 $2000\ \text{rpm}$ で $30\ \text{s}$ スピンコートし、ホットプレートを用いて 95°C で $10\ \text{min}$ ベークした。ベークして固めた後、四隅をアルミホイルで覆って、光強度を $18\ \text{mW}/\text{cm}^2$ で、露光時間を $15\ \text{s}$ で露光した (Fig. 4.8 (a))。露光された部分の SU-8 を硬化させるために、ホットプレートを用いて 95°C で $5\ \text{min}$ ベークした。現像は酢酸 2-メトキシ-1-メチルエチル (PGMEA、富士フィルム和光純薬) を用いて $5\ \text{min}$ 行い、エタノールで2回リンスした。SU-8 の膜厚をナノ 3D 光干渉計

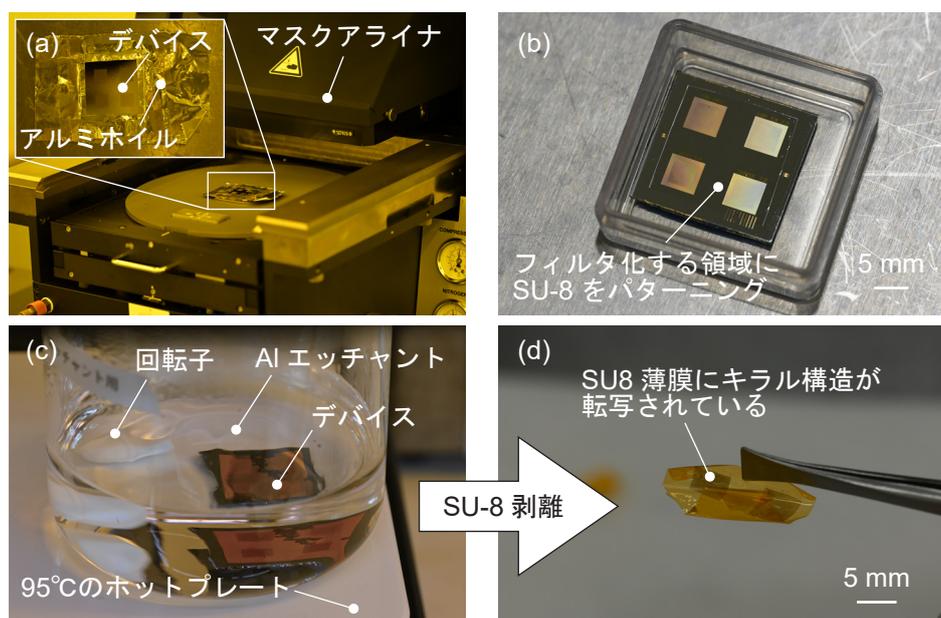


Fig. 4.8: 製作した Au キラル構造を SU-8 薄膜に転写. (a) マスクアライナで SU-8 にパターンニング. (b) 現像後の SU-8 薄膜の様子. (c) Al エッチャントにデバイス基板を入れて Al 犠牲層をエッチング. (d) SU-8 薄膜に Au キラル構造が転写されて透過型のデバイスが完成.

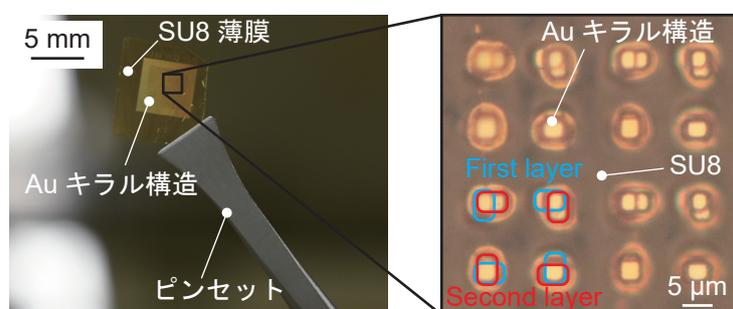


Fig. 4.9: 薄膜の透過型光学素子化した Au キラル構造.

測システムで計測したところ $10\ \mu\text{m}$ 厚だった. **Fig. 4.8** (b) に示すように, Au キラル構造などを含む, フィルタ化する領域にのみ SU-8 をパターンニングした. SU-8 パターンニング後, 基板ごと Al エッチャント ($\text{H}_2\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 4 : 1 : 1$ で配合) に浸し, 95°C のホットプレートの上で加熱しながら Al 犠牲層を 1 h 程度かけてエッチングし, SU-8 薄膜を剥離した (**Fig. 4.8** (c)). 回転子は 300 rpm に設定し, 30 s ごとに回転方向が反転するように設定した. Al 犠牲層のエッチングの際に, SU-8 が高温の Al エッチャントに反応して褐色に近い色に変色した. しかし, 変色した後の SU-8 薄膜でも中赤外から遠赤外の光を透過することは事前に確認していたた

め、大きな問題は無いと判断した。Au キラル構造などを SU-8 薄膜に転写した後、顕微鏡画像を用いて観察したところ、SU-8 への転写を経ても Au キラル構造が破壊されていないことが確認できた (Fig. 4.9)。

4.2 デバイス製作に関する条件出し等の予備検証

ここでは、3.4 節で述べたフォトリソグラフィで製作可能な最小寸法の調査や、代表的なプロセスフローで示した手順を確立するまでに行った予備的な検証について述べる。本研究では、フォトリソグラフィの限界に近い微小パターン製作や、数 μm オーダーの厚膜パターンの形成など、一般的ではないプロセスを行う必要があった。そのため、デバイスの試作を通して、プロセスフローを確立するための条件出しを行う必要があった。

4.2.1 フォトリソグラフィの解像度テスト

3.4 節では、シミュレーションベースでデバイスの有望条件を探索していたが、どこまで小さいパターンングが可能か確かめる必要があった。そこで、まずは最も小さいパターンを製作できる可

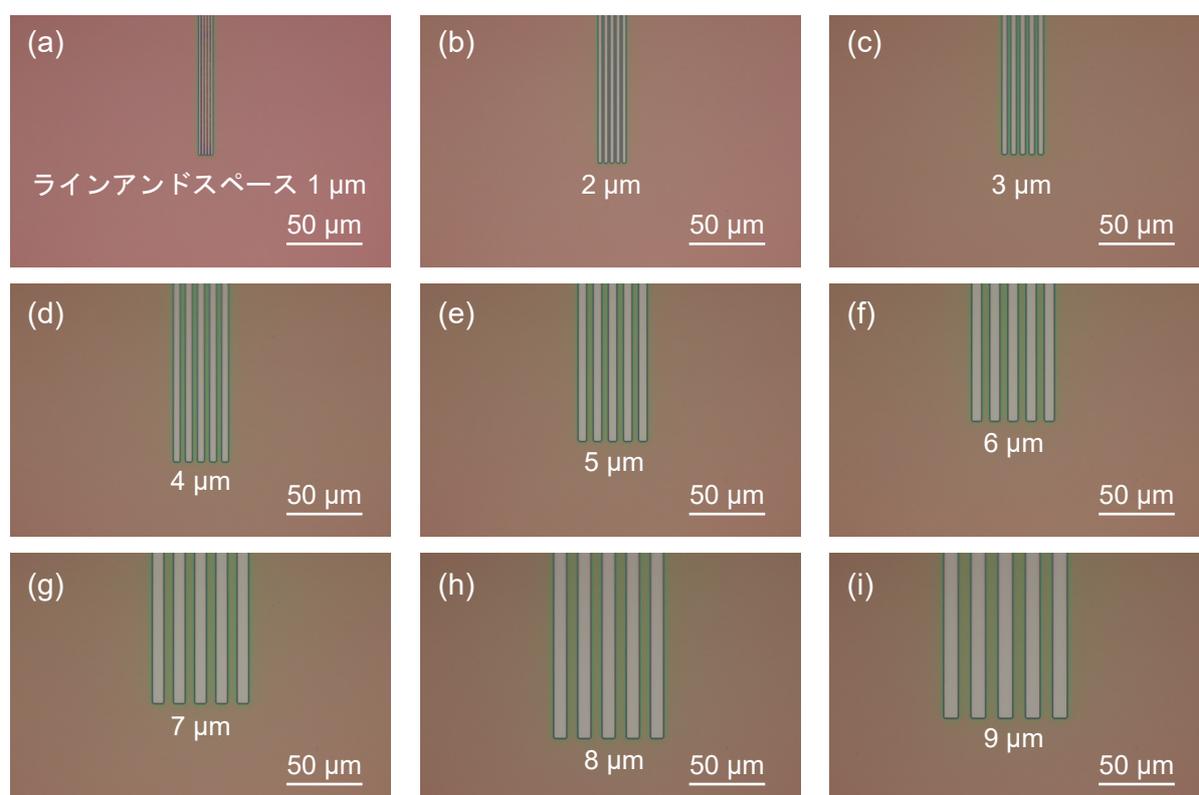


Fig. 4.10: OFPR のみを用いた場合のグレーティングのパターニングテスト。

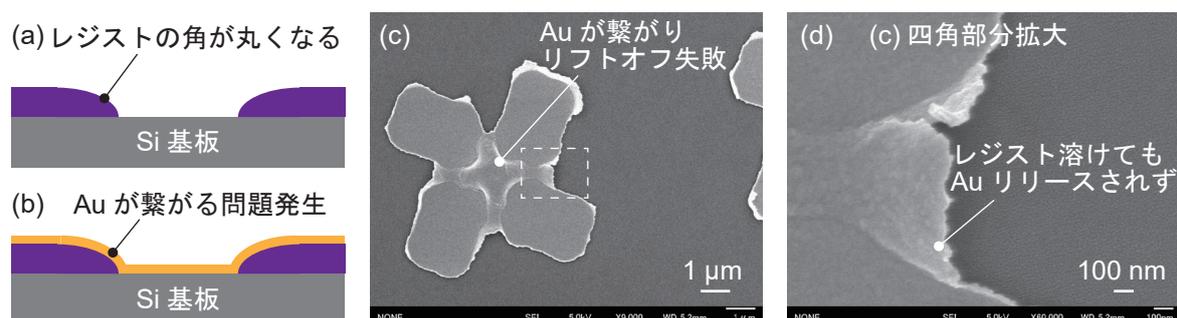


Fig. 4.11: リフトオフ失敗の原因. 数 μm スケールのパターニングではレジストの角が丸まりやすく, 製膜した Au がレジストの上下で繋がってしまう. (a) レジストの角が丸くなる様子の断面図. (b) Au がレジスト上下で繋がった際の様子の断面図. (c) Au が繋がってしまいリフトオフ失敗したときの SEM 画像. (d) 倍率を高めた SEM 画像.

能性が高い, Si 基板に直接 OFPR をスピコーティングした条件でグレーティングのパターニングのテストを行った. **Fig. 4.10** に Si 基板に直接 OFPR をスピコーティングした条件のパターニングテストの結果を示す. 露光や現像などの条件は代表的なプロセスフローで示した条件と同様に行った. 現像後は露光された部分が溶け, グレーティング状の凹凸が形成されていた. フォトマスクのパターンでは, ラインアンドスペースの開口部と遮蔽部の幅の比は同じ寸法のものを用いた. **Fig. 4.10** より, ラインアンドスペースの幅が広いほどラインアンドスペースの比が維持されやすく, 幅が狭いほど溝が大きくなりやすく, ラインアンドスペースの比が崩れる傾向が見られた. OFPR は波長 436 nm の光である g 線に反応するため, 特にラインアンドスペースが $1\ \mu\text{m}$ の条件ではマスクパターンの寸法が光の波長に近いスケールであり, 光の回折の影響を受けやすいためである. ただし, このテストでは, OFPR へのパターニングの際に, マスクパターン上にあるマスターパターンから寸法の変化が見られたが, シングルミクロンスケールのパターニングが可能であることが分かった. ここでは, g 線に反応する OFPR でテストを行っていたが, より短波長である波長 365 nm の i 線に反応する THMR では, より細かいパターンを製作できると考えられる. ただし, 中間犠牲層など無しで OFPR のみでパターニングした場合, レジストの膜厚が不足し, 一般的な膜厚である数十 nm 程度の膜厚のリフトオフでも失敗することがあった. フォトリソグラフィでシングルミクロンスケールの小さいパターンを製作する場合, 露光時間を短めに設定し, 現像時間を長くすることが多い. そのため, **Fig. 4.11** (a) のようにレジストの角が丸まってしまう, その状態で Au などを蒸着すると, **Fig. 4.11** (b) のようにレジストの上下で Au の膜が繋がってしまう問題が発生する. レジストの上下で Au 膜が繋がった状態では, レジストを溶かしても Au がリリースされず, リフトオフが失敗してしまう (**Fig. 4.11** (c), (d)). 本研究では, 厚膜のパターンを製作するため, 仮にレジストの角の丸まりが無くとも, レジストの上下で Au が繋がってしまう可能性が高い. この問題を解決するために, レジストの下に現像液に溶ける

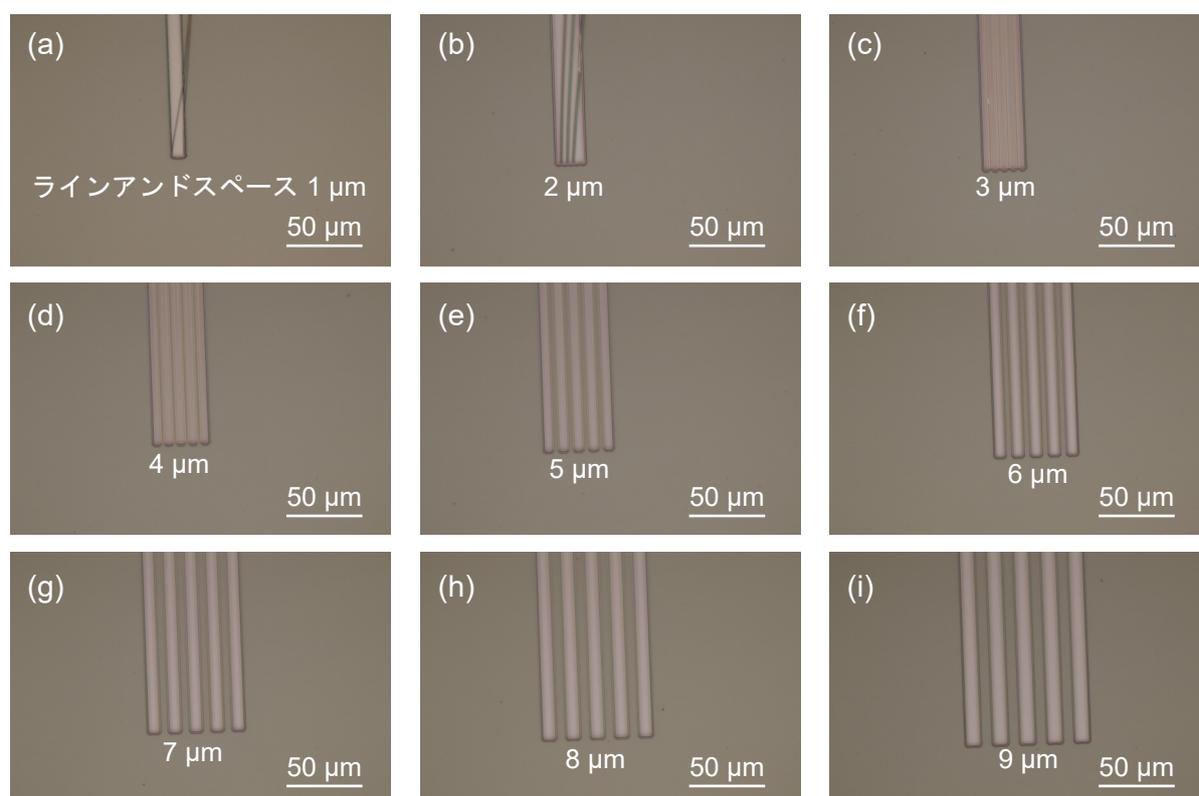


Fig. 4.12: OFPR と Si 基板の間に PMGI 中間犠牲層を用いた場合のグレーティングのパターニングテスト。

PMGI を中間犠牲層として用いる方法に注目した^[68, 69, 70]。PMGI を用いたレジストパターンは逆テーパ型に近い状態になり、リフトオフ時のレジスト上下の金属膜のつながりを防止できるため、リフトオフの精度を向上させる目的で良く用いられている。本研究では、厚膜パターンの形成のために PMGI を用いた。

厚膜の Au パターンのリフトオフを成功させるためには、厚膜のレジストパターンを製作することが重要であり、OFPR 等のレジストの下に現像液に溶ける中間犠牲層である PMGI をコーティングしたうえでパターニングする必要がある。製作するパターンの寸法が細かく、密集している場合は、中間犠牲層である PMGI が溶けすぎてしまい、レジストパターンを支える足場が崩れてしまう可能性がある。そのため、**Fig. 4.10** のように OFPR のみを用いた条件よりも製作可能なパターンの最小寸法は制限されると考えられる。PMGI 中間犠牲層を導入することで、どの程度パターニング可能な最小寸法が制限されるか確認するために、PMGI 中間犠牲層ありの条件でグレーティングのパターニングテストを行った。ただし、PMGI 等の成膜条件は代表条件と同様に設定したため、PMGI 層は膜厚 $2\ \mu\text{m}$ 程度である。**Fig. 4.12** にパターニングテストの結果を示す。**Fig. 4.10** (a) および (b) より、ラインアンドスペースが $1\text{-}2\ \mu\text{m}$ の条件では、PMGI が溶けすぎて

足場が無くなり、OFPR が剥離していることが分かる。ラインアンドスペースが 3 μm の条件では OFPR へのパターニングが成功していた。そこで、3.4 節で行った有望条件探索では、平面パターンの最小寸法が 3 μm 以上になる事を要求仕様にした。

4.2.2 中間犠牲層の材料選定

代表条件では中間犠牲層の材料として現像液 NMD-3 に溶ける PMGI を使用していたが、PMGI 自体は光を透過してしまうため、2 層目のパターニングの際に 1 層目の Au パターンからの反射によって予期せぬパターンが形成されてしまう問題があった。また、1 層目のリフトオフの際に、中間犠牲層がアセトンに溶けてしまうと、1 層目の平坦化が困難になるため、アセトンに溶けない材料であることも必要であった。上記の 2 つの要求仕様を満たす材料として、金属が適していると考えた。そこで、中間犠牲層の材料に Al を採用し、厚膜パターンの製作に取り組んだ。まずは、OFPR にパターニングした後に Al 犠牲層を Al エッチャントでエッチングして逆テーパ型のパターンにするための条件出しを行った。Al エッチャントは $\text{H}_2\text{PO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 4 : 1 : 1$ で配合したものをを用いた。また、エッチングは常温で行った。Fig. 4.13 にエッチングテストの様子を示す。Fig. 4.13 では、OFPR のパターンと Al 犠牲層を持つ基板を Al エッチャントから 30 s ごとに引き上げて顕微鏡で観察を行ったうちの 2 min ごとの写真が示されている。ただし、Al 犠牲層は OFPR の現像の段階で現像液 NMD-3 にある程度溶けた状態で Al エッチャントに浸されている。Al 中間犠牲層の様子から、Al の膜厚が 100 nm の条件では Al エッチャントに浸

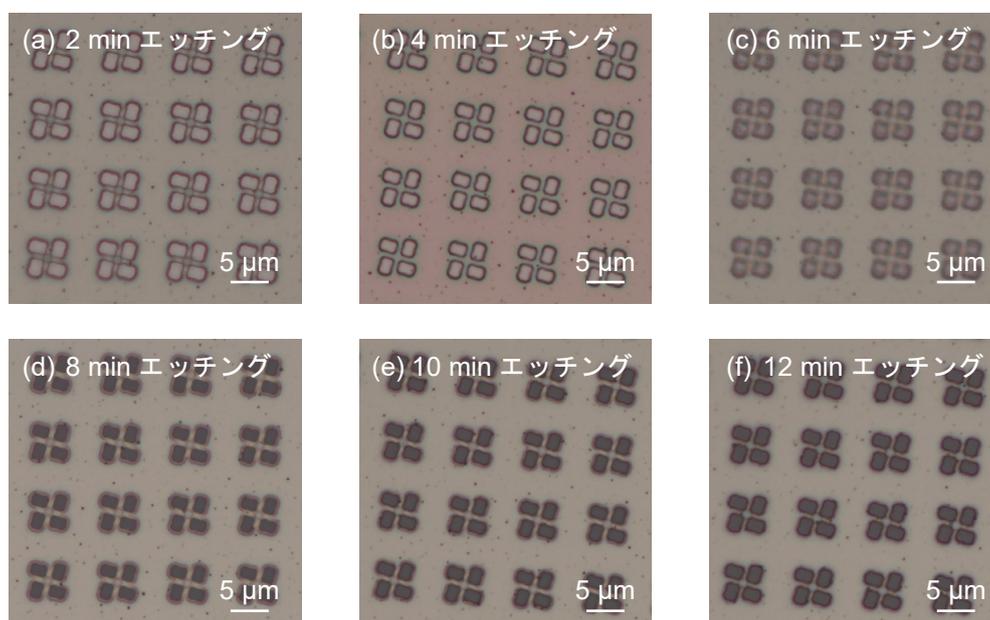


Fig. 4.13: Al 中間犠牲層のエッチングの条件出し。

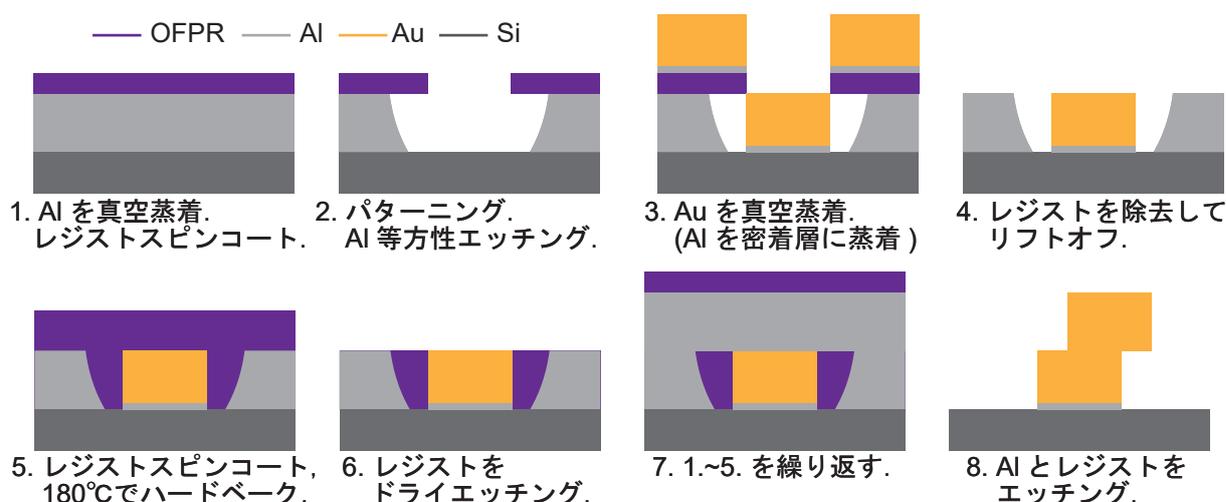


Fig. 4.14: Al 中間犠牲層を用いたデバイス製作のプロセスフロー.

してから 10 min ほど経過したあたりが適切であったが、膜厚が厚くなるにつれて適切なエッチング時間は長くなった。

Au の厚膜パターンの製作が可能であるか検証するために、Al 中間犠牲層を用いた条件でデバイス製作を行った。この時点では、膜厚 400 nm のシングルミクロンスケールの 2 層 Au パターンの製作を目標に取り組んだ。Fig. 4.14 にプロセスフローを示す。はじめに自然酸化膜が付いた Si 基板を流水洗浄して、Al を厚さ 400 nm になるように真空蒸着した。蒸着した Al の上に OFPR を 800 rpm で 3s, 6000 rpm で 30 s スピコートした。マスクアライナで OFPR に 1 s 露光し、NMD-3 で 4 min 現像した。このとき、蒸着時の加熱が不十分であったり、成膜レートが高すぎたりなどの理由で Al 表面が粗くなっている場合、Al 層での散乱によってパターニングがうまくいかない問題があった。Fig. 4.15 に示すように、露光時間を短くして現像時間を長くすることで OFPR へのパターニング自体は可能になったが、後述の Al エッチングの際に OFPR が剥離してしまうため、リフトオフができなかった。そのため、蒸着した Al の滑らかさは非常に重要だった。OFPR でパターニングした基板の Al 中間犠牲層を Al エッチャントで 20 min かけてエッチングした。フォトレジストの下で Al が等方性エッチングされて逆テーパ型になり、厚膜のリフトオフが可能なパターンが形成された。Au と Si 表面の自然酸化膜の密着度は低いため、Al を密着層として 5 nm, Au を 400 nm 蒸着した。OFPR をアセトンで溶かし、Au をリフトオフした。このとき、Al 中間犠牲層は Si 基板に残った。1 層目の Au と Al 間の隙間を埋めて平坦化するために OFPR を 800 rpm で 3s, 6000 rpm で 30 s スピコートした。スピコート後、基板を 110 °C で 2 分, 180 °C で 5 分ベークした。基板表面の平坦さを維持したまま Au 表面を露出させるために、O₂ プラズマをパワー 10 W, ガス流量 10 sccm で 6 min で OFPR をドライエッチングした。2 層目のパターニングは 1 層目の手順と同様に行った。2 層目のリフトオフの後、Al エッチャントと O₂ プラズマで

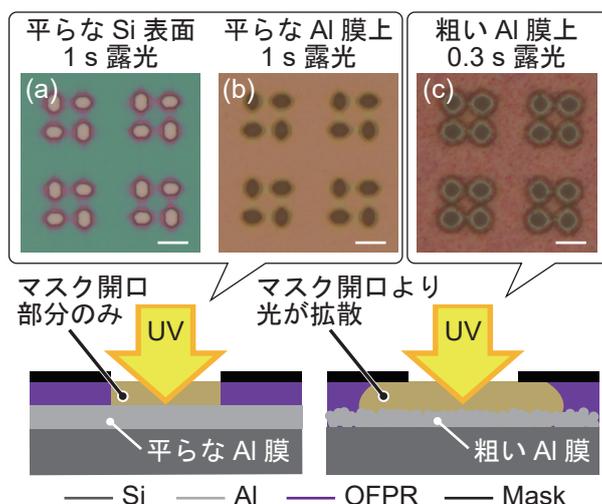


Fig. 4.15: Al 中間犠牲層の粗さとパターニング精度 (スケールバーは $5\ \mu\text{m}$ を表す). 基板表面が粗くなると光が散乱してパターニングの精度が低下. (a) 平らな Si 基板表面にパターニング. (b) 平らな Al 膜表面にパターニング. (c) 粗い Al 膜表面にパターニング.

Al と OFPR を除去した. Al 中間犠牲層を用いたデバイス製作で使用したマスクパターンを **Fig. 4.16** に示す. このマスクパターンは元々 3 層構造を想定して設計していたため, 1 層目と 2 層目のパターンの形状が異なるものがある. **Fig. 4.16** のマスクパターンを使用して製作した 2 層 Au マイクロキラル構造を **Fig. 4.17** に示す. SEM 画像より, 1 層目と 2 層目のパターンが交差し, 片持ち梁のように飛び出しているような構造がシングルミクロンスケールで製作できていることがわかる. この構造は Si 基板上に直接製作されているため, Si 基板の誘電率の影響で観察可能な範囲の波長では強い片側円偏光吸収は示さなかった. また, Si 基板上に直接 2 層 Au マイクロキラルを製作しているため, 他の基板への転写は難しかった. しかし, この取り組みの目的であるシングルミクロンスケールのパターニングと 2 層構造のアライメントおよび片持ち梁的に飛び出している構造の製作は達成することができた.

Al 中間犠牲層を用いたことで, 各層の膜厚が $400\ \text{nm}$ の 2 層 Au パターンの製作を達成できたため, 次のステップとして Au パターンのさらなる厚膜化に取り組んだ. しかし, **Fig. 4.14** と同じプロセスフローでは, Au の厚膜化に必要な Al 中間犠牲層の厚膜化の際に二つの問題が生じた. 一つは, **Fig. 4.15** より, Al 表面を粗くすることなく製膜することが必要であるが, 成膜レートを落としても一定以上の膜厚の Al 膜は表面が粗くなってしまいう傾向があり, Al 中間犠牲層の厚膜化が難航したことである. もう一つは, Al 中間犠牲層を厚膜化するにつれて, 逆テーパ型のパターンの形成にかかる Al エッチングの時間が伸びてしまう事である. Al エッチャントは酸であるため, エッチング時間を長くするとレジストパターンを形成している OFPR が劣化してしまう. Al 中間犠牲層が $1\ \mu\text{m}$ を越えたあたりでエッチング時間が $1.5\ \text{hour}$ を越え, OFPR が劣化に耐え

きれず割れてしまった。そのため、Al を中間犠牲層にした条件では、パターンの厚膜化に限界があった。そこで、さらなる厚膜化のために、Al と同様に蒸着可能な金属であり、エッチャントに非常に溶けやすい Cu に注目し、中間犠牲層に採用した。Cu を中間犠牲層に用いた条件でも、**Fig.**

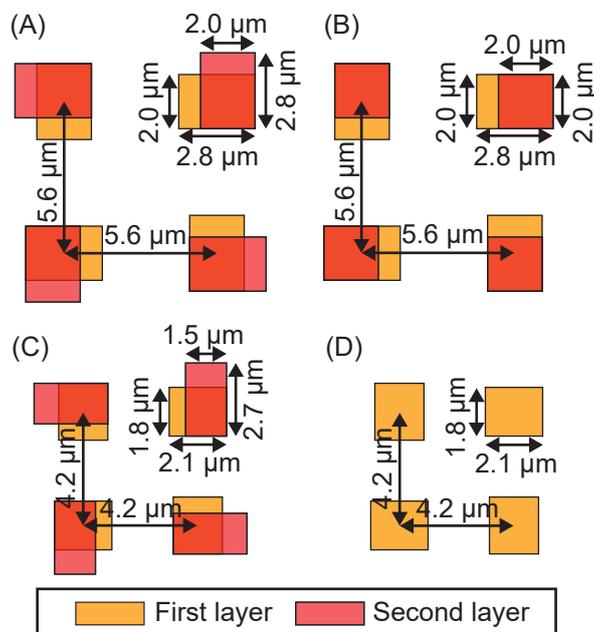


Fig. 4.16: Al 中間犠牲層を用いたデバイス製作で使用したマスクパターン。(A)-(D) は形状ごとのキラル構造の分類を表す。

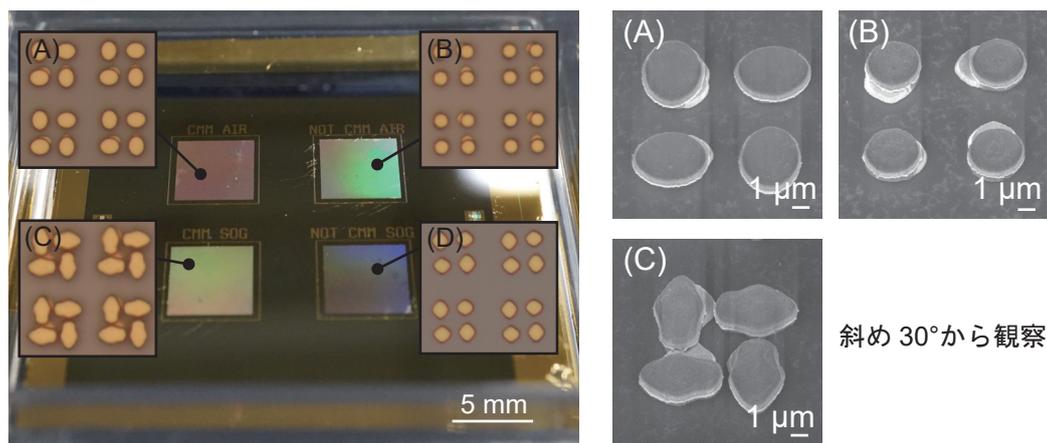


Fig. 4.17: Al 中間犠牲層を用いたデバイス製作の顕微鏡画像および SEM 画像。(A)-(D) は形状ごとのキラル構造の分類を表す。

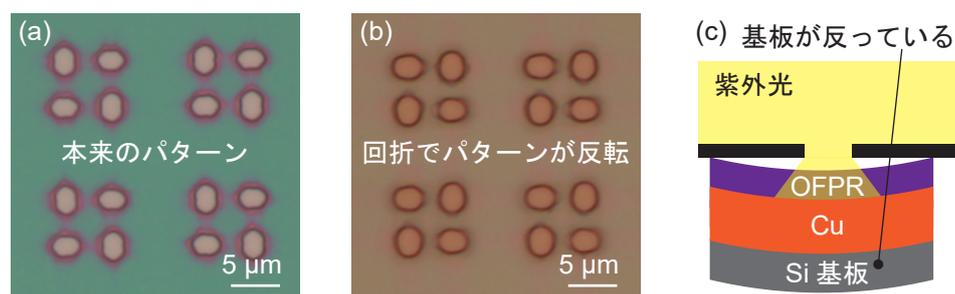


Fig. 4.18: 膜厚 $1.2 \mu\text{m}$ の Cu 中間犠牲層を用いた場合基板が沿ってパターンニング失敗. (a) Si 基板上に直接パターンニングした際に形成される本来のパターン. (b) 同じフォトマスクを使用しても回折によってパターンが反転. (c) Cu 厚膜の残留応力が原因で基板が反っていたため、フォトマスクとのコンタクトが阻害されて、光の回折によってパターンニングが失敗していた.

4.14 に示したプロセスフローと同様に製作が可能である. ただし, Cu と Si 表面の自然酸化膜は密着度が低いため, Cu と Si 基板の間に密着層として Al を成膜する必要がある. Cu エッチャントは $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 8$ で配合されており, 薄い酸であるため Al エッチャントを使用した場合と比較して OFPR はエッチング中ほとんど劣化しないと考えられる. Cu エッチャントは Al エッチャントと比較してエッチレートも非常に速いため, 厚膜パターンの製作が可能であるかに思えた. しかし, Cu 中間犠牲層の膜厚を $1.2 \mu\text{m}$ 程度にした条件で OFPR にパターンニングしたとき, 同じフォトマスクを使用しているにもかかわらず, Fig. 4.18 (a) で示されているような本来得られるパターンから, (b) に示すように, 反転したパターンが形成されていた. ただし, Fig. 4.18 (a) は Si 基板上に OFPR のみをスピンドーティングしてパターンニングしたものである. フォトマスクとのコンタクトが充分ではない場合, レジストに光が到達するまでに回折してしまうため, 特に波長スケールに近い矩形開口のマスクパターンでは, 長辺と短辺が逆転するような現象が起こることがある. そのため, レジストに露光されたパターンが反転してしまった可能性がある. しかし, SEM で基板の断面を観察しても Cu の膜厚は均一であり, 基板の四隅にあるレジストの盛り上がりを除去しても同様にパターンが反転してしまったため, フォトリソグラフィでよくみられる基板の四隅の盛り上がりなどが原因ではなかったことが分かった. また, このようなパターンの反転は Cu 中間犠牲層が薄いときは起こらなかったため, Fig. 4.18 (c) のように, Cu の厚膜によって基板表面に応力が発生してしまい, 基板が沿ってしまったことが原因であると考えた. そのため, 他の金属材料を中間犠牲層に用いても同様の現象が発生してしまう可能性があり, 厚膜パターンの製作では中間犠牲層に金属は適さないことが分かった.

中間犠牲層に金属が使用できなくなったため, 中間犠牲層には PMGI を使用することにした. 2 層目のパターンニング時の 1 層目からの反射の対策として, i 線を吸収して反射防止できる反射防止膜を使用することにした. それに伴い, パターンニングに使用するレジストは g 線に反応する OFPR から i 線に反応する THMR に変更した. 中間犠牲層に用いたことで厚さ $2 \mu\text{m}$ 以上の厚膜パター

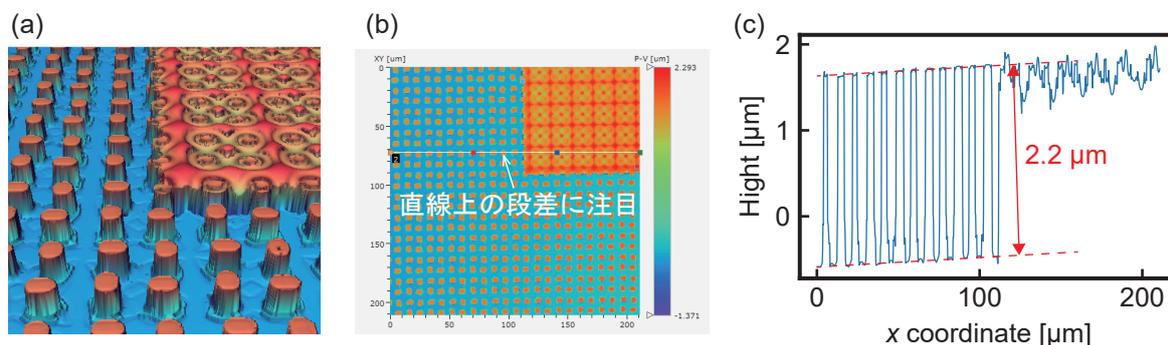


Fig. 4.19: 1層目平坦化時の OFPR 層表面の高さを白色干渉計で計測. (a) 3D マップ. (b) ラインを指定して高さをプロット. (c) プロットされた段差データ.



Fig. 4.20: 膜厚調整のための OFPR エッチング時のエッチング装置のパワーと表面の滑らかさの関係. (a) レジスト表面をテープで保護してエッチングされる領域とされない領域に分けた. (b) パワー 50 W でエッチレート高めで行うとエッチングされた OFPR 表面が粗くなり Au 成膜を阻害. (c) パワー 10 W ではエッチングされた OFPR 表面はなめらか.

ンを製作できるようになった. 厚膜化されたことで凹凸の段差が大きくなるため, 1層目の平坦化がより難しくなったが, OFPR を3回繰り返しスピンコーティングすることでうまく段差が埋まった. OFPR の表面の高さと1層目の Au パターンの高さを比較するために, **Fig. 4.5** のようにパターンニングして干渉計を用いて段差を計測した. **Fig. 4.19** に干渉計で観察した結果を示す. **Fig. 4.19** (a) に示す 3D イメージより, OFPR の膜厚を調整する前からおよそ高さは同じだった. **Fig. 4.19** (b) は段差に関するカラーマップであり, 白い直線の断面の段差を **Fig. 4.19** (c) に示す. この試作デバイスでは Au パターンの膜厚は $2.2 \mu\text{m}$ であり, OFPR 表面の高さも同程度であった. ただし, OFPR の表面は Au パターンからの干渉によって本来よりも薄く見えることがあるため, あくまで目安として用いた. Au 表面を露出させる際は, 顕微鏡で Au パターン上の OFPR の様子を確認しながら O_2 プラズマを用いたドライエッチングプロセスの条件出しを行った. O_2 プラ

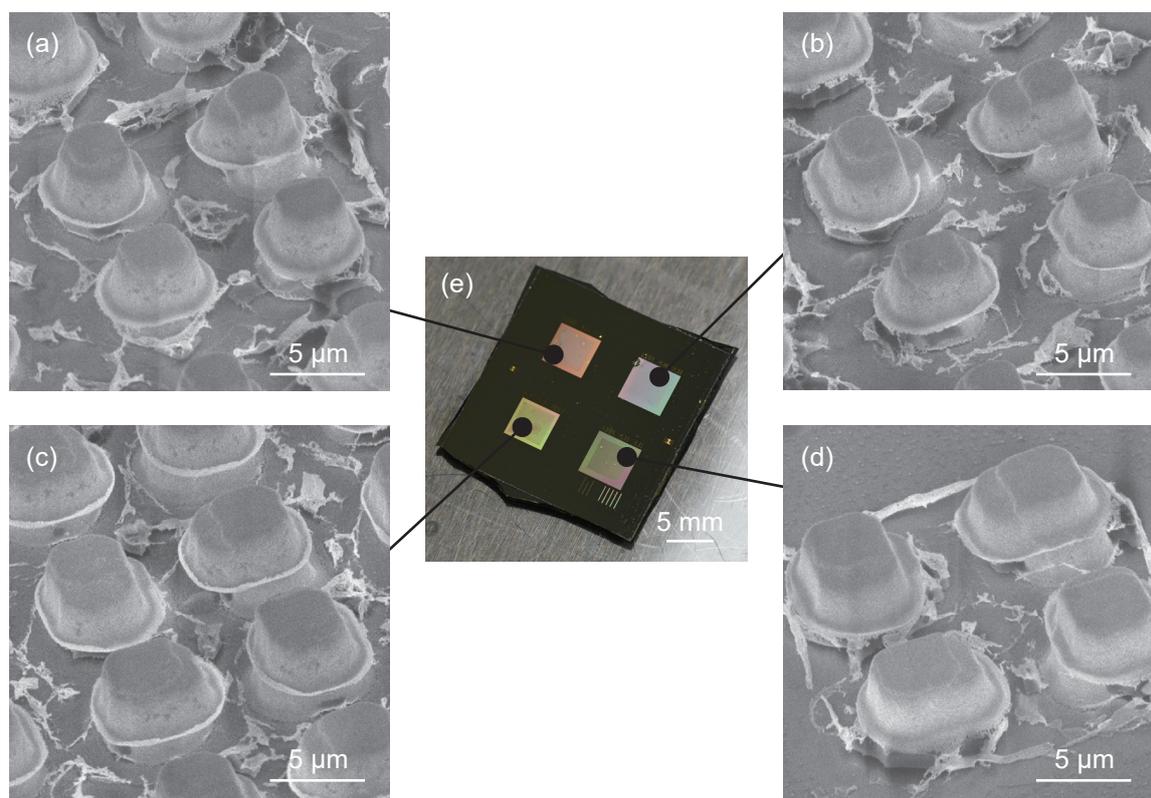


Fig. 4.21: 代表的なプロセスフロー確立の過程で製作した2層 Au マイクロキラル構造. 各層の厚さは $2\ \mu\text{m}$ であり矩形パターンの寸法は次の通り. (a) $3.6\ \mu\text{m} \times 2.8\ \mu\text{m}$ (b) $4.0\ \mu\text{m} \times 2.8\ \mu\text{m}$ (c) $4.4\ \mu\text{m} \times 3.4\ \mu\text{m}$ (d) $4.8\ \mu\text{m} \times 3.6\ \mu\text{m}$.

ズマを用いたドライエッチングプロセスの条件出しでは, OFPR を製膜した Si 基板に対してカプトンテープを一部に張り付けて表面を保護し, エッチング後にテープをはがして段差を計測した. エッチング後にテープをはがした基板は **Fig. 4.20** (a) のようになっていた. 目視では OFPR の表面の粗さはわからなかったが, コンパクトエッチャーを用いた O_2 プラズマのドライエッチングプロセスで, パワー $50\ \text{W}$, ガス流量 $10\ \text{sccm}$ でエッチングした場合, Au を蒸着すると **Fig. 4.20** (b) のようになった. これは, OFPR 表面がドライエッチングの際に表面が粗くなってしまい, Au 膜がうまく成膜できなかった. そこで, パワーを $50\ \text{W}$ から $10\ \text{W}$ に変更してエッチレートを下げ, OFPR 表面の荒れを回避した. パワー $50\ \text{W}$, ガス流量 $10\ \text{sccm}$ でエッチングした OFPR 表面に Au を製膜した場合, **Fig. 4.20** (c) のように滑らかな Au 膜を成膜できた.

レジストのスピンコーティングや露光時間など, パターニングに関する条件出しを経て, 代表的なプロセスフローを確立した. 代表的なプロセスフローの確立の過程で, どの程度の寸法の2層 Au マイクロキラル構造が製作可能であるか検証するために, 4種類の2層 Au マイクロキラル構造を製作した. **Fig. 4.21** (a)-(d) に斜め 45° から観察した SEM 画像, (e) に2層 Au マイクロキ

ラル構造が配置されている基板の外観を示す。ただし、このデバイスも代表的なプロセスフローと同様の手順で製作しているため、SU-8 への転写を想定して Si 基板上に 100 nm 厚程度の Al 薄膜犠牲層が成膜されている。Fig. 4.21 で示されている2層 Au マイクロキラル構造はそれぞれ、(a) は $3.6 \mu\text{m} \times 2.8 \mu\text{m}$ の矩形パターン、(b) は $4.0 \mu\text{m} \times 2.8 \mu\text{m}$ の矩形パターン、(c) は $4.4 \mu\text{m} \times 3.4 \mu\text{m}$ の矩形パターン、(d) は $4.8 \mu\text{m} \times 3.6 \mu\text{m}$ の矩形パターンで構成されている。この試作デバイスでは、どの2層 Au マイクロキラル構造もおおよそ設計通りに製作できていたが、本番用のデバイス製作の際には構造が大きい方が1層目と2層目のアライメント精度が緩和されるため、大きい矩形パターンの2層 Au マイクロキラル構造が望ましい。一方、2層 Au マイクロキラル構造は、平面パターンの寸法と膜厚の差が小さいほど、つまりここで試作したデバイスの中では小さい2層 Au マイクロキラル構造の方が、片側円偏光吸収特性を達成するうえでは有利であることがシミュレーション調査から分かっている。そこで、デバイス製作難易度と期待できる片側円偏光吸収特性のバランスを考えて、本番用のデバイスには Fig. 4.21 (b) の2層 Au マイクロキラル構造を採用した。

4.3 テラヘルツ時間領域分光法を用いた円二色性計測

デバイスの円二色性の計測にはテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) と呼ばれる超短パルスを用いた赤外領域において幅広いスペクトルが取得可能な計測方法を用いた^[71,72]。デバイスの円二色性の計測では、東京大学物性研究所 極限コヒーレント光科学研究センターの神田夏輝助教の協力を得た。パルス圧縮技術を用いることで 10-70 THz の周波数帯域、つまりテラヘルツ領域から中赤外領域において幅広いスペクトルを持つ超短パルスの生成も可能である。超短パルスの生成にはマルチプレートを用いたパルス圧縮方法がある。マルチプレートを用いたパルス圧縮では、石英など光学媒質の薄い板を複数用いて、光学媒質の板を透過させるたびにパルス幅を圧縮して

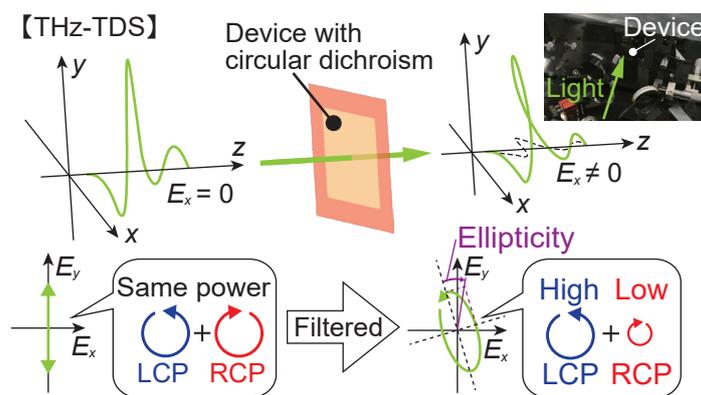


Fig. 4.22: THz-TDS を用いた円二色性の計測の概要。超短パルスをサンプルに照射し、透過したパルスの偏光を計測して円二色性を評価。

いく方法である^[71,73]。パルスは、光学媒質の板を透過するたびにパルスを構成する波長帯域が拡張されていき、パルス幅が狭くなるが、同時に破壊的な非線形過程であるため、パルスが破壊されて透過率が著しく低下する恐れがある。そのため、パルスが破壊されないようにするためには、光学媒質の板を薄くする必要がある。しかし、光学媒質の板を薄くすると、パルスの圧縮度が制限される。光学媒質の板を透過した後に空气中を伝搬しているパルスは自己回復すると考えられており、パルスの圧縮と自己回復を繰り返して十分な帯域の拡張を達成できる方法として、複数の光学媒質の板を用いる方法、つまりマルチプレートを用いたパルス圧縮方法が提案されている^[73]。THz-TDSを用いた場合、例えば **Fig. 4.22** のように、サンプルに対して鉛直方向にのみ電場成分 E_y を持つ超短パルスを照射し、サンプルを透過した超短パルスの E_x と E_y を時間領域で計測することで円二色性を評価可能である。

本研究で円二色性の計測に用いた THz-TDS では、石英の薄い板を用いたマルチプレートパルス圧縮方法を用いてパルス幅が fs スケールである超短パルスを生成し、製作したデバイスに照射した。超短パルスの波形の計測は電気光学サンプリング法 (electro-optic sampling method, EOS 法) を用いた。EOS 法で使用する超短パルスの検出には厚さ $9.8 \mu\text{m}$ の GaSe 結晶を用いた。GaSe は波長 $0.7895\text{-}5640 \mu\text{m}$ の広い波長帯域で二次非線形性に基づく効率的な光周波数変換が可能で、特に波長 $0.62\text{-}20 \mu\text{m}$ では損失が無視できるほどであり、高効率である^[74]。 **Fig. 4.23** (a) より、入射したレーザーパルスは、GaSe で THz 波を励起する励起光と、計測用の計測光に分割した。GaSe で励起された THz 波はサンプルを透過し、サンプルによって偏光変換され、計測用の GaSe に入射された。THz 波を入射された GaSe は THz 波と同じ偏光の光を透過するため、計測光はサンプルの偏光特性を反映して GaSe を透過する。計測光の E_x と E_y を時間領域で計測することで円二色性を評価した。このとき、計測光の超短パルスの波形を一度に取得することができないため、同じパルスを繰り返し照射し、遅延ステージを用いてレーザーパルスを計測するタイミングをずらして計測を繰り返すことで、時間領域の波形を計測した。この計測セットアップでは直線偏光子を3つ使用しているが、 **Fig. 4.24** に示すように配置してデバイスを透過した後の光の円二色性を計測した。使用した直線偏光子3つとも KRS-5 を基板に持つホログラフィックワイヤグリッド偏光子 (WP25H-K, Thorlabs) で、赤外領域において波長 $2\text{-}30 \mu\text{m}$ の幅広い波長帯域で動作する。光源には、量子効率が高く、安定した出力が得られるレーザーダイオードである Yb 系レーザーを用いた。計測時のパルスの波形の乱れを軽減させるために、光学系をアクリル板で製作した箱で覆い、内部を窒素パージした。

円二色性の計測手順について説明する。最初の直線偏光子 1 を用いて y 軸方向にのみ電場成分を持つ超短パルスの直線偏光を得る。得られた直線偏光をデバイスに照射し、透過光の x 軸方向の電場成分を計測するために、直線偏光子 2 を直線偏光子 1 に対して直行させたクロスニコル配置にした。直線偏光子 2 を透過した成分の x 軸成分を計測するために、直線偏光子 1 と直行した向きに向けた直線偏光子 3 を設置した。クロスニコル配置においては直線偏光子 2 と直線偏光子 3 をそれぞれ透過した後では偏光成分が変化していないが、後の比較のために直線偏光子自体の透過率を反映するために直線偏光子を設置する必要がある。クロスニコル配置で計測した後、透

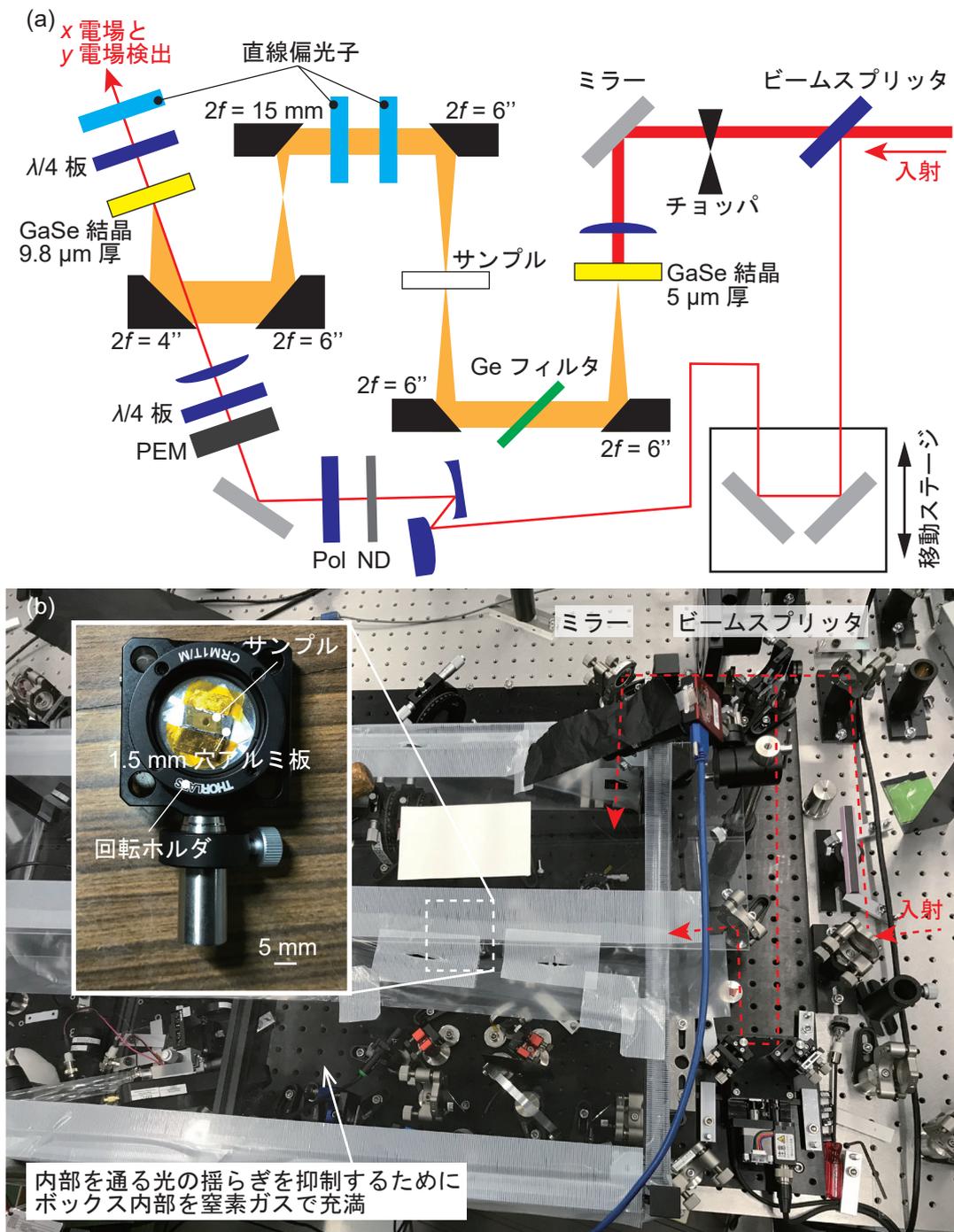


Fig. 4.23: THz-TDS を用いた円二色性計測のセットアップ. GaSe 結晶で THz 波が生成されてサンプルを透過後もう一つの GaSe 結晶に入射され, GaSe はサンプル透過後の偏光と同じ偏光のレーザーパルス透過する. E_x と E_y を時間領域計測で円二色性を計測.

過光の偏光状態を調べるために直線偏光子2のみ直線偏光子1に対して 45° 傾けた条件にした配置条件を 45° 配置として計測を行った. このとき, 直線偏光子1と直線偏光子3の配置関係から, 直感的にはクロスニコル配置と同じ透過率を示すように見えるが, 多くの場合, 45° 配置の条件はクロスニコル配置よりも大きな透過成分が得られる. この直感に反する特性について, 簡単な条件を仮定して説明する. **Fig. 4.25** に示すように, 簡単のため, 3つの直線偏光子以外に光に作用するものが無い条件を考える. **Fig. 4.25 (a)** のクロスニコル配置の条件では最終的に透過光は得られないが, **(b)** の 45° の条件では, 元の半分程度の強度の透過光が得られる. これは, 光が偏光子を透過する際に, それまでに経験した偏光状態によらず透過する瞬間の偏光状態にのみ影響を受ける特性によるものである. クロスニコル配置と 45° 配置の結果を比較することで, デバイスの透過光の偏光状態を時間領域で計測した. 計測の前にデバイスを入れない状態の偏光状態を

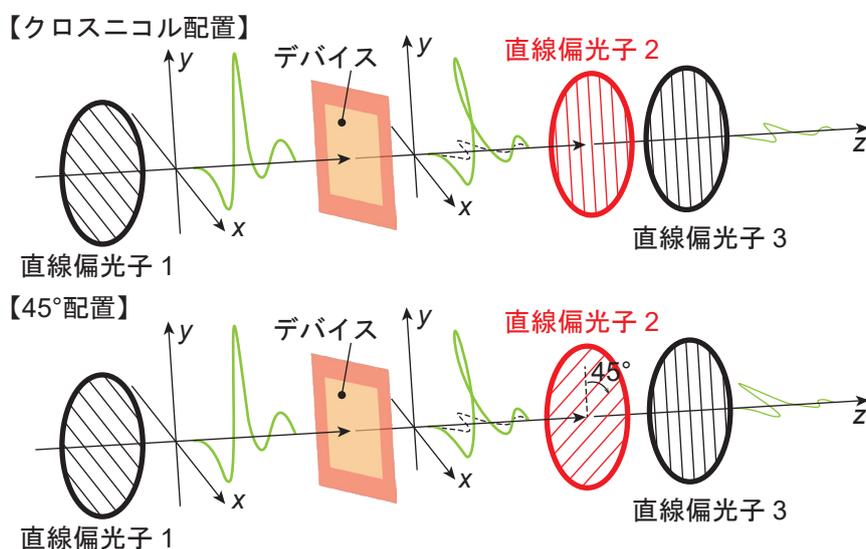


Fig. 4.24: 円二色性計測における直線偏光子の配置.

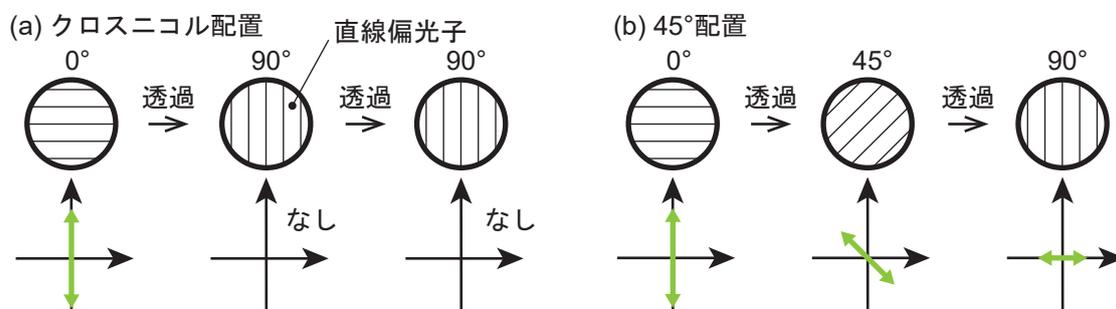


Fig. 4.25: 3つの直線偏光子の配置と透過光強度.

取得し、デバイスの偏光状態の計測結果から減算することでキャリブレーションを行った。計測の時間窓は 5 ps に設定したため、周波数分解能の理論的な条件値は 0.2 THz であるが、実際には計測周波数の 10% 程度の周波数分解能であるため、周波数分解能は 1 THz 程度であると考えられる [34]。

THz-TDS を用いた円二色性の計測では、ジョーンズ行列法を用いた。デバイスなどのサンプルが示す透過に関する行列を \mathbf{T} とすると、

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} t_{xx} & t_{xy} \\ t_{yx} & t_{yy} \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

で表される。光の伝搬方向と直交する面においてある角度で設置されたサンプルを透過した電場成分 \mathbf{E}_s^1 は次式で表される。

$$\mathbf{E}_s^1 = \begin{bmatrix} E_{sx}^1 \\ E_{sy}^1 \end{bmatrix} = \mathbf{T}\mathbf{E}_r = \begin{bmatrix} t_{xx} & t_{xy} \\ t_{yx} & t_{yy} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{rx} \\ E_{ry} \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

ここで、 \mathbf{E}_r はサンプルを設置しない条件で計測されるリファレンスの電場成分である。 \mathbf{E}_s^1 と同様に、サンプルを元の角度から α 回転させたときに計測される電場成分を \mathbf{E}_s^2 とすると、

$$\mathbf{E}_s^2 = \begin{bmatrix} E_{sx}^2 \\ E_{sy}^2 \end{bmatrix} = \mathbf{R}(\alpha)\mathbf{T}\mathbf{R}(-\alpha)\mathbf{E}_r \quad (4.3)$$

で表される。ここで、角度 α の回転に関する行列 $\mathbf{R}(\alpha)$ は次式で定義される。

$$\mathbf{R}(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

$\mathbf{R}(\alpha)$ は

$$\mathbf{R}(\alpha)^{-1} = \mathbf{R}(-\alpha) \quad (4.5)$$

であるため、式 (4.3) は次式のように表せる。

$$\mathbf{R}(-\alpha)\mathbf{E}_s^2 = \mathbf{T}\mathbf{R}(-\alpha)\mathbf{E}_r \quad (4.6)$$

ここで、

$$\mathbf{E}_r^+ = \mathbf{R}(-\alpha)\mathbf{E}_r \quad (4.7)$$

$$\mathbf{E}_s^{2+} = \mathbf{R}(-\alpha)\mathbf{E}_s^2 \quad (4.8)$$

とすると、

$$\mathbf{E}_s^{2+} = \mathbf{T}\mathbf{E}_r^+ \quad (4.9)$$

となる。式 (4.2) および式 (4.9) より、

$$\begin{bmatrix} E_{sx}^1 & E_{sx}^{2+} \\ E_{sy}^1 & E_{sy}^{2+} \end{bmatrix} = \mathbf{T} \begin{bmatrix} E_{rx} & E_{rx}^+ \\ E_{ry} & E_{ry}^+ \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

この式を \mathbf{T} について解くと,

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} E_{rx} & E_{rx}^+ \\ E_{ry} & E_{ry}^+ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{sx}^1 & E_{sx}^{2+} \\ E_{sy}^1 & E_{sy}^{2+} \end{bmatrix}^{-1} \quad (4.11)$$

となる. 一般的に, キラルメタマテリアルなどの光学活性を示す物質のジョーンズ行列は, 計測サンプルの光軸が光の伝搬方向と直交する面内方向に角度 $-\phi$ で設置されている場合は,

$$\mathbf{R}(-\phi)\mathbf{TR}(\phi) = \begin{bmatrix} t_{xx} & t_{xy} \\ t_{yx} & t_{yy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_1 + t_3 & t_2 \\ -t_2 & t_1 - t_3 \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

で表される. ここで, 角度 ϕ の回転に関する行列 $\mathbf{R}(\phi)$ は次式で定義される.

$$\mathbf{R}(\phi) = \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

式(4.12)の $\mathbf{R}(-\phi)\mathbf{TR}(\phi)$ を構成している要素のうち, 対角外れ項の t_2 がキラルメタマテリアルに見られる光学活性を表す. また, 対角項の t_3 は直線性の複屈折などの異方性を表すため, キラルメタマテリアルを構成している構造が C_4 配置になっている場合は $t_3 = 0$ となり, 次式で表される.

$$\mathbf{R}(-\phi)\mathbf{TR}(\phi) = \mathbf{T} = \begin{bmatrix} t_{xx} & t_{xy} \\ t_{yx} & t_{yy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t_1 & t_2 \\ -t_2 & t_1 \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

式(4.12)のように直線性の複屈折を持つサンプルを計測する際は, 計測時のサンプル設置角度 α を考慮すると, キラルメタマテリアルが持つジョーンズ行列 \mathbf{T} は次式で表される.

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(\alpha)\mathbf{TR}(-\alpha) &= \mathbf{R}(\alpha)\mathbf{R}(\phi)\mathbf{TR}(-\phi)\mathbf{R}(-\alpha) \\ &= \begin{bmatrix} t_1 + t_3 \cos 2(\alpha + \phi) & t_2 + t_3 \sin 2(\alpha + \phi) \\ -t_2 + t_3 \sin 2(\alpha + \phi) & t_1 - t_3 \cos 2(\alpha + \phi) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4.15)$$

そのため, α を $0-2\pi$ まで回転平均をとった行列を \mathbf{T}_{ave} とすると,

$$\mathbf{T}_{\text{ave}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathbf{R}(\alpha)\mathbf{TR}(-\alpha) d\alpha = \begin{bmatrix} t_1 & t_2 \\ -t_2 & t_1 \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

となり, 直線性の複屈折の影響を除去することができる. 式(4.1)および式(4.12)より,

$$t_1 = \frac{t_{xx} + t_{yy}}{2} \quad (4.17)$$

$$t_2 = \frac{t_{xy} + t_{yx}}{2} \quad (4.18)$$

$$t_3 = \sqrt{\left(\frac{t_{xx} + t_{yy}}{2}\right)^2 + \left(\frac{t_{xy} + t_{yx}}{2}\right)^2} \quad (4.19)$$

$$\phi = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{t_{xy} + t_{yx}}{t_{xx} + t_{yy}} \right) \quad (4.20)$$

となり, 計測サンプルが示す偏光方位回転角 θ と楕円率角 η はそれぞれ,

$$\theta = -\frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2\text{Re}\{t_1^* t_2\}}{|t_1|^2 - |t_2|^2} \right) \quad (4.21)$$

$$\eta = -\frac{1}{2} \sin^{-1} \left(\frac{2\text{Im}\{t_1^* t_2\}}{|t_1|^2 + |t_2|^2} \right) \quad (4.22)$$

となる．本研究では，片側円偏光吸収特性の評価に重要な指標である円二色性を表す楕円率角 η に注目し，議論していく．

4.4 デバイスの円二色性の計測結果

Fig. 4.26 に，**Fig. 4.7** で示した3種類の2層 Au マイクロ構造を，SU-8 薄膜に転写した薄膜デバイスの円二色性を示す．円二色性の計測には前述の THz-TDS を用いた．**Fig. 3.35 (a)** で示したシミュレーション調査により，キラル構造の薄膜デバイスは波長 $12.5 \mu\text{m}$ 付近で強い片側円

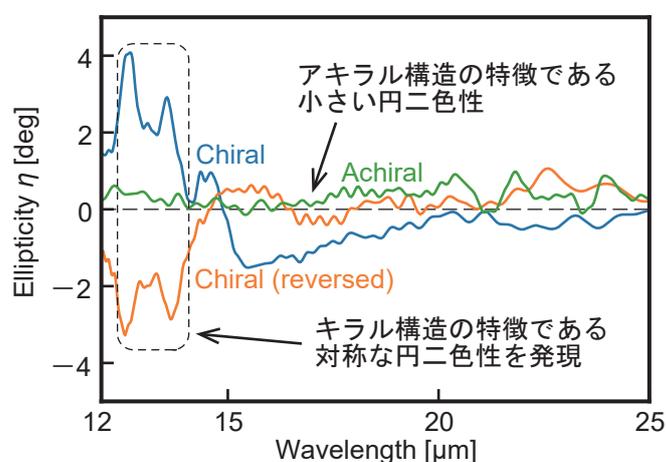


Fig. 4.26: 製作デバイスの円二色性の計測結果.

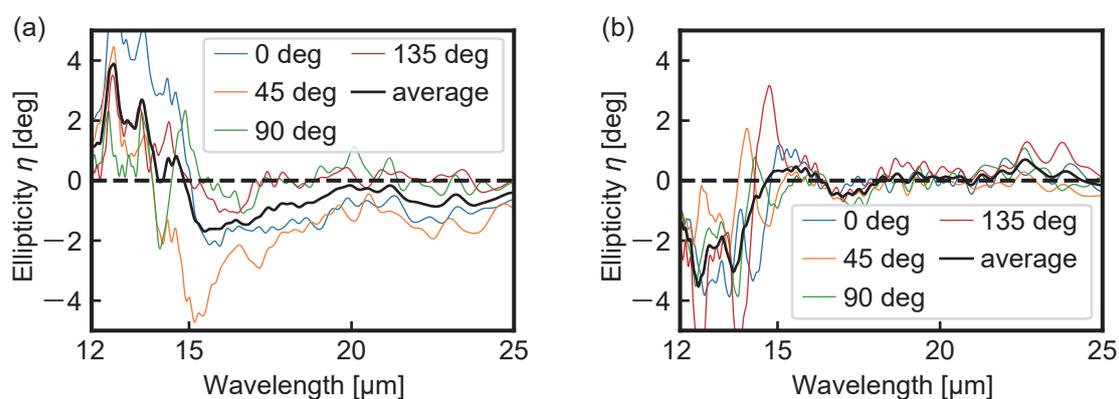


Fig. 4.27: 円二色性計測時の複屈折の影響と回転平均．(a) キラル構造の円二色性．(b) 反転キラル構造の円二色性．

偏光吸収特性を示す。Fig. 4.26 の実測値を見てみると、Fig. 4.7 (a) の2層 Au マイクロキラル構造と (b) の反転2層 Au マイクロキラル構造はそれぞれ、波長 $12.7 \mu\text{m}$ で 4.08、波長 $12.6 \mu\text{m}$ で -3.28 の強い円二色性を示した。ただし、製作した2層 Au マイクロキラル構造などは C_4 配置で設計されているが、2層目のパターンニングの際にアライメントが x 軸方向に 400 nm 程度ずれてしまっている。そのため、製作された2層 Au マイクロキラル構造は直線性の複屈折を示し、デバイスの向きによって見かけ上の円二色性が変化する。そこで、直線性の複屈折の影響を軽減させるために式 (4.16) のような回転平均を計算する必要がある。デバイスを 0° , 45° , 90° , 135° 回転させて計測し、 0 - 135° の結果を平均して複屈折の影響を軽減させた。デバイスを回転させる際は、回転軸が光の伝搬軸とできるだけ重なるようにした。Fig. 4.26 は回転平均した結果を示している。製作した2層 Au マイクロキラル構造は、従来の平面的プロセスで製作可能な多くのキラルメタマテリアルが示す mdeg オーダーの円二色性よりも大きい deg オーダーの円二色性を示した^[17]。また、Fig. 4.7 (c) のアキラル構造は、理論上で円二色性を示さないことがわかっており、実測においても強い円二色性を示さなかったことから、計測結果が正しく得られていると考えられる。2.4.2 項におけるキラル構造の回転対称性に関する検討より、キラル構造を C_4 配置した場合、右円偏光と左円偏光の透過率の差は吸収率の差によって生じるため、片側円偏光透過・片側円偏光吸収によって円二色性が発現したといえる。

以上の結果より、製作したキラル構造のデバイスは、本研究の目的である片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を示した。Fig. 4.7 (a) の2層 Au マイクロキラル構造と (b) の反転2層 Au マイクロキラル構造はそれぞれ、波長 $12.7 \mu\text{m}$ で 4.08、波長 $12.6 \mu\text{m}$ で -3.28 の強い円二色性を示していた。ただし、シミュレーションによる事前調査の結果から期待される楕円率角 η より小さいため、次項で考察を行う。

4.5 円二色性の実測値とシミュレーションの比較

本項では、円二色性の実測値とシミュレーション値の比較を行い、製作したデバイスの性能を評価する。デバイス製作精度が円二色性に与える影響を中心に議論していく。

4.5.1 THz-TDS の周波数分解能の影響

COMSOL を用いたシミュレーションでは、周波数ステップを 0.01 THz でシミュレーションした。一方、THz-TDS では、時間窓を 5 ps で計測したため、周波数分解能の理論的な上限は 0.2 THz に制限されている。そのため、シミュレーションと実測値を単純に比較することはできない。そこで、シミュレーションの値を半値幅 0.2 THz のガウス分布で畳み込みすることで、実測の理想条件でのシミュレーション結果を計算した。Fig. 4.28 (a) に実測の周波数分解能 0.2 THz のシミュレーション結果と実測値の比較を示す。実測値の増減の傾向を見ると、周波数分解能 0.2 THz のグラフよりも緩やかになっていることが分かる。前述の通り、周波数分解能 0.2 THz は理論的条件での値であり、実際には計測周波数の 10% 程度が周波数分解能であるため、周波数分解能は 1

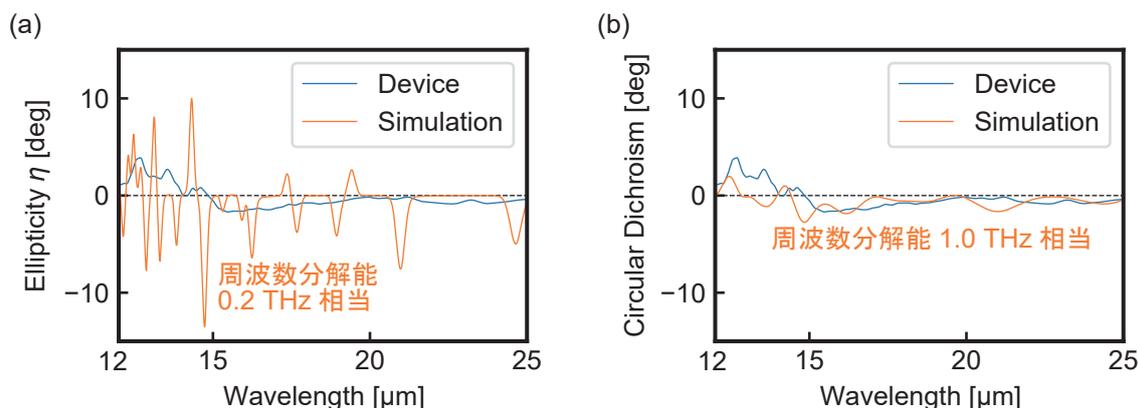


Fig. 4.28: シミュレーション結果の周波数分解能を調整. (a) 周波数分解能が理論的上限值である 0.2 THz の場合. (b) 実際の分解能に即した周波数分解能 1.0 THz の場合.

THz 程度であると考えられる^[34]. そこで, **Fig. 4.28** (b) に周波数分解能 1.0 THz に畳み込みしたグラフを示す. ここまで周波数分解能を落とすと, 円二色性の値のスケールも含めて実測値の傾向に似てくる. ただし, ピークの形状など, まだ整合していない特徴が見られる. そこで次項では, 実測に近い条件として, デバイスのアライメント精度をシミュレーションに反映したうえで, シミュレーションと実測値の比較, 評価を行った.

4.5.2 デバイスのアライメント精度の影響

Fig. 4.29 (a) に製作した 2 層 Au マイクロキラル構造を SEM で上面から観察した画像を示す. この SEM 画像より, 1 層目と 2 層目のアライメントは x 軸方向に 400 nm, y 軸方向に 100 nm アライメントがずれていることが分かる. 2 層ブロック Au マイクロキラル構造の 1 層目と 2 層目のアライメント精度とピークの変化の関係を調べるために, シミュレーション上の 2 層ブロック Au マイクロキラル構造のアライメントを少しずつずらして円二色性の傾向を調査した. まず, 1 つの軸がずれていた際の影響度を評価するために, x 軸方向のアライメントのずれと円二色性の関係をシミュレーションを用いて評価した. x 軸方向のアライメントずれは 0-600 nm の範囲で, 200 nm ずつずらしてシミュレーションした. **Fig. 4.29** (b) に示す各アライメントずれに対する円二色性を示す. ただし, **Fig. 4.29** (b) ではシミュレーション結果を実測の理想条件における周波数分解能に合わせて 0.2 THz 相当になるように畳み込みした. **Fig. 4.29** (b) の結果より, 少なくとも 1 軸方向のアライメントのずれではピークがブロード化しないことが分かった. 今回製作した 2 層 Au マイクロキラル構造はフォトリソグラフィで制作しているため, アライメントずれはデバイス基板とフォトマスクのずれによって生じる. そのため, 同一デバイス内の 2 層ブロック Au マイクロキラル構造のユニットごとのアライメントのずれはどれも同じずれ幅になっている. もし

ユニットごとにアライメントのずれ幅にばらつきがあれば、ピークのブロード化の原因になっている可能性があったが、本研究で使用したフォトリソグラフィでの製作ではアライメントのばらつきが生じていることは考えにくい。そのため、シミュレーションに対する実測値のピークのブロード化はデバイス製作精度ではなく、計測系が由来していると考えられる。そこで、各アライメントずれに対する円二色性のシミュレーション結果に対して、周波数分解能 1.0 THz になるように畳み込みした場合の条件でプロットしたものを **Fig. 4.29 (c)** に示す。アライメントずれが大きくなるにつれて円二色性の強さを表す η が大きくなる傾向が見られた。**Fig. 4.29 (a)** で確認した、 x 軸方向に 400 nm、 y 軸方向に 100 nm のアライメントずれのうち、 x 軸方向に 400 nm ずらしたシミュレーション結果は、ずらす前より実測値に近い傾向を示した。そこで、 x 軸方向に 400

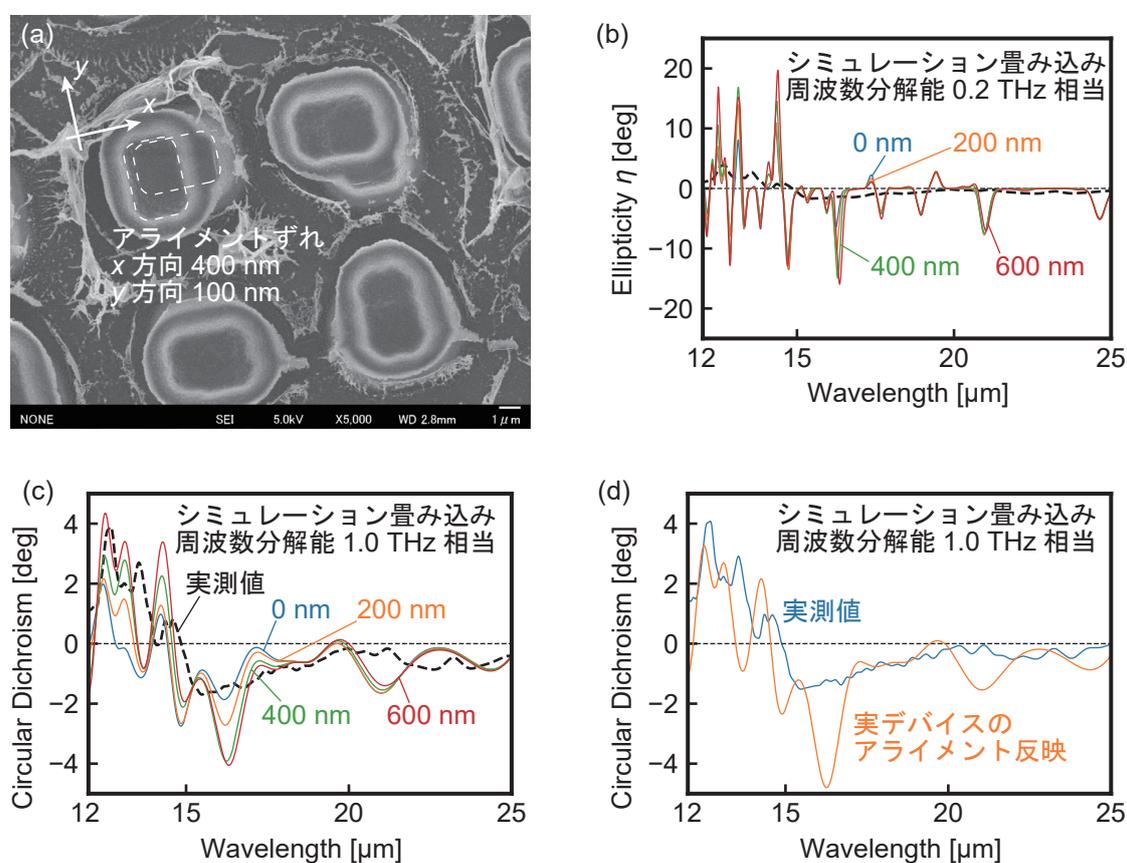


Fig. 4.29: 2層ブロック Au マイクロキラル構造のアライメント精度を反映した円二色性. (a) SEM 画像から確認したアライメントのずれ. (b) 周波数分解能が理論的上限值である 0.2 THz で x 軸方向のアライメントをずらしたの場合. (c) 実際の分解能に即した周波数分解能 1.0 THz で x 軸方向のアライメントをずらしたの場合. (d) xy 方向それぞれの実測のアライメント精度を反映した場合.

nm, y 軸方向に 100 nm アライメントをずらした条件でシミュレーションした結果を **Fig. 4.28 (d)** に示す. ここでも, **Fig. 4.28 (c)** のように周波数分解能 1.0 THz になるように畳み込みしている. y 軸方向には 100 nm しかずらしていないため, x 軸方向のみ 400 nm ずらしたシミュレーション結果から大きな変化は見られなかった. 周波数分解能 1.0 THz 相当になるように畳み込みした場合, 実デバイスと同様のアライメントずれを反映したシミュレーション結果は, ピークの特徴が実測値と整合した. 特に波長 $15 \mu\text{m}$ よりも短波長側の特徴的なピークはシミュレーションと実測値が似た傾向を示していた. ただし, 最大ピークである波長 $12.5 \mu\text{m}$ 付近のピーク波長が $0.2 \mu\text{m}$ 程度ずれており, このピークシフトの原因について次項で考察した.

4.5.3 キラル構造に形成されたバリの影響

前項のデバイス製作におけるアライメント精度を考慮したシミュレーションより, シミュレーション結果と実測値が形状的に整合することが確認できた. ただし, シミュレーションと実測値でピーク波長にずれがあるため, ピーク波長のずれについて考察した. **Fig. 4.29 (a)** から分かる通り, 製作した2層ブロック Au マイクロキラル構造にはバリが形成されていた. そこで, バ

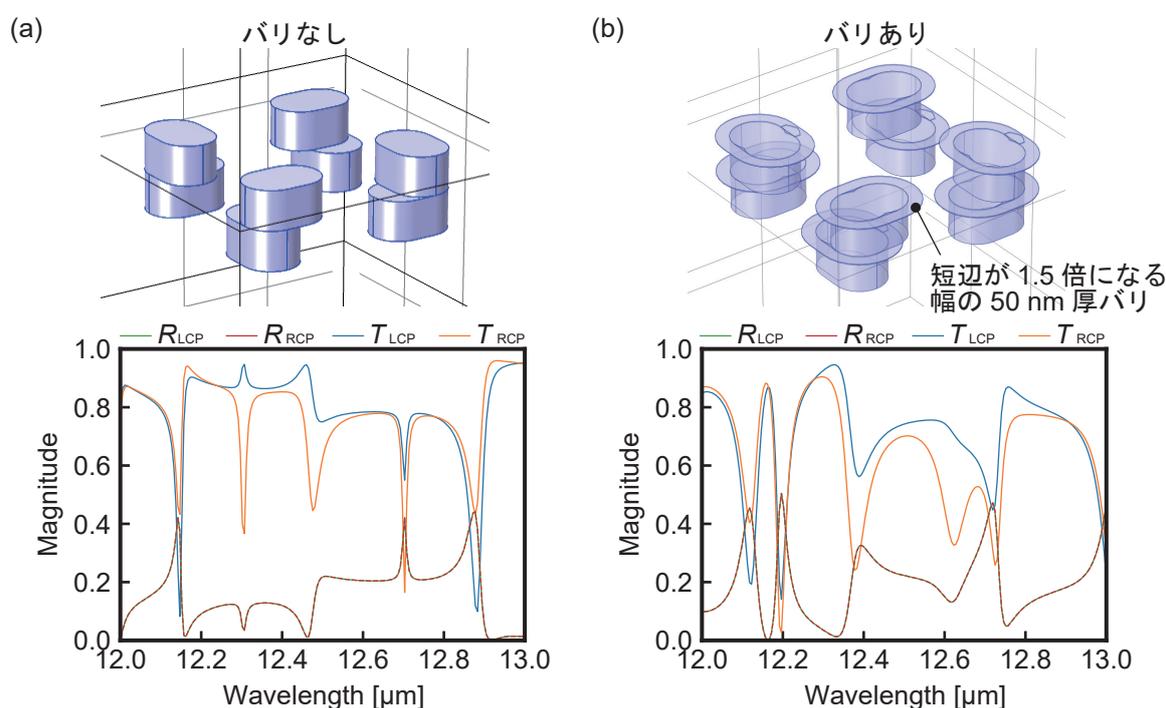


Fig. 4.30: 2層ブロック Au マイクロキラル構造に形成されたバリと片側円偏光吸収ピーク波長のシフト. 片側円偏光吸収特性は各円偏光成分における透過率および反射率に注目. (a) バリありのシミュレーション結果. (b) バリなしのシミュレーション結果.

りの影響を調べるために、**Fig. 4.30** に示すように、バリの有無によってピーク波長のシフトがどの程度発生するかシミュレーションした。**Fig. 4.30 (a)** は比較用のバリの無い条件である。**Fig. 4.30 (b)** のように、2層ブロック Au マイクロキラル構造に対して、幅が1.5倍になるように、厚さ50 nmのバリを設定した。シミュレーション結果を比較すると、バリがある条件では、ピーク波長は0.1-0.2 μm 長波長側にシフトしていた。バリを持たないシミュレーション結果に対して、バリを持つ実測値は0.2 μm 長波長側にピークを示しており、バリの有無によるピークシフト量が整合していた。そのため、シミュレーションと実測値は整合しており、本研究の実測値は妥当であることが示された。

余談ではあるが、バリはピークシフト以外にもピークのブロード化の原因になり得るため、バリは無い方が望ましい。フォトニック結晶や回折格子を用いた伝搬型表面プラズモン共鳴のように、面全体で一つの共鳴を発生させるような現象とは異なり、提案方法のようなキラル構造の場合はユニット内で共鳴がある程度完結しており、ユニットごとの形状のばらつきの影響を受けやすいと考えられるためである^[75,76]。例えば、回折格子を用いた伝搬型表面プラズモン共鳴の場合、回折格子の各ラインアンドスペースの寸法にランダムなばらつきがあったとしても、面全体として共鳴を起こすため、それぞれの寸法のずれ同士がキャンセルし合い、ピークのブロード化はある程度抑えられる。一方、本研究のキラル構造のように、ユニット内で共鳴が完結している場合を考えると、ユニットごとの製作精度のばらつきがあると、それぞれのユニットがバラバラのピーク波長を示すため、面全体で見たときにピークがブロード化して値が小さくなる事が考えられる。キラルメタマテリアルは、金コロイドなどのようにサブ波長スケールの粒子的な構造であるため、金などのナノ粒子が示す局在表面プラズモン共鳴と似たように振る舞う。そのため、例えばCytodiagnosics社が販売している金ナノ粒子は同じ粒径でも表面にスパイク状の突起があるか無いかで動作波長が異なることから、キラル構造表面の微妙な形状の違いで動作波長のばらつきが発生する可能性がある。2層ブロック Au マイクロキラル構造に形成されているバリは、真空蒸着時に斜めから入射される Au 蒸気によって形成されている。バリが発生しないようにするためには、例えば蒸着源から基板を遠ざけたり、ハニカム状の物理的なフィルタを用いて直進する Au 蒸気のみを抽出することで対策できる。

本節の取り組みにより、製作したデバイスの円二色性の実測値がシミュレーションと整合することが示された。2.4.2項におけるキラル構造の回転対称性に関する検討より、キラル構造を C_4 配置した場合、右円偏光と左円偏光の透過率の差は吸収率の差によって生じるため、本研究の目的である片側円偏光透過・片側円偏光吸収の実機実証を達成した。

4.6 デバイスの透過スペクトル

対称なキラルメタマテリアルは直線偏光ベースの計測では同じ透過率を示す。そこで、製作した**Fig. 4.7 (a)**の2層 Au ブロックマイクロキラル構造と**(b)**の反転2層 Au ブロックマイクロキラル構造が直線偏光ベースの計測で同じ透過率を示すか確認した。**Fig. 4.31 (a)**にFTIRで計測した薄膜デバイスの透過特性のグラフ、**(b)**に計測セットアップを示す。計測時にはFTIRのサンプル

ホルダーに、製作デバイスと、ビーム径を調整するために直径 3 mm の穴をあけたアルミ板を固定した。計測に用いた FTIR (Nicolet 6700, Thermo Scientific 社) は、直線偏光ベースの計測系であるため、円偏光成分を直接取得する訳ではない。ただし、直線偏光は同じ強度の右円偏光と左円偏光の重ね合わせとみなすことができるため、キラル構造と反転キラル構造の対称性が良好であれば、同じ透過率を示すはずであり、製作したキラル構造の対称性を評価できる。計測範囲は $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ で、 1.9 cm^{-1} 間隔で積算回数は 100 回で計測した。Fig. 4.31 (a) より、製作した2層 Au ブロックマイクロキラル構造と反転2層ブロック Au マイクロキラル構造がほぼ同じ透過スペクトルを示しており、製作した構造の対称性が良好であることが確認できた。比較用のアキラル構造の透過率がキラル構造と比較して高かったが、これは、シミュレーションによる事前調査でも同様の傾向が得られており、光の伝搬方向と直交する面に対して、透過率の減少の原因になり得る Au が占める面積の割合がキラル構造と比較して小さいことが理由である。また、デバイスの基板である SU-8 薄膜自体も光を吸収するため、透過率が高い基板材料を採用することで、デバイスの透過光率の向上が見込める。

FTIR の透過計測の結果と THz-TDS の円二色性の結果を合わせれば、それぞれの円偏光の透過率が計算できる。式 (2.75) の円二色性の定義より、右円偏光の透過率 T_{RCP} と左円偏光の透過率 T_{LCP} を用いて電場強度を透過率に置き換えると次式になる。

$$\eta = \tan^{-1} \left(\frac{T_{\text{LCP}} - T_{\text{RCP}}}{T_{\text{LCP}} + T_{\text{RCP}}} \right) \quad (4.23)$$

FTIR で計測される直線偏光ベースの透過率 T_{FTIR} は、同じ強度の右円偏光と左円偏光の重ね合わせとみなすことができるため、

$$T_{\text{FTIR}} = \frac{T_{\text{LCP}} + T_{\text{RCP}}}{2} \quad (4.24)$$

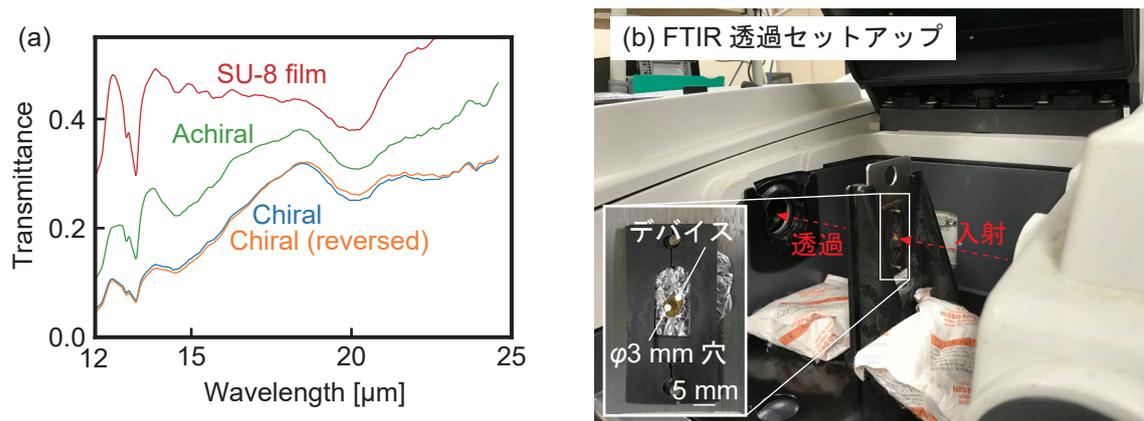


Fig. 4.31: FTIR で計測したデバイスの透過スペクトル. (a) 計測した透過スペクトル. (b) 計測セットアップ.

と表すことができる。右円偏光と左円偏光の透過率の差は、式 (4.23) より、

$$T_{\text{LCP}} - T_{\text{RCP}} = (T_{\text{LCP}} + T_{\text{RCP}}) \tan \eta \quad (4.25)$$

$$= T_{\text{FTIR}} \tan \eta \quad (4.26)$$

で計算する。右円偏光の透過率 T_{RCP} と左円偏光の透過率 T_{LCP} はそれぞれ、式 (4.23) と式 (4.25) を用いて、

$$\begin{aligned} T_{\text{RCP}} &= \frac{T_{\text{LCP}} + T_{\text{RCP}}}{2} - \frac{T_{\text{LCP}} - T_{\text{RCP}}}{2} \\ &= \frac{T_{\text{FTIR}}}{2} - \frac{T_{\text{LCP}} - T_{\text{RCP}}}{2} \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} T_{\text{LCP}} &= \frac{T_{\text{LCP}} + T_{\text{RCP}}}{2} + \frac{T_{\text{LCP}} - T_{\text{RCP}}}{2} \\ &= \frac{T_{\text{FTIR}}}{2} + \frac{T_{\text{LCP}} - T_{\text{RCP}}}{2} \end{aligned} \quad (4.28)$$

で計算できる。2層ブロック Au マイクロキラル構造は、波長 $12.7 \mu\text{m}$ で、 $\eta = 4.08$ を示し、透過率は 9.5% だった。式 (4.27) および式 (4.28) より、全体の透過率 9.5% に対する右円偏光の透過率 T_{RCP} は 4.4% で、左円偏光の透過率 T_{LCP} は 5.1% だった。ここでは直線偏光が 50% ずつの右円偏光と左円偏光で構成されていると考えているため、円偏光を直接照射した際の最大 100% の透過率の半分の値になっている。そのため、それぞれの円偏光の透過率を最大値 100% で考えたときは、 $T_{\text{RCP}} = 8.8\%$ および $T_{\text{LCP}} = 10.2\%$ である。Fig. 3.35 で行ったシミュレーションでは、波長 $12.3 \mu\text{m}$ で $T_{\text{RCP}} = 36.7\%$ 、 $T_{\text{LCP}} = 84.0\%$ だった。また、波長 $12.5 \mu\text{m}$ で $T_{\text{RCP}} = 44.5\%$ 、 $T_{\text{LCP}} = 94.7\%$ だった。これらの値と比較して T_{RCP} および T_{LCP} が低いのは、SU-8 基板による光の吸収や、計測系の波長分解能に由来するピークのブロード化が影響しているためである。より波長分解能が高い計測系を用いれば、各円偏光に対する透過率の差がより大きくなると考えられる。

4.7 ミラーの前にデバイスを配置した場合の反射防止効果

発展的な取り組みとして、製作デバイスを Au ミラーの前に配置した場合、Fig. 4.32 のような反射防止効果が得られるか検証した。Fig. 4.32 の反射防止フィルタは片側円偏光を完全に透過し、片側円偏光を完全に吸収する理想的な条件を仮定している。入射光は自然光を想定しており、一般的には無偏光である。無偏光は同じ強度の右円偏光と左円偏光の重ね合わせと見なすことが出来る。無偏光が反射防止フィルタを透過する際に左円偏光成分が完全吸収され、右円偏光成分のみ透過する。透過した右円偏光はミラーで反射する際に極性が反転するため、左円偏光になって戻ってくる。戻ってきた左円偏光はキラルフィルタに再び入射され完全吸収される。このため、反射光が完全に戻らなくなり、反射防止が達成される。本研究で製作したデバイスは、完全な片側円偏光透過・片側円偏光吸収ではないため、反射防止効果は限られると予想されるが、Au ミラーの前にデバイスを設置して反射防止効果を評価した。Fig. 4.33 (a) に Au ミラーの前にデバイスを配置して FTIR を用いて反射スペクトルを計測した結果、(b) に計測セットアップを示す。計測サンプルは直径 4 mm の穴をあけた無反射布 (SuperBlack IR, システムズエンジニアリング) を取

り付けた金属板に固定した．サンプルを設置しない Au ミラーのみの条件を基準値として用いた．Au ミラーの前にデバイスを設置して反射スペクトルを計測した．計測範囲は $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ で、 1.9 cm^{-1} 間隔で積算回数は 100 回で計測した．入射光の入射角は 15° で、正反射を計測した．デバイスの計測スポットを限定するためにあけた無反射布の穴が直径 4 mm であるのに対して、FTIR のビームスポットの径は 8 mm であるため、Au ミラーの基準値に対して面積分の補正をする必要がある．Au ミラーのみを設置した場合の反射率 R_{Mirror} に対して、スポットの面積補正に関する係数を s とし、Au ミラーの上に 4 mm の無反射布を設置した場合の反射率を R_1 とすると、次式のようになる．

$$R_1 = s \times R_{\text{Mirror}} + R_{\text{AR}} \quad (4.29)$$

ただし、 R_{AR} は 4 mm の穴があいた無反射布の反射率である．これに対して、**Fig. 4.33 (b)** のように Au ミラーと無反射布の間にデバイスを設置した場合の反射率を R_2 とすると、次式のようになる．

$$R_2 = s \times \{R_{\text{Mirror}} \times (1 - A_{\text{RCP}} - A_{\text{LCP}}) + R_{\text{Device}}\} + R_{\text{AR}} \quad (4.30)$$

ただし、 A_{RCP} および A_{LCP} はそれぞれデバイスが持つ右円偏光および左円偏光の吸収率を示す．また、 R_{Device} はデバイスの反射率を示す．ここで、無反射布の反射率 R_{AR} が無視できるほど充分小さいと仮定したとき、式 (4.29) を s について解くと、

$$s = \frac{R_1}{R_{\text{Mirror}}} \quad (4.31)$$

よって、式 (4.30) に面積補正を適用すると、

$$\begin{aligned} R_2 &= \frac{R_1}{R_{\text{Mirror}}} \times \{R_{\text{Mirror}} \times (1 - R_{\text{Device}} - A_{\text{RCP}} - A_{\text{LCP}}) + R_{\text{Device}}\} \\ &= 1 - A_{\text{RCP}} - A_{\text{LCP}} \end{aligned} \quad (4.32)$$

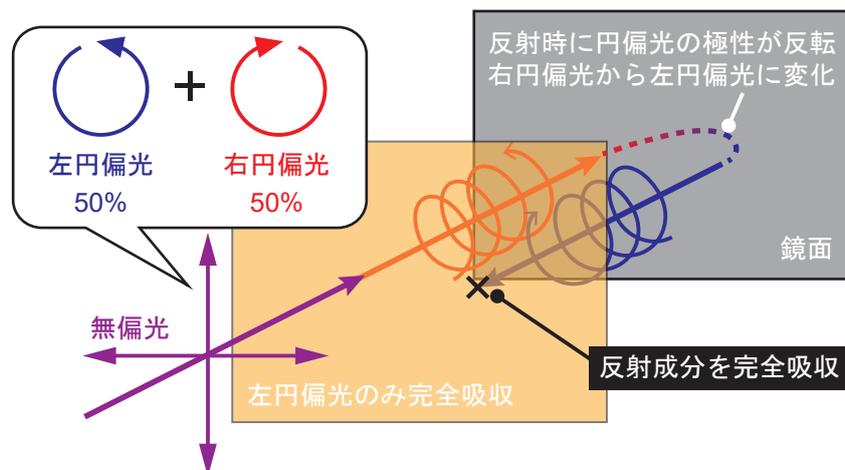


Fig. 4.32: 片側円偏光透過・片側円偏光吸収を用いた反射防止の概要．

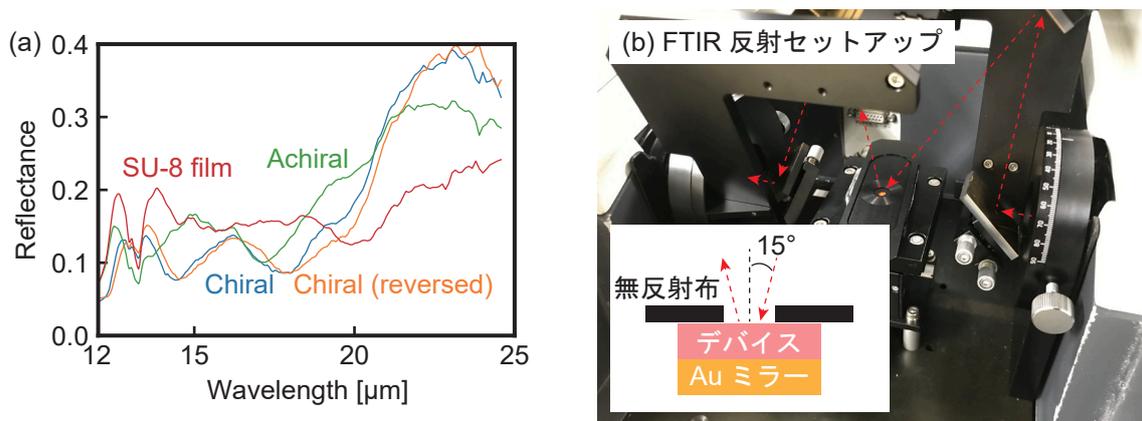


Fig. 4.33: Au ミラーの前にデバイスを配置して反射防止効果を検証.

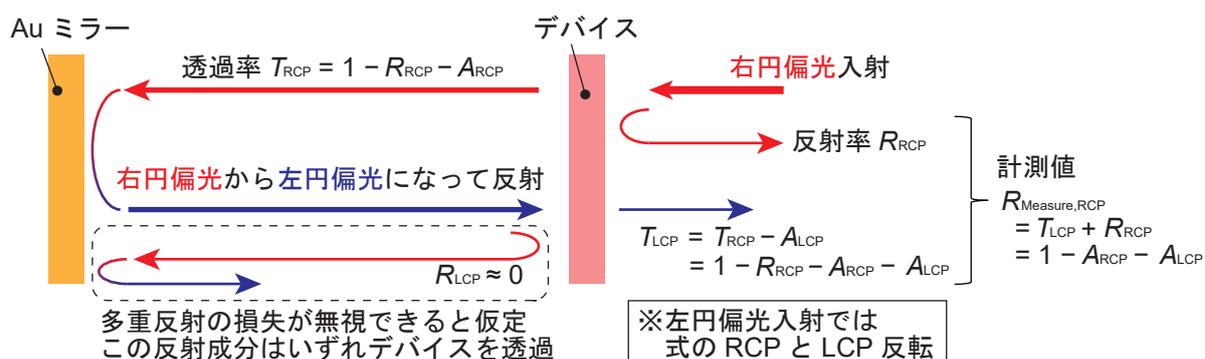


Fig. 4.34: 直線偏光ベースの正反射法で計測した場合のキラルメタマテリアルの反射率の解釈.

と表すことができる. ここで, 式 (4.32) は, Fig. 4.34 に示すような直線偏光ベースの正反射法で計測した場合のキラルメタマテリアルの反射特性に基づいて立式した. Fig. 4.34 では例として右円偏光を入射した場合を考えている. まず, 入射した右円偏光がデバイスを透過するとき, デバイスは入射光を反射および吸収するため, 透過率は次式のようなになる.

$$T_{RCP} = 1 - R_{RCP} - A_{RCP} \quad (4.33)$$

透過した右円偏光は Au ミラーによって反射されて戻ってくる. ただし, 円偏光は反射時に極性が反転するため, 強度はそのまま右円偏光から左円偏光になる. ここでは Au ミラーの反射率を基準値に計測している想定であるため, Au ミラーでの反射時の損失は式から省略した. 左円偏光に変換されて反射された光はデバイスに再入射される際に, デバイスによって反射および吸収される. このとき, 簡単のため, Fig. 4.34 に示すように Au ミラーとデバイスの間で発生する多重反射による損失が無視できると仮定する. そのため, Au ミラーからデバイスに再入射された光

はいずれ全てが透過することになり，再入射時に発生する反射率 R_{LCP} は無視することができる．再入射された光がデバイスを透過するときの透過率は次式のようになる．

$$\begin{aligned} T_{\text{LCP}} &= T_{\text{RCP}} - A_{\text{LCP}} \\ &= 1 - R_{\text{RCP}} - A_{\text{RCP}} - A_{\text{LCP}} \end{aligned} \quad (4.34)$$

この反射計測セットアップでは，デバイスが反射した成分とデバイスを透過して Au ミラーに反射されて戻って来た成分が計測されるため，最終的に右円偏光を入射した場合の計測値 $R_{\text{Measure,RCP}}$ は次式のようになる．

$$\begin{aligned} R_{\text{Measure,RCP}} &= T_{\text{LCP}} - R_{\text{RCP}} \\ &= 1 - A_{\text{RCP}} - A_{\text{LCP}} \end{aligned} \quad (4.35)$$

左円偏光を入射した場合の計測値 $R_{\text{Measure,LCP}}$ は，式の添え字の RCP と LCP を反転させることで右円偏光を入射した場合と同様の計算で計測される値を求めることができる．そのため，右円偏光と左円偏光の重ね合わせとみなすことができる直線偏光ベースの計測では，計測される反射率 R_{Measure} は次式で表される．

$$R_{\text{Measure}} = \frac{R_{\text{Measure,RCP}} + R_{\text{Measure,LCP}}}{2} \quad (4.36)$$

Fig. 4.33 (a) の計測結果は式 (4.36) の値に式 (4.30) に面積補正を行ったものが示されている．透過計測と同様に，反射計測でも右円偏光と左円偏光の重ね合わせである直線偏光ベースの値が計測されるため，**Fig. 4.7** (a) の2層ブロック Au マイクロキラル構造と (b) の反転2層ブロック Au マイクロキラル構造は同じ反射スペクトルを示すことが予想される．**Fig. 4.33** (a) より，製作した2層 Au マイクロキラル構造と反転2層 Au マイクロキラル構造は，ほぼ同じ反射スペクトルを示しており，キラルメタマテリアルとして妥当な計測結果を得られた．また，波長 14.5 μm 付近ではアキラル構造と比較して反射率が低くなる特徴が見られた．ただし，デバイスが示すそれぞれの円偏光の透過率は，最大値 100% で考えたとき，波長 12.7 μm で $T_{\text{RCP}} = 8.8\%$ および $T_{\text{LCP}} = 10.2\%$ であるため，大きな反射防止効果が期待できるものではなかった．もともと今回製作したデバイスの設計は，製作難易度の緩和を目的とした設計であり性能を追求したものではないため，動作帯域が狭い高次のモードで発生する片側円偏光透過・片側円偏光吸収に注目していた．そのため，今回製作したデバイスでは明瞭な反射防止効果は見られなかったが，例えば **Fig. 3.32** の製作デバイスよりも一回り小さいキラル構造を用いれば，強い反射防止効果が発現すると考えられる．

4.8 結論

本章では，光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの実機実証として，遠赤外領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示す2層ブロック Au マイクロキラル構造を製作し，円二色性を計測して本研究の目的である実機実証を達成した．2層ブロック Au マイクロキラル構造を製作するために，フォトリソグラフィを用いて厚さ 2 μm の厚膜マイクロパ

ターニングをする方法を確立し、それを位置合わせパターンニングして2層構造にした。このとき、2層目は1層目に対して横方向に出っ張りを持つため、2層目のパターンニングの際には2層目を支える足場が必要だった。2層目の足場を作るために、1層目の凹凸をレジストで埋め込み、平坦化した。2層目のパターンニング後に、Si 基板上に形成された2層ブロック Au マイクロキラル構造をSU-8 薄膜基板に転写して透過型のデバイスを製作した。

製作したデバイスの円二色性をTHz-TDSを用いて計測した。製作した2層 Au マイクロキラル構造は波長 $12.7\ \mu\text{m}$ で $\eta = 4.08$ 、反転2層 Au マイクロキラル構造は波長 $12.6\ \mu\text{m}$ で $\eta = -3.28$ の強い円二色性を示した。 C_4 配置のキラル構造が示す円二色性は、片側円偏光透過・片側円偏光吸収に由来するため、円二色性の計測をもって本研究の目的である光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの実機実証を達成した。

本研究では、実デバイス化を優先して取り組んできたため、設計段階ではピークの大きさや動作帯域など、片側円偏光透過・片側円偏光吸収に関する性能自体は重視していなかった。つまり、より性能のよい設計でキラルメタマテリアルを製作することで、実測においても更なる性能向上が期待できる。また、厚膜の Au ブロックパターンを製作するために、真空蒸着時には蒸着源と基板が近い条件で成膜を行ったため、斜めから入射する Au 蒸気が増え、2層ブロック Au マイクロキラル構造にバリが形成されていた。バリは片側円偏光透過・片側円偏光吸収の性能の低下につながるため、バリは無い方が望ましい。バリを無くすためには、蒸着源と基板の距離を遠ざけるなどして、Au 上記の斜めの成分を減らすことで対策可能である。バリの無いデバイスを製作することで、より強い片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性および円二色性を達成できる。本研究で使用したフォトリソグラフィではこれ以上の製作精度の達成は難しいが、より小さくて高精度なパターンニングが可能なEBリソグラフィやEUVリソグラフィなどを使用することで、より高精度にデバイスを製作できるため、片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性の性能の向上が見込める。また、より小さなキラルメタマテリアルを製作することで、可視光全域を含めた短波長で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成できる。

ここまでの取り組みで、本研究の目的である光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの実機実証を達成した。次章では、本研究の更なる発展として、より短波長である可視光領域での片側円偏光透過・片側円偏光吸収を目指し、可視光領域で強い円二色性を示す立体らせん状 Au ナノキラル構造の製作に取り組んだ。

第5章 発展：極低温 GLAD を用いたナノらせん状 Au キラル構造製作および評価

3.5 節より，光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を発現させるためには下記の2点が必要であることが分かった。

- 可視光で強い円二色性を示すキラル構造で構成されていること。
- キラル構造を 90° 回転ごとに対称になる C_4 配置にすること。

第4章の取り組みで，本研究の目的である光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの実機実証を達成した。提案方法は可視光領域にも適用可能であり，ディスプレイの視認性を向上させる薄型反射防止フィルタや3Dメガネの円偏光フィルタなどへの応用が見込める^[3,4,5]。ただし，可視光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するためには，デバイスが可視光領域で強い円二色性を示すナノスケールのキラル構造で構成されていることが必要である。そこで本章では，キラル構造の製作方法としてナノスケールの立体構造が可能なボトムアップ型プロセスである Glancing angle deposition (GLAD) を採用した。可視光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するために必要な立体らせん状 Au ナノキラル構造を製作し，可視光で強い円二色性を示すか検証した。

5.1 技術紹介：ナノサイズの立体構造の製作方法

本節ではナノサイズの立体構造の製作方法について紹介する。結論から述べると，本研究では真空蒸着法をベースにした GLAD を採用した。ただし，金属材料を用いる場合は GLAD の際にターゲット基板を極低温に冷却する必要があるため，本研究では極低温環境の GLAD に対応した環境を構築した。

GLAD は，主に誘電体を用いてナノサイズの立体構造を製作する方法として用いられてきた^[77,78]。GLAD は真空蒸着法をベースに行うため一度でターゲット基板全面にナノ構造が製作可能である。本研究においても，一度に大量に立体ナノらせん構造を製作できる方法として GLAD に注目した。主な従来方法では，**Fig. 5.1** のように，ターゲット基板に対してほぼ垂直方向から誘電体の蒸気を照射することで，最初に堆積して発生した誘電体の粒子同士が影を作るため，粒子の先端のみが堆積によって集中的に成長させていた。このとき，ターゲット基板を保持しているステージを回転させることで立体的なナノ構造を製作することができる。しかし，誘電体での実

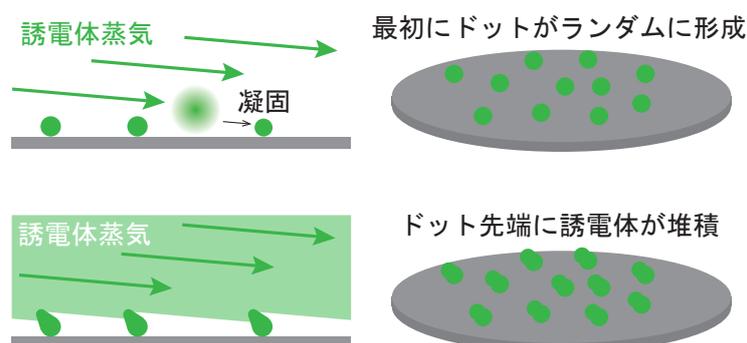


Fig. 5.1: 従来方法のほとんどが誘電体を用いた GLAD で立体ナノ構造を製作. 誘電体は凝固しやすいため常温で製作可能.

施例は多く報告されていたが、金属の中でも特に Au や Ag で実施した例はなかった。これは、加熱されて蒸発した金属がターゲットである基板に付着した際に濡れ性を示してしまい、膜を形成するか、成長した立体構造が歪んでしまうためである。この問題に対して Mark らは、GLAD による真空蒸着装置中に回転ステージに液体窒素を導入することで回転ステージごとターゲット基板を極低温に冷却し、金属蒸気がターゲット基板に接触した瞬間に凝固するようにして濡れ性の問題を解決し、**Fig. 1.3 (a)** に示したような複雑な立体構造の製作に成功した^[19]。本研究では、Mark らの方法を踏襲して、基板を極低温に冷却しながら GLAD(以降では極低温 GLAD と呼ぶ)を達成できる真空蒸着装置の構築から取り組み、立体らせん状 Au ナノキラル構造の製作に取り組んだ。

立体的なナノ構造を製作する方法として収束イオンビームおよび電子ビームを有機金属化合物に照射して化学反応を起こさせ、金属を体積させる方法がある^[23]。この方法では適切にビームを制御することによってナノスケールにおいても非常に高い精度で立体構造が製作できる。Esposito らの取り組みでも、ナノサイズの立体らせん状 Pt ナノキラル構造を製作し、可視光領域において強い円二色性を達成していた。しかし、ドットアレイなどの単純な構造に対して、立体的な構造を製作では、構造から発生する近接場の影響を受けるため、ビームの制御パラメータの最適化が必要である。デバイス製作精度は有機金属ガスの濃度にも影響を受けるため、ガス濃度に関する高精度な制御が必要である。また、ナノ構造を一つずつ製作していくため、デバイス製作速度が遅く、試作実験の1サイクルが長くなる問題もある。本研究では、特に試作サイクルの長さが問題になる可能性があり、立体らせん状 Au ナノキラル構造の製作には別の方法を採用した。

Direct laser writing (DLW) と呼ばれるマイクロスケールで 3D プリンティングが可能な技術を用いて、Gansel らによって立体らせん状の Au マイクロキラル構造が製作された例が報告されている^[1,79]。これらは導電性ポリマーをコーティングしたガラス基板の上にポジレジストを成膜し、レーザーを照射してレジストに対して立体的に描画する。このとき、特にレーザーの焦点でレジストの化学反応が促進されるため、立体パターンの製作が可能である。描画後に現像すると、内部に

らせん状の穴が形成されており，Au マイクロキラル構造を製作するための型として用いる．この型を亜硫酸ベースの Au 電解液に浸しながら電流を流すメッキプロセスで型の内部に Au を体積させ，Au のらせん構造を製作する．最後にレジストをプラズマ処理でエッチングして Au マイクロキラル構造を回収する．以上の手順で高精度の立体マイクロ構造を製作できるが，マイクロサイズの Au キラル構造は中赤外などの赤外領域で動作するため，可視光での動作を達成するためにはナノサイズで立体構造を製作することが必要である．しかし，DLW ではナノサイズの構造は製作できないため，本章の取り組みには適していない．

5.2 蒸着装置の構築

立体らせん状 Au ナノキラル構造を製作するためには，極低温 GLAD の条件を満たす真空蒸着装置が必要であるが，市販品にはその条件の装置は存在しないため，**Fig. 5.2** に示すように自作した^[24]．

極低温 GLAD の条件を満たす真空蒸着装置の要求仕様としては，サンプル基板を取り付ける回転ステージの温度が -100°C 以下になること，Au 蒸気がサンプル基板に対してほぼ垂直 (今回は 85°) の角度から照射できることである．極低温 GLAD 対応の真空蒸着装置は市販の真空蒸着装置 (SVC-700TMSG, サンユー電子) をベースに用いて構築した．サンプル基板を取り付ける回転ステージや冷却機構は **Fig. 5.3 (a)** に示す SUS ベルジャの内部に組み込んだ．ベルジャは NW40 ポートを5つ備えており，このポートを使用して内部に電源供給が可能なフィードスルーを取り付け，

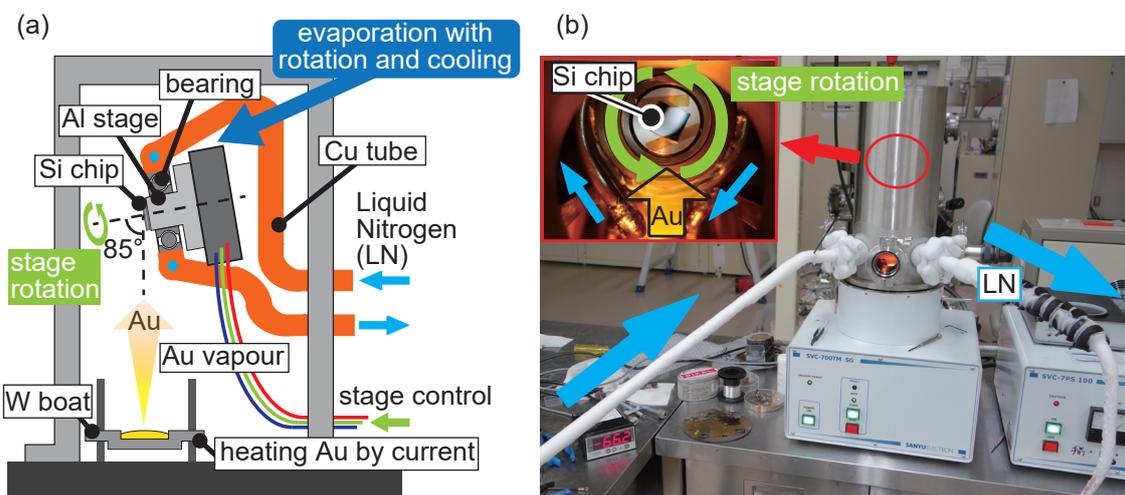


Fig. 5.2: 極低温 GLAD の条件を満たす自作真空蒸着装置．ターゲット基板を保持する回転ステージに液体窒素の配管を取り付けたベアリングを取り付け，ベアリングを経由して冷却．ターゲット基板に対してほぼ垂直の角度から Au 蒸気を照射．(a) 構築した真空蒸着装置の概要．(b) 蒸着時の様子．



Fig. 5.3: 自作真空蒸着装置の構成. (a) 回転ステージなどを取り付けるベルジャの外観. (b) 冷却用の液体窒素の配管を接合した真空・極低温対応の特殊ベアリング. (c) 回転ステージの構成. (d) 回転ステージを 85° で固定する治具や温度センサ.

液体窒素を導入するための自作フランジを導入した. Au 蒸気は蒸着装置底部にある電極に設置してあるタングステン (W) ボートに電流を流した際に発生するジュール熱で Au を加熱して発生させた. ベルジャ内部に組み込んだ回転ステージは, 真空環境対応回転ステージ (VSGSP-60YAW, シグマ光機) を使用した. 回転ステージに直接サンプル基板である Si 基板を取り付けることができなかったため, Si 基板を固定するために断面が凸字型の円柱状のアルミステージを取り付けた. アルミステージの断面を凸字型にしたのは, アルミの突起部分にベアリングをはめ込み, ベアリングの外側からベアリングごとアルミステージを冷却することで回転と極低温を両立させるためで

ある。アルミステージの突起部分に取り付けたベアリングは、宇宙環境にも対応した特殊なボールベアリング (MT2-SEB206J1ZZ1C3/0G, NTN) を用いた。Fig. 5.3 (b) に示すように、ベアリングの周囲に液体窒素を流すための銅管を巻き付け、はんだで銅管をベアリングにロウ付けして、熱を伝えやすくした。この特殊ベアリングを Fig. 5.3 (c) のように回転ステージに取り付けてある凸字型アルミステージに取り付けた。回転ステージとアルミステージは、Fig. 5.2 (a) に示すような条件になるように、Fig. 5.3 (d) のようなアルミ製の治具を製作し、Au 蒸気が入射角 85° で Si 基板上に到達するように、ベルジャ内に固定した。また、回転ステージに取り付けた凸字型アルミステージの温度を真空蒸着装置外部から監視するために温度センサを取り付けた。

以上の構成で、銅管に液体窒素を流すことでベアリングごとアルミステージを極低温に冷却し、ステージの回転機構と極低温環境の両立を達成した。Au ナノキラル構造の製作プロセスは後述するが、実際に極低温 GLAD を行っているときの様子を Fig. 5.2 (b) に示す。Fig. 5.2 (b) 左上の挿入図は、ベルジャの覗き窓から見たものである。液体窒素は銅管内を循環しており、その流れの方向は水色の矢印で示されている。

5.3 立体らせん状 Au ナノキラル構造の製作および光学フィルタ化

Fig. 5.4 に本章で製作する立体らせん状 Au ナノキラル構造で構成された光学フィルタの概要を示す。この光学フィルタは Au ナノキラル構造の作用で可視光領域で強い円二色性を示す。Fig. 5.4 の step にそって Au ナノキラル構造を製作していく。まずは、Au ナノキラル構造製作精度と制御性を向上させるために必要な PDMS ナノドットテンプレートの製作について説明する。GLAD を行う際に、ナノドットテンプレートをあらかじめ基板上に用意することによって Fig. 5.1 のようにランダムな位置にらせんが形成されて製作精度が低下することを回避できる。Fig. 5.5 に PDMS ナノドットテンプレートの製作手順を示す。Mark らが行った立体らせん状 Au ナノキラル構造の製作では、より小さい粒径のドットパターンが製作できる Au を添加したブロックコポリマーを用いて、直径 14 nm の周期的に配置されたドットテンプレートを製作していた^[19]。このドットテンプレートと同等のスケールのドットテンプレートは polystyrene-polydimethylsiloxane (PS-PDMS) のような比較的単純なブロックコポリマーでも製作可能であるため、より簡単に扱える PS-PDMS を採用した^[80]。ドットテンプレートの製作に用いる PS-PDMS は Polymer Source 社製 Poly(styrene)-b-poly(dimethylsiloxane), ω -trimethylsilyl-terminated で分子量は 47100-9000 g/mol の P6194-SDMS を選んだ。また、PS-PDMS の層分離の補助のために PS のホモポリマーを Polymer Source 社製 hydroxy-terminated polystyrene homopolymer で分子量 1500 g/mol の P2996-SOH を選んだ。

作業前に PS と PS-PDMS を酢酸 2-メトキシ-1-メチルエチル (Propyleneglycolmethyletheracetate, PGMEA) に重量比を PS:PGMEA 及び PS-PDMS:PGMEA どちらも 1:100 で溶かした。最初に、1 インチ角に割った Si ウェハを超純水ですすいで表面のパーティクルを落とした後に、コンパクトエッチャーで O_2 プラズマを 50 W の出力で 5 min かけて Si 基板表面を OH 基で終端させて親水化した。プラズマ処理が終わった後、Si 基板表面に PGMEA に溶かした PS のホモポリマーを 2000 rpm の速さで 30 s スピンコーティングした。スピンコーティングした Si 基板をオープンを用いて

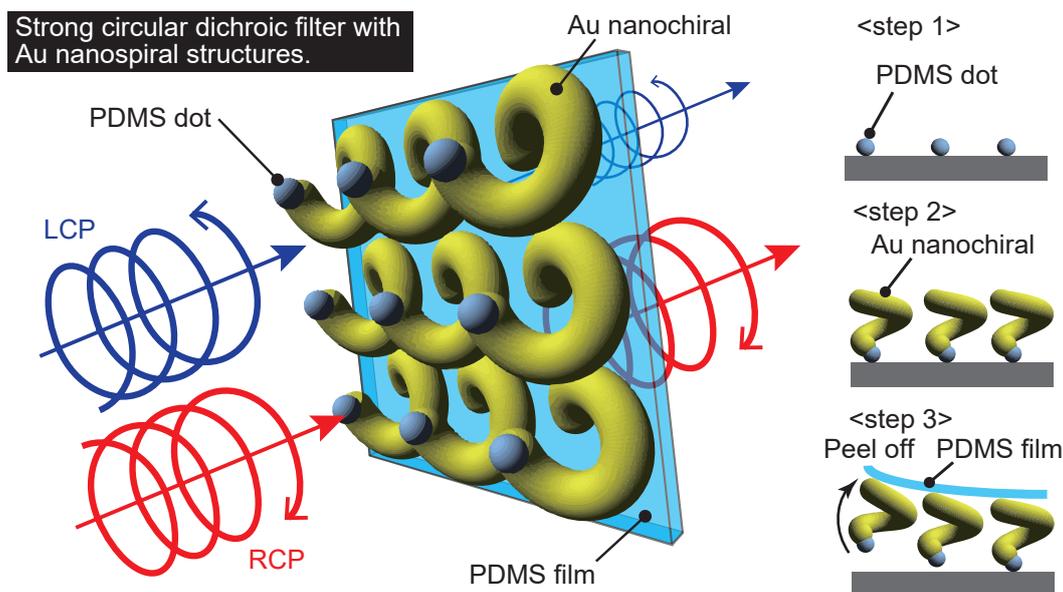


Fig. 5.4: 立体らせん状 Au ナノキラル構造の製作および光学フィルタ化の概要. < step1 > Si 基板表面にドットテンプレート製作. < step2 > 極低温 GLAD で立体らせん状 Au ナノキラル構造製作. < step3 > PDMS 薄膜基板に立体らせん状 Au ナノキラル構造を転写して透過型のフィルタ化.

200°C で 10 min 加熱した. このとき, 基板表面と PS ホモポリマーの双方が OH 基で終端しているため, H_2O を発生させた後に O で共有結合した. 加熱後に PGMEA ですすいで余分な PS を落として, Si 基板表面に薄く PS がコーティングされている状態にした. この上から PGMEA に溶かした PS-PDMS を 1500 rpm で 30 s スピンコーティングし, 150°C で 30 min 加熱した. このとき, PS-PDMS が PS と PDMS に層分離し, PDMS が凝集して球を形成した. ただし, 分離した PDMS が形成する構造の形状や大きさは PS と PDMS の配合比率によって決まる. 加熱後, 表面にも分離した PDMS が薄く膜を形成するため, O_2 プラズマを 50 W で 2 s かけて表面の PDMS 膜を除去した. 表面の PDMS 膜を除去した後, O_2 プラズマを 10 W で 60 s かけて PS をエッチングすると PDMS の球が露出し, 直径 20 nm のドットが 40 nm のピッチで周期配置された微細な凹凸のテンプレートとなった. PS-PDMS を Si 基板にスピンコーティングする前に PS を Si 基板上にスピンコーティングしたのは, PDMS が PS-PDMS の層分離の際に移動しやすくして, 短時間の加熱で安定した球の形成をさせるためである. PDMS は PS と比較して表面エネルギーが低いため, 層分離の際に Si 基板表面を濡らすように動いてしまい, 球を形成するまでに 10 時間以上の長い時間を要してしまうことや, 球の形成自体が上手くいかないことがある. そこで, PDMS が Si 基板表面を濡らすのを防ぐために, Si 基板表面を PS ホモポリマーでコーティングする方法が良く用いられる. 層分離の際, PS ホモポリマーは Si 基板表面と強く結合しているため, PDMS と入れ替わって PDMS が Si 基板表面を濡らすようなことは起こらず, 安定した PDMS 球の形成が行わ

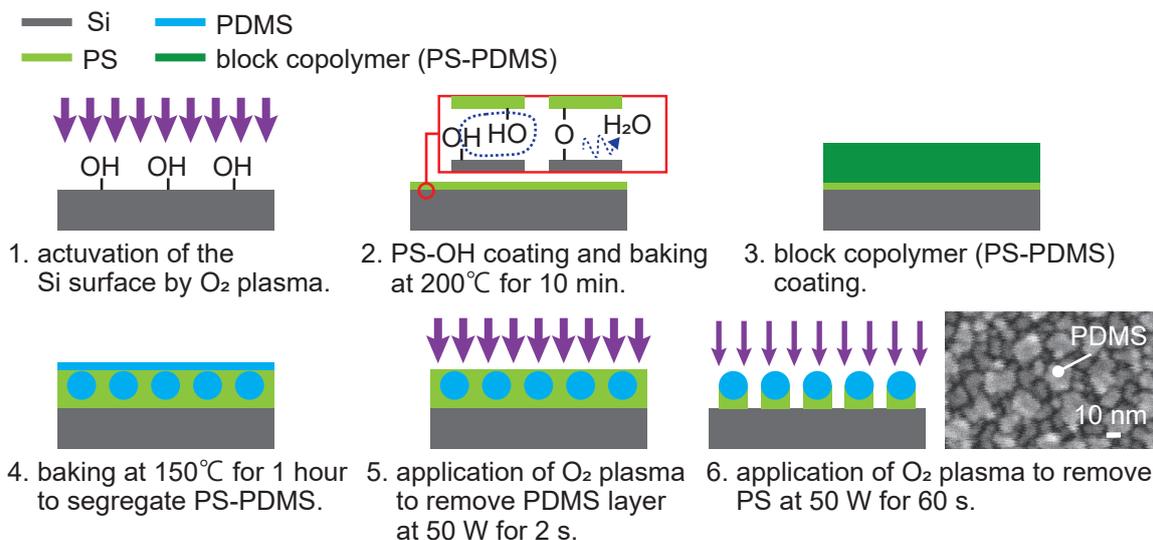


Fig. 5.5: ブロックコポリマーを用いた PDMS ナノドットテンプレートの製作手順.

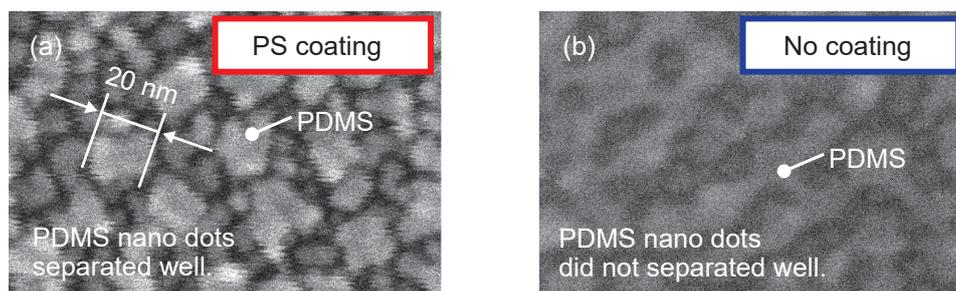


Fig. 5.6: 製作した PDMS ナノドットテンプレートの SEM 画像. (a) PS コーティングした場合は PDMS ナノドットが上手く形成. (b) PS コーティングしない場合は PDMS ナノドットが上手く形成されず.

れる. **Fig. 5.6** (a) に PS コーティングした Si 基板, (b) に PS コーティングしていない Si 基板, それぞれに対して PS-PDMS を用いてドットテンプレートをパターニングした SEM 画像を示す. この観察結果からも PS コーティングした条件の方が, より安定して層分離が行われていることが分かった.

Si 基板の上に製作された PDMS ナノドットテンプレートは, GLAD の際に Au 蒸気を Si 基板のほぼ真横から入射すると, PDMS ナノドットが Au 蒸気に対して影を作る. このとき, **Fig. 5.7** (a) に示すように, PDMS ナノドットが作る影の長さを L とすると, 次式のようになる.

$$L = \frac{h}{\tan \theta_{Au}} \quad (5.1)$$

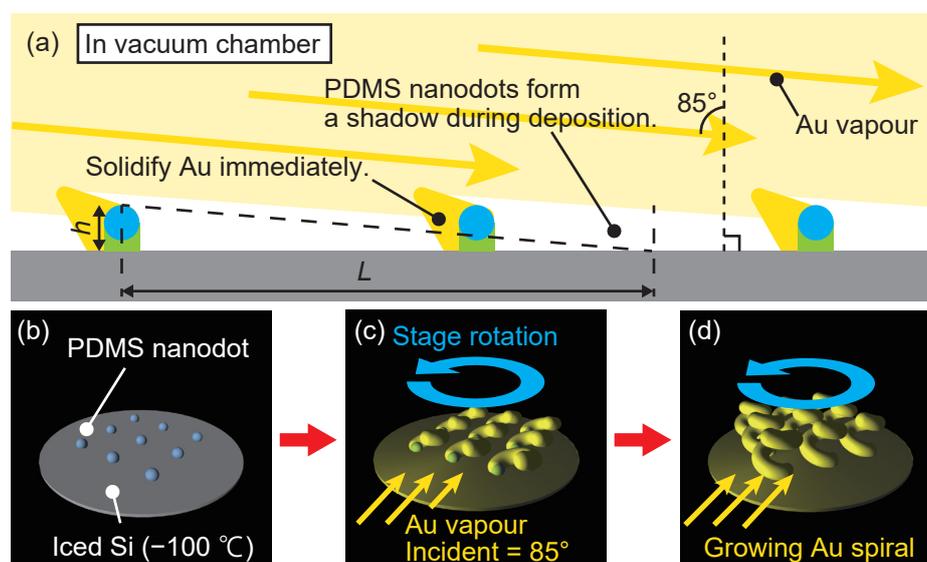


Fig. 5.7: PDMS ナノドットテンプレートに対する極低温 GLAD の様子. (a) ほぼ垂直の角度から Au 蒸気を照射した場合ドット同士が影を形成し、ドット先端に Au が集中して堆積. (b)-(d) ドット先端に Au が堆積するためステージを回転させると立体らせんが形成される.

ここで、 θ_{Au} は Au 蒸気が Si 基板に入射される角度、 h は PDMS ナノドットの高さである。PDMS ナノドットの直径は 20 nm であるため、書くナノドットが作る影の距離 L を考慮すると、 $80^\circ < \theta_{Au} < 87^\circ$ 程度が妥当であると考えられ、本研究では Au 蒸気の入射角度を 85° とした。PDMS ナノドットテンプレートを持つ Si 基板を極低温に冷却しながら GLAD をすると、PDMS ナノドットの先端に集中して Au が堆積して構造が成長していく。そのため、極低温 GLAD をしている最中に Si 基板を保持しているステージを回転させると、**Fig. 5.7** (b)-(d) のようにらせん状に Au が成長していく。

蒸気の手順で実際に立体らせん状 Au ナノキラル構造を製作した。極低温 GLAD プロセスはステージ温度が -100°C 以下のときに開始した。Si 基板を取り付けている回転ステージの回転速度は 0.34 rpm、Au の蒸着時間は 180 s、蒸着速度は 0.4 nm/s とした。ただし、蒸着速度は膜厚を蒸着時間で割った値である。極低温 GLAD の後、Si 基板上に直径 70 nm の Au ナノスパイラル構造が形成された (**Fig. 5.8** (a))。Au ナノキラル構造の形状は、主に成膜速度とステージ回転速度を変えることで調整可能であり、例えば、ステージ回転速度を遅くすると、らせんの直径が大きくなる^[81]。本研究において反射防止フィルタを達成するために使用する立体らせん状 Au ナノキラル構造は 1 巻き未満のらせん構造を想定しているため、この試作ではステージを 1 回のみ回転させた。そのため、形成された Au ナノキラル構造は 1 巻きであった。極低温 GLAD の際にステージの回転方向を反対方向に変えると、らせんの向きは逆向きになった。

製作した Au ナノキラル構造の円二色性を計測するために、Au ナノキラル構造を PDMS 薄膜に

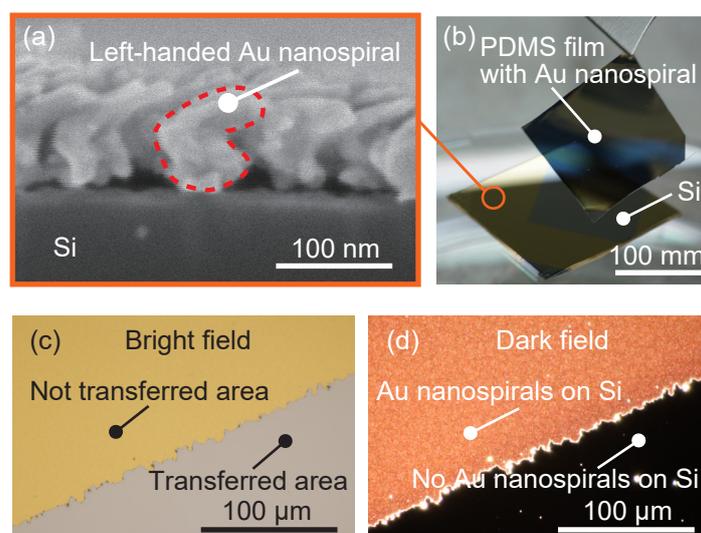


Fig. 5.8: 立体らせん状 Au ナノキラル構造の SEM 画像や転写の様子. (a) 製作した立体らせん状 Au ナノキラル構造の SEM 画像. (b) Au ナノキラル構造を PDMS に転写. (c) 転写後の基板表面を顕微鏡で観察. (d) 転写後の基板表面を暗視野検鏡で観察.

転写した. PDMS は粘性が低いことから微細な構造に対しても回り込み, 硬化後も非常に柔軟であるため, MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 分野においてよく用いられる. 本研究でも, 可視光全域で透過率が高く, 異方性を持たない特性に注目して, Au ナノキラル構造を転写する薄膜基板に採用した. PDMS 薄膜は次の手順で製作した. PDMS の主剤と硬化剤を 10:1 の体積比率で混合し, 1 時間真空デシケーター中で脱泡を行った. 3 cm 四方のカバーガラス上に PDMS を垂らして 1000 rpm でスピンドコーティングした. オープンを用いて 130°C で 2 時間加熱した. メスを用いて必要面積をガラス基板から切り取りとって PDMS 薄膜を製作した. 製作した PDMS 薄膜を Si 基板上の Au ナノキラル構造の上に乗せた. このとき, PDMS の自己吸着によって Au ナノキラル構造が PDMS に吸着するため, PDMS フィルムを持ち上げると Au ナノキラル構造が PDMS 薄膜に転写されていた (Fig. 5.8 (b)). 通常は Au と PDMS 間の結合力が小さいため, Au に表面処理を行わない場合は大面積の安定した転写が難しいことが多い. しかし, 本手法においては, 極低温環境下で Au の蒸着を行ったため, Au と Si 間の結合力が非常に小さかったことや, PDMS ナノドット上に Au ナノキラル構造が形成されていたことから基板との接触面積が非常に小さかったため, PDMS の自己吸着のみで Au ナノキラル構造を転写することができた. Fig. 5.8 (c) より, 転写後の Si 基板の様子を観察してみると, 転写された領域の Si 基板には Au が残っていないように見えた. そこで, Si 基板に Au が残っていないことを確認するために, 暗視野モードで Si 基板表面を観察した. Fig. 5.8 (d) より, 暗視野モードでは Au 粒子などのナノ構造を観察すると橙色の強い散乱光が観察されるため, Au ナノ構造の有無が判別しやすい. Si 基板表面が黒くなっていることから, 散乱光が発生しておらず, ほとんど取りこぼしなく Au ナノキラル構造が

PDMS 薄膜に転写されていることが確認できた。

Au ナノキラル構造を PDMS 基板に転写する方法として、Au ナノキラル構造がある Si 基板の上に硬化前の PDMS をスピコーティングする方法も検討したが、PDMS を硬化後、PDMS 薄膜を剥がす際に、Au ナノキラル構造の多くが Si 基板に残ってしまい、安定して転写することができなかった。さらに、PDMS への転写に失敗した Au 名のキラル構造をスコッチテープで回収しようと試みたが、PDMS をコーティングする前は簡単に剥がすことが出来ていた Au ナノキラル構造が、Si 基板から剥がれなくなっていた事から、Si 基板と Au ナノキラル構造の間に強い吸着力が発生していたことが分かった。これは、PDMS が Au ナノキラル構造の間に入り込んで、PDMS の表面張力によって Si 基板と金ナノキラル構造の間の吸着力が大きくなってしまったためだと考えられる。

5.4 円偏光応答性の検証

5.3 節で製作した Au ナノキラル構造を持つ薄膜デバイスの透過光から可視光領域における円二色性を評価した。強い円二色性を達成することは片側円偏光吸収特性を用いた反射防止フィルタを達成するうえで必要条件である。円二色性の計測には日本分光の円二色性分散計 (J-720W) を用いた。円二色性分散計はサンプルに直線偏光を照射し、透過光から旋光度と左右円偏光の透過強度の偏りを計測する装置である。ここでは、円二色性 (Circular dichroism, CD) は式 (2.75) で定義されている透過した偏光成分の楕円率 η を評価指標としている。

5.4.1 複屈折の影響

Fig. 5.9 (a)-(c) に円二色性計測のセットアップを示す。円二色性を測定する薄膜デバイスにおいて Au ナノキラル構造が配置されていない方の面を石英ガラスセルに貼り付けた (**Fig. 5.9** (a))。デバイスを張り付けた石英ガラスセルを円二色性分散計の専用のホルダに固定した (**Fig. 5.9** (b))。このとき、石英ガラスセルの突起部分がホルダの金属部分に触れるときの角度を $\theta = 0^\circ$ とした。薄膜デバイスを設置したホルダを、円二色性分散計のレーン上に設置して、周辺光が入らないように蓋をしてから円二色性を計測した。測定波長は 300-800 nm で、波長間隔は 0.1 nm、積算回数は 3 回とした。デバイスが持つ直線性の複屈折を考慮するために、デバイスの表と裏、 $\theta = 0^\circ$, 90° それぞれの組み合わせの条件で円二色性を計測した。

Fig. 5.9 (d) に円二色性の計測結果を示す。同一角度における表裏の円二色性はほぼ値を示していることが確認できた。この結果は、キラル構造が相反性を示し、表と裏どちらからの光の入射であるかに関わらず特定の方向の円偏光に強く作用する特徴と整合した。 $\theta = 0^\circ$, 90° それぞれの円二色性の比較において、直線性の複屈折により計測結果にアーチファクトが発生していることが確認できた。これは、製作した Au ナノキラル構造が同じ方向を向いていることから、誘電率の直行成分に偏りが生じていることが原因であると予想される。そこで以降の計測では、直線性の複屈折によるアーチファクトの影響を軽減するために、デバイスの表と裏、 90° 傾けた状態の

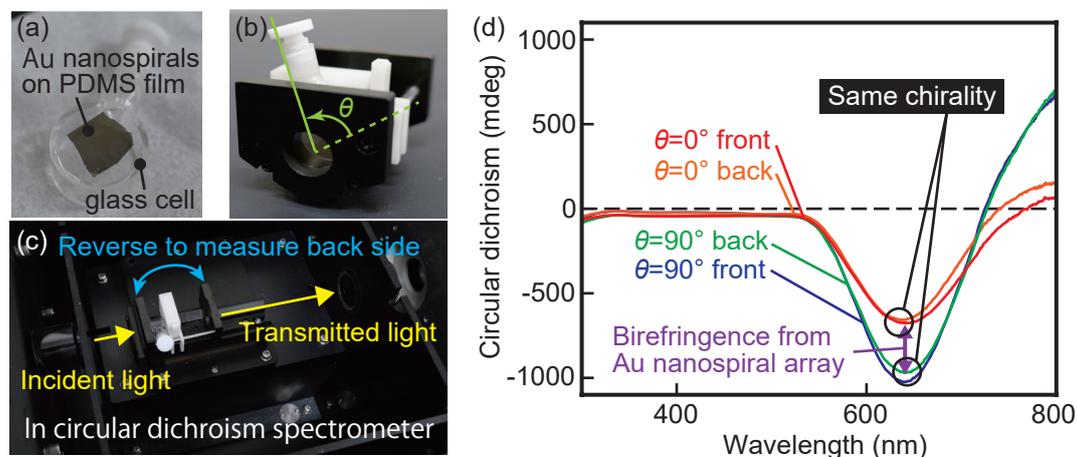


Fig. 5.9: Au ナノキラル構造が持つ複屈折と円二色性の計測. (a)-(c) 計測セットアップ. (d) 各角度および表裏からの計測値.

表と裏から光を入射した場合の4パターンの計測結果を平均してデバイス特性を評価した. 複屈折によるアーチファクトは回転に依存しない成分も含まれるため, 厳密にはアーチファクトを完全には除去できないが, 適切に回転平均をとればアーチファクトは無視できるスケールまで小さくなる^[82, 83].

5.4.2 Au ナノキラル構造の巻き方向と円二色性

Fig. 5.10 に, 左巻きまたは右巻きにそれぞれ製作した Au ナノキラル構造と, 比較対象として平らな Au の薄膜における, 円二色性の透過計測の結果を示す. **Fig. 5.10 (a)** は左巻きの Au ナノキラル構造の SEM 画像, **Fig. 5.10 (b)** は右巻きの Au ナノキラル構造の SEM 画像, **Fig. 5.10 (c)** は Au ナノキラル構造や Au 薄膜を持つ薄膜デバイスの円二色性の計測値, **Fig. 5.10 (d)** は左巻きの Au ナノキラル構造の上面からの SEM 画像, **Fig. 5.10 (e)** は右巻きの Au ナノキラル構造の上面からの SEM 画像である. **Fig. 5.10 (c)** より, 平らな Au の薄膜では円二色性は発現しないことが確認できた. また, Au ナノキラル構造に関しては, 巻き方向に応じて対称な円二色性を示すようなキラル構造特有の傾向が見られた. この結果から, 製作した薄膜デバイスの Au のナノ構造がキラリティを発現していることが確認できた. 円二色性の強度は, 左巻きの Au ナノキラル構造は波長 630 nm で -830 mdeg のピークを示し, 右巻きの Au ナノキラル構造は波長 742 nm で 518 mdeg のピークを示した. ステージ回転方向以外は同じ条件で製作した Au ナノキラル構造の円二色性が厳密に対称とならなかったのは, 極低温 GLAD において蒸着の際に, 蒸着速度が時間ごとに均一でなかったため, キラル構造の形状が右巻きと左巻きで厳密に対称にならなかったためだと考えられる. しかし, SEM 画像から見られる立体らせん的な特徴と, おおよそ対称な円二色性から, 狙ったスケールで Au ナノキラル構造を製作出来たと言える. また, この Au ナノキ

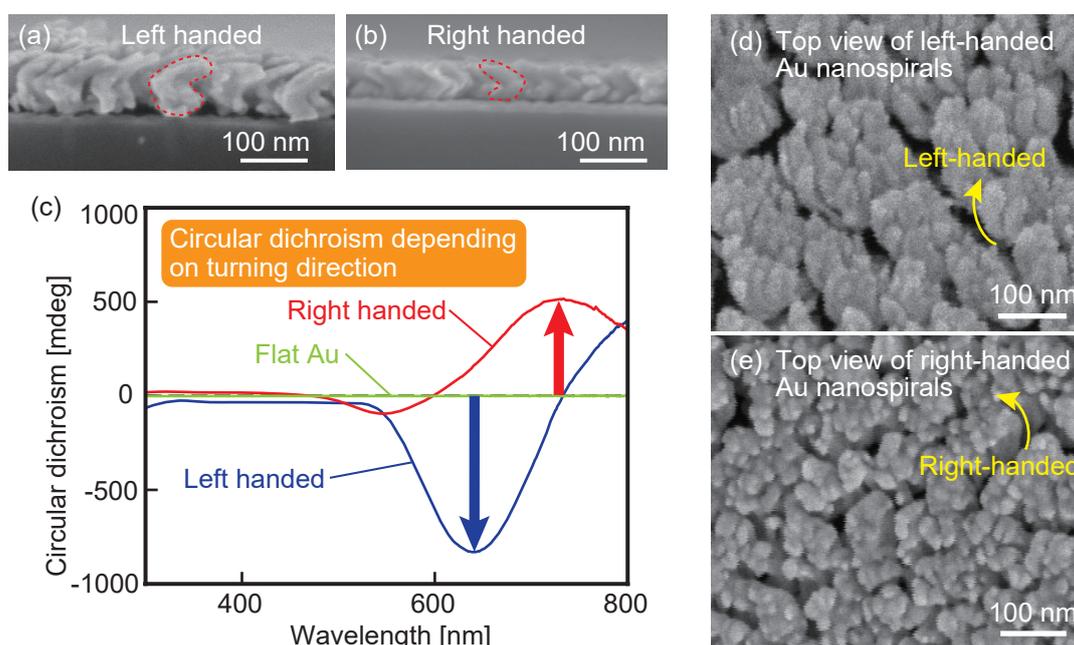


Fig. 5.10: Au ナノキラル構造の巻き方向と円二色性の関係. (a) 左巻き Au ナノキラル構造の横断面 SEM 画像. (b) 右巻き Au ナノキラル構造の横断面 SEM 画像. (c) 円二色性の計測値. (d) 左巻き Au ナノキラル構造の上面 SEM 画像. (e) 右巻き Au ナノキラル構造の上面 SEM 画像.

ラル構造は反射防止フィルタを達成するうえで必要条件である可視光領域での強い円二色性を達成していた

5.4.3 Au ナノキラル構造製作時のドットテンプレートの重要性

極低温 GLAD の際に、**Fig. 5.11** (a) にドットテンプレートあり、(b) にドットテンプレートなしでそれぞれ製作した Au ナノキラル構造の SEM 画像を示す。これらの SEM 画像より、ドットテンプレートを使用しなかった条件では、Au ナノキラル構造同士がランダムな位置に形成されるためか、構造同士が結合して大きな塊となり、製作精度が低下していることがわかる。そのため、Mark らも同様の主張をしているが、Au を用いた極低温 GLAD の際にはドットテンプレートを使用することが重要である^[19]。それぞれの Au ナノキラル構造における円二色性の計測結果を**Fig. 5.11** (c) に示す。ドットテンプレートの有無に関わらず、Au ナノキラル構造は可視光領域において円二色性を示した。ドットテンプレートの有無の条件で比較すると、ドットテンプレート有りの条件は、ドットテンプレート無しの条件より 17 倍以上強い円二色性を示していた。この結果より、光学特性においても Au ナノキラル構造を製作する際にドットテンプレートを使用することが重要であることが分かった。

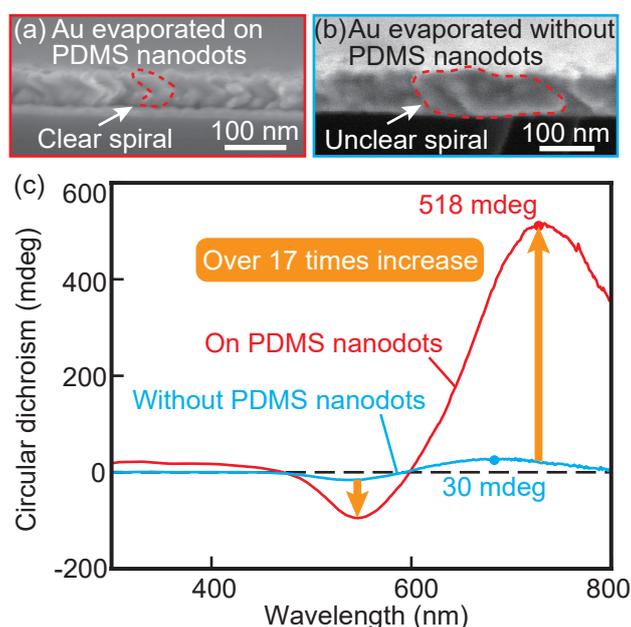


Fig. 5.11: Au ナノキラル構造製作時のドットテンプレートの重要性. (a) ドットテンプレートありの Au ナノキラル構造の SEM 画像. (b) ドットテンプレート無しの Au ナノキラル構造の SEM 画像. (c) 円二色性の計測値.

5.5 考察・結論

本章では、本研究において発展的な取り組みとして、可視光領域で強い円二色性を示す立体らせん状 Au ナノキラル構造の製作に取り組んだ。製作した立体らせん状 Au ナノキラル構造は可視光である波長 630 nm で円二色性 -830 mdeg を示し、Mark らの論文の付録で評価されているガラス基板上に製作した立体らせん状 Au ナノキラル構造が持つ ± 800 mdeg 程度の円二色性と同等だった^[19]。そのため、光学特性からも立体らせん状 Au ナノキラル構造がうまく製作できていたことがわかった。製作した立体らせん状 Au ナノキラル構造は、第3章のシミュレーションの構造と同等のスケールだった。Fig. 5.12 に示すように製作した立体らせん状 Au ナノキラル構造を C_4 配置にすると、可視光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を発現することが見込める。Au ナノキラル構造の位置制御技術として、溝のテンプレートを持つ基板と液体の表面張力を利用したナノ粒子の自己組織的配置技術がある^[84, 85, 86, 87]。この自己組織化の方法は大きく分けて二通りある。一つは、溝のテンプレートを持つ基板の上にナノ粒子が分散している液体を這わせることで、液体中のナノ粒子が溝のテンプレートに引っかかり、ナノ粒子の配置の位置を制御する方法である^[84, 85, 86]。もう一つは、平らな基板上にナノ粒子を分散させた液体を垂らし、上から微細な溝のテンプレートを持ったスタンプを押し付けて、液体を乾燥させることでナノ粒子の位置を固定する方法である^[87]。Au ナノキラル構造の位置制御には、二つの方法のうち前者である溝テ

ンプレートと液体の自己組織化が適していると考えた。特に、Ni らの方法では、複数種類のナノ粒子をそれぞれ別のタイミングで自己組織的配置を行い、同じ溝の中に配置の順番まで制御して配置している^[84]。Ni らの方法を踏襲して、十字型の溝を持ったテンプレートと液体を用いた自己組織化を用いた場合のイメージを Fig. 5.13 に示す。ここでは、Au ナノキラル構造の C_4 配置を達成するために、4 方向からそれぞれ自己組織的配置を行うことを想定している。Si 基板上に立体らせん状 Au ナノキラル構造を C_4 配置したあと、Fig. 5.8 (b) のように PDMS に転写することで透過型のフィルタ化ができる。PMDS は可視光領域で非常に透明度が高いため、PDMS 薄膜上に C_4 配置の立体らせん状 Au ナノキラル構造を配置することで、可視光領域で動作する片側円

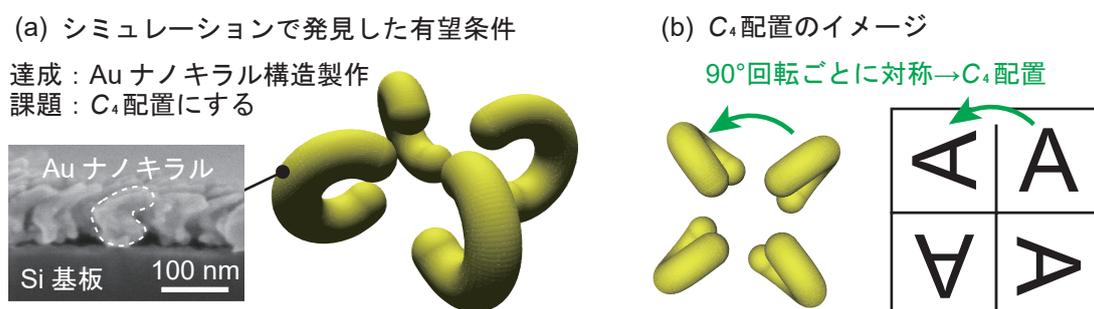


Fig. 5.12: 立体らせん状ナノキラル構造を C_4 配置にすることで可視光で片側円偏光透過・片側円偏光吸収が得られる見込み。(a) シミュレーションの有望条件は製作した立体らせん状 Au ナノキラル構造と同じスケール。(c) C_4 配置のイメージ。

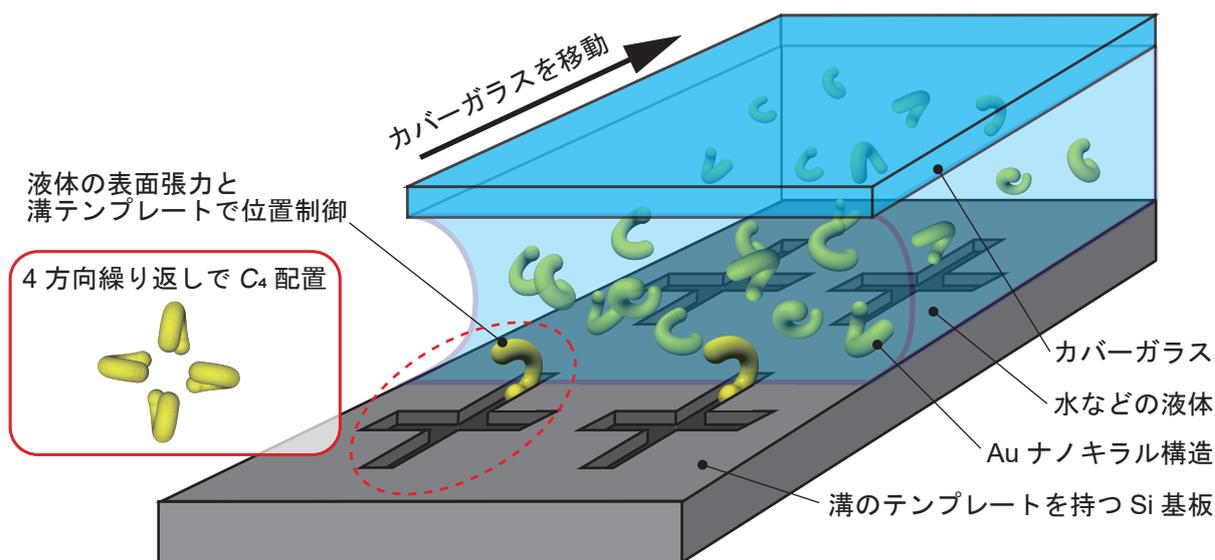


Fig. 5.13: 液体と溝テンプレートを用いた自己組織化による Au ナノキラル構造の C_4 配置。

偏光透過・片側円偏光吸収フィルタを達成できる。液体の表面張力を用いた自己組織化以外にも立体らせん状 Au ナノキラル構造を C_4 配置にする方法として DNA 折り紙を用いた自己組織化も有望である^[36]。DNA 鎖に立体らせん状 Au ナノキラル構造を C_4 配置に結合するように設計することで、片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示す粒子状のユニットを製作できると考えられる。

第6章 結論および将来展望

6.1 本研究の結論

本研究では、光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの実機実証に取り組んだ。本研究の結論を述べるにあたり、本研究の取り組みの概要を振り返る。

キラルメタマテリアルに関する電磁気的な振る舞いの理論的検討から、光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するためには、光領域で強い円二色性を示すキラル構造を C_4 配置することが必要であることがわかった。そこで、可視光領域で強い円二色性を示す立体らせん状 Au ナノキラル構造を 90° 回転ごとに対称になる C_4 配置にすることで、従来では達成されてこなかった可視光領域をカバーした片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成できることを発見した。シミュレーションを用いて立体らせん状 Au ナノキラル構造の形状や配置などのパラメータと片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性の関係を調査した。重要なパラメータとして、Au ナノキラル構造のらせん内側半径が実効的な共鳴長に大きく寄与しており、らせん内側半径を小さくすることで動作波長が短くできることを発見した。可視光領域でも特に短波長である紫や青などの光に対して動作するためには、Au ナノキラル構造のらせん巻き数を小さくすることや、ナノキラル構造を構成している金属材料を誘電率が高い Al に変更することが有効であることがわかり、可視光領域全域をカバーした動作が可能であることを示した。立体らせん状 Au ナノキラル構造のパラメータに関する知見を活用して、キラル構造を簡略化し、実デバイス化に有利な設計に取り組んだ。実デバイス化に有望なキラル構造として、 C_4 配置の2層ブロック Au マイクロキラル構造を設計し、フォトリソグラフィを用いて実デバイス化した。製作した2層ブロック Au マイクロキラル構造は遠赤外領域で deg オーダーの強い円二色性を示した。 C_4 配置のキラル構造では、円二色性は片側円偏光透過・片側円偏光吸収に由来することが理論的に分かっており、円二色性の計測をもって本研究の目的である光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルの実機実証を達成した。

本研究の更なる発展として、可視光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するために必要な、可視光領域で強い円二色性を示す立体らせん状 Au ナノキラル構造の製作に取り組んだ。立体らせん状 Au ナノキラル構造の製作には真空蒸着法をベースにした極低温 GLAD を採用した。極低温 GLAD の要求仕様を満たす真空蒸着装置は市販品には無かったため、極低温 GLAD に対応した真空蒸着装置の構築から取り組んだ。構築した真空蒸着装置を用いて立体らせん状 Au ナノキラル構造を製作した。製作した立体らせん状 Au ナノキラル構造は可視光である波長 630 nm で

円二色性 -830 mdeg を示し、先行研究である Mark らの立体らせん状 Au ナノキラル構造が示す ± 800 mdeg 程度の円二色性と同等だった^[19]。そのため、可視光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するために必要な、可視光領域で強い円二色性を示す立体らせん状 Au ナノキラル構造の製作を達成した。

6.2 今後の展望

本研究の取り組みによって、光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示す円偏光フィルタを実現できる見込みがあることが示された。光領域において円偏光フィルタが存在しない波長帯があり、例えば中赤外よりも長波長領域では円偏光を抽出できるフィルタが存在しない^[16]。本研究のキラルメタマテリアルは、構造をマイクロサイズで製作することで中赤外よりも長波長領域で動作するため、長波長領域において新たな円偏光素子として応用できる。また、元々円偏光フィルタが存在する可視光領域では、提案方法は従来方法よりも 2-3 桁薄いナノスケールの薄さの円偏光フィルタを実現できる可能性があり、折り畳みスマートフォンなどの曲面ディスプレイに適した反射防止フィルタに応用できる。

本研究の実デバイス製作では、デバイス製作難度の制約から、片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性の強さや動作帯域などを最大化したものではないため、デバイス設計の工夫やデバイス製作精度の向上などで性能向上が見込める。遠赤外領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収特性を実機実証したが、赤外領域と可視光領域は同じ動作原理であるため、遠赤外領域の設計論は可視光領域にも適用できる。可視光領域での動作に適したキラル構造として、本研究で行った発展的な取り組みでは立体らせん状のキラル構造を採用したが、2層ブロックキラル構造のように、リソグラフィなどのトップダウン型プロセスで製作したものでも良い。可視光領域で動作するためには、数十 nm スケールの複数層パターンニングが必要であるが、既存の技術でも、EB リソグラフィや EUV リソグラフィを使用することで数十 nm より小さいパターンニングが可能である。特に EB リソグラフィでは高精度なナノスケールのアライメントを達成した例が複数存在する^[2, 59, 60, 66, 67]。ディスプレイの反射防止フィルタへの応用を考えると、1度のパターンニングで大面積にパターンを形成できることが望ましい。リソグラフィなどのトップダウン型プロセスでは数 m 四方の大面積へのパターンニングが可能であるため、リソグラフィで製作可能である点は産業的に有利に働く。例えば EUV リソグラフィでは、光の干渉やマスクパターンを使用してレジストにパターンを転写するため、将来的にはフラットパネルディスプレイ製造装置のように数 m 四方の大面積へのパターンニングができる可能性がある^[88, 89]。また、一つのフィルタで可視光全域をカバーした片側円偏光透過・片側円偏光吸収を達成するためには、ピーク波長が異なる複数種類のキラル構造を組み合わせて動作波長帯域を拡張する必要がある。近年では、AI を用いた条件探索が発展しており、より製作しやすい条件で目的的性能を得られる条件を探索できる^[90, 91]。以上を踏まえて、本研究で実機実証したキラルメタマテリアルは、これまで円偏光フィルタが無かった波長帯で動作する円偏光フィルタや、薄型で高性能な円偏光フィルタを実現できるポテンシャルを秘めている。

6.2.1 将来展望具体例：薄型反射防止フィルタ

近年、有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)などの自発光素子の発展により、ディスプレイの薄型化が進んでおり、スマートフォンやタブレットをはじめとしたスマートデバイスの薄型化が進んでいる。次世代の薄型スマートデバイスとして、折りたたみ可能化が求められている。これまでもフォルダブルスマートフォンなど、**Fig. 6.1 (a)** 折りたたみ可能なスマートデバイスが登場しているが、**Fig. 6.1 (b)** に示すように、ディスプレイが硬く、曲げ半径が大きいためディスプレイの曲げを逃がす機構が必要である。しかし、ディスプレイの曲げを逃がすための空洞が大きくなってしまふ場合、折りたたみ時の末端が分厚くなってしまふ問題があり、ディスプレイの曲げ半径を小さくすることが求められている。一般的に曲げ半径は、曲げる対象の厚さと1次の反比例の関係があり、薄くなるほど小さくなる。そのため、ディスプレイ各層を薄型化することで、折り畳み時の曲げ半径を小さくできる。本研究で示した片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアルは、ナノスケールの薄さであるため、この問題の解決に貢献できる。

有機ELはカラーフィルタなどを必要としないため、薄型ディスプレイに有望であるが、有機EL自体の反射率が高く、画面の視認性を確保するためには反射防止フィルタを導入することが必要である^[5]。従来から用いられてきた薄型ディスプレイの視認性向上に適した反射防止フィルタの原理を**Fig. 6.2 (a)** に示す。例として、鉛直方向の直線偏光を完全吸収し、水平方向の直線偏光を完全透過する直線偏光子と、4分の1波長板($\lambda/4$ 板)を用いた場合を仮定する。一般的に、太陽などの自然光は電場成分がランダムな方向を向いた無偏光であるとされている。無偏光が直線偏光子を透過する際に鉛直方向成分が吸収され、水平方向成分のみが透過する。透過した水平成分の直線偏光は $\lambda/4$ 板で円偏光に変換される。直線偏光と $\lambda/4$ 板の光軸の組み合わせによって右円偏光に変換されるか左円偏光に変換されるか変化するが、反射防止を達成するうえではどちらに変換されても良い。**Fig. 6.2 (a)** では $\lambda/4$ 板は左円偏光に変換されている。 $\lambda/4$ 板を透過した左円偏光は、発光層などで反射されて戻ってくる。ただし、円偏光は反射される際に極性が反転するため、左円偏光から右円偏光になる。反射して戻って来た右円偏光は $\lambda/4$ 板を透過する際に水平方向の直線偏光に変換される。 $\lambda/4$ 板を透過した水平方向の直線偏光は直線偏光子に吸収され、反射

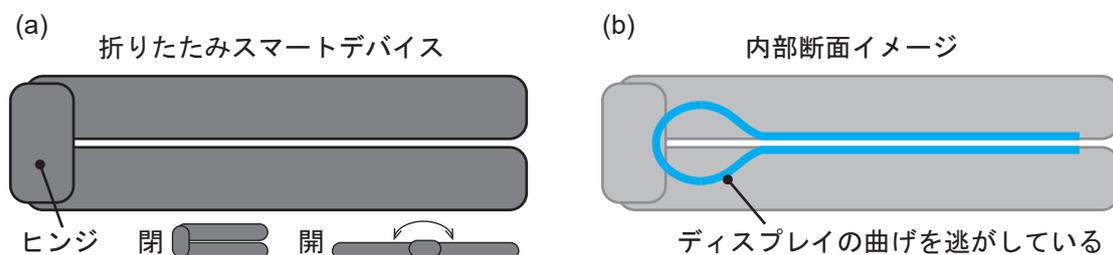


Fig. 6.1: 従来の折りたたみスマートデバイスの問題点。(a) 折り畳みスマートフォンを折り畳んだときのイメージ。(b) 折り畳んだ内部ではディスプレイの曲げを逃がす機構が必要。

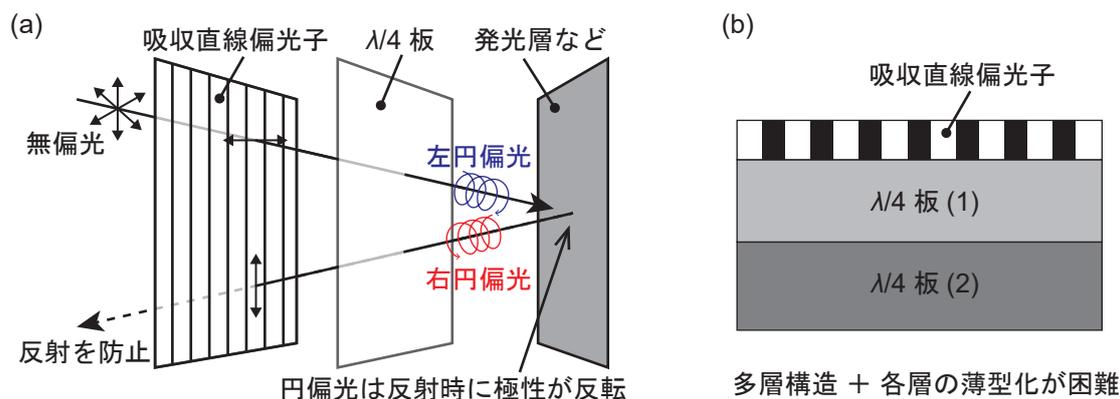


Fig. 6.2: 従来から用いられてきた薄型反射防止技術. (a) 反射防止フィルタの原理. (b) 従来の反射防止フィルタは直線偏光子と $\lambda/4$ 波長板の多層構造で構成されており薄型化が困難.

防止が達成される. 従来では, この反射防止を直線偏光子と, 別々のリタデーション特性を持つ複数の液晶などを用いた $\lambda/4$ 板を多層化して達成されてきた. 特に, $\lambda/4$ 板は直線性の複屈折を利用しているが, 複屈折自体は弱いため, 十分な偏光特性を得るためには一定以上の厚みが必要である. そのため, 従来の反射防止フィルタは数百 μm オーダーの厚さであり, 折りたたみ時の曲げ半径の縮小の制約となっている. また, 原理的に従来よりも桁薄いの薄型化は困難である.

既存の技術での反射防止フィルタの薄型化が困難であるため, 反射防止フィルタ以外のディスプレイ視認性向上技術について考える. 例えば, アンチグレアコーティングと呼ばれるものがある. これは, 粒径が数 μm 程度の波長スケールよりも大きい微細な凹凸を画面表面に形成させて, 太陽光などの外部からの入射光を散乱させて反射光を弱める方法である. ただし, アンチグレアコーティングで形成される粒は画素に対して無視できない大きさであるため, 画面の表示内容の解像度が低下し, ざらついて見える問題がある. また, 入射光を散乱させているが, 吸収している訳ではないため, 反射光のパワーの総量は減衰せず, 入射光が強い場合は画面全体が白っぽくなり, 視認性が低下する. さらに, 主に誘電体界面における反射光に対して作用するため, 発光層などで発生する反射光を吸収しないため, 単体では画面の視認性向上に関する性能が不足している. 画面の視認性だけに注目した場合, 発光層の発光強度を強くすれば画面の視認性は向上する. ただし, 有機 EL は素子の焼き付きの問題があり, 高輝度での発行は素子の寿命を縮めてしまう問題がある. また, 輝度を上げるためには素子にかかる電圧を上げる必要があるため, 消費電力が大きくなる問題もある. また, 反射光がある環境では常にディスプレイの輝度を上げなければならなくなり, 目の負荷が大きくなる^[92,93]. そのため, 反射防止フィルタのようなディスプレイを高輝度にしなくても表示内容の視認性を向上させることができる方法が必要である.

以上の理由より, 折りたたみスマートデバイスに適した新しい薄型反射防止フィルタが必要である.

6.2.2 既存の薄型反射防止技術

薄型スマートデバイスなどに適用可能な薄型の反射防止技術は、モスアイ構造や多層膜コーティングなどが挙げられる。モスアイ構造は、**Fig. 6.3 (a)**に示すように、ディスプレイ表面にサブ波長スケールの充分小さな誘電体の凹凸を形成させることによって、反射の原因である二つの誘電体界面の誘電率の急激な変化を緩和して反射防止を達成する方法である^[94, 95]。サブ波長スケールで構成されているため、ディスプレイで表示されている内容の解像度を損なうことが無いという特徴がある。また、大面積にモスアイ構造を形成する技術も確立されており、薄型ディスプレイへの適用も可能であると考えられる^[94]。また、似たような手法として多層膜コーティングを用いた反射防止方法がある。ディスプレイの誘電体界面から誘電率が徐々に小さくなるように薄膜を多層化し、空気界面との誘電率差を小さくし、反射防止を達成する方法である。これはモスアイ構造と同様の考え方であり、界面での誘電率の急激な変化を緩和することで反射防止を達成している。ただし、モスアイ構造や多層膜コーティングは、ディスプレイの発光層などで反射する光を吸収するものではないため、ディスプレイ用途では反射防止性能が不十分である。誘電体の多層膜を用いた別の方法では、**Fig. 6.3 (b)**に示すような多層膜干渉を用いた反射防止方法がある。多層構造における各層の光を干渉させることで反射を減衰させることで反射防止を達成する。多層膜干渉は光の入射角度によって性能が変化する欠点があったが、近年では幅広い入射角に対して反射防止効果を発揮するものも登場している。反射防止効果を発揮できる波長範囲は多層化することで拡張することが可能で、可視光全域をカバーした動作も可能である。ただし、これも透過率を向上させる技術であるため、発光層などから反射して戻ってくる反射成分は防止できない。また、仮に各層で破壊的な干渉を起こして光を閉じ込め吸収し、鏡面からの反射成分も反射防止ができる多層膜干渉であった場合、ディスプレイからの発光が吸収されてしまうため、ディスプレイ用途には適していない。

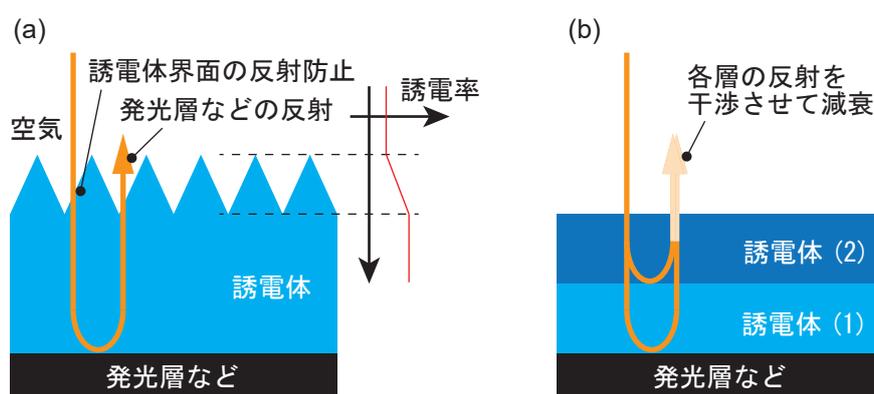


Fig. 6.3: 従来から用いられてきた薄型反射防止技術。(a) モスアイ構造。(b) 多層膜干渉。

6.2.3 円偏光フィルタへの応用が期待できる技術

従来の薄型反射防止フィルタは円偏光フィルタを用いて達成されてきた。そこで、円偏光フィルタへの応用が期待できる技術について紹介する。

ナノオーダーの厚さの薄型の円偏光フィルタに応用可能な方法として、Weyl半金属を用いたものがある。Weyl半金属は磁場を印加することなく、一般的な磁気光学材料に対して100 Tの磁場を印加した時と同等のジャイロトロピック効果を発現することが分かっている。Weyl半金属は、中赤外領域から遠赤外領域にかけて広帯域で高純度な円偏光の発光を熱放射によって達成できる方法としても期待されている^[96]。Yangらは、Weyl半金属をフィルタとして、サブミクロンの厚さで波長8-15 μm で高い透過率と高純度の円偏光成分の抽出を達成している^[16]。また、入射光の角度が $\pm 50^\circ$ の範囲で高い性能を維持できるため、入射角依存性が低い利点もある。ただし、実機でWeyl半金属を用いた円偏光の抽出を達成した報告が無いほか、そもそも反射・透過型の円偏光フィルタであるため、反射防止フィルタには適していない。

サブ波長スケールの金属をアレイ化して自然材料では発現しないような光学特性を実現する人工材料として、メタマテリアルと呼ばれる技術があり、盛んに研究されている^[17, 41, 18, 14]。メタマテリアルの中でも特に円偏光フィルタに応用が期待できる技術として、多層メタサーフェスとキラルメタマテリアルがある。Munらのシミュレーション調査によって多層メタサーフェスを用いて近赤外領域で動作する薄型の円偏光フィルタを実現できる可能性があることが明らかになった^[97]。例えば、右円偏光と左円偏光のうち、右円偏光は多層メタサーフェスを透過する際に左円偏光に変換されて、左円偏光はそのまま左円偏光として透過する。そのため、入射光強度を保ったまま右円偏光と左円偏光の重ね合わせである直線偏光から純度の高い円偏光を生成することができる。ただし、多層メタサーフェスを用いた円偏光フィルタは、裏面から光を入射した場合は異なる光学特性を示す。そのため、反射防止フィルタへの応用はできない。キラルメタマテリアルは右円偏光と左円偏光それぞれに対して異なる誘電率を示す特徴を持っており、その特徴を応用すれば右円偏光と左円偏光のうち一方のみを吸収し、もう一方を透過する吸収・透過型の円偏光フィルタを製作できる可能性があり、薄型反射防止フィルタへの応用が期待できる。特に、可視光領域で動作するキラルメタマテリアルは100 nmオーダーの金属微細構造で構成されており、従来方法では直線偏光子と波長板の組み合わせで達成していた吸収・透過型の円偏光フィルタをキラルメタマテリアルの層だけで達成できるため、従来よりも桁違いに薄型化ができる。

参考文献

- [1] Justyna K. Gansel, Michael Thiel, Michael S. Rill, Manuel Decker, Klaus Bade, Volker Saile, Georg von Freymann, Stefan Linden, and Martin Wegener. Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer. *Science*, 325:1513–1515, 9 2009.
- [2] M. Decker, R. Zhao, C. M. Soukoulis, S. Linden, and M. Wegener. Twisted split-ring-resonator photonic metamaterial with huge optical activity. *Optics Letters*, 35:1593, 5 2010.
- [3] Andrew Maimone and Junren Wang. Holographic optics for thin and lightweight virtual reality. *ACM Transactions on Graphics*, 39, 8 2020.
- [4] Kun Yin, En-Lin Hsiang, Junyu Zou, Yannanqi Li, Zhiyong Yang, Qian Yang, Po-Cheng Lai, Chih-Lung Lin, and Shin-Tson Wu. Advanced liquid crystal devices for augmented reality and virtual reality displays: principles and applications. *Light: Science and Applications*, 11:161, 5 2022.
- [5] Ranbir Singh, K.N. Narayanan Unni, Ankur Solanki, and Deepak. Improving the contrast ratio of oled displays: An analysis of various techniques. *Optical Materials*, 34:716–723, 2 2012.
- [6] Xinglin Zeng, Philip St.J. Russell, Christian Wolff, Michael H. Frosz, Gordon K. L. Wong, and Birgit Stiller. Nonreciprocal vortex isolator via topology-selective stimulated brillouin scattering. *Science Advances*, 8, 10 2022.
- [7] Minhua Li, Linyan Guo, Jianfeng Dong, and Helin Yang. An ultra-thin chiral metamaterial absorber with high selectivity for lcp and rcp waves. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47:185102, 5 2014.
- [8] Javier Rodriguez-Ivarez, Antonio Garca-Martn, Arantxa Fraile Rodriguez, Xavier Batlle, and Amlcar Labarta. Tunable circular dichroism through absorption in coupled optical modes of twisted triskelia nanostructures. *Scientific Reports*, 12:26, 1 2022.
- [9] Danka B. Stojanovic, Goran Gligoric, Petra P. Belicev, Milivoj R. Belic, and Ljupco Hadzievski. Circular polarization selective metamaterial absorber in terahertz frequency range. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 27:1–6, 1 2021.
- [10] Yongzhi Cheng, Fu Chen, and Hui Luo. Plasmonic chiral metasurface absorber based on bilayer fourfold twisted semicircle nanostructure at optical frequency. *Nanoscale Research Letters*, 16:12, 12 2021.
- [11] Yongzhi Cheng, Haoran Chen, Jingcheng Zhao, Xuesong Mao, and Zhengze Cheng. Chiral metamaterial absorber with high selectivity for terahertz circular polarization waves. *Optical Materials Express*, 8:1399, 5 2018.
- [12] Mingdi Zhang, Qieni Lu, Jie Xu, and Baozhen Ge. Localized surface plasmon resonance property of bi-layer split ring-rods nanostructure. *Results in Physics*, 13:102266, 6 2019.
- [13] Aghil Abed Zadeh, Jonathan Bars, Theodore A. Brzinski, Karen E. Daniels, Joshua Dijkstra, Nicolas Docquier, Henry O. Everitt, Jonathan E. Kollmer, Olivier Lantsoght, Dong Wang, Marcel Workamp, Yiqiu Zhao, and Hu Zheng. Enlightening force chains: a review of photoelasticity in granular matter. *Granular Matter*, 21:83, 11 2019.

- [14] Viktor S. Asadchy, Ana Daz-Rubio, and Sergei A. Tretyakov. Bianisotropic metasurfaces: physics and applications. *Nanophotonics*, 7:1069–1094, 6 2018.
- [15] Atsushi Hesaka, Shinsuke Sakai, Kenji Hamase, Tatsuhiko Ikeda, Rakan Matsui, Masashi Mita, Masaru Horio, Yoshitaka Isaka, and Tomonori Kimura. D-serine reflects kidney function and diseases. *Scientific Reports*, 9:5104, 12 2019.
- [16] Chiyu Yang, Bo Zhao, Wenshan Cai, and Zhuomin M. Zhang. Mid-infrared broadband circular polarizer based on weyl semimetals. *Optics Express*, 30:3035, 1 2022.
- [17] Wenbing Wu and Matthias Pauly. Chiral plasmonic nanostructures: recent advances in their synthesis and applications. *Materials Advances*, 3:186–215, 1 2022.
- [18] Yoon Young Lee, Ryeong Myeong Kim, Sang Won Im, Mani Balamurugan, and Ki Tae Nam. Plasmonic metamaterials for chiral sensing applications. *Nanoscale*, 12:58–66, 1 2020.
- [19] Andrew G. Mark, John G. Gibbs, Tung Chun Lee, and Peer Fischer. Hybrid nanocolloids with programmed three-dimensional shape and material composition. *Nature Materials*, 12:802–807, 2013.
- [20] Marco Esposito, Vittorianna Tasco, Francesco Todisco, Alessio Benedetti, Daniele Sanvitto, and Adriana Passaseo. Three dimensional chiral metamaterial nanospirals in the visible range by vertically compensated focused ion beam induced-deposition. *Advanced Optical Materials*, 2:154–161, 2 2014.
- [21] Fengchun Zhang, Bing Liu, Zhaowu Tian, and Ning Zhu. Pyramid-shaped ultra-stable gold-helix metamaterial as an efficient mid-infrared circular polarizer. *Applied Physics Express*, 15:112006, 11 2022.
- [22] Meng Qiu, Lei Zhang, Zhixiang Tang, Wei Jin, Cheng-Wei Qiu, and Dang Yuan Lei. 3d metaphotonic nanostructures with intrinsic chirality. *Advanced Functional Materials*, 28:1803147, 11 2018.
- [23] Marco Esposito, Vittorianna Tasco, Massimo Cuscun, Francesco Todisco, Alessio Benedetti, Iolena Tarantini, Milena De Giorgi, Daniele Sanvitto, and Adriana Passaseo. Nanoscale 3d chiral plasmonic helices with circular dichroism at visible frequencies. *ACS Photonics*, 2:105–114, 1 2015.
- [24] Gaku Furusawa and Tetsuo Kan. Au nanospirals transferred onto pdms film exhibiting circular dichroism at visible wavelengths. *Micromachines*, 11:641, 6 2020.
- [25] Johannes Kaschke, Justyna K. Gansel, and Martin Wegener. On metamaterial circular polarizers based on metal n-helices. *Optics Express*, 20:26012, 11 2012.
- [26] M. Decker, M. W. Klein, M. Wegener, and S. Linden. Circular dichroism of planar chiral magnetic metamaterials. *Optics Letters*, 32:856, 4 2007.
- [27] Makoto Kuwata-Gonokami, Nobuyoshi Saito, Yusuke Ino, Martti Kauranen, Konstantins Jefimovs, Tuomas Vallius, Jari Turunen, and Yuri Svirko. Giant optical activity in quasi-two-dimensional planar nanostructures. *Physical Review Letters*, 95:227401, 11 2005.
- [28] Lei Kang, Sean P. Rodrigues, Mohammad Taghinejad, Shoufeng Lan, Kyu Tae Lee, Yongmin Liu, Douglas H. Werner, Augustine Urbas, and Wenshan Cai. Preserving spin states upon reflection: Linear and nonlinear responses of a chiral meta-mirror. *Nano Letters*, 17:7102–7109, 11 2017.

- [29] Yongkai Wang, Xiaojing Wen, Yu Qu, Li Wang, Rengang Wan, and Zhongyue Zhang. Co-occurrence of circular dichroism and asymmetric transmission in twist nanoslit-nanorod arrays. *Optics Express*, 24:16425, 7 2016.
- [30] Wei Li, Zachary J. Coppens, Lucas V. Besteiro, Wenyi Wang, Alexander O. Govorov, and Jason Valentine. Circularly polarized light detection with hot electrons in chiral plasmonic metamaterials. *Nature Communications*, 6:8379, 12 2015.
- [31] Leixin Ouyang, Wei Wang, Daniel Rosenmann, David A. Czaplewski, Jie Gao, and Xiaodong Yang. Near-infrared chiral plasmonic metasurface absorbers. *Optics Express*, 26:31484, 11 2018.
- [32] Liqiao Jing, Zuoqia Wang, Yihao Yang, Bin Zheng, Yongmin Liu, and Hongsheng Chen. Chiral metamirrors for broadband spin-selective absorption. *Applied Physics Letters*, 110:231103, 6 2017.
- [33] Canyu Wang, Jiangan Liang, Yu Xiao, Tong Cai, Haisheng Hou, and Haipeng Li. High-performance and broadband chirality-dependent absorber based on planar spiral metasurface. *Optics Express*, 27:14942, 5 2019.
- [34] Tetsuo Kan, Akihiro Isozaki, Natsuki Kanda, Natsuki Nemoto, Kuniaki Konishi, Hidetoshi Takahashi, Makoto Kuwata-Gonokami, Kiyoshi Matsumoto, and Isao Shimoyama. Enantiomeric switching of chiral metamaterial for terahertz polarization modulation employing vertically deformable mems spirals. *Nature Communications*, 6:8422, 12 2015.
- [35] Zhiguang Liu, Huifeng Du, Jiafang Li, Ling Lu, Zhi-Yuan Li, and Nicholas X. Fang. Nano-kirigami with giant optical chirality. *Science Advances*, 4, 7 2018.
- [36] Anton Kuzyk, Robert Schreiber, Zhiyuan Fan, Gnther Pardatscher, Eva-Maria Roller, Alexander Hgele, Friedrich C. Simmel, Alexander O. Govorov, and Tim Liedl. Dna-based self-assembly of chiral plasmonic nanostructures with tailored optical response. *Nature*, 483:311–314, 3 2012.
- [37] Hye-Eun Lee, Hyo-Yong Ahn, Jungho Mun, Yoon Young Lee, Minkyung Kim, Nam Heon Cho, Kiseok Chang, Wook Sung Kim, Junsuk Rho, and Ki Tae Nam. Amino-acid- and peptide-directed synthesis of chiral plasmonic gold nanoparticles. *Nature*, 556:360–365, 4 2018.
- [38] Hye-Eun Lee, Hyo-Yong Ahn, Jaehun Lee, and Ki Tae Nam. Biomolecule-enabled chiral assembly of plasmonic nanostructures. *ChemNanoMat*, 3:685–697, 10 2017.
- [39] Palash Bharadwaj, Bradley Deutsch, and Lukas Novotny. Optical antennas. *Advances in Optics and Photonics*, 1:438, 11 2009.
- [40] MichaÅ H. Jamrz, Joanna E. Rode, SÅawomir Ostrowski, Piotr F. J. LipiÅski, and Jan Cz. Dobrowolski. Chirality measures of α -amino acids. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 52:1462–1479, 6 2012.
- [41] Lauren A. Warning, Ali Rafiei Miandashti, Lauren A. McCarthy, Qingfeng Zhang, Christy F. Landes, and Stephan Link. Nanophotonic approaches for chirality sensing. *ACS Nano*, 15:15538–15566, 10 2021.
- [42] Ismo Lindell, Ari Sihvola, Sergei Tretyakov, and Ari J Viitanen. *Electromagnetic waves in chiral and bi-isotropic media*. Artech House, 1994.
- [43] A Drezet and C Genet. *Singular and Chiral Nanoplasmonics*. Jenny Stanford Publishing, 10 2014.
- [44] アムノンヤリーヴ. ヤリーヴ-イエー 光エレクトロニクス基礎編. 8 2010.

- [45] 岡本隆之 and 梶川浩太郎. プラズモニクス: 基礎と応用. 10 2010.
- [46] 矢口裕之. 初歩から学ぶ固体物理学. 2 2017.
- [47] L. F. Chen, C. K. Ong, C. P. Neo, V. V. Varadan, and V. K. Varadan. *Microwave Electronics*. Wiley, 3 2004.
- [48] Mara Florencia Pignataro, Mara Georgina Herrera, and Vernica Isabel Dodero. Evaluation of peptide/protein self-assembly and aggregation by spectroscopic methods. *Molecules*, 25:4854, 10 2020.
- [49] Fu Zhu, Xinyu Li, Yuchen Li, Mei Yan, and Shaoqin Liu. Enantioselective circular dichroism sensing of cysteine and glutathione with gold nanorods. *Analytical Chemistry*, 87:357–361, 1 2015.
- [50] C. A. Ward, L. L. Long, M. A. Ordal, R. J. Bell, R. R. Bell, R. W. Alexander, and S. E. Bell. Optical properties of the metals al, co, cu, au, fe, pb, ni, pd, pt, ag, ti, and w in the infrared and far infrared. *Applied Optics*, Vol. 22, Issue 7, pp. 1099-1119, 22:1099–1119, 4 1983.
- [51] L. L. Long, M. A. Ordal, M. R. Querry, R. W. Alexander, and Robert J. Bell. Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, co, cu, au, fe, pb, mo, ni, pd, pt, ag, ti, v, and w. *Applied Optics*, Vol. 24, Issue 24, pp. 4493-4499, 24:4493–4499, 12 1985.
- [52] 小西良弘, 山田吉英, 杉尾嘉彦, and 伊藤公一. 小形アンテナとシステム応用. 2004.
- [53] 中田高義 and 高橋則雄. 電気工学の有限要素法. 4 1986.
- [54] Rongkuo Zhao, Thomas Koschny, and Costas M. Soukoulis. Chiral metamaterials: retrieval of the effective parameters with and without substrate. *Optics Express*, 18:14553, 7 2010.
- [55] J. G. Gibbs, A. G. Mark, S. Eslami, and P. Fischer. Plasmonic nanohelix metamaterials with tailorable giant circular dichroism. *Applied Physics Letters*, 103:213101, 11 2013.
- [56] Masahiro YAMAGUCHI. Laser display in wide-gamut color imaging system. *The Review of Laser Engineering*, 39:395–401, 2011.
- [57] Aleksandar D. Raki, Aleksandra B. Djurić, Jovan M. Elazar, and Marian L. Majewski. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied Optics*, 37:5271, 8 1998.
- [58] Na Liu, Hongcang Guo, Liwei Fu, Stefan Kaiser, Heinz Schweizer, and Harald Giessen. Three-dimensional photonic metamaterials at optical frequencies. *Nature Materials*, 7:31–37, 1 2008.
- [59] M. Decker, M. Ruther, C. E. Kriegler, J. Zhou, C. M. Soukoulis, S. Linden, and M. Wegener. Strong optical activity from twisted-cross photonic metamaterials. *Optics Letters*, 34:2501, 8 2009.
- [60] Mario Hentschel, Martin Schferling, Thomas Weiss, Na Liu, and Harald Giessen. Three-dimensional chiral plasmonic oligomers. *Nano Letters*, 12:2542–2547, 5 2012.
- [61] Ihar Faniayeu and Vygantas Mizeikis. Realization of a helix-based perfect absorber for ir spectral range using the direct laser write technique. *Optical Materials Express*, 7:1453, 5 2017.
- [62] Chaoyun Luo, Chanchan Xu, Le Lv, Hai Li, Xiaoxi Huang, and Wei Liu. Review of recent advances in inorganic photoresists. *RSC Advances*, 10:8385–8395, 2020.

- [63] Min Tu, Benzhenq Xia, Dmitry E. Kravchenko, Max Lutz Tietze, Alexander John Cruz, Ivo Stassen, Tom Hauffman, Joan Teyssandier, Steven De Feyter, Zheng Wang, Roland A. Fischer, Benedetta Marmiroli, Heinz Amenitsch, Ana Torvisco, Miriam de J. Velsquez-Hernandez, Paolo Falcaro, and Rob Ameloot. Direct x-ray and electron-beam lithography of halogenated zeolitic imidazolate frameworks. *Nature Materials*, 20:93–99, 1 2021.
- [64] Cheng Zhang, Shawn Divitt, Qingbin Fan, Wenqi Zhu, Amit Agrawal, Yanqing Lu, Ting Xu, and Henri J. Lezec. Low-loss metasurface optics down to the deep ultraviolet region. *Light: Science and Applications*, 9:55, 12 2020.
- [65] Masahiko Ishida, Jun ichi Fujita, Takashi Ogura, Yukinori Ochiai, Eiji Ohshima, and Junji Momoda. Sub-10-nm-scale lithography using p-chloromethyl-methoxy-calix[4]arene resist. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42:3913–3916, 6 2003.
- [66] Christian Helgert, Ekaterina Pshenay-Severin, Matthias Falkner, Christoph Menzel, Carsten Rockstuhl, Ernst-Bernhard Kley, Andreas Tnnermann, Falk Lederer, and Thomas Pertsch. Chiral metamaterial composed of three-dimensional plasmonic nanostructures. *Nano Letters*, 11:4400–4404, 10 2011.
- [67] Yonghao Cui, Lei Kang, Shoufeng Lan, Sean Rodrigues, and Wenshan Cai. Giant chiral optical response from a twisted-arc metamaterial. *Nano Letters*, 14:1021–1025, 2 2014.
- [68] A Mao, C D Schaper, and R F Karlicek Jr. Nanopatterning using a simple bi-layer lift-off process for the fabrication of a photonic crystal nanostructure. *Nanotechnology*, 24:085302, 3 2013.
- [69] Brian S. Phillips, Philip Measor, Yue Zhao, Holger Schmidt, and Aaron R. Hawkins. Optofluidic notch filter integration by lift-off of thin films. *Optics Express*, 18:4790, 3 2010.
- [70] C. H. Liu, M. H. Hong, H. W. Cheung, F. Zhang, Z. Q. Huang, L. S. Tan, and T. S. A. Hor. Bimetallic structure fabricated by laser interference lithography for tuning surface plasmon resonance. *Optics Express*, 16:10701, 7 2008.
- [71] Natsuki Kanda, Nobuhisa Ishii, Jiro Itatani, and Ryusuke Matsunaga. Optical parametric amplification of phase-stable terahertz-to-mid-infrared pulses studied in the time domain. *Optics Express*, 29:3479, 2 2021.
- [72] N. Kanda, K. Konishi, and M. Kuwata-Gonokami. Terahertz wave polarization rotation with double layered metal grating of complimentary chiral patterns. *Optics Express*, 15:11117, 2007.
- [73] Chih-Hsuan Lu, Yu-Jung Tsou, Hong-Yu Chen, Bo-Han Chen, Yu-Chen Cheng, Shang-Da Yang, Ming-Chang Chen, Chia-Chen Hsu, and A. H. Kung. Generation of intense supercontinuum in condensed media. *Optica*, 1:400, 12 2014.
- [74] John F. Molloy, Mira Naftaly, Yury Andreev, Konstantin Kokh, Gregory Lanskii, and Valery Svetlichnyi. Absorption anisotropy in sulfur doped gallium selenide crystals studied by thz-tds. *Optical Materials Express*, 4:2451, 11 2014.
- [75] Eileen Armstrong and Colm O’Dwyer. Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures - fundamentals and applications from optics to energy storage. *Journal of Materials Chemistry C*, 3:6109–6143, 2015.
- [76] Minseok Seo, Jeeyoung Lee, and Myeongkyu Lee. Grating-coupled surface plasmon resonance on bulk stainless steel. *Optics Express*, 25:26939, 10 2017.

- [77] Bin Ai and Yiping Zhao. Glancing angle deposition meets colloidal lithography: a new evolution in the design of nanostructures. *Nanophotonics*, 8:1–26, 10 2018.
- [78] Matthew M. Hawkeye and Michael J. Brett. Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 25:1317, 2007.
- [79] Justyna K. Gansel, Michael Latzel, Andreas Frlich, Johannes Kaschke, Michael Thiel, and Martin Wegener. Tapered gold-helix metamaterials as improved circular polarizers. *Applied Physics Letters*, 100:101109, 3 2012.
- [80] Jrme Garnier, Javier Arias-Zapata, Olivier Marconot, Sandrine Arnaud, Sophie Bhme, Ccile Girardot, Denis Buttard, and Marc Zelsmann. Sub-10 nm silicon nanopillar fabrication using fast and brushless thermal assembly of ps- b -pdms diblock copolymer. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8:9954–9960, 4 2016.
- [81] S Liedtke, Ch Grner, A Lotnyk, and B Rauschenbach. Glancing angle deposition of sculptured thin metal films at room temperature. *Nanotechnology*, 28:385604, 9 2017.
- [82] Takunori Harada, Reiko Kuroda, and Hiroshi Moriyama. Solid-state circularly polarized luminescence measurements: Theoretical analysis. *Chemical Physics Letters*, 530:126–131, 3 2012.
- [83] Yohji Shindo and Yasuhiro Ohmi. Problems of cd spectrometers. 3. critical comments on liquid crystal induced circular dichroism. *Journal of the American Chemical Society*, 107:91–97, 1 1985.
- [84] Songbo Ni, Jessica Leemann, Ivo Buttinoni, Lucio Isa, and Heiko Wolf. Programmable colloidal molecules from sequential capillarity-assisted particle assembly. *Science Advances*, 2:e1501779, 4 2016. colloid, self assembly.
- [85] Hidemasa Negoro, Hiroshi Sugimoto, Tatsuki Hinamoto, and Minoru Fujii. Template-assisted self-assembly of colloidal silicon nanoparticles for all-dielectric nanoantenna. *Advanced Optical Materials*, 10:2102750, 4 2022.
- [86] Yadong Yin, Yu Lu, Byron Gates, and Younan Xia. Template-assisted self-assembly: A practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures. *Journal of the American Chemical Society*, 123:8718–8729, 9 2001.
- [87] Leonardo Scarabelli, David Vila-Liarte, Agustn Mihi, and Luis M. Liz-Marzn. Templated colloidal self-assembly for lattice plasmon engineering. *Accounts of Materials Research*, 2:816–827, 9 2021.
- [88] Sihai Luo, Brd H. Hoff, Stefan A. Maier, and John C. de Mello. Scalable fabrication of metallic nanogaps at the sub-10nm level. *Advanced Science*, 8:2102756, 12 2021.
- [89] Birgit Pivnranta, Andreas Langner, Eugenie Kirk, Christian David, and Yasin Ekinici. Sub-10 nm patterning using euv interference lithography. *Nanotechnology*, 22:375302, 9 2011.
- [90] Wei Ma, Feng Cheng, and Yongmin Liu. Deep-learning-enabled on-demand design of chiral metamaterials. *ACS Nano*, 12:6326–6334, 6 2018.
- [91] Eric Ashalley, Kingsley Acheampong, Lucas V. Besteiro, Peng Yu, Arup Neogi, Alexander O. Govorov, and Zhiming M. Wang. Multitask deep-learning-based design of chiral plasmonic metamaterials. *Photonics Research*, 8:1213, 7 2020.

- [92] Ying Zhou, Haoyue Shi, Qing-Wei Chen, Taotao Ru, and Guofu Zhou. Investigation of the optimum display luminance of an lcd screen under different ambient illuminances in the evening. *Applied Sciences*, 11:4108, 4 2021.
- [93] Xiaojiao Xie, Fanghao Song, Yan Liu, Shurui Wang, and Dong Yu. Study on the effects of display color mode and luminance contrast on visual fatigue. *IEEE Access*, 9:35915–35923, 2021.
- [94] Tomoya Yano, Hiroyuki Sugawara, and Jun Taniguchi. Moth-eye structured mold using sputtered glassy carbon layer for large-scale applications. *Micro and Nano Engineering*, 9:100077, 11 2020.
- [95] Guanjun Tan, Jiun-Haw Lee, Yi-Hsin Lan, Mao-Kuo Wei, Lung-Han Peng, I-Chun Cheng, and Shin-Tson Wu. Broadband antireflection film with moth-eye-like structure for flexible display applications. *Optica*, 4:678, 7 2017.
- [96] Yifan Wang, Chinmay Khandekar, Xingyu Gao, Tongcang Li, Dan Jiao, and Zubin Jacob. Broadband circularly polarized thermal radiation from magnetic weyl semimetals. *Optical Materials Express*, 11:3880, 11 2021.
- [97] Sang-Eun Mun, Jongwoo Hong, Jeong-Geun Yun, and Byoungcho Lee. Broadband circular polarizer for randomly polarized light in few-layer metasurface. *Scientific Reports*, 9:2543, 12 2019.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々にお世話になりました。

電気通信大学 情報理工学研究科の菅哲朗教授には博士前期課程から博士後期課程にわたり、並々ならぬ手厚いご指導を頂きました。研究面では、特に菅先生が持っているデバイス製作に関するノウハウに助けられ、加工装置の性能の限界に近く、学会では一目置かれるほどのレベルのデバイス製作をすることができました。また、研究を進めるうえで大きな壁にぶつかった際も、菅先生とのディスカッションは前向きな結論に達することが多く、精神的にも非常に助けられました。研究面以外でも、菅先生の話題の引き出しが多く、雑談からも学べることが多くありました。特に、菅先生の教えである耳学問を意識してから、普段の生活で得られる情報量が圧倒的に増え、就活でもそれらの情報の引き出しが活躍してくれました。菅研究室で活動したことで、研究面はもちろん、幅広い意味で人間として大きく成長することができたと感じています。

電気通信大学 情報理工学研究科の桐本哲郎元教授 (現在は電気通信大学産学官連携センター特任教授) には、学士4年のときに桐本・孫研究室にて、非常に忙しい時期であったにもかかわらず非常に熱意のこもったご指導を頂きました。厳しい中にも感じられるやさしさに励まされ、中々思うような結果が出なくとも最後まで研究テーマに向き合うことができました。今でも、研究生生活で難しい課題に直面した際に、目をそらさずに立ち向かうことができているのはこのときの経験があるからです。

電気通信大学 情報理工学研究科の青山尚之教授には、指導教員として博士前期課程学位審査などを通して、多くの本質的なご指摘、ご指導を頂きました。特に原理的な面に関するご指摘は自分の研究の取り組みを深掘りするきっかけになり、自分の研究の理論面の理解を深めることができました。また、博士前期課程学位審査や博士論文予備審査では、ポジティブなコメントを頂けることが多く、自分の取り組み結果に自信が持てるようになりました。

電気通信大学 情報理工学研究科の金森哉吏教授、庄司暁准教授、新竹純助教の皆様、お忙しい中で博士學位論文審査の審査員を引き受けてくださり誠にありがとうございます。博士論文予備審査を通して頂いたご指摘、ご指導によって、自分の取り組みの本質がどこであるかを深く見直すことができ、さらに、原理などの面で理解を深めることができました。また、博士論文のストーリー構成に関して、必ずしも取り組んだ時系列順で書かなくてもよいというアドバイスは私にとって目から鱗で、このアドバイスによってこれまでの取り組みの価値を最大化できるストーリー構成を考えることができました。

東京大学物性研究所 極限コヒーレント光科学研究センターの神田夏輝助教には、本研究の主張の軸になる円二色性の計測で非常にお世話になりました。お忙しい中でも円二色性の計測のために事前に様々なご準備をしてくださり、夜遅くまで計測やデータの整理など様々な面でサポートして頂きました。円二色性の計測結果が無ければここまで力強い主張の博士論文を書くことができなかったため、感謝してもしきれないほどです。

電気通信大学 情報理工学研究科 菅研究室に在籍していた博士課程の先輩である大下雅昭さんは、

菅研究室で初の過程博士として道を切り開いていったパイオニア的存在でした。そのため、大下さんからは博士学位論文審査に臨むにあたり、とても貴重なアドバイスをいくつも頂きました。

東京大学から指導委託で菅研究室に所属していた博士課程の先輩である安永峻さんからは、研究に関する相談から、就活のアドバイスまで、様々な面でお世話になりました。特に、デバイス製作では東京大学 武田先端知ビル スーパークリーンルームにある EB 描画装置の使用方法的なレクチャーをはじめ、様々なプロセスを教わりました。安永さんがいなければ実行出来なかったであろうプロセスがたくさんあり、感謝してもきれないほどノウハウを伝授していただきました。

菅研究室の後輩たちには、研究室運営のサポートや実験のノウハウの共有など、様々な面でお世話になりました。いつでも明るい後輩達だったため、私もいつも元気に研究生活を送ることができました。

菅研究室 秘書の太田比奈子さんには、研究室の実験器具の購入の手続きや、各種事務手続き等、菅研究室の基盤にあたる部分を支えていただきました。私たち学生が研究活動に注力できたのも太田さんの存在があってこそだと考えています。

電気通信大学 研究設備センター 先端研究設備部門の加藤匡也さんには、デバイス製作に欠かせない環境であるクリーンルームの運営や観察装置などの管理などの面から、日々の研究生活を支えていただきました。装置が不調になった際も、笑顔ですぐに対応していただけたため、気持ちよく実験設備を使用することができ、とても研究が捗りました。

東京大学 武田先端知ビル スーパークリーンルームの運営スタッフの皆様には、世界でもトップクラスのデバイス製作設備が使用できる環境を整えていただき、非常に良い環境でデバイス製作を行うことができました。

この紙面には書ききれないほど様々な方にお世話になりながら本研究を遂行してきました。残念ながら全ての方について触れることはできませんが、ここに重ねて御礼申し上げます。

最後に、博士課程への進学に理解を示してくださり、生活面で様々なサポートをしてくださった両親や姉弟に感謝を申し上げて本論文の締めとさせていただきます。

以上

1-137 ページ完

博士論文

古澤 岳

論文目録

論文

1. 題目「光領域で片側円偏光透過・片側円偏光吸収を示すキラルメタマテリアル」

2. 冊数 1

3. 関連論文の印刷公表の方法及び時期

- (1) **Gaku Furusawa***, Takashi Sekiya, Hiroaki Nakamura, Tetsuo Kan.
論文題目「Au Nano-Spiral Structure for Circular Dichroic Filter in Visible Region」
2019年08月 Proceedings of International Conference on Transducers 2019), Berlin, Germany, pp. 1576-1579, 23-27, June, 2019.
(博士前期課程時投稿・出版・第5章に関連)
- (2) **Gaku Furusawa***, Tetsuo Kan.
論文題目「Au nanospirals transferred onto PDMS film exhibiting circular dichroism at visible wavelengths」
2020年06月 Micromachines, vol. 11, no. 7, pp. 641.
(博士後期課程時投稿・出版・第5章に関連)
- (3) **Gaku Furusawa***, Takashi Sekiya, Hiroaki Nakamura, Tetsuo Kan.
論文題目「Single-Micron Scale Two-Layer Micro Au Chiral Structure with Circularly Polarized Light Absorption in FIR Region」
2021年08月 Proceedings of International Conference on Transducers 2021, pp. 1080-1083, 20-25, June, 2021. (博士後期課程時投稿・出版・第4章に関連)
- (4) **Gaku Furusawa***, Natsuki Kanda, Ryusuke Matsunaga, Tetsuo Kan.
論文題目「Twisted and contacted Au micro-rods 3D chiral metamaterials with circular dichroism via an absorptive route in long-wavelength infrared」
2023年01月 Proceedings of International Conference on IEEE MEMS 2023, Munich, Germany, pp. 1171-1174, 15-19, January, 2023.
(博士後期課程時投稿・出版・第4章に関連)

参考論文

1. 題目「研究紹介：光を操るシリコンプラズモンアンテナ」
2. 印刷公表の方法及び時期
2020年11月応用物理 (第89巻 第11号)